研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号: 33919

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2019~2022

課題番号: 19K07006

研究課題名(和文)フルオロフィリック効果に依拠した反応場構築と活用型反応群の開発

研究課題名(英文) Construction of reaction environments relying on fluorophilic effects and development of reactions utilizing these effects

研究代表者

松儀 真人 (Matsugi, Masato)

名城大学・農学部・教授

研究者番号:90324805

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文): 反応場空間の適切な設計は,有機合成化学において反応の立体選択性・位置選択性・官能基選択性等を制御し向上させる為の重要な手段である。本研究課題では,フルオロフィリック効果に依拠したフルオラスタグ間のスタッキング現象を「反応場の空間形成」に利用することで,効果的な不斉触媒反応系の達成を目的として研究を遂行した。

その結果,不斉へンリー反応において,分子内フルオロフィリック効果による配座変容が期待できるビスオキサゾリン銅錯体使用時に,付加生成物の絶対配置が逆転する現象を見出した。入手容易な自然界由来の不斉源にフルオラスタグを二点導入するだけで,不斉認識を逆転できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義 有機合成分野においてこれまで展開されてきたフルオラスケミストリーは,フルオラス分子と非フルオラス分子間の相間分離による簡易分離技術が基盤となっていた。この領域に初めて分子レベルでの「フルオラス-スタッキング現象による反応場空間構築」の概念を導入し,不斉炭素-炭素結合形成反応の立体選択性制御に応用し

た。 フルオラスタグを標的触媒リガンドに導入するだけで新たな反応場空間を形成させ,立体選択的反応の選択性 改良が可能になり,フルオラスケミストリーのブレークスルーとなり得る新領域を開拓できた。

研究成果の概要(英文): The appropriate design of reaction field space is an important tool to control and improve stereoselectivity, regioselectivity, and functional group selectivity in synthetic organic chemistry. In this research project, we have utilized the stacking phenomenon between fluorous tags, which relies on the fluorophilic effect, for the "formation of reaction-field space" to achieve an effective asymmetric catalytic reaction system.

As a result, it was found that the absolute configuration of the adduct is reversed in the asymmetric Henry reaction when a bisoxazoline copper complex is used, which is expected to undergo a conformational change due to the intramolecular fluorophilic effect. In other words, it is clear that asymmetric recognition can be reversed by simply introducing two fluorous tags to an easily available naturally occurring chiral source.

研究分野: 有機化学

キーワード: フルオロフィリック効果 反応場 配位子 配座 不斉合成

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1.研究開始当初の背景

フルオラス分子は有機溶媒や水とは混ざらないが,同種分子同士は高い親和性を有している。本特性はフルオロフィリック効果と呼ばれ,有機合成分野において分離精製技術の一つとして利用されてきた。1最近になって単純なペルフルオロアルカン鎖の分子間力の根拠が計算化学的に示されるようになり,フルオロフィリック効果が定量性を持って報告され始めている。2

研究代表者は、本研究領域において、フルオラス分子の物性及び反応性制御に立脚した分子合成手法「フルオロミクス」を提唱し、簡便かつ迅速に目的物を合成・分離する方法論を展開してきた。これまで合成化学分野で展開されてきたフルオラスケミストリーは、フルオラス分子相と非フルオラス分子相間の「マクロ視点での機能発現」に基づくもので、「相間分離」を基点とした技術を反応プロセスに組み込んだものであった。これに対し本研究は、フルオロフィリック効果を反応場の空間設計に利用する、これまでにはない発想に基づくものであり、有機フッ素化学の新しい学術領域を開拓するものである。隣接位フルオラス鎖間のフルオロフィリック効果を活用する触媒設計、すなわち触媒分子内に"二つのフルオラス鎖を導入し、スタッキングさせることにより、当該分子の配座を変容させて新たな反応場を有する触媒を創成する"研究は、これまで世界中で多くの研究者がフルオラスケミストリーを展開してきたにもかかわらず、研究開始当時、報告例は皆無であった。

本研究課題において研究代表者は、分子レベルでフルオロフィリック効果を活用する「分子配座固定に立脚した不斉疎水場空間形成,及び反応の加速化研究」を立案し,同一分子内に存在する二つのフルオラス鎖間のフルオロフィリック効果に基づく空間相互作用(フルオラス-スタッキング)を分子設計に利用することとした。分子内フルオロフィリック効果を介した分子配座の固定化を通して新規不斉反応場空間の構築と共に,分子間フルオロフィリック効果に起因する自己会合を利用した疎水反応場形成と,その応用反応の開発も目指した。

2.研究の目的

反応場空間の適切な設計は,有機合成化学において反応の各種選択性(立体選択性・位置選択性・官能基選択性等)を制御し向上させる為の重要な手段である。

フルオロフィリック効果に起因するフルオラス-スタッキング現象を反応場空間創成の分子設計指針として活用することで,従来とは異なる反応選択性の制御を可能とする合成基盤技術を開拓することが,本研究課題の目的である。

3.研究の方法

フルオロフィリック効果の計算化学的手法による定量化と,それに基づく反応空間構築を作業 仮説とした新規配位子及び触媒の合成を試みた。

まず基礎研究として、作業仮説の基点となるフルオロフィリック効果の安定化エネルギーを密度汎関数計算により見積もった。標的の不斉配位子としては、X線結晶構造解析で立体構造を決めたモデル分子であるサレン配位子を用いた。3価の不斉サレン錯体はC2対称性配位子が階段状構造をとることが知られているが、不斉配位子上隣接位の2箇所のアルキル鎖をフルオラス鎖に変換すると、分子内でスタッキングして中心金属周囲に新たな傘型の不斉空間が形成されることを確認した。そこでアルキル鎖を有するサレン錯体の結晶構造を本来の基底状態と仮定し、実際のフルオラス錯体構造との熱力学的エネルギー差を大凡算出した。その結果、仮定モデル基質での計算ではあるものの、分子内隣接位におけるフルオロフィリック効果は水素結合を凌駕するほどの強い相互作用であることが示され、配位子の適切な位置にフルオラスタグを多点導入できれば配座変容可能であることが示唆された。

続いて,本知見をもとに分子内フルオロフィリック効果により配座固定化が期待できる触媒合成に取りかかった。ビスオキサゾリン骨格の隣接位にフルオラスタグを二点導入した触媒合成を試みたが,合成経路の還元段階で不斉中心のエピメリ化が観測された。そこで急遽エピメリ化を回避できる他のルートによる合成法に変更し,目的のビスオキサゾリン骨格の隣接位にベンジル基スペーサーを介してフルオラス鎖を二点導入した不斉配位子を合成することができた。

本配位子を銅配位型錯体とした後,不斉へンリー反応(基質:ニトロメタン及び,p-ニトロベンズアルデヒド)に適用し,触媒としての反応性と立体選択性を詳細に調べた結果,有機溶媒中と含水有機溶媒中にて立体選択性に顕著な差を観測することはできなかった。本配位子ではベンジル基スペーサーを介してフルオラス鎖を導入しているので,空間的な距離が予想より離れていたことにより分子内でスタッキングしなかった可能性があると考えられた為,より空間的にフルオラスタグ同士が近付くように分子設計した改良型不斉ビスオキサゾリン配位子の合成をおこなった。本配位子は,ベンジル位炭素を介さずに直接フルオラスアリール基をビスオキサゾリン骨格上の隣接位に導入することで,立体的近い位置に分子内フルオラスタグを配置した配位子である

続いて,本改良型配位子の様々な金属配位触媒を用い,再び上述の不斉へンリー反応を行い,付加生成物のエナンチオ選択性を精査し,従来型不斉触媒反応に比べて光学収率,変換収率の点で凌駕する反応条件の検討を行った。

一方,サレン骨格の隣接位にフルオラス鎖を二点導入した不斉配位子も合成し,コバルト配位型錯体とした後,不斉へンリー反応の触媒として用いて付加生成物の立体選択性について詳細に調べた。

4. 研究成果

- (1) ビスオキサゾリン配位子の隣接位にベンジルスペーサーを介してフルオラスタグを二点導入した新規フルオラス配位子を合成できた。
- (2)(1)で合成した配位子のコントロール配位子として,フルオラスタグの代わりに同じ長さのアルキル鎖を同位置に導入したノンフルオラス配位子を合成した。
- (3) ベンジルスペーサーを介したフルオラスビスオキサゾリン配位子による不斉へンリー反応 (基質:ニトロメタン及び p-ニトロベンズアルデヒド)では、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Co(OAc)_2$ 、 $Zn(OAc)_2$ の使用時に首尾良く反応が進行することがわかり、 $Cu(OAc)_2$ を用いたときに最も高い立体 選択性(76%ee)を与えることがわかった。
- (4) 疎フルオラス性溶媒 (50% イソプロパノール水溶液) 及び、親フルオラス性溶媒 (THF, FC-72) を反応溶媒として用いることで,各溶媒におけるフルオロフィリシティの違いが立体選択的触媒反応に影響を与えることを期待したが,フルオラスベンジル型配位子を用いた不斉へンリー反応(基質:ニトロメタン及び p-ニトロベンズアルデヒド)では,反応溶媒の違いによる立体選択性の変化は観測されず,いずれの場合も中程度の立体選択性で S-体の付加体が優先して得られた。
- (5) フルオラスタグの長さに起因する分子内フルオロフィリック効果の違いにより,リガンドの強固な配座変容を期待したが,フルオラスベンジル型配位子を用いた反応では,立体選択性の変化は観測されなかった。
- (6) ベンジル位炭素を介さずに、フルオラスアリール基を直接オキサゾリン骨格に導入した改良型の不斉フルオラスビスオキサゾリン配位子を合成した。
- (7) 改良型不斉ビスオキサゾリン配位子の銅配位触媒を用いた不斉へンリー反応では,付加生成物の立体選択性に関して興味深い結果が得られた。すなわち,同反応条件下,同一の絶対配置の不斉源を有する配位子を用いたにもかかわらず,無置換型配位子(コントロール配位子)使用時と,フルオラスタグを二点導入したフルオラス配位子使用時では,付加生成物の絶対配置が逆転することがわかった。これはとりもなおさず,反応の遷移状態において異なる不斉環境の反応場を経由したことを示唆している。自然界由来の入手容易な不斉源の使用条件下,配位子上への二つのフルオラス鎖導入のみで,プロキラル面の不斉認識の逆転現象を観測することができた。
- (8) サレン骨格の隣接位にフルオラス鎖を二点導入した新規不斉フルオラスサレン配位子を合成した。
- (9)(8)で合成したコバルト配位型サレン錯体を,上述した不斉ヘンリー反応の触媒として用いると,フルオラス鎖が導入されていない同コバルト錯体に比べてエナンチオ面選択性が顕著に向上することがわかった。現時点で不斉源として 1,2-ジフェニルエチレンジアミンを有するフルオラスサレンコバルト錯体を触媒としたヘンリー反応において 95%ee の立体選択性を達成している。なお本反応において,同不斉源を有する Jacobsen 型サレン錯体(二箇所のフルオラスタグの位置が t-ブチル基に置き換わった錯体)を用いると,ほぼラセミ体で付加生成物が得られることが確認できており,大変興味深い結果が得られた。
 - 以上,不斉配位子上の隣接位にフルオラスタグを二点導入するマルチフルオラス配位子の使用により,非フルオラス当該触媒使用時とは異なる立体選択性の達成に成功した。今後,本不斉配位子の設計指針は,他の触媒反応系においても,不斉収率を既存触媒に比べて向上させたり,立体選択性の誘起方向を逆転させたりする新たな手法の一つとして応用可能と期待できる。

参考文献

- 1) D. P. Curran, "A User's Guide to Light Fluorous Chemistry," in *The Handbook of Fluorous Chemistry*, J. Gladysz, I. Horváth, D. P. Curran, Wiley-VCH: Weinheim, **2004**, pp 128-155.
- 2) T. Hasegawa et al., ChemPlusChem 2014, 79, 1421-1425.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件(うち査読付論文 12件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

【雑誌論文】 計12件(うち査読付論文 12件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)	
1.著者名	4 . 巻
Ishihara Kotaro、Ishihara Kazuki、Kato Yamato、Shibuya Shota、Shioiri Takayuki、Matsugi Masato	52
2.論文標題	5 . 発行年
A solvent-free synthesis of 4-aryl-NH-1,2,3-triazoles from ketones utilizing diphenyl	2022年
phosphorazidate	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Synthetic Communications	1326 ~ 1335
Synthetic Communications	1020 1000
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1080/00397911.2022.2086466	有
10.1000/0039/911.2022.2000400	H
+	国财 共英
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1	4 *
1 . 著者名	4 . 巻
Shioiri Takayuki、Ishihara Kotaro、Matsugi Masato	9
2.論文標題	5.発行年
	2022年
Cutting edge of diphenyl phosphorazidate (DPPA) as a synthetic reagent - A fifty-year odyssey	20224
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Chemistry Frontiers	3360 ~ 3391
organic chemistry montrers	3300 - 3391
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	 査読の有無
10.1039/D2Q000403H	有
オープンアクセス	国際共著
	当你六白
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
1.著者名	4 . 巻
Kazuki Ishihara, Soshi Hirota, Asahi Fujino, Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	99
Nazuki isimiata, 30sii mitota, Asam rujino, Notaro isimiata, takayuki sinomi, wasato watsugi	
	F 76/- F
2.論文標題	5.発行年
	5.発行年 2022年
2 . 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex	2022年
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名	2022年 6 . 最初と最後の頁
2 . 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex	2022年
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	2022年 6 . 最初と最後の頁 153833
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	2022年 6 . 最初と最後の頁 153833
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl)	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオーブンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	2022年 6.最初と最後の頁 153833 - 査読の有無 有 - 国際共著 - 4.巻 33 - 5.発行年 2022年
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl)	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33
2.論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3.雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2.論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl) Phosphorazidate in the Presence of 4-Dimethylaminopyridine 3.雑誌名	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33 5.発行年 2022年 6.最初と最後の頁
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl) Phosphorazidate in the Presence of 4-Dimethylaminopyridine	2022年 6.最初と最後の頁 153833 - 査読の有無 有 - 国際共著 - 4.巻 33 - 5.発行年 2022年
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl) Phosphorazidate in the Presence of 4-Dimethylaminopyridine 3. 雑誌名 Synlett	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33 5.発行年 2022年 6.最初と最後の頁 781-784
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl) Phosphorazidate in the Presence of 4-Dimethylaminopyridine 3. 雑誌名 Synlett	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33 5.発行年 2022年 6.最初と最後の頁 781-784
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl) Phosphorazidate in the Presence of 4-Dimethylaminopyridine 3. 雑誌名 Synlett	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33 5.発行年 2022年 6.最初と最後の頁 781-784
2. 論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl) Phosphorazidate in the Presence of 4-Dimethylaminopyridine 3. 雑誌名 Synlett	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33 5.発行年 2022年 6.最初と最後の頁 781-784
2.論文標題 Asymmetric Henry reaction using a double fluorous-tagged Co-salen complex 3.雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153833 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2.論文標題 Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Nitrones Using Bis(p-nitrophenyl) Phosphorazidate in the Presence of 4-Dimethylaminopyridine 3.雑誌名 Synlett 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1800-2011	2022年 6.最初と最後の頁 153833 査読の有無 有 国際共著 - 4.巻 33 5.発行年 2022年 6.最初と最後の頁 781-784 査読の有無 有

1 . 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	4.巻 95
2 . 論文標題 Synthesis of carbamoyl azides via the Lossen rearrangement utilizing diphenyl phosphorazidate	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 Tetrahedron Letters	6.最初と最後の頁 153727
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153727	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名 Kotaro Ishihara, Kazuki Ishihara, Yota Tanaka, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	4.巻 108
2 . 論文標題 Practical synthesis of tetrazoles from amides and phosphorazidates in the presence of aromatic bases	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 Tetrahedron	6.最初と最後の頁 132642
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2022.132642	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
4 \$2.67	1 4 44
1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Mizuki Ohira, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara, Yamato Kato, Narisa Takeuchi, Risa Mizuno, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	4.巻 103
2. 論文標題 A Fluorous Proline Catalyst Immobilized on Teflon for Highly Stereoselective Asymmetric Aldol Reactions	5.発行年 2021年
3.雑誌名 Heterocycles	6.最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-20-S(K)52	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
TO TO THE COURT OF THE PARTY OF	
1 . 著者名 Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	4.巻 22
2 . 論文標題 An Expeditious Approach to Tetrazoles from Amides Utilizing Phosphorazidates	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Organic Letters	6.最初と最後の頁 6244 - 6247
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c01890	 査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著

1.著者名	
	4.巻
Yuki Kobayashi, Riho Obayashi, Yuki Watanabe, Hiroki Miyazaki, Issei Miyata, Yuta Suzuki,	-
Yukihiro Yoshida, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	
2.論文標題	5.発行年
······································	
Unprecedented Asymmetric Epoxidation of Isolated Carbon-Carbon Double Bonds by a Chiral	2019年
Fluorous Fe(III) Salen Complex: Exploiting Fluorophilic Effect for Catalyst Design	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
European Journal of Organic Chemistry	2401-2408
12. openi. Commun. C. G. game G. Gamer.	2.0. 2.00
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	木柱の左征
	査読の有無
10.1002/ejoc.201900146	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	_
3 2277 CA CINGWA AND 2277 CAN ELECTRICAL	
4 ***	4 244
1.著者名	4 . 巻
Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	60
•	
2.論文標題	5 . 発行年
Stereospecific Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Ketoximes via a Beckmann	2019年
	20194
Rearrangement Facilitated by Diphenyl Phosphorazidate	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Tetrahedron Letters	1295-1298
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	本性の方無
	査読の有無
10.1016/j.tetlet.2019.04.014	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	_
3 2277 CA CINGWA AND 2277 CAN ELECTRICAL	
4 ***	4 244
1.著者名	4 . 巻
Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi	61
2 . 論文標題	5 . 発行年
SNAr azidation of phenolic functions utilizing diphenyl phosphorazidate	2020年
divit aztraction of phonoric functions uttrizing diphony phosphoraztuate	2020—
0. 1824.07	C = 171 = 14 o =
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Tetrahedron Letters	151493
	i
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.151493	査読の有無 有
10.1016/j.tetlet.2019.151493	有
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス	有
10.1016/j.tetlet.2019.151493	有
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名	国際共著
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara	国際共著
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1.著者名	有 国際共著 - 4.巻 , 61
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara	国際共著
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題	有 国際共著 - 4.巻 61 5.発行年
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol	有 国際共著 - 4.巻 , 61
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions	有 国際共著 - 4.巻 61 5.発行年 2020年
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3 . 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 61 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions	有 国際共著 - 4.巻 61 5.発行年 2020年
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3 . 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 61 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3 . 雑誌名	有 国際共著 - 4 . 巻 61 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3 . 雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - , 4.巻 61 5.発行年 2020年 6.最初と最後の頁 151657
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 61 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 151657
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1 . 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2 . 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3 . 雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - , 4.巻 61 5.発行年 2020年 6.最初と最後の頁 151657
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.151657	有 国際共著 - , 4.巻 61 5.発行年 2020年 6.最初と最後の頁 151657 - - - - - - - - - - - - - - - - - - -
10.1016/j.tetlet.2019.151493 オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 1. 著者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Machiko Gotoh, Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Kotaro Ishihara Takayuki Shioiri, Masato Matsugi 2. 論文標題 A recyclable and highly stereoselective multi-fluorous proline catalyst for asymmetric aldol reactions 3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	有 国際共著 - 4 . 巻 61 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 151657

〔学会発表〕 計17件(うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)
1.発表者名 加藤 大和,渡辺 優樹,塩入 孝之,石原 一輝,松儀 真人
2 . 発表標題 フルオラス鉄サレン錯体を用いるオレフィンの空気エポキシ化
3.学会等名 日本薬学会 第142年会(オンライン発表)
4 . 発表年 2022年
1.発表者名 田中 瑶大,石原 稿太朗,塩入 孝之,松儀 真人
2 . 発表標題 リン酸アジドを活用するアミドからのテトラゾール骨格合成
3 . 学会等名 日本薬学会 第142年会(オンライン発表)
4 . 発表年 2022年
1.発表者名 渡邊 菜月,渋谷 祥大,塩入 孝之,松儀 真人
渡邉 菜月, 渋谷 祥大, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 Emericellamide A 立体異性体のフルオラスミクスチャー合成: 縮合段階におけるエピメリ化抑制検討 3 . 学会等名 日本薬学会 第142年会(オンライン発表)
渡邉 菜月, 渋谷 祥大, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 Emericellamide A 立体異性体のフルオラスミクスチャー合成: 縮合段階におけるエピメリ化抑制検討 3 . 学会等名
渡邉 菜月, 渋谷 祥大, 塩入 孝之, 松儀 真人 2. 発表標題 Emericellamide A 立体異性体のフルオラスミクスチャー合成: 縮合段階におけるエピメリ化抑制検討 3. 学会等名 日本薬学会 第142年会(オンライン発表) 4. 発表年 2022年 1. 発表者名 廣田 宗士, 藤野 旭, 石原 一輝, 塩入 孝之, 松儀 真人
渡邉 菜月, 渋谷 祥大, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 Emericellamide A 立体異性体のフルオラスミクスチャー合成: 縮合段階におけるエピメリ化抑制検討 3 . 学会等名 日本薬学会 第142年会(オンライン発表) 4 . 発表年 2022年 1 . 発表者名 廣田 宗士, 藤野 旭, 石原 一輝, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 フルオラスコパルトサレン錯体を用いる高立体選択的不斉Henry反応
渡邉 菜月, 渋谷 祥大, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 Emericellamide A 立体異性体のフルオラスミクスチャー合成: 縮合段階におけるエピメリ化抑制検討 3 . 学会等名 日本薬学会 第142年会(オンライン発表) 4 . 発表年 2022年 1 . 発表者名 廣田 宗士, 藤野 旭, 石原 一輝, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 フルオラスコパルトサレン錯体を用いる高立体選択的不斉Henry反応 3 . 学会等名 日本農芸化学会2022年度大会(オンライン発表)
渡邉 菜月, 渋谷 祥大, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 Emericellamide A 立体異性体のフルオラスミクスチャー合成: 縮合段階におけるエピメリ化抑制検討 3 . 学会等名 日本薬学会 第142年会(オンライン発表) 4 . 発表年 2022年 1 . 発表者名 廣田 宗士, 藤野 旭, 石原 一輝, 塩入 孝之, 松儀 真人 2 . 発表標題 フルオラスコパルトサレン錯体を用いる高立体選択的不斉Henry反応 3 . 学会等名

1.発表者名 石原 一輝,竹内七里彩,林 佑香,石原 稿太朗,塩入 孝之,松儀 真人
2.発表標題 フルオラスタグ多点導入型ビスオキサゾリン配位子を用いる不斉ニトロアルドール反応
3.学会等名 第47回反応と合成の進歩シンポジウム
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 石原一輝,大林里帆,小林佑基,石原稿太朗,塩入孝之,松儀真人
2 . 発表標題 Teflon 担持型フルオラスプロリン触媒の特性を利用した高立体選択的不斉アルドール反応
3 . 学会等名 日本薬学会 第141年会(オンライン口頭発表)
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 松儀 真人
2 . 発表標題 分子間及び分子内フルオロフィリック効果を活用する有機合成
3 . 学会等名 日本フッ素化学会 第13回フッ素化学セミナー(招待講演)
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Kotaro Ishihara, Yuki Kobayashi, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi
2.発表標題 Stereospecific Synthesis of 1,5-Disubstituted Tetrazoles from Ketoximes via Beckmann Rearrangement Utilizing Diphenyl Phosphorazidate
3.学会等名 The 4th International Symposium on Process Chemistry(SPC2019)
4.発表年

2019年

1.発表者名
Kotaro Ishihara, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi
2 . 発表標題
Various Tetrazoles Synthesis from Ketoximes Using DPPA: Substrate Scope and Limitations
3.学会等名
27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (27thISHC)
4.発表年
2019年
4 改主业权
1 . 発表者名 大林里帆、石原一輝、渡辺優樹、小林佑基、石原稿太朗、塩入孝之、松儀真人
八个主物、口は一件、反足後間、小体内茎、口は何人的、塩八子之、低俄其人
2 . 発表標題
フルオラスタグ多点導入型プロリンを用いた高立体選択的不斉アルドール反応
3.学会等名
第45回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年
2019年
1
1.発表者名 渡辺 優樹, 小林 佑基, 塩入 孝之, 松儀 真人
烬烂 溪锄,小怀 阳垄,塩八 子之,似俄 县八
2.発表標題
分子内フルオロフィリック効果を活用した鉄 () サレン錯体の不斉空間構築と不斉エポキシ化
3.学会等名
フルオラス科学研究会第12回シンポジウム
4.発表年
2019年
4 改主业权
1. 発表者名
小林 佑基,大林 里帆,石原 稿太朗,塩入 孝之,松儀 真人
2. 発表標題
固相/液相間移動型フルオラスプロリン触媒を用いる不斉アルドール反応
3 . 学会等名
フルオラス科学研究会第12回シンポジウム
4 . 発表年
2019年

1.発表者名 石原稿太朗,塩入孝之,松儀真人
2 . 発表標題 DPPA によるフルオラス媒体中でのBeckmann 転位経由型1,5-tetrazole 合成
3.学会等名 フルオラス科学研究会第12回シンポジウム
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Mizuki Ohira, Yuki Kobayashi, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi
2 . 発表標題 Activation of Grubbs-Hoveyda Second-Generation Catalyst via Intramolecular Steric Strain Based on CH/ Interaction
3.学会等名 International Joint Symposium on Organic Chemistry (ISONIS-12, ISMMS-5, ICAMS-2, & ICSFC)
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Riho Obayashi, Kazuki Ishihara, Kotaro Ishihara, Yuki Kobayashi, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi
2. 発表標題 Recyclable Proline Catalyst for Asymmetric Aldol Reaction Utilizing Medium Fluorous Strategy
3.学会等名 International Joint Symposium on Organic Chemistry (ISONIS-12, ISMMS-5, ICAMS-2, & ICSFC)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 Yuki Watanabe, Yuki Kobayashi, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi
2. 発表標題 Asymmetric Epoxidation of Isolated Carbon-Carbon Double Bonds by Fluorous Fe(III) Salen Complex
3.学会等名 International Joint Symposium on Organic Chemistry (ISONIS-12, ISMMS-5, ICAMS-2, & ICSFC)

4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Ishihara, Riho Obayashi, Yuki Kobayashi, Takayuki Shioiri, Masato Matsugi
N - 17 07
2 . 発表標題
Reusable Multi-fluorous Proline Solid Catalyst for Intermolecular Asymmetric Aldol Reactions
·
3 . 学会等名
International Research Conference on Engineering and Technology (IRCET)
3 3 7
4
4.発表年
2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称	発明者	権利者
高立体選択的不斉アルドール反応を達成する有機分子触媒及びその利用	松儀真人、小林佑	学校法人名城大
	基、石原稿太朗、渡	学
	辺優樹、大林里帆	
産業財産権の種類、番号	出願年	国内・外国の別
特許、特許第7244905号	2019年	国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

名城大学農学部天然物有機化学研究室 http://www-agr.meijo-u.ac.jp/cgi-bin/labo13/index.html 名城大学農学部松儀研究室 http://www-agr.meijo-u.ac.jp/labs/nn013/

6.研究組織

•	• H/1 / C/NIL MAN		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------