

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24590009

研究課題名(和文)スピロキラリティーを活用する環境調和型不斉触媒の開発

研究課題名(英文)A sustainable and enantioselective process based on chiral spiro-type catalysis

研究代表者

滝澤 忍 (Takizawa, Shinobu)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：50324851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：特徴的な不斉場を形成するキラルスピロ骨格は、類似のピナフチル骨格よりも反応基質が深く取り込まれるため高い不斉導入効率を示すことが多く、その有用性は明らかとなりつつある。しかし光学的に純粋なスピロ化合物を得るためには、多くの場合において煩わしい光学分割作業が必要であった。そこで本問題を克服するため、環状ケトンのエナンチオ選択的分子内位アリール化反応によるスピロ[4.4]ノナン類の効率合成を試みた。結果、Pd-Josiphos触媒を用いると、定量的かつ83% eeで目的スピロ化合物が得られることを見出した。生成物の絶対配置は、単結晶X線構造解析によりS体であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：Chiral ligands and organocatalysts with a spiro skeleton have received considerable attention in asymmetric catalysis because of their unique structural properties and high asymmetric induction efficiency. However, enantioselective synthesis of optically pure spirobicyclic compounds remains a formidable task because the chiral catalysts must control not only the enantiodiscrimination but also the formation of the quaternary carbon center. We have developed the facile synthesis of chiral spirobicycles through the Pd-catalyzed intramolecular α -arylation of β -substituted cyclic ketones. The absolute configuration of spirocyclic ketone was assigned as S by X-ray analysis.

研究分野：有機合成化学

キーワード：不斉 スピロ 環境調和

1. 研究開始当初の背景

省資源かつ環境調和型プロセス反応の開発は、現代社会の発展・維持のためにも、重要な研究課題の一つになっている。中でも不斉触媒反応は、極微量の使用で医薬品原料等の有用な光学活性化合物を大量に供給できることから、その重要性は高まっている。しかしながら、不斉触媒を用いるエナンチオ選択的反応の開発は、既存の触媒反応を基礎として、触媒にキラリティーを導入し光学活性体を得ようとする試みが多い。現実的な研究手法である反面、その触媒系の評価では光学分割により目的物を得る方法と効率を比較することになり、革新的なエナンチオ選択的触媒反応に展開しにくい。

2. 研究の目的

スピロ化合物は、一つの四級炭素を中心に含むビシクロ骨格を有し、二つの環は互いに直交する構造を持つ。軸性キラリティーを有するピフェニル骨格で問題となる熱によるラセミ化が起こり難い。スピロ化合物の中には、不斉炭素を持たなくても、置換基の位置関係によりスピロ中心の第四級炭素原子がキラル中心となる場合があり、他の骨格には見られない特徴的な不斉場を形成する。剛直なキラルスピロ骨格は、目的とする反応中間体への効率的な変換を促し、望まない遷移状態を回避するなど、その有用性は明らかとなりつつある。軸性キラリティーを有するピナフチル骨格よりも反応基質が深く取り込まれるため高い不斉導入効率を示すものの、スピロ骨格の構築が困難なため、骨格合成法の制約がキラルスピロ化合物の応用研究の障害となっている。

当研究室では、スピロ化合物のキラリティーをエナンチオ選択的反応に活かすことを目指して、これまでにスピロ型キラル配位子、スピロ型キラルイオン性液体、スピロ型キラル有機分子触媒の開発を行ってきた。中でも不斉配位子としてこれまで用いられることのなかったイソキサゾリン環をスピロ骨格に導入した spiro bis(isoxazoline) 配位子 (SPRIX) は、Pd-SPRIX 触媒として用いた場合、通常の配位子では進行しないアルケニルアルコール類の Wacker 型環化、アミノカルボニル化、Pd(II)/Pd(IV) 型炭素-炭素結合形成 (四価の Pd 種が関与する初めてのエナンチオ選択的触媒反応) など多くの反応を高エナンチオ選択的に促進することを見出している。

今回、有機分子触媒・イオン性液体・金属配位子などに容易に変換可能な、新規キラルスピロ骨格の不斉合成と、その応用を基盤とする環境低負荷型プロセス反応への展開を検討した。

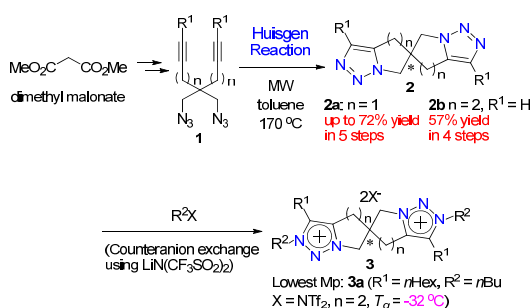
3. 研究の方法

安価で入手容易なジメチルマロネート、サッカリン、シクロペンタノン等を原料にキラル機能性スピロ化合物の開発を行った。具体的には、光学活性スピロ型ビス 1,2,3-トリアゾリウム塩の開発とイオン性液体への展開、スピロ型不斉有機分子触媒を活用する形式的 [4+2] 環化反応の開発、及びパラジウム触媒を用いるスピロ [4.4] ノナノン類のエナンチオ選択的合成と有機分子触媒への展開の 3 つを主題に研究に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 光学活性スピロ型ビス 1,2,3-トリアゾリウム塩の開発とイオン性液体への展開

分子をつなぐクリックケミストリーの鍵化合物 “1,2,3-トリアゾール” は、簡便に合成でき、反応の信頼性も高いことから、極めて多様な分野で研究・利用されているものの、本ヘテロ環自体の機能研究、特に不斉触媒への展開は限られている。そこで 1,2,3-トリアゾールと高い不斉導入効率を示すキラルスピロ骨格とを融合したスピロビス(1,2,3-トリアゾール) 2 をデザインし、キラルイオン性液体への応用を検討した。

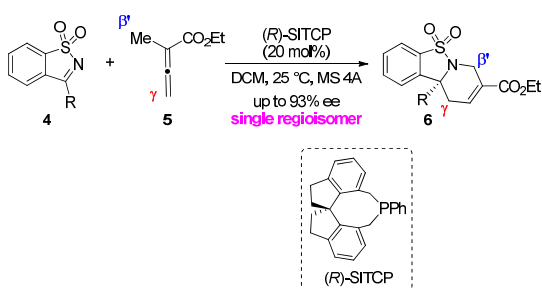


安価なジメチルマロネートから大量に合成できるジオール 1 から最短 3 段階、最高 89% 収率で、目的のスピロビス 1,2,3-トリアゾール 2 を得る方法を開発した。スピロビス 1,2,3-トリアゾール 2a (n=1)、および 2b 前駆体 (n=2) の両エナンチオマーは、光学異性体分離カラムを用いる光学分割により得ることができた。光学的に純粋な 2 をアルキル化後、カウンターアニオンを交換することで光学的に純粋なイオン性液体 3 ($T_g = -32$) の合成を達成した。イオン性液体は、広い温度域で安定な有機塩液状化合物である。難燃性かつ不揮発性であり、反応溶媒として用いた後に、蒸留等の操作で容易に反応生成物と分離できる。これまでにアンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、およびホスホニウム塩を基本構造とするキラルイオン性液体が報告されているものの、不斉源を天然物に依存しているため、デザインや修飾、機能化には限度があった。本スピロ型イオン性液体は、両鏡像体の供給だけでなく、構造修飾の自由度も高い。炭素、水素、および窒素など非金属元素から構成されている本イオ

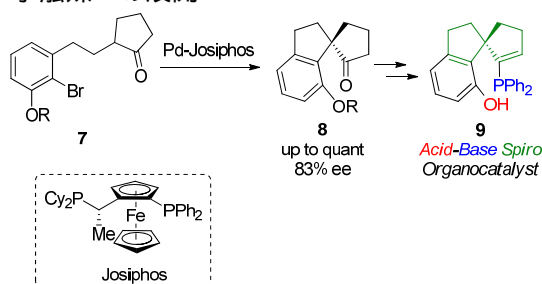
ン性液体は、その安定性・安全性から医薬品合成関連分野を中心とするグリーン反応メディアとして期待される。

(2) スピロ型不斉有機分子触媒を活用する形式的[4+2]環化反応の開発

含窒素環化合物であるテトラヒドロピリジン類は、薬理活性物質の母核として、また金属配位子としても興味深く、これまでに数多くの研究が報告されている。しかしながら、その光学活性体合成には多工程を必要とした。そこで合成容易な α 位にメチル基を有するアレノエート5を求核種とするケチミンとの形式的[4+2]不斉環化付加反応により、キラル四置換炭素を有する多置換テトラヒドロピリジン類の簡便合成を試みた。その結果、環状ケチミン4とアレノエート5との反応において、キラルスピロ骨格からなるモノアリアルホスフィン触媒 SITCP を用いると、形式的[4+2]環化反応が高エナンチオ選択的に進行して、テトラヒドロピリジンが単一の位置異性体として高収率で得られることが明らかとなった。



(3) パラジウム触媒を用いるスピロ[4.4]ノナン類のエナンチオ選択的合成と有機分子触媒への展開



光学的に純粋なスピロ化合物を得るための光学分割問題を克服するため、環状ケトン7のエナンチオ選択的分子内位アリール化反応によるスピロ[4.4]ノナン類8の効率合成を試みた。検討の結果、5 mol %の酢酸パラジウムと7.5 mol %の(S,R_p)-Josiphos配位子を用いると、定量的かつ83% eeで目的スピロ化合物8が得られることを見出した。生成物の絶対配置は、単結晶X線構造解析によりS体であることを確認した。さらに、得られたスピロ[4.4]ノナン8a (R = Me)を酸-塩基型有機分子触媒9へと変換し、メチルビニルケトンとアルジミンとのエナンチオ選択的aza-森田-Baylis-Hillman反応での活性評価を通して、本新規キラルスピロ骨格の有用性を

明らかにした

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計16件、全査読有)

Fan, L.; Takizawa, S.; Takeuchi, Y.; Takenaka, K.; Sasai, H., Pd-catalyzed enantioselective intramolecular α -arylation of α -substituted cyclic ketones: Facile synthesis of functionalized chiral spirobicycles, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*(17), pp.4837-4840, DOI: 10.1039/C5OB00382B.

Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed formal [4+2] cycloaddition of ketimines with allenates: Easy access to a tetrahydropyridine framework with a chiral tetrasubstituted carbon stereogenic center, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3* (4), pp.412-415, DOI:10.1002/ajoc.201300244.

Takizawa, S.; Kodera, J.; Yoshida, Y.; Sako, M.; Breukers, S.; Enders, D.; Sasai, H., Enantioselective oxidative-coupling of polycyclic phenols, *Tetrahedron* **2014**, *70* (9), pp.1786-1793, DOI:10.1016/j.tet.2014.01.017.

Takizawa, S.; Hirata, S.; Murai, K.; Fujioka, H.; Sasai, H., *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*(31), pp.5827-5830, DOI: 10.1039/C4OB00925H.

Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Kishi, K.; Hirata, S.; Sasai, H., Facile regio- and stereoselective metal-free synthesis of all-carbon tetrasubstituted alkenes bearing a C(sp³)-F unit via dehydroxyfluorination of Morita-Baylis-Hillman (MBH) adducts, *Org. Lett.* **2014**, *16*(16), pp.4162-4165, DOI: 10.1021/ol501855m.

Takizawa, S.; Sasai, H., Enantioselective acid-base organocatalyzed domino reactions based on aza-Morita-Baylis-Hillman process, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2014**, *72*(7), pp. 781-796, DOI: 10.5059/yukigoseikyokai.72.781.

Takizawa, S.; Rémond, E.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Sridharan, V.; Bayardon, J.; Jugé, S.; Sasai, H., P-Chirogenic organocatalysts: Application to the aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) reaction of ketimines, *Chem. Commun.* **2013**, *49* (75), pp.8392-8394, DOI:10.1039/C3CC44549F.

Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Organocatalyzed formal [2+2] cycloaddition of ketimines with allenates: Facile access to azetidines with a chiral tetrasubstituted carbon stereogenic

center, *Org. Lett.* **2013**, *15* (16), pp.4142-4145, DOI:10.1021/ol401817q.

Sridharan, V.; Fan, L.; Takizawa, S.; Suzuki, T.; Sasai, H., Pd(II)-SDP-catalyzed enantioselective 5-*exo-dig* cyclization of γ -alkynoic acids: Application to the synthesis of functionalized dihydrofuran-2(3*H*)-ones containing a chiral quaternary carbon center, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (35), pp.5936-5943, DOI:10.1039/C3OB41103F.

Hirata, S.; Tanaka, K.; Matsui, K.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H., Chiral bifunctional organocatalysts bearing a 1,3-propanediamine unit for the aza-MBH reaction, *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24* (19), pp.1189-1192, DOI:10.1016/j.tetasy.2013.08.005.

Gabr, R. K.; Hatakeyama, T.; Takenaka, K.; Takizawa, S.; Okada, Y.; Nakamura, M.; Sasai, H., DFT study on 5-endo-trig-type cyclization of 3-alkenoic acids using Pd-SPRIX catalyst: Importance of the rigid spiro framework for both selectivity and reactivity, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (29), pp.9518-9525, DOI:10.1002/chem.201203189.

Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Kodera, J.; Nagata, Y.; Sasai, H., Vanadium-catalyzed enantioselective Friedel Crafts-type reactions, *Dalton Trans* **2013**, *42* (33), pp.11787-11790, DOI:10.1039/C2DT32202A.

Rémond, E.; Bayardon, J.; Takizawa, S.; Rousselin, Y.; Sasai, H.; Jugé, S., *o*-(Hydroxyalkyl)phenyl P-chirogenic phosphines as functional chiral Lewis bases, *Org. Lett.* **2013**, *15* (8), pp.1870-1873, DOI:10.1021/ol400515e.

Takizawa, S.; Nguyen, T. M.-N.; Grossmann, A.; Suzuki, M.; Enders, D.; Sasai, H., Facile synthesis of α -methylidene- γ -butyrolactones: Intramolecular Rauhut-Currier reaction promoted by chiral acid-base organocatalysts, *Tetrahedron* **2013**, *69* (3), pp.1202-1209, DOI:10.1016/j.tet.2012.11.046.

Yoshida, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H., Design and synthesis of spiro bis(1,2,3-triazolium) salts as chiral ionic liquids, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23* (11-12), pp.843-851, DOI:10.1016/j.tetasy.2012.06.007.

Takizawa, S.; Nguyen, T. M.-N.; Grossmann, A.; Enders, D.; Sasai, H., Enantioselective Synthesis of α -Alkylidene- γ -Butyrolactones: Intramolecular Rauhut-Currier Reaction Promoted by Acid/Base Organocatalysts" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (22), pp.5423-5426. DOI:10.1002/anie.201201542.

[学会発表](計39件)

滝澤忍, 笹井宏明, Stereoselective construction of chiral tetrasubstituted carbon stereogenic centers via organocatalytic Rauhut-Currier reaction, 日本化学会第95春季年会, 日本大学(千葉)2015-03-26 ~ 2015-03-29 [特別講演].

Abozeid, M. A.; Takizawa, S.; Sasai, H., Enantioselective palladium(II) catalyzed cyclization-cycloaddition cascade reactions of alkenyl oximes, Molecular Chirality Asia 2014, Beijing (China) 2014-10-29 ~ 2014-10-31.

Sako, M.; Takizawa, S.; Tsujihara, T.; Yoshida, Y.; Kodera, J.; Kawano, T.; Sasai, H., Enantioselective C-C bond forming reactions catalyzed by vanadium(V) complex, ETH Zürich-Osaka Univ. Joint Symposium, Osaka (Japan) 2014-09-10 ~ 2014-10-10.

Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Organocatalyzed enantioselective reactions of ketimines with allenates, Aachen-Osaka Joint Symposium, Aachen (Germany) 2014-09-03 ~ 2014-09-05.

Sako, M.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Kodera, J.; Sasai, H., Enantioselective C-C bond forming reactions catalyzed by vanadium(V) complex, Aachen-Osaka Joint Symposium, Aachen (Germany) 2014-09-03 ~ 2014-09-05.

Hirata, S.; Takizawa, S.; Inoue, N.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed domino process based on aza-Morita-Baylis-Hillman-type (aza-MBH) reaction, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco (USA) 2014-08-10 ~ 2014-08-14.

Abozeid, M. A.; Takizawa, S.; Sasai, H., Enantioselective palladium(II) catalyzed cyclization-cycloaddition cascade reactions of alkenyl oximes, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco (USA) 2014-08-10 ~ 2014-08-14.

Sako, M.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Kodera, J.; Doi, T.; Sasai, H., Enantioselective C-C bond forming reactions catalyzed by vanadium(V) complex, ICOMC-2014 Post-Symposium, Osaka (Japan) 2014-06-19.

Takeuchi, Y.; Fan, L.; Takizawa, S.; Sasai, H., Enantioselective synthesis of chiral spiro compounds and their applications to organocatalysis, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo (Japan) 2014-06-13 ~ 2014-06-18.

Takizawa, S.; Nguyen, T. M.-N.; Kishi, K.; Arteaga, F. A.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective synthesis of

α -methylidene- γ -butyrolactones and γ -butyrolactams: Intramolecular Rauhut-Currier reaction promoted by bifunctional organocatalysts, 15th Tetrahedron Symposium, London (UK) 2014-06-24 ~ 2014-06-27.
Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Nguyen, T. M.-N.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed formal [n+2] cycloaddition using allenates, 15th Tetrahedron Symposium, London (UK) 2014-06-24 ~ 2014-06-27.
Kishi, K.; Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Sasai, H., Facile synthesis of tetrasubstituted olefins bearing four different functional units, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.
Arteaga, F. A.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective Organocatalyzed Formal [n+2] Cycloaddition Using Ketimines and Allenates, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.
Takizawa, S.; Tsujihara, T.; Koderu, J.; Sako, M.; Akita, M.; Doi, T.; Hatanaka, M.; Sasai, H., Dual activation in homo-couplings catalyzed by a chiral dinuclear vanadium(V) complex, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.
Abozeid, M. A.; Takizawa, S.; Sasai, H., Enantioselective palladium(II) catalyzed cyclization-cycloaddition cascade reactions of alkenyl oximes, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.
Yoshida, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H., Development of chiral catalyst based on functionalization of 1,2,3-triazoles, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.
Arteaga, F. A.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed formal [n+2] cycloaddition using ketimines and allenates, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.
Hirata, S.; Takizawa, S.; Murai, K.; Fujioka, H.; Sasai, H., Chiral trisimidazole-catalyzed Friedel-Crafts (FC)-type reaction, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.
Fan, L.; Takeuchi, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H., Catalytic enantioselective synthesis of spiro compounds and their applications to asymmetric catalysis, The 17th SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) 2014-01-21 ~ 2014-01-22.

- Enantioselective synthesis of α -methylidene- γ -butyrolactones: Intramolecular Rauhut-Currier reaction promoted by acid/base organocatalysts, Nguyen, T. M.-N.; Grossmann, A.; Takizawa, S.; Suzuki, M.; Enders, D.; Sasai, H., First Osaka University-EPFL International Symposium, Osaka (Japan) 2013-12-02 ~ 2013-12-04.
- ⑳ Arteaga, F. A.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed formal [n+2] cycloaddition of ketimines, First Osaka University-EPFL International Symposium, Osaka (Japan) 2013-12-02 ~ 2013-12-04.
- ㉑ Arteaga, F. A.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed formal [n+2] cycloaddition of ketimines with allenates, The 8th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8), Nara (Japan) 2013-11-29 ~ 2013-12-01.
- ㉒ Takizawa, S.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed cycloadditions based on the aza-Morita-Baylis-Hillman-type (aza-MBH) and Rauhut-Currier (RC) process, The 8th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-8) and The 4th New Phase International Conference on S Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (NICCEOCA-4), Osaka (Japan) 2013-11-25 ~ 2013-11-28.
- ㉓ Takizawa, S.; Nguyen, T. M.-N.; Inoue, N.; Hirata, S.; Sasai, H., Acid-Base organocatalyzed enantioselective synthesis of highly functionalized heterocyclic compounds, 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, Kyoto (Japan) 2013-09-23 ~ 2013-09-26.
- ㉔ Arteaga, F. A.; Takizawa, S.; Yoshida, Y.; Suzuki, M.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed formal [n+2] cycloaddition of ketimines, 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, Kyoto (Japan) 2013-09-23 ~ 2013-09-26.
- ㉕ Takizawa, S.; Remond, E.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Sridharan, V.; Bayardon, J.; Jugé, S.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) reaction of ketimines, 15th Asian Chemical Congress, Sentosa (Singapore) 2013-08-19 ~ 2013-08-23.
- ㉖ Takizawa, S.; Arteaga, F. A.; Yoshida, Y.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed aza-MBH domino reactions of ketimine, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo (Japan) 2013-08-04 ~ 2013-08-09.
- ㉗ Takizawa, S., Enantioselective C-C bond

- forming reactions using multi-functional organocatalysts: aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) reaction of ketimines, 第1回国際会議 (兼) 第6回有機触媒シンポジウム, Japan (Otsu) 2013-05-27 ~ 2013-05-28 [招待講演].
- ②⑨ Takizawa, S.; Nguyen, T. M.-N.; Inoue, N.; Hirata, S.; Sasai, H., Enantioselective synthesis of multifunctional heterocyclic compounds *via* acid-base organocatalysis, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Tokyo (Japan) 2013-05-12 ~ 2013-05-15.
- ③⑩ Yoshida, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H., Development of new efficient synthesis method of spiro bis(1,2,3-triazole)s and their applications, Aachen-Osaka Symposium “Biological and Chemical Methods for Selective Catalysis”, Osaka (Japan) 2013-03-11 ~ 2013-03-13.
- ③⑪ Takizawa, S.; Rémond, E.; Arteaga, A. F.; Bayardon, J.; Yoshida, Y.; Vellaisamy, S.; Jugé, S.; Sasai, H., Organocatalyzed enantioselective aza-MBH reaction of ketimines, The 16th SANKEN International and The 11th SANKEN Nanotechnology Symposium, Osaka (Japan) 2013-01-22 ~ 2013-01-23.
- ③⑫ Nguyen, T. M.-N.; Takizawa, S.; Grossmann, A.; Suzuki, M.; Enders, D.; Sasai, H., Enantioselective synthesis of α -methylidene- γ -butyrolactones: intramolecular Rauhut-Currier reaction promoted by acid/base organocatalysts, The 16th SANKEN International and The 11th SANKEN Nanotechnology Symposium, Osaka (Japan) 2013-01-22 ~ 2013-01-23.
- ③⑬ Yoshida, Y.; Takizawa, S.; Sasai, H., Development of new efficient synthesis method of spiro bis(1,2,3-triazole)s and their applications, The 16th SANKEN International and The 11th SANKEN Nanotechnology Symposium, Osaka (Japan) 2013-01-22 ~ 2013-01-23.
- ③⑭ Fan, L.; Takizawa, S.; Sasai, H., Design and synthesis of organocatalysts bearing spiro backbone, The 16th SANKEN International and The 11th SANKEN Nanotechnology Symposium, Osaka (Japan) 2013-01-22 ~ 2013-01-23.
- ③⑮ Takizawa, S.; Arteaga, A. F.; Yoshida, Y.; Vellaisamy, S.; Rémond, E.; Bayardon, J.; Jugé, S.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) reaction of ketimines, First Japan-USA Organocatalytic Symposium, Hawaii (USA) 2012-12-15 ~ 2012-12-18 [招待講演].
- ③⑯ Fan, L.; Takizawa, S.; Sasai, H., Design and synthesis of organocatalysts bearing spiro backbone, Aachen-Osaka Symposium “Biological and Chemical Methods for Selective Catalysis”, Aachen (Germany) 2012-12-03 ~ 2012-12-05.
- ③⑰ Takizawa, S.; Arteaga, A. F.; Yoshida, Y.; Vellaisamy, S.; Rémond, E.; Bayardon, J.; Jugé, S.; Sasai, H., Enantioselective organocatalyzed aza-Morita-Baylis-Hillman (aza-MBH) reaction of ketimines, Aachen-Osaka Symposium “Biological and Chemical Methods for Selective Catalysis”, Aachen (Germany) 2012-12-03 ~ 2012-12-05.
- ③⑱ Takizawa, S.; Rémond, E.; Arteaga, F. A.; Bayardon, J.; Yoshida, Y.; Jugé, S.; Sasai, H., Organocatalyzed enantioselective aza-MBH reaction of ketimines, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto (Japan) 2012-11-12 ~ 2012-11-16.
- ③⑲ Takizawa, S.; Matsui, K.; Inoue, N.; Nguyen, T. M.-N.; Sasai, H., Enantioselective C-C bond forming reactions using multi-functional organocatalysts, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto (Japan) 2012-11-12 ~ 2012-11-16.

〔図書〕(計2件)

Takizawa, S.; Sasai, H., Metal-catalyzed enantio- and diastereoselective C-C bond-forming reaction in Domino Processes, Domino Reactions, L. F. Tietze ed., Wiley-VCH (Germany) **2014**, 総ページ 621 (pp419-462).
Sasai, H.; Takizawa, S. (aza) Morita-Baylis-Hillman Reaction, Comprehensive Chirality, Yamamoto, H.; Carreira, E. eds. ELSEVIER Ltd (UK) **2013**, 総ページ 607 (pp234-263).

〔産業財産権〕

該当無

〔その他〕

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/soc/socmain.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

滝澤 忍 (TAKIZAWA, Shinobu)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：50324851