

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 K. Song, T. Sugimura : Intending the entropy control using 2,4-pentanediol tether for the remote stereocontrol of intramolecular reactions 日本化学会第96春季年会 (京田辺, 2016)
- I-2 K. Song, M. Fujita, T. Okuyama, T. Sugimura: Stereoselective *E/Z*-Photoisomerization of Cyclooctene using 2,4-Pentanediol Chiral Tether, *Tetrahedron: Asymmetry* **28**, 296–301 (2017).
- II-1 M. Nakatsuji, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Adsorption and Performance of Chiral Cinchona Alkaloid Modifiers over Pd/C Catalyst for Enantioselective Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 1187–1191 (2016)
- II-2 H. Sato, T. Mameda, K. Nakai, T. Misaki, Y. Haruyama, S. Sonobe, T. Kubota, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of α -phenylcinnamic acids over cinchonidine-modified Pd/C commercial catalysts, *Research on Chemical Intermediates*, **42**, 31–45 (2016).
- II-3 A. A. Choliq, J. Watanabe, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of β -aryl- β -ketoester over α -hydroxy acid-modified Raney nickel catalysts: competitive hydrogenation with methyl acetoacetate, *Tetrahedron Asymmetry*, **27**, 657–662 (2016).
- II-4 T. Kubota, H. Sato, T. Uchida, T. Y. Kim, K. Omata, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: EXAFS Characterization of Pd Catalysts for Enantioselective Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid: Pretreatment Effects and Thiol Adsorption, *Catalysis Letters*, **146**, 2430–2440 (2016)
- II-5 A. A. Choliq, E. Murakami, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of β -hydroxyketones and β -aryl- β -ketoesters over tartaric acid modified raney nickel catalysts: competitive hydrogenation with methyl acetoacetate, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (Taiwan, 2016)
- II-6 B.K. Kim, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Roles of amines added in enantioselective hydrogenation of α -phenylcinnamic acid over a cinchonidine-modified Pd/C catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (Taiwan, 2016)
- II-7 A. A. Choliq, S. Yamamoto, S. Nakagawa, J. Watanabe, N. Kamata, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective hydrogenation of β -ketoester over tartaric

- acid-modified Raney nickel catalysts: kinetic analysis and ligand acceleration, International Congress on Catalysis 16th (Beijing, 2016).
- II-8 B.K. Kim, B.S. Jang, K. Nakai, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura, The modifier adsorption during enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated acids over cinchonidine-modified Pd catalyst, The 16th International Congress on Catalysis (Beijing, 2016).
- III-1 M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura: Metal-Free Enantioselective Oxidative Arylation of Alkenes: Hypervalent-Iodine-Promoted Oxidative C–C Bond Formation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15797–15801 (2016).
- III-2 藤田守文：光学活性な超原子価ヨウ素(III)によるアルケンの不斉酸化、有機合成化学協会誌 **74**, 233–242 (2016)
- III-3 藤田守文：超原子価ヨウ素化合物、有機合成化学協会誌 **74**, 271 (2016)
- III-4 下垣実央・藤田守文・杉村高志：光学活性超原子価ヨウ素を用いたアルケンのエナンチオ選択的オキシアリール化反応、日本化学会第96春季年会（京田辺、2016）
- III-5 M. Fujita, M. Shimogaki, T. Sugimura: Enantioselective Carbon-Carbon Bond Formation during Oxidation of Alkene with Lactate-based Hypervalent Iodine(III), 5th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (ICHIC2016) (Les Diablerets, Switzerland, 2016)
- III-6 下垣実央・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素によるアルケンの不斉酸化：エナンチオ選択的分子内アリール化反応、第19回ヨウ素学会シンポジウム（千葉、2016）優秀ポスター賞
- III-7 下垣実央・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素によるアルケンの酸化的カルボエーテル化反応、第27回基礎有機化学討論会（広島、2016）
- III-8 武内章悟・下垣実央・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたアルケンのアミノアリール化、2016年有機反応機構研究会（大村、2016）
- IV-1 M. Sugi(関学大), R. Nagase(関学大), T. Misaki, H. Nakatsuji(関学大), Y. Tanabe(関学大): Asymmetric Total Synthesis of (-)-Azaspiroene by Utilizing Ti-Claisen Condensation and Ti-Direct Aldol Reaction, *Eur. J. Org. Chem.* 4834-4841 (2016).
- IV-2 御前智則：キラル二官能性有機分子触媒によるカルボン酸誘導体 α 位でのC-C結合形成反応の開発、「有機分子触媒による未来型分子変換」第6回公開シンポジウム（大阪、2016）招待講演
- IV-3 R. Ochi, H. Koduka, S. Nobuoka, T. Misaki, T. Sugimura: Development of Asymmetric Conjugate Addition Reaction of α -Ketoesters Using Bifunctional Chiral Guanidine Catalysts, 日本化学会第96春季年会（京田辺、2016）
- IV-4 M. Itagaki, T. Misaki, T. Sugimura: Development of Asymmetric Alkylation of 5*H*-Oxazol-4-ones Using Chiral Phase Transfer Catalyst, 日本化学会第96春季年会（京田辺、2016）
- IV-5 T. Tatsumi, T. Misaki, T. Sugimura: Development and Application of Organocatalytic Asymmetric Conjugate Addition Reaction of 2-Formylthioesters to Vinyl Ketones Involving a Chiral Quaternary Carbon Atom Construction, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (Taiwan, 2016)

大学院理学研究科

博士後期課程

宋 魁峰：新しいロジウム触媒の開発

下垣実央：光学活性超原子価ヨウ素を用いたアルケンの酸化的アリール化反応

巽 俊文：キラル有機分子触媒を用いる α -ホルミルチオエステルのマイケル型付加反応の開発

アズカ・アズキア・チヨリキユ：修飾ラネーニッケル触媒による β ケトエステルの不斉水素化

博士前期課程

板垣政奎：キラル相間移動触媒を用いる **5H-Oxazol-4-one** のアルキル化反応の開発

越智良輔：キラルグアニジン触媒を用いる **5H-Oxazol-4-one** の α -アジドアクリル酸エステルへの共役付加反応の開発

吉田結実：アルケニルアミドの超原子価ヨウ素酸化

キムボクン：CD 修飾 Pd 触媒不斉水素化反応におけるアミンの効果

隅田大智：ジフルオロスルホニルケトンのエノン、エナルへの不斉共役付加反応の開発

武内章悟：酸化的アミノアリール化反応の合成的利用

科学研究費補助金等

1. 日本学術振興会科学研究費補助金（平成 26-28 年度）基盤研究 (C) 課題番号 26410057
研究課題 超原子価ヨウ素への相互作用に基づく活性化と選択性向上
研究代表者 藤田守文
2. 兵庫県立大学特別研究助成金（平成 28 年度）若手研究者支援
研究課題 有機分子触媒を用いるカルボン酸誘導体 α 位でのエナンチオ選択的付加反応の開発
研究代表者 御前智則