

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成23年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	サステナブル化学合成を担うイオン性非金属触媒の設計と機能創出
研究機関・ 部局・職名	名古屋大学・大学院工学研究科・教授
氏名	大井 貴史

1. 当該年度の研究目的

前年度までに開発した各々のカチオン別にモデル反応系を設定し、触媒機能を追究する。

- テトラアミノホスホニウム塩から引き出される、①イオン性酸触媒に特有の高いプロトン供与力、②共役塩基の極めて強い塩基性、③非イオン性分子を取り込んだ超分子イオン対テンプレート、という3つの触媒機能を掘り下げ、それぞれの合成力量の向上を図る。
- キラルトリアゾリウム塩が、一連の触媒の中でもとりわけ幅広い構造多様性を備えているという特長を活かし、これまで成功例の少ない非共役型カルボアニオンである α -シアノまたは α -スルホニルカルボアニオンを求核剤とする不斉合成反応の開発を目指す。
- キラルトリアミノスルホニウム塩の分子設計と合成・機能創出に取り組む。
- 分子内イオン対構造を持つキラルアンモニウム塩の構造制御を基盤とし、アニオンの機能を利用した反応を開発する。

2. 研究の実施状況

- ①キラルなアリールアミノホスホニウム塩の適度なプロトン供与力を利用し、酸と塩基が協働する触媒的反応系を実現した。また、得られた化合物を原料として、キラルなタウリン誘導体や β -サルタムのような生理活性化合物を効率的に作ることに成功した。②アミノ酸から簡単に合成できるテトラアミノホスホニウムイオンの共役塩基を触媒とする、分子内リン酸基転位反応を伴うグリコール酸エステルエノラートの発生法を見出し、新しい形式のアルドール反応の開発につなげた。③超分子イオン対テンプレートの形を、構成要素の比率によって任意に決め得ることを明らかにした。また、その形が反応溶媒の極性によっても制御できることを発見し、 β -アリール- β -アミノ酸類の有用な前駆体を立体選択的に合成した。
- キラルトリアゾリウム塩の構造制御により、 α -シアノ- α -スルホニルカルボアニオンを求核剤とする Mannich 型反応を高い立体制御を伴って実現した。
- キラルトリアミノスルホニウム塩を合成するための新しい方法を案出し、これまでに無い構造を備えた分子を生み出した。
- 分子内イオン対型アンモニウムアリールオキシドを求核触媒とする、アシル基の転位を伴ったアルドール型反応を案出した。本法により、生理活性化合物の鍵構造として重要なオキシインドール骨格を持つ分子の一つを、立体化学的にはほぼ純粋な形で供給することができる。また研究の過程で、分子内の適切な位置に三価のリンを持つアンモニウムイオンをキラルなアニオンと組み合わせたイオン対が、ひとつのキラル配位子として働くという画期的な発見をした。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計5件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計3件 原著論文： (1) Corbett, Michael T.; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi; Johnson, Jeffrey S. Base-Catalyzed Direct Aldolization of α-Alkyl-α-Hydroxy Trialkyl Phosphonoacetates <i>Angewandte Chemie International Edition</i>誌 (ISSN: 1521-3773), 2012年, 51巻, 19号, 4685-4689ページ, doi: 10.1002/anie.201200559. (2) Uraguchi, Daisuke; Ueki, Yusuke; Ooi, Takashi Highly Stereoselective Catalytic Conjugate Addition of Acyl Anion Equivalent to Nitroolefins <i>Chemical Science</i>誌 (ISSN: 2041-6520), 2012年, 3巻, 3号, 842-845ページ, doi:10.1039/C1SC00678A. (3) Uraguchi, Daisuke; Ueki, Yusuke; Ooi, Takashi Precise Control of Spontaneous Molecular Assembly of Chiral Tetraaminophosphonium Aryloxide-Arylhydroxide(s) in Solution <i>Angewandte Chemie International Edition</i>誌 (ISSN: 1521-3773), 2011年, 50巻, 16号, 3681-3683ページ, doi: 10.1002/anie.201007752.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計1件 解説記事： (1) Ooi, Takashi Heat and Light Switch a Chiral Catalyst and Its Products <i>Science</i>誌 (ISSN: 0036-8075), 2011年, 331巻, 6023号, 1395-1396ページ, doi:10.1126/science.1203272.</p> <p>(未掲載) 計1件 原著論文： (1) Ohmatsu, Kohsuke; Ito, Mitsunori; Kunieda, Tomoatsu; Ooi, Takashi Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis <i>Nature Chemistry</i>誌 (ISSN: 1755-4330), 2012年, 4巻, 6号, 473-477ページ, doi:10.1038/nchem.1311.</p>
<p>会議発表 計42件</p>	<p>専門家向け 計41件 (1) 越本恭平、浦口大輔、大井貴史 ビニリックカーボネートをエノラート前駆体とする高立体選択的アルドール型反応の開発 日本化学会第92 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会 (2) 小柳津圭吾、野口晴大、浦口大輔、大井貴史 キラルアンモニウムベタインを触媒とする不斉アザHenry反応 日本化学会第92 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会 (3) 後藤彩乃、大松亨介、大井貴史 1,2,3-トリアゾリウム塩を触媒とするα-シアノスルホンの不斉Mannich型反応 日本化学会第92 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会 (4) 濱嶋優太、大松亨介、大井貴史 1,2,3-トリアゾリウムシリケートを介するアジリジンの触媒的不斉ハロゲン化反応 日本化学会第92 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会 (5) 今川直道、大松亨介、大井貴史 キラルオニウム複合型パラジウム錯体を触媒とする多置換ピロリジン環構築反応 日本化学会第92 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会 (6) 國枝友温、大松亨介、大井貴史 イオン対型キラル配位子の特徴を活かしたベンゾフラノンの不斉アリル化反応の開発 日本化学会第92 春季年会 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会 (7) 伊藤充範、大松亨介、大井貴史 イオン対型キラル配位子の創製とパラジウム触媒反応への応用 日本化学会第92 春季年会</p>

- 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会
- (8) 上木佑介、杉山敦、浦口大輔、大井貴史
電子欠損アルキンへの高立体選択的共役付加反応の開発
日本化学会第92 春季年会
慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会
- (9) 木下奈津子、中島大輔、浦口大輔、大井貴史
キラルイオン性酸触媒によるニトロオレフィンへの不斉チオ共役付加反応における塩基の添加効果
日本化学会第92 春季年会
慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会
- (10) 木津智仁、木下奈津子、浦口大輔、大井貴史
キラルイオン性酸触媒を用いるニトロエナインへのエナンチオ選択的アザ共役付加反応
日本化学会第92 春季年会
慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25~28日, 横浜, 日本化学会
- (11) Ooi, Takashi
Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis
1st Campus Asia Symposium 2012
Sakata-Hirata Hall, Nagoya University, 2011/03/12, Nagoya, JSPS Re-Inventing Japan Project
- (12) Ito, Mitsunori; Ohmatsu, Kohsuke; Ooi, Takashi
Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis
The 1st Junior International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia
2011/12/9~11, Xiamen, China, 日本学術振興会
- (13) Ooi, Takashi
Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis
International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011
Nara Prefectural New Public Hall, 2011/12/04-12/08, Nara, Catalysis Society of Japan
- (14) Kinoshita, Natsuko; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi
Catalytic Asymmetric Protonation of α -Amino Acid-Derived Ketene Disilyl Acetals Using *P*-Spiro Diaminodioxaphosphonium Barfates as Chiral Proton
Nara Prefectural New Public Hall, 2011/12/04-12/08, Nara, Catalysis Society of Japan
Nara, 2011/12/4~8, Catalysis Society of Japan
- (15) Ueki, Yusuke; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi
Precise Structural Control of Spontaneous Molecular Assembly of Chiral Tetraaminophosphonium Aryloxide-Arylhydroxide(s)
Nagoya University Global COE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Functions & 7th and 8th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture
Nagoya University, 2011/11/28-30, Nagoya, Nagoya University Global COE in Chemistry
- (16) Sugiyama, Atsushi; Ueki, Yusuke; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi
Highly Stereoselective Michael Addition of Azlactones to Electron-Deficient Triple Bonds under *P*-Spiro Chiral Iminophosphorane Catalysis
Nagoya University Global COE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Functions & 7th and 8th Yoshimasa Hirata Memorial Lecture
Nagoya University, 2011/11/28-30, Nagoya, Nagoya University Global COE in Chemistry
- (17) 濱嶋優太、大松亨介、大井貴史
キラルトリアゾリウム塩を触媒とするメソアジリジンの不斉塩素化反応
第5回物質科学フロンティアセミナー「新時代の物質創製を目指して 一光、金属、生命を操る」
名古屋大学, 2011年11月21~22日, 名古屋, 名古屋大学G-COEプログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」
- (18) 上木佑介、浦口大輔、大井貴史
アシルアニオン等価体のニトロオレフィンへの共役付加反応
第5回物質科学フロンティアセミナー「新時代の物質創製を目指して 一光、金属、生命を操る」
名古屋大学, 2011年11月21~22日, 名古屋, 名古屋大学G-COEプログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」
- (19) 小柳津圭吾、浦口大輔、大井貴史
ビニロガスニトロナートを経る高立体選択的Aza-Henry反応の開発
第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
信州大学工学部, 2011年11月5~6日, 長野, 中部化学関係学協会支部連合協議会
- (20) 濱嶋優太、大松亨介、大井貴史

	<p>キラルトリアゾリウム塩を触媒とするメソアジリジンの不斉塩素化反応 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 信州大学工学部, 2011年11月5~6日, 長野, 中部化学関係学協会支部連合協議会</p> <p>(21) 國枝友温、大松亨介、大井貴史 イオン対型キラル配位子の創製とパラジウム触媒反応への応用 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 信州大学工学部, 2011年11月5~6日, 長野, 中部化学関係学協会支部連合協議会</p> <p>(22) 杉山敦、上木佑介、浦口大輔、大井貴史 キラルイミノホスホランを触媒とするシアノアセチレンへの高立体選択的共役付加反応 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 信州大学工学部, 2011年11月5~6日, 長野, 中部化学関係学協会支部連合協議会</p> <p>(23) Ooi, Takashi Development of Chiral Arylaminophosphonium Barfates as a Charged Brønsted Acid Catalyst The First Germany-Japan Organocatalytic Symposium Seminar House in the Grad. School of Sci., Kyoto University, 2011/10/14-10/15, Kyoto, a MEXT Grant-in-Aid Project : Scientific Research on Innovative Areas "Advanced Molecular Transformations by Organocatalysts"</p> <p>(24) 上木佑介、杉山敦、浦口大輔、大井貴史 電子欠損アセチレンへのシス、トランス選択的不斉共役付加反応 第4回有機触媒シンポジウム 東京理科大学, 2011年9月17日, 東京, 有機触媒研究会</p> <p>(25) Ooi, Takashi Ion-Paired Modular Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis The 14th Asian Chemical Congress 2011 2011/09/06-09/08, Thailand, Chemical Society of Thailand</p> <p>(26) 大井貴史 有機イオン対の構造制御に基づく触媒機能の創出と応用 有機合成夏期セミナー「明日の有機合成化学」 大阪科学技術センター, 2011年9月5日, 大阪, 公益社団法人 有機合成化学協会関西支部</p> <p>(27) 小柳津圭吾、浦口大輔、大井貴史 求核剤としてのニトロオレフィン—高立体選択的Aza-Henry反応 第28回 有機合成化学セミナー 滝の湯, 2011年8月31日~9月2日, 天童, 公益財団法人 有機合成化学協会</p> <p>(28) 越本恭平、三宅修平、浦口大輔、大井貴史 アンモニウムベタインをイオン性求核触媒とする不斉Steglich反応の開発 第28回 有機合成化学セミナー 滝の湯, 2011年8月31日~9月2日, 天童, 公益財団法人 有機合成化学協会</p> <p>(29) Ooi, Takashi Unique Asymmetric Catalysis of Supramolecularly Assembled Chiral Tetraaminophosphonium Phenoxides Singapore-Japan NTU-JSPS Joint Seminar School of Physical & Mathematical Sciences NTU, 2011/07/31-08/04, Singapore, 日本学術振興会、NTU</p> <p>(30) 大井貴史 アニオン認識型第四級キラルオニウムの創製と応用 平成23年度若手研究者のためのセミナー 岐阜大学工学部, 2011年7月28日, 岐阜, 有機合成化学協会東海支部</p> <p>(31) Ooi, Takashi Molecular Design and Synthetic Applications of Chiral 1,2,3-Triazolium Salts Gordon Research Conference on Heterocyclic Compounds Salve Regina University, 2011/06/26-07/01, Newport, RI, USA, Gordon Research Conference Organization</p> <p>(32) 大井貴史 キラル第四級オニウム塩の分子設計から生まれる触媒機能 平成23年度前期(春季)有機合成化学講習会「わが国の有機合成の底力」 長井記念ホール, 2011年6月22-23日, 東京, 公益財団法人 有機合成化学協会</p> <p>(33) Kinoshita, Natsuko; Kizu, Tomohito; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi Enantioselective Aza-Michael Addition to Conjugated Nitroenynes Catalyzed by Chiral Arylaminophosphonium Barfates Nagoya University Global COE in Chemistry, 4th Annual Symposium</p>
--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

様式19 別紙1

	<p>Nagoya University, 2011/6/15, Nagoya, the Global COE program in Chemistry of Nagoya University</p> <p>(34) Oyaizu, Keigo; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi Nitroolefins as a Nucleophilic Component for Highly Stereoselective Aza-Henry Reaction Nagoya University Global COE in Chemistry, 4th Annual Symposium Nagoya University, 2011/6/15, Nagoya, Nagoya University Global COE in Chemistry</p> <p>(35) Ito, Takaki; Nakamura, Shinji; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi Catalytic Enantioselective Hydrophosphonylation of Ynones Nagoya University Global COE in Chemistry, 4th Annual Symposium Nagoya University, 2011/6/15, Nagoya, Nagoya University Global COE in Chemistry</p> <p>(36) Tsutsumi, Ryosuke; Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi Development of a Practical Preparation Method of α-Amino Acid Derived [5,5]-<i>P</i>-Spirocyclic Tetraaminophosphonium Salts Nagoya University Global COE in Chemistry, 4th Annual Symposium Nagoya University, 2011/6/15, Nagoya, Nagoya University Global COE in Chemistry</p> <p>(37) Ito, Mitsunori; Ohmatsu, Kohsuke; Ooi, Takashi Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis Nagoya University Global COE in Chemistry, 4th Annual Symposium Nagoya University, 2011/6/15, Nagoya, Nagoya University Global COE in Chemistry</p> <p>(38) Ooi, Takashi Design and Applications of Chiral Quaternary Onium Salts Featuring Anion-Recognition Ability The XII Spring Meeting of the Division of Synthetic Chemistry Spa Hotel Rantasipi Laajavuori Jyväskylä, 2011/06/07-08, Finland, the Division of Synthetic Chemistry of the Association of Finnish Chemical Societies</p> <p>(39) Ooi, Takashi Molecular Design of Chiral Tetraaminophosphonium Salts and Their Unique Asymmetric Catalyses Syngenta Lecture Syngenta Crop Protection, 2011/04/19, Stein, Switzerland, Syngenta Corp</p> <p>(40) Ooi, Takashi Molecular Design and Synthetic Applications of Chiral Quaternary Oniums Featuring Anion-Recognition Ability Lecture at University of Basel University of Basel, 2011/04/18, Basel, Switzerland, University of Basel</p> <p>(41) Ooi, Takashi Design and Synthetic Application of Chiral 1,2,3-Triazoliums as Cationic Organic Catalysts with Anion-Recognition Ability 3rd UK/Japan Symposium on Catalytic Asymmetric Synthesis Chemistry Research Laboratory, 2011/04/13-16, Oxford University, UK, Oxford University</p> <p>一般向け 計 1 件</p> <p>(1) 大井貴史 イオン性非金属触媒を活かしたものづくり テクノ・フェア名大2011 名古屋大学豊田講堂, 2011年9月2日, 名古屋, 名古屋大学工学研究科</p>
<p>図書 計2件</p>	<p>(1) Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi Hydrogen-Bonding Catalysts Other than Ureas and Thioureas “Science of Synthesis: Asymmetric Organocatalysis 2 (Maruoka, Keiji ed.)”, Georg Thieme Verlag KG社, 413-435/974ページ (2012年), ISBN: 9783131643810</p> <p>(2) Ohmatsu, Kohsuke; Ooi, Takashi Aluminum Alkoxides and Phenoxides, Aluminum Amides “Science of Synthesis: Knowledge Updates 2011/4 Vol. 7 (Ishihara, Kazuaki ed.)”, Georg Thieme Verlag KG社, 113-138/ 566ページ (2011年), ISBN: 9783131643216</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況 計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件</p>

様式19 別紙1

Webページ (URL)	
国民との科学・技術対話の実施状況	<p>(1) 名古屋大学オープンキャンパス、「一つの分子をきちんと組み立てることの価値」、平成23年8月9日、名古屋大学大学院工学研究科、高校生、約50名、研究説明の後、研究室見学を実施</p> <p>(2) テクノ・フェア名大2011、「イオン性非金属触媒を活かしたものづくり」、平成23年9月2日、企業関係者、約1,100名、名古屋大学豊田講堂、最先端・次世代研究開発支援プログラムについてパネル展示のブースを出展するとともに、ミニ講演を行った</p> <p>(3) 高校模擬授業、「一つの分子をきちんと組み立てることの価値」、平成23年10月24日、愛知県立豊田南高等学校、2年生理系生徒、21名（加えて教員）、有機化学および研究についての講義と質疑応答</p>
新聞・一般雑誌等掲載	特になし
計〇件	
その他	

4. その他特記事項

原著論文"**Precise Control of Spontaneous Molecular Assembly of Chiral Tetraaminophosphonium Aryloxide–Arylhydroxide(s) in Solution**"は、*Angewandte Chemie* 誌の Hot paper として選定された。

これまでの研究成果「有機イオン対精密触媒による不斉合成法の研究」により、第25回日本IBM科学賞（2011年度）を受賞した。

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	129,000,000	97,682,000	3,500,000	27,818,000	0
間接経費	38,700,000	29,304,600	1,050,000	8,345,400	0
合計	167,700,000	126,986,600	4,550,000	36,163,400	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	87,085,851	3,500,000	0	90,585,851	90,572,466	13,385	0
間接経費	29,304,600	1,050,000	0	30,354,600	23,850,350	6,504,250	0
合計	116,390,451	4,550,000	0	120,940,451	114,422,816	6,517,635	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	86,543,699	研究用試薬、分析用HPLCキラルカラム等
旅費	1,756,074	研究成果発表旅費(フィンランド、米国)等
謝金・人件費等	713,746	事務補佐員およびリサーチアシスタント人件費等
その他	1,558,947	論文用英文校正費、雑誌表紙デザイン料等
直接経費計	90,572,466	
間接経費計	23,850,350	
合計	114,422,816	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
有機合成化合物定性 用Exactiveシステム	サーモフィッシャー サイエンティフィック	1	39,875,850	39,875,850	2011/6/30	名古屋大学
室内環境制御シス テム	株式会社ダルトン 製	1	15,592,500	15,592,500	2012/3/30	名古屋大学
核磁気共鳴装置分 光計	日本電子(株)製 JNM- ECS400分光計	1	12,545,400	12,545,400	2011/6/9	名古屋大学
有機溶媒精製装置	ニッコー・ハンセ ン(株)製 4S-MKO	1	3,853,500	3,853,500	2011/4/18	名古屋大学
自動旋光計	(株)堀場製作所 製 SEPA-500	1	2,593,500	2,593,500	2011/6/13	名古屋大学
分光光度計用クラ イオスタット	ユニソク製 CoolSpek IR	1	2,095,170	2,095,170	2011/7/26	名古屋大学
紫外可視分光光度 計	(株)島津製作所 製 UV-1800	1	964,830	964,830	2011/5/24	名古屋大学