

**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24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

これまでの研究で特有の機能が明らかになったオニウム塩群を、各モデル反応と類似の反応機構で進行する結合形成反応へ応用し、触媒機能のさらなる追究を推し進めると同時に、適用範囲の拡大を図る。具体的には、水素結合型アミノホスホニウム塩を触媒とする電子欠損ジエンへの共役付加、キラルトリアゾリウム塩による非エノラート型カルボアニオンを用いる不斉合成反応の開発等に取り組み、有用物質のグリーン合成プロセスとして整備する。またこの時、これまでに確立した多様性指向型触媒分子構造デザインの強みを最大限に利用し、新たな反応基質に応じてカチオン構造を速やかに最適化し、本研究提案の優位性を明確に示す。

2. 研究の実施状況

- キラルなアミノホスホニウムイオンが水素結合を介してエノラートを精密に制御できることを活かし、複数の反応点を持つ電子不足ジエンならびにトリエンへの位置・ジアステレオ・エナンチオ選択的共役付加反応を初めて実現した。また、電子不足三重結合への共役付加反応における幾何異性体の作り分けに成功した。加えて、グリーンな酸化剤である過酸化水素を使ったエナンチオ選択的な酸化反応を案出し、様々な構造を備えたキラルなオキサジリジンを容易に合成できるプロセスを開発した。本反応系では、わずか 1/100 当量の触媒を用いるのみで約 2 g の生成物を生産できる。
- キラルトリアゾリウム塩の構造修飾により、 α -シアノ- α -スルホニルカルボアニオンのアルキル化反応を制御できることを明らかにした。一方、対イオンとして塩化物イオンを持つアゾリウム塩がトリアルキルシリルクロリドの活性化に効果的であることを見出し、塩化物イオンによるアジリジンの不斉開環反応の立体制御へと結実させた。本触媒システムは、連続した二つのキラル炭素を備えた β -ハロアミン類の合成手法として有用であることに加え、速度論的光学分割によりキラルな三置換アジリジンを得るための類例のないプロセスでもある。
- 分子内イオン対型アンモニウムアリアルオキシドの二官能性有機塩基触媒としての力を用いて、ビニロガスニトロナートのプロキラル面を精密に認識し、アザ Henry 付加体を立体化学的にほぼ純粋な形で供給した。また、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とキラルな有機アニオンから組み上がるイオン対型配位子を利用した不斉アリル位アルキル化反応が、生理活性化合物の部分構造となるキラルなベンゾフラン誘導体の簡便合成に有効であることを示した。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計9件
計10件	原著論文:
	<p>(1) Kohsuke Ohmatsu, Mitsunori Ito, Tomoatsu Kunieda, and Takashi Ooi Exploiting the Modularity of Ion-Paired Chiral Ligands for Palladium-Catalyzed Enantioselective Allylation of Benzofuran-2(3H)-ones <i>Journal of the American Chemical Society</i> 誌 (ISSN: 0002-7863), 2013 年, 135 巻, 2 号, 590-593 ページ, doi: 10.1021/ja312125a.</p> <p>(2) Uruguchi, Daisuke; Ueki, Yusuke; Sugiyama, Atsushi; Ooi, Takashi Highly Stereoselective Michael Addition of Azlactones to Electron-Deficient Triple Bonds under P-Spiro Chiral Iminophosphorane Catalysis: Importance of Protonation Pathway <i>Chemical Science</i> 誌 (ISSN: 1478-6524), 2013 年, 4 巻, 3 号, 1308-1311 ページ, doi: 10.1039/C2SC22027J.</p> <p>(3) Uruguchi, Daisuke; Yoshioka, Ken; Ueki, Yusuke; Ooi, Takashi Highly Regio-, Diastereo-, and Enantioselective 1,6- and 1,8-Additions of Azlactones to Di- and Trienyl N-Acylpyrroles <i>Journal of the American Chemical Society</i> 誌 (ISSN: 0002-7863), 2012 年, 134 巻, 47 号, 19370-19373 ページ, doi: 10.1021/ja310209g.</p> <p>(4) Uruguchi, Daisuke; Kinoshita, Natsuko; Nakashima, Daisuke; Ooi, Takashi Chiral Ionic Brønsted Acid-Achiral Brønsted Base Synergistic Catalysis for Asymmetric Sulfa-Michael Addition to Nitroolefins <i>Chemical Science</i> 誌 (ISSN: 1478-6524), 2012 年, 3 巻, 11 号, 3161-3164 ページ, doi: 10.1039/C2SC20698F.</p> <p>(5) Ohmatsu, Kohsuke; Hamajima, Yuta; Ooi, Takashi Catalytic Asymmetric Ring Openings of Meso and Terminal Aziridines with Halides Mediated by Chiral 1,2,3-Triazolium Silicates <i>Journal of the American Chemical Society</i> 誌 (ISSN: 0002-7863), 2012 年, 134 巻, 21 号, 8794-8797 ページ, doi: 10.1021/ja3028668.</p> <p>(6) Ohmatsu, Kohsuke; Goto, Ayano; Ooi, Takashi Catalytic Asymmetric Mannich-Type Reactions of α-Cyano α-Sulfonyl Carbanions <i>Chemical Communications</i> 誌 (ISSN: 1359-7345), 2012 年, 48 巻, 64 号, 7913-7915 ページ, doi: 10.1039/C2CC32398B.</p> <p>(7) Uruguchi, Daisuke; Oyaizu, Keigo; Ooi, Takashi Nitroolefins as a Nucleophilic Component for Highly Stereoselective Aza-Henry Reaction under the Catalysis of Chiral Ammonium Betaines <i>Chemistry - A European Journal</i> 誌 (ISSN: 1521-3765), 2012 年, 18 巻, 27 号, 8306-8309 ページ, doi: 10.1002/chem.201201259.</p> <p>(8) Uruguchi, Daisuke; Koshimoto, Kyohei; Ooi, Takashi Ionic Nucleophilic Catalysis of Chiral Ammonium Betaines for Highly Stereoselective Aldol Reaction from Oxindole-Derived Vinylic Carbonates <i>Journal of the American Chemical Society</i> 誌 (ISSN: 0002-7863), 2012 年, 134 巻, 16 号, 6972-6975 ページ, doi: 10.1021/ja3022939.</p> <p>(9) 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>
	(掲載済み一査読無し) 計0件
	(未掲載) 計1件
	<p>(1) Uruguchi, Daisuke; Tsutsumi Ryosuke; Ooi, Takashi Catalytic Asymmetric Oxidation of N-Sulfonyl Imines with Hydrogen Peroxide-Trichloroacetonitrile System <i>Journal of the American Chemical Society</i> 誌 (ISSN: 0002-7863), 2013 年, 135 巻, 印刷中, doi: 10.1021/ja403491j.</p>

様式19 別紙1

<p>会議発表 計25件</p>	<p>専門家向け 計25件</p> <p>(1) 中村 慎司, 浦口 大輔, 大井 貴史 ニトロアルカンのビニルスルホンへの触媒的不斉共役付加反応 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(2) 吉岡 謙, 浦口 大輔, 大井 貴史 高位置・高立体選択的な 1,6-および 1,8-付加反応の開発 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(3) 大平 祐希, 木津 智仁, 浦口 大輔, 大井 貴史 触媒的不斉プロトン化反応による光学活性 α-ヘテロカルボン酸類の合成 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(4) 堤 亮祐, 浦口 大輔, 大井 貴史 過酸化水素を用いた <i>N</i>-スルホニルイミンの触媒的不斉酸化反応 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(5) 原 良行, 大松 亨介, 大井 貴史 イオン対型配位子を用いた転位型辻アリル化反応の位置選択性の逆転 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(6) 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[3 + 2]不斉環化付加反応による二連続不斉四級炭素構築 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(7) 袴田 祐介, 大松 亨介, 大井 貴史 ラセミ体の第二級ハライドを用いたオキシインドールの不斉アルキル化反応 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(8) 後藤 彩乃, 大松 亨介, 大井 貴史 光学活性 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アルキル化反応 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(9) 安藤 祐一郎, 大松 亨介, 大井 貴史 ラセミ体の 2,2-二置換アジリジンの開環反応による触媒的二連続不斉四級炭素構築 日本化学会第93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22~25 日, 滋賀, 日本化学会</p> <p>(10) Takashi Ooi Asymmetric Catalysis of Designer Chiral Organic Ion Pairs 2012 IGER-RCMS International Nagoya Symposium on Transformative Synthesis Nagoya University, Nagoya, 2013.1.9, IGER</p> <p>(11) Takashi Ooi Asymmetric Catalysis of Chiral 1,2,3-Triazolium Salts 1st Japan-USA Organocatalytic Symposium in Hawaii (2012) Prince Hotel Waikiki, 2012.12.16~18, Hawaii, Japan-USA Organocatalytic Symposium Organizing Committee</p> <p>(12) Ryosuke Tsutsumi, Daisuke Uruguchi, Takashi Ooi Late-Stage Activation Strategy for Asymmetric Oxidation with Hydrogen Peroxide: Application to the Synthesis of Chiral Oxaziridines 1st Japan-USA Organocatalytic Symposium in Hawaii (2012) Prince Hotel Waikiki, 2012.12.16~18, Hawaii, Japan-USA Organocatalytic Symposium Organizing Committee</p> <p>(13) Ken Yoshioka, Yusuke Ueki, Daisuke Uruguchi, Takashi Ooi Highly Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Vinylogous Michael Reaction The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12) The Rihga Royal Hotel, 2012.11.12~16, Kyoto, IKCOC-12 Organizing Committee</p>
----------------------	--

- (14) Ryosuke Tsutsumi, Daisuke Uruguchi, Takashi Ooi
Catalytic Enantioselective Oxidation of *N*-Sulfonyl Imines Using Hydrogen Peroxide
The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)
The Rihga Royal Hotel, 2012.11.12~16, Kyoto, IKCOC-12 Organizing Committee
- (15) Naomichi Imagawa, Kohsuke Ohmatsu, Takashi Ooi
Asymmetric Construction of Densely Substituted Pyrrolidines through Palladium-Catalyzed [3 + 2]
Cycloaddition
The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)
The Rihga Royal Hotel, 2012.11.12~16, Kyoto, IKCOC-12 Organizing Committee
- (16) 木津 智仁, 木下 奈津子, 浦口 大輔, 大井 貴史
キラルアミノホスホニウムバフェートを触媒とするニトロエナインへの不斉アザ共役付加反応
第43回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
名古屋工業大学, 2012年11月10~11日, 名古屋, 中部化学関係学協会
- (17) 後藤 彩乃, 大松 亨介, 大井 貴史
1,2,3-トリアブ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
第43回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
名古屋工業大学, 2012年11月10~11日, 名古屋, 中部化学関係学協会
- (18) 木津 智仁, 大平 祐希, 浦口 大輔, 大井 貴史
イオン性 Brønsted 酸を触媒とする不斉プロトン化反応による α -ヘテロカルボン酸類の合成
第5回 有機触媒シンポジウム(<兼> 第2回公開シンポジウム)
学習院大学, 2012年10月26~27日, 東京, 有機触媒研究会・新学術領域研究「有機分子触媒による
未来型分子変換」総括班
- (19) 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/アキラル塩基の協働触媒作用によるニトロオレフィンへの不斉チオ共役付加
反応の開発
第2回 CSJ 化学フェスタ 2012
東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012年10月14~17日, 東京, 日本化学会
- (20) 中村 慎司(D2), 浦口 大輔, 大井 貴史
イナールへの触媒的不斉 Henry 反応の開発: (+)-Xestoaminol C 及び(-)-Codonopsinine 類の短段階不
斉全合成への応用
第2回 CSJ 化学フェスタ 2012
東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012年10月14~17日, 東京, 日本化学会
- (21) 大井 貴史
アニオン認識を鍵とする有機カチオンの分子設計と応用
日本化学会関東支部 講演会「進化する有機分子触媒—その最先端と展望—」
化学会館, 2012年8月31日, 東京, 日本化学会関東支部
- (22) Takashi Ooi
Chiral Ammonium Betaines as an Ionic Nucleophilic Catalyst
The 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2)
Biopolis, Singapore, 2012.7.30~31.
- (23) 大井 貴史
有機イオン対の分子設計に基づく触媒機能の創出と応用
大阪府立大学 有機化学研究会 白鷺セミナー 第64回講演会
大阪府立大学, 2012年6月22日, 大阪, 大阪府立大学 有機化学研究会
- (24) Takashi Ooi
Molecular Design of Organic Ion Pairs for Asymmetric Catalysis
The 47th Bürgenstock Conference
Brunnen, Switzerland, 2012.4.29~5.4.
- (25) Takashi Ooi
Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis
The 11th Anglo-Norman Organic Chemistry Colloquium (ANORCQ IX)
Caen, France, 2012.4.15~17.

一般向け 計0件

様式19 別紙1

図書 計3件	(1) Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi 1,4,6,9-Tetraaza-5λ5-phosphaspiro[4.4]non-5-ene, 3,8-bis(1-methylethyl)-2,2,7,7-tetrakis(4-methylphenyl)-, hydrochloride (1:1), (3R,5R,8R)- “ELECTRONIC ENCYCLOPEDIA OF REAGENTS FOR ORGANIC SYNTHESIS (e-EROS)” Wiley 社, RN01546 (2012 年), ISBN: 9780470842898 (2) Uraguchi, Daisuke; Ooi, Takashi C–C Bond Formation: Alkylation “COMPREHENSIVE CHIRALITY (Hisashi Yamamoto, Erick M Carreira eds.)” Elsevier Science 社, 1-36 ページ (2012 年), ISBN: 9780080951676 (3) Ooi, Takashi Recent Topics in Cooperative Catalysis: Comment 2 “Organic Chemistry-Breakthroughs and Perspectives (Kuiling Ding, Li-Xin Dai eds.)” Wiley-VCH 社, 402-405 ページ (2012 年), ISBN: 3527329633
産業財産権 出願・取得状 況 計0件	(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件
Webページ (URL)	
国民との科 学・技術対話 の実施状況	特に無し
新聞・一般雑 誌等掲載 計1件	原著論文” Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis ”の報告が中日新聞（平成 24 年 4 月 2 日朝刊）で取り上げられた。
その他	原著論文” Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis ”のプレスリリースの模様なら びに大井のインタビューが NHK おはよう東海（平成 24 年 4 月 2 日）で放映された。

4. その他特記事項

原著論文” **Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis**”が *Nature Chemistry* 誌の News & Views でハイライトされた。

原著論文” **Ion-Paired Chiral Ligands for Asymmetric Palladium Catalysis**”が *Synform* 誌でハイライトされた。

原著論文” **Catalytic Asymmetric Mannich-Type Reactions of α -Cyano α -Sulfonyl Carbanions**”が *Chemical Communications* 誌の表紙に選定された。

原著論文” **Chiral Ionic Brønsted Acid-Achiral Brønsted Base Synergistic Catalysis for Asymmetric Sulfa-Michael Addition to Nitroolefins**”が *Chemical Science* 誌の裏表紙に選定された。

原著論文” **Highly Regio-, Diastereo-, and Enantioselective 1,6- and 1,8-Additions of Azlactones to Di- and Trienyl N-Acylpyrroles**”が *JACS Spotlights* でハイライトされた。

原著論文の内、4報が *Synfact* 誌でハイライトされた(3, 5, 8, 9)。

実施状況報告書(平成24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	101,182,000	13,151,000	14,667,000	0
間接経費	38,700,000	30,354,600	3,945,300	4,400,100	0
合計	167,700,000	131,536,600	17,096,300	19,067,100	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	13,385	13,151,000	0	13,164,385	13,136,291	28,094	0
間接経費	6,504,250	3,945,300	0	10,449,550	2,084,005	8,365,545	0
合計	6,517,635	17,096,300	0	23,613,935	15,220,296	8,393,639	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	9,467,729	研究用試薬、ドラフトチャンパー等
旅費	1,917,477	研究成果発表旅費(スイス、米国、シンガポール)等
謝金・人件費等	795,519	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	955,566	論文用英文校正費、雑誌表紙デザイン料等
直接経費計	13,136,291	
間接経費計	2,084,005	
合計	15,220,296	

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
ドラフトチャンパー WRAPSYSフード	ダルトン製 PSH-11AK-	1	6,036,660	6,036,660	2012/8/24	名古屋大学
				0		
				0		