

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として、超原子価ヨウ素を用いる反応が注目を集めている。特に、光学活性超原子価ヨウ素による不斉酸化反応の開発を行っている。反応途中に生成する電子欠損型の短寿命活性種の反応制御によって新規な反応を開発するとともに、生理活性天然物の不斉合成への応用展開を行っている。

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 S.-i. Ozawa (岡山大理), M. Kosugi (極地研), Y. Kashino (兵庫県大生命), T. Sugimura, Y. Takahashi (岡山大理), 5'-Monohydroxyphyllquinone is the Dominant Naphthoquinone of Photosystem I in the Green Alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Plant Cell Physiol.* **53**, 237-243 (2011).
- II-1 杉村高志: 酒石酸修飾 Raney nickel, 触媒調製ハンドブック (ed 岩本正和) pp. 86-87 (2011)
- II-1 杉村高志: シンコニジン修飾 Pd/C, 触媒調製ハンドブック (ed 岩本正和) pp. 34-35 (2011)
- II-2 金 台燕・杉村高志: 低キラル修飾剤濃度における Admix 触媒の優位性、日本化学会第 91 春季年会 (横浜、2011)
- II-3 中辻 誠・杉村高志: シンコニン(CN)修飾 Pd/C の不飽和カルボン酸の水素化における低エナンチオ選択性の改善、日本化学会第 91 春季年会 (横浜、2011)
- II-4 戸祭 聡・杉村高志: シンコニジン(CD)修飾 Pd/C 触媒不斉水素化反応における芳香族基質と脂肪族基質の機構上の違い、日本化学会第 91 春季年会 (横浜、2011)
- II-5 杉村高志: Catalyst on Catalyst: 触媒設計の分子ナノテクノロジー、第 1 回分子ナノテク研シンポジウム (姫路、2011)
- II-6 金 台燕・杉村高志: キラル修飾 Pd/C を用いる不斉水素化反応における Admix 触媒の優位性、モレキュラーキラリティー2011 (東京、2011)
- II-7 中辻 誠・杉村高志: エナンチオ区別水素化反応のための Pd/C 修飾剤、シンコニンの改良、第 108 回触媒討論会 (北見、2011)
- II-8 戸祭 聡・杉村高志: シンコナ修飾 Pd/C を用いるチグリン酸の立体区別機構解析、第 108 回触媒討論会 (北見、2011)
- II-9 T. Sugimura: Catalyst-on-Catalyst: Never Ending Story of Asymmetric Heterogeneous Catalysis, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (2011, Nara)
- II-10 M. Nakatsuji, T. Sugimura: Improvement on The Enantioselectivity using Cinchonine Derivatives as Pd/C Modifiers during Hydrogenation, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (2011, Nara)
- II-11 M. Nakatsuji, T. Sugimura: Designed of chiral Modifiers for Pd/C-catalyzed Enantioselective Hydrogenation, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science (Himeji, 2011)
- II-12 S. Tomatsuri, T. Sugimura: Intrinsic Enantioselectivity in Hydrogenation/Olefinic Isomerization of Tiglic acid over Cinchonidine-Modified Pd/C, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science (Himeji, 2011)
- II-13 M. Okada (高度研), Y. Haruyama (高度研), T. Sugimura, S. Matsui (高度研): Nanostructure fabrication for catalysis by electron beam and nanoimprint lithographies, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science (Himeji, 2011)

- III-1 M. Fujita, M. Wakita, T. Sugimura, Enantioselective Prévost and Woodward reactions using chiral hypervalent iodine(III): switchover of stereochemical course of optically active 1,3-dioxolan-2-yl cation, *Chem. Commun.* **47**, 3986-3985, (2011).
- III-2 K. Mori, M. Fujita, T. Sugimura, Enantioselective Synthesis of 4-Oxyisochorman-1-one with Hypervalent Iodine, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (Nara, 2011)
- III-3 K. Mori, M. Fujita, T. Sugimura, Enantioselective Oxylactonization of Alkenylbenzoate by Using Hypervalent Iodine, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science (Himeji, 2011)
- III-4 藤田守文・脇田三喜正・杉村高志：キラル超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的 Prévost–Woodward 反応、日本化学会第 91 春季年会（横浜、2011）
- III-5 森 一紘・藤田守文・杉村高志：光学活性超原子価ヨウ素を用いた 4-ヒドロキシイソクロマノン類の合成、日本化学会第 91 春季年会（横浜、2011）
- III-6 藤田守文・森 一紘・脇田三喜正・杉村高志：超原子価ヨウ素による Prévost–Woodward 反応：ジオキソラニルカチオン中間体の反応制御、第 22 回基礎有機化学討論会（つくば、2011）
- III-7 森 一紘・藤田守文・杉村高志：位置および立体選択的オキシラクトン化による 4-オキシイソクロマノン類の合成、第 22 回基礎有機化学討論会（つくば、2011）
- III-8 藤田守文・森 一紘・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたアルケンの不斉酸化反応、第 14 回ヨウ素学会シンポジウム（千葉、2011）
- III-9 森 一紘・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いた酸化的ラクトン化における酸素官能基の効果、基礎有機化学・若手の会（大阪、2011）
- III-10 藤田守文・森 一紘・杉村高志：キラル超原子価ヨウ素を用いたアルケンの不斉酸化、酸化反応討論会（吹田、2011）
- IV-1 御前智則・瀧本豪太・河野 景・杉村高志：新規キラルグアニジン触媒及び求核剤基質 *5H-oxazol-4-ones* を用いる α -ヒドロキシ酸類の新しい合成法の開発、モレキュラーキラリティー2011（東京、2011）
- IV-2 森田明茜・崔 ナレ・御前智則・杉村高志：水酸基を持つキラルグアニジン触媒を用いる *5H-oxazol-4-ones* 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2011（東京、2011）
- IV-3 T. Misaki, G. Takimoto, K. Kawano, T. Sugimura, Development of the New Preparation Method of α -Hydroxy Acid Derivatives Using a Combination of *5H-oxazol-4-ones* as Pronucleophiles and New Chiral Guanidine Catalysts, The 2nd International Symposium on Process Chemistry 2011 (Tyoto, 2011)
- IV-4 西山功一・森田明茜・崔 ナレ・河野 景・瀧本豪太・御前智則・杉村高志：隣接位に水酸基を持つ新しいキラルグアニジン触媒を用いる *5H-oxazol-4-ones* 求核剤の高立体選択的付加反応、第 4 回触媒表面化学研究発表会（大阪、2011）
- IV-5 A. Morita, N. Choi, T. Misaki, T. Sugimura, Development of Michael Addition of *5H-oxazol-4-ones* Catalyzed by Chiral Guanidines Bearing a Hydroxy Group, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (Nara, 2011)
- IV-6 A. Morita, N. Choi, T. Misaki, T. Sugimura, New Chiral Guanidine Catalyzed Highly Enantioselective Michael Addition of *5H-oxazol-4-ones*, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science (Himeji, 2011)
- IV-7 森田明茜・御前智則・杉村高志：水酸基を持つキラルグアニジン触媒を用いる *5H-oxazol-4-one* 求核剤の高立体選択的不斉共役付加反応、日本化学会第 92 春季年会（東京、2012）

大学院物質理学研究科

博士後期課程

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：水酸基を有するビスクロ型キラルグアニジン触媒を用いる反応開発：

5H-oxazol-4-one 求核剤のアルキノンへの立体選択的共役付加反応

森田明茜：水酸基を有するビスクロ型キラルグアニジン触媒を用いる反応開発：

5H-oxazol-4-one 求核剤のビニルケトン類への立体選択的共役付加反応

崔 ナレ：新しい不斉有機塩基触媒の合成研究及び、水酸基を有するビスクロ型キラルグアニジン触媒を用いる **5H-oxazol-4-one** 求核剤の α -クロロアクリロニトリルへの立体選択的共役付加反応の開発

博士前期課程

戸祭 聡：新規キラル表面修飾剤の開発

李 昌雨：**Synthesis and stereochemical assignment of 5'-hydroxyphylloquinone**

中辻 誠：不斉 Pd 水素化触媒のためのキラル修飾剤開発

西山功一：キラルグアニジン触媒を用いるアルドール付加反応の開発

森 一紘：超原子価ヨウ素を用いた生理活性天然物の不斉合成

科学研究費補助金等

- 1 科学技術振興機構研究成果最適展開支援プログラム（平成 23 年度） 課題番号：AS231Z03530D
研究課題 調整済み不斉固体触媒の改良と実用化
研究代表者 杉村高志
- 2 日本学術振興会科学研究費補助金（平成 23～25 年度）基盤研究(C) 課題番号：23550059
研究課題 光学活性超原子価ヨウ素による不斉酸化反応の機構探究に基づく展開
研究代表者 藤田守文
- 3 日本学術振興会科学研究費補助金（平成 23～24 年度）若手研究(B) 課題番号：23750046
研究課題 新規キラル有機塩基触媒の開発及び直接的な不斉アルドール反応への応用
研究代表者 御前智則