

I 新規不斉合成反応の開発と天然物全合成

Development of Novel Asymmetric Syntheses
and Total Synthesis of Natural Product

杉村高志・藤田守文・御前智則
Sugimura, T., Fujita, M., Misaki, T.

分子内反応は非常に特徴的な反応性を示し、高い反応選択性が期待できる。この性質を利用して通常の手法では困難な光学活性物質の不斉合成法を開発している。柔軟な不斉源を架橋に用い、分子内反応すると様々な光学活性物質が高選択的に合成できる。このキラル架橋反応を鍵反応として、生理活性天然物の全合成を行っている。

II 高選択的固体触媒反応の開発

Development of Solid Catalysts for Highly Selective Reactions

杉村高志
Sugimura, T.

固体触媒に有機化合物を修飾することによりその反応選択性を改善する研究を行っている。キラル化合物で修飾した不斉固体触媒反応はこれまでに 3 種類の水素化反応が 95%以上の不斉収率を達成しているが、その内の 2 つは我々のグループによるものである。固体触媒は実用性が高く、医薬品原料などへの応用研究も展開中である。

III 超原子価ヨウ素を用いた反応の立体制御

Stereochemical Control in the Reaction of Hypervalent Iodine

藤田守文・杉村高志
Fujita, M., Sugimura, T.

金属を使用しない酸化反応系を構築できる点など、超原子価ヨウ素を用いる反応が注目を集めている。カルボカチオン、不飽和カルベン、環状アルキンなど求電子的な反応活性種を選択的に発生でき、それらを利用して、高度な位置および立体反応制御を行っている。

IV 新規キラルグアニジン触媒を用いる不斉反応の開発

Development of Asymmetric Reactions Utilizing Novel Chiral Guanidine Catalysts

御前智則・杉村高志
Misaki, T., Sugimura, T.

不斉有機触媒反応は、2000年以降急速に開発が進められているが、キラルグアニジン触媒の開発例及び、不斉反応への応用例は少ない。グアニジンは有機化合物の中でも非常に高い塩基性を示し、様々な有機反応の触媒として高い潜在能力を有していると考えられるため、新規キラルグアニジン触媒の開発を行い、他の有機触媒では困難な不斉反応の開発を目指している。

発表論文 List of Publications

- I-1 K. Hagiya, N. Muramoto, T. Misaki, T. Sugimura, DMEAD: A New Dialkyl Azodicarboxylate for the Mitsunobu Reaction, *Tetrahedron*, **65**, 6109-6114 (2009).
- I-2 シディキハキム・杉村高志: キラル架橋を用いる不斉メタセシス反応の開発、日本化学会第89春季年会 (船橋、2009)
- I-3 シディキハキム・杉村高志: 2,4 - ペンタンジオールをキラル架橋として用いる不斉メタセシス反応、モレキュラーキラリティー (大阪、2009)
- I-4 T. Sugimura: Molecular design of detergent for membrane-protein crystallization, The annual review conference for the fiscal year of 2008 (Hyogo, 2009)
- I-5 シディキハキム・杉村高志: Study of Asymmetric Metathesis Reaction Using Chiral Tether 化学プラットホーム@関西 (大阪、2009)
- I-6 S. S. M. A. Hakim, T. Sugimura: Study on asymmetric metathesis reaction using chiral tether, 21st International Symposium; Synthesis in Organic Chemistry, (Oxford)
- I-7 S. S. M. A. Hakim, T. Sugimura: Asymmetric intramolecular metathesis using chiral tether 18th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (Leipzig, 2009)
- I-8 S. S. M. A. Hakim, N. Jin, C. Y. Im, T. Sugimura: Conformation multiplicity as a stereocontrol factor in the chiral tethered reaction, Catalysis and Fine Chemicals 2009 (Seoul, 2009)
- I-9 N. Muramoto, K. Hagiya, T. Sugimura: Stereochemical studies on the Mitsunobu reaction toward asymmetric catalysis, Catalysis and Fine Chemicals 2009 (Seoul, 2009)

- II-1 T. Sugimura, T. Matsuda, T. Osawa (富山大理), Synthesis of optically active methyl 4-(4-biphenyl)-3-hydroxybutanoate via enantioselective hydrogenation using tartaric acid-modified nickel catalyst and direct recrystallization, *Tetrahedron: Asymmetry*, **20**, 1877-1880 (2009)
- II-2 T. Sugimura, T. Y. Kim, Enantioselective Hydrogenation in Water over Chiral Modified Heterogeneous Catalyst Admixed with Organic Solvent, *Catal. Lett.*, **130**, 564-567 (2009).
- II-3 T. Sugimura, T. Uchida, J. Watanabe, T. Kubota (島根大), Y. Okamoto (島根大), T. Misaki, T. Okuyama, Structural Requirements for Substrate in Highly Enantioselective Hydrogenation over the Cinchonidine-Modified Pd/C, *J. Catal.*, **262** 57-64 (2009).
- II-4 T. Kubota (島根大), H. Kubota (島根大), T. Kubota (島根大), E. Moriyasu (島根大), T. Uchida, Y. Nitta, T. Sugimura, Y. Okamoto, Enantioselective hydrogenation of (E)- α -phenylcinnamic acid over cinchonidine-modified Pd catalysts supported on TiO₂ and CeO₂, *Catal. Lett.*, **129** 387-393(2009).
- II-5 T. Y. Kim, M. Yokota, T. Uchida and T. Sugimura, Conditioning of palladium-on-carbon (Pd/C) for uniform cinchonidine modification to perform highly enantioselective hydrogenation, *Catal. Lett.*, **131**, 279-284 (2009).
- II-6 杉村高志:水中で行う固体不斉水素化触媒反応、日本化学会第 89 春季年会 (船橋、2009)
- II-7 松田智博・大澤 力(富山大理)・杉村高志:酒石酸修飾ラネーニッケルを用いる β -ケトエステル類の水素化:生成物の結晶化及び誘導、日本化学会第 89 春季年会 (船橋、2009)
- II-8 金 台燕・杉村高志:固体触媒を用いるオレフィンの不斉水素化反応:シンコニジン修飾のための市販 Pd/C の改質、日本化学会第 89 春季年会 (船橋、2009)
- II-9 小川裕之・杉村高志: Pd 水素化触媒のキラル修飾におけるシンコニジンとシンコニンの比較、日本化学会第 89 春季年会 (船橋、2009)
- II-10 Substrate Adsorption on the Cinchonidine-Modified Pd/C during Enantio-differentiating Hydrogenation as a Vital Stereocontrol Factor, International Symposium on Concerto Catalyst (Sapporo, 2009)
- II-11 T. Y. Kim, T. Sugimura: Role of Water in Asymmetric Heterogeneous Catalysis Using Pd/C, International Symposium on Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIV, (Stockholm, 2009)
- II-12 金 台燕:金属表面の有機分子修飾:ファインケミカルズ合成触媒の切り札、兵庫県立大学シンポジウム (神戸、2009)
- II-13 金 台燕・杉村高志: CD 修飾 Pd 触媒を用いる α 、 β 飽和カルボン酸の不斉水素化反応: Amine 添加なしの効果、第 104 回触媒討論会 (宮崎、2009)
- II-14 T. Y. Kim, H. Ogawa, Y. Sano, T. Matsuda, T. Misaki, T. Sugimura: Recent Development in Chiral Modified Pd Catalyst, The 11th International KYOTO conference on New Aspects of Organic Chemistry (Kyoto, 2009)
- II-15 T. Sugimura: Chiral modification of palladium catalyst surface: overview of recent progress in asymmetric synthesis, Catalysis and Fine Chemicals 2009 (Seoul, 2009)

- II-16 H. Ogawa, T. Sugimura: Stereocontrollability of cinchonidine vs. cinchonine in the enantioselective hydrogenation of olefins over Pd/C. structural requirement for chiral surface modifiers, *Catalysis and Fine Chemicals 2009* (Seoul, 2009)
- II-17 T. Y. Kim, T. Sugimura: Water in enantioselective hydrogenation using chiral modified palladium-on-carbon, *Catalysis and Fine Chemicals 2009* (Seoul, 2009)
- II-18 T. Matsuda, T. Osawa (富山大理), T. Sugimura: Preparation of (3*R*)-methyl 4-(4-biphenyl)-3-hydroxybutanoate via hydrogenation over tartaric acid-modified nickel, *Catalysis and Fine Chemicals 2009* (Seoul, 2009)
- II-19 Y. Sano, T. Sugimura: Development of new chiral modifiers for palladium catalyst to perform enantioselective hydrogenation, *Catalysis and Fine Chemicals 2009* (Seoul, 2009)
- III-1 M. Fujita, Y. Ookubo, T. Sugimura: Asymmetric cycloetherification based on a chiral auxiliary for 4-acyloxy-1-butene substrates during oxidation with iodosylbenzene via a 1,3-dioxan-2-yl cation, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1298-1300 (2009).
- III-2 M. Wakita, H. Suzawa, M. Fujita, T. Sugimura: Stereoselective Oxidation of C=C Double Bond by Hypervalent Iodine(III), *Catalysis and Fine Chemicals 2009* (Seoul, 2009)
- III-3 大久保祐弥・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素による酸化反応：キラル補助基を用いた不斉テトラヒドロフラン化反応、日本化学会第 89 春季年会（船橋、2009）
- III-4 宮田和志・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素によるビニル安息香酸の位置および立体選択的ラクトン化、日本化学会第 89 春季年会（船橋、2009）
- III-5 藤田守文・宮田和志・大久保祐弥・杉村高志：超原子価ヨウ素化合物を用いたアルケンの酸化的環化反応の立体制御、第 19 回基礎有機化学討論会（桐生、2009）
- IV-1 瀧本豪太・御前智則・杉村高志：新規キラルグアニジン触媒による 5*H*-oxazol-4-one を求核剤基質として用いる直接的な不斉アルドール反応の開発、日本化学会第 89 春季年会（船橋、2009）
- IV-2 河野 景・御前智則・杉村高志：新規キラルグアニジン触媒を用いた 5*H*-オキサゾール-4-オンのプロピオール酸エステルへのマイケル型付加反応の開発、モレキュラーキラリティー（大阪、2009）
- IV-3 T. Misaki, G. Takimoto, T. Sugimura: Development of the direct asymmetric aldol reaction of 5*H*-oxazol-4-ones catalyzed by novel chiral guanidines, 21st International Symposium; *Synthesis in Organic Chemistry*, (Oxford, 2009)
- IV-4 T. Misaki, G. Takimoto, K. Kawano, T. Sugimura: Development of direct asymmetric aldol reaction and Michael-type addition of 5*H*-oxazol-4-ones catalyzed by novel chiral guanidines, *The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry*, (Kyoto, 2009)
- IV-5 T. Misaki, G. Takimoto, T. Sugimura: Direct asymmetric aldol reactions of 5*H*-oxazol-4-ones with aldehydes catalyzed by novel chiral guanidines, *Catalysis and Fine Chemicals 2009* (Seoul, 2009)
- IV-6 K. Kawano, T. Misaki, T. Sugimura: Asymmetric Michael type addition of 5*H*-oxazol-4-ones to methyl propiolates catalyzed by novel chiral guanidines, *Catalysis and Fine Chemicals 2009* (Seoul, 2009)

大学院物質理学研究科

博士後期課程

萩谷一剛：光延反応を基軸とした新規立体選択的反応の開発

S.M.A.Hakim Siddiki: Asymmetric synthesis by using chiral tether through radical reactions

金 台燕：キラル修飾パラジウムを用いる不斉水素化反応の最適化

陳 ナリ：キラル架橋を用いる新規反応制御法の開発

博士前期課程

小川裕之：高立体選択性を目指したパラジウム触媒の調整とキャラクタリゼーション

瀧本豪太：新規キラルグアニジン触媒を用いる直接的な不斉アルドール反応の開発

佐野嘉恵：新規キラル表面修飾剤の開発

松田智博：固体不斉触媒を用いる新しい反応の研究

村本夏子：光延反応を中心とした新規反応の開発と利用

Hossain Mohammad Awlad: Development and application of novel asymmetric biguanide catalyst

河野 景：ビスクロ型キラルグアニジン触媒を用いるアルキニルカルボニル化合物へのマイケル型付加反応の開発

森田明茜：ビスクロ型キラルグアニジン触媒を用いるマイケル型付加反応の開発

脇田三喜正：光学活性超原子価ヨウ素化合物を用いた不斉酸化反応

孫 恵卵：光延反応の立体制御

崔 ナレ：新規強塩基有機触媒の開発及び応用

科学研究費補助金等

1 日本学術振興会科学研究補助金（平成 20～21 年度）特定研究 課題番号:20037058

研究課題 パラジウム系キラル表面修飾触媒の新展開

研究代表者 杉村高志

2 JST「シーズ発掘試験 A(発掘型)」

研究課題 保存可能な調整済み固体不斉触媒の開発

研究代表者 杉村高志

3 兵庫県立大学特別教育研究助成金（平成 21 年度）奨励研究

研究課題 新規キラルグアニジン触媒を用いたアルドール付加反応を経由する α -アミノ β -ヒドロキシ酸誘導体の合成法の開発

研究代表者 御前智則