



研究課題名 **基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の創製**

東北大学・大学院理工学研究科・教授 **てらだ まさひろ**  
**寺田 眞浩**

研究課題番号：16H06354 研究者番号：50217428

研究分野：合成化学

キーワード：不斉合成、有機分子触媒、選択的合成、触媒設計・反応、反応場

**【研究の背景・目的】**

環境負荷の軽減を目的とした高度分子変換法の開発は、モノづくりの根幹を支える有機合成化学において最重要課題の一つとなっている。Brønsted 塩基は酸性プロトンをもつ反応基質の活性化剤として多用されてきたが、多くの場合、強塩基性を備えたアルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属塩が主流となってきた。一方、有機塩基は反応剤として有機変換反応に汎用されてはいるものの塩基性が充分でないため対象となる分子変換が限られていた。近年になって、超強塩基性を備えた有機分子が従来の有機塩基では成し得なかった分子変換において特異な反応活性を示すことが明らかにされ、脚光を浴びるようになってきた。しかし、こうした強塩基性金属塩あるいは超強塩基性有機分子による分子変換は、いずれも当量を用いることが前提となっており、触媒としての利用はこれまでほとんど関心が払われてこなかった。本研究は、Brønsted 塩基、なかでもこれまで触媒としての利用がほとんどなされていなかった超強塩基性有機分子に着目し、これらの触媒としての機能開拓を図るとともに、不斉認識や分子認識など基質認識能を付与した基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の設計開発を目的とする。

**【研究の方法】**

ホスファゼンはそのコア構造であるイミノホスホランにイミノ基を介した共役系を導入することで極めて高い塩基性を示すことが知られている。このホ

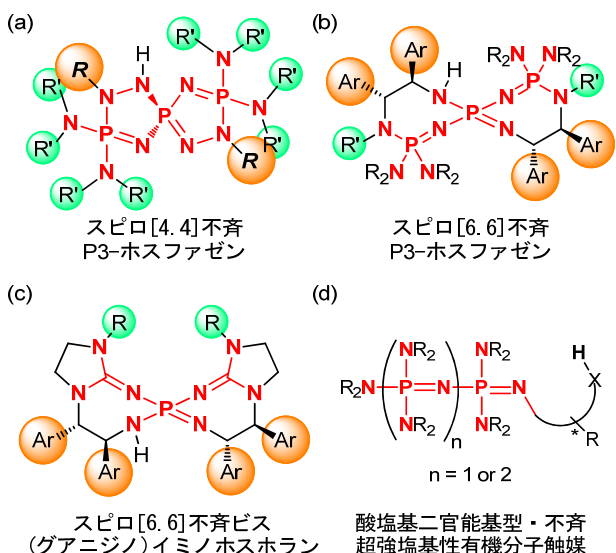


図1 基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の設計開発

スファゼンに基質認識能を付与することで、本研究の目的である「基質認識型・超強塩基性有機分子触媒」の設計開発を目指す。イミノホスホランに効果的な基質認識能を付与しつつ超強塩基性を獲得するため、その両端にホスファゼン (図 1a,b) もしくはグアニジンユニット (図 1c) を二つ導入した  $C_2$  対称性を有する触媒分子群ならびに水素結合ドナーとなる酸性官能基を導入した酸塩基二官能基型の触媒分子群を開発する (図 1d)。開発した「基質認識型・超強塩基性有機分子触媒」を用いて従来系では困難であった触媒反応系の開拓を計画している。また、量子化学計算によって、これらの選択性の発現機構ならびに触媒反応系を解析することで触媒分子設計および反応系構築の指導原理を確立する。

**【期待される成果と意義】**

高基質認識型・超強塩基性有機分子触媒の設計開発により、度分子変換に要求される「先例の無い触媒活性」「高い立体選択性」「回収再利用系の構築」を実現することで分子変換ひいてはプロセス化学にイノベーションをもたらす方法論の開発が期待される。

**【当該研究課題と関連の深い論文・著書】**

- "Development of a Chiral Bis(guanidino)imino-phosphorane as an Uncharged Organosuperbase for the Enantioselective Amination of Ketones" T. Takeda, M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 15306-15309.
- "Enantioselective Addition of a 2-Alkoxy-carbonyl-1,3-dithiane to Imines Catalyzed by a Bis(guanidino) iminophosphorane Organosuperbase" A. Kondoh, M. Oishi, T. Takeda, M. Terada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 15836-15839.
- "Construction of Vicinal Quaternary Stereogenic Centers by Enantioselective Direct Mannich-Type Reaction Using a Chiral Bis(guanidino) iminophosphorane Catalyst" T. Takeda, A. Kondoh, M. Terada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 4734-4737.

**【研究期間と研究経費】**

平成 28 年度－32 年度 143,500 千円

**【ホームページ等】**

<http://www.orgreact.sakura.ne.jp/index.html>  
[mterada@m.tohoku.ac.jp](mailto:mterada@m.tohoku.ac.jp)