

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 反応活性種の反応挙動と立体制御

Stereochemical Control of Reactive Intermediates

藤田守文・杉村高志
Fujita, M., Sugimura, T.

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る条件を見出し、様々な求核種との反応を付加位置および立体選択性の制御を行っている。アリルカチオンを経由する光学活性過酸化物や光学活性テトラヒドロフラン誘導体の合成反応にも適用している。

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 T. Sugimura, T. Nagai: Stereoselective Insertion of Rhodium Carbenoid to Water under Control with Intramolecular Participation of Hydroxy Group, *Chem. Lett.*, **37**, 286-288 (2008).
- I-2 C. Y. Im, T. Okuyama, T. Sugimura: Stereoselective Formation of Chiral Ether via Intramolecular O-H Insertion Reaction of a Metal Carbenoid Generated from Diazoacetate, *Eur. J. Org. Chem.*, 285-294 (2008).
- I-3 Y. Miyahara (九大), E. Nishimura (九大), T. Sugimura: Unusual Condensation of 3-Thia[5](1,1')ferrocenophane-1,5-dione with Glyoxal. Formation of [1.1](2,3)Tiopheno(1.1')ferrocenophane-1,7-dione, *J. Org. Chem.*, **75**, 1783-1786 (2008).
- I-4 杉村高志 (分著)・奥山 格 監修 有機化学、丸善 (2008)
- I-5 萩谷一剛・杉村高志: 分離・再利用可能な新規光延反応試薬(DMEAD)、日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008)
- I-6 Siddiki, SMA Hakim・杉村高志: 2, 4-ペンタンジオール架橋メタセシス環化とその生成物の酸化の立体選択性、日本化学会第 88 春季年会 (東京、2008)
- I-7 T. Sugimura, Molecular design of detergent for membrane-protein crystallization, International Symposium on Picobiology (Hyogo, 2008)
- I-8 K. Hagiya (東洋化成), Y. Sakamoto (東洋化成), M. Miyatake (東洋化成), H. Tanaka (東洋化成), H. Tatsumi (東洋化成), T. Sugimura: DMEAD: A Separation-Friendly Reagent for the Mitsunobu Reaction, 第 1 回プロセス化学国際シンポジウム (京都, 2008)
- I-9 シディキ ハキム・杉村高志: キラル架橋を用いる分子内メタセシス反応の効率と選択性、第 19 回基礎有機化学討論会 (吹田、2008)
- I-10 陳 ナリ・御前智則・林 春英・永井隆雄・奥山 格・杉村高志、水酸基の分子内相互作用によるロジウムカルベノイドの反応制御、第 19 回基礎有機化学討論会 (吹田、2008)
- II-1 T. Sugimura, Heterogeneous Enantioselective Hydrogenation on the Metal Surface Modified by Chiral Molecules, in "Handbook of Asymmetric Heterogeneous Catalysis" ed K. Ding and Y. Uozumi (Wiley-VCH, 2008), pp. 357-382
- II-2 T. Sugimura, New Aspect of Surface-Modified Palladium Catalyst in Asymmetric Synthesis, International Symposium on Chemistry of Concerto Catalysis (Tokyo, 2008)
- II-3 T. Misaki, H. Otsuka, H. Ogawa, T. Y. Kim, T. Uchida, T. Sugimura, Role of Substrate-Absorption on Catalyst in Enantioselective Hydrogenation of α,β -Unsaturated acid over Cinchonidine-Modified Pd/C, Pre-symposium of the International Conference of Catalysis, (Kyoto, 2008)
- II-4 T. Kubota (島根大), E. Moriyasu(島根大), T. Uchida, Y. Nitta, T. Sugimura, Y. Okamoto (島根大), Enantioselective hydrogenation of (*E*)- α -phenylcinnamic acid over cinchonidine-modified Pd catalysts, Pre-symposium of the International Conference of Catalysis (Kyoto, 2008)
- II-5 T. Y. Kim, M. Yokota, H. Ogawa, T. Uchida, T. Sugimura, Applicability of Enantioselective Hydrogenation Using Cinchonidine-Modified Pd/C for Practical Asymmetric Synthesis, The 14th International Conference on Catalysis (Seoul, 2008)

- II-6 T. Y. Kim, T. Sugimura, Speeding Up the Process to Find the Best Combination of Base Catalyst/Chiral Modifier/Reaction Conditions in Asymmetric Heterogeneous Catalysis, The 1st International Combinatorial Catalysis Symposium (Deajeon, 2008)
- II-7 T. Y. Kim, T. Sugimura, Enantioselective Hydrogenation of Olefins using Commercially Available Pd/C, The 1st International Combinatorial Catalysis Symposium (Deajeon, 2008)
- II-8 萩谷一剛・杉村高志：パラジウム系不斉水素化触媒反応を水中で行うためのプロセス（特願2008-58225）
- II-9 内田敬之・杉村高志、シンコニジン修飾 Pd 触媒水素化反応における基質の置換基効果の速度論的解析、日本化学会第 88 春季年会（東京、2008）
- II-10 金台燕・杉村高志：水を反応媒体に用いるシンコニジン修飾 Pd/C 触媒不斉水素化反応、日本化学会第 88 春季年会（東京、2008）
- II-11 小川裕之・金台燕・新田百合子・久保田岳志（島根大）・岡本康昭（島根大）・杉村高志、シンコニジン修飾パラジウム触媒を用いる不斉水素化反応における微量成分の影響、モレキュラーキラリティー2008、（岡山、2008）
- II-12 T. Kubota（島根大）、E. Moriyasu（島根大）、Y. Okamoto（島根大）、T. Uchida, T. Kim, T. Sugimura, 高反応選択性を発現する固体パラジウム触媒の創成と構造解明：構造の新しい評価方法の確立と新規触媒の開発、SPRING-8 産業利用成果発表会（東京、2008）
- II-13 金台燕・杉村高志、シンコニジン修飾 Pd/C を用いる不斉水素化反応：修飾剤のキノリン環上の置換基効果（第 102 回触媒討論会、名古屋）
- II-14 金台燕・久保田岳志（島根大）・岡本康昭（島根大）・杉村高志、シンコニジン就職パラジウム触媒の改良とキャラクタリゼーション、触媒学会キャラクタリゼーション講習会（神戸、2008）
- II-15 佐野嘉恵・金台燕・内田敬之・杉村高志、Pd 触媒不斉水素化反応のための新規キラル修飾剤の開発、触媒表面化学研究会（大阪、2008）
- II-16 金台燕・杉村高志、Pd/C を用いる不飽和カルボン酸不斉水素化の実用性の向上、触媒表面化学研究会（大阪、2008）
- II-17 杉村高志、キラル分子で修飾した固体金属触媒の最近の展開、特定領域研究「協奏機能触媒」第 4 回公開シンポジウム（札幌、2008）
- II-18 杉村高志、耐水素化シンコニジンの合成とキラル修飾剤としての評価、特定領域研究「協奏機能触媒」第 5 回公開シンポジウム（大阪、2008）
- II-19 杉村高志、シンコニジン修飾パラジウム：第 3 の固体不斉水素化触媒、触媒学会地区講演会、（奈良、2008）
- III-1 M. Fujita, H. Suzawa, T. Sugimura, T. Okuyama: Stereoinduced Cyclization of Acyloxyalkenes Using Iodosylbenzene via 1,3-Dioxan-2-yl Cation, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 3326-3329 (2008).
- III-2 諏沢 宏・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素によるアシロキシブテンの酸化反応：隣接基効果によるジアステレオ制御、日本化学会第 88 春季年会（東京、2008）
- III-3 三浦弘貴・奥野開郎・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素の求電子付加のエナンチオ面選択性、日本化学会第 88 春季年会（東京、2008）
- III-3 大久保祐弥・諏沢 宏・藤田守文・杉村高志：1,3-ジオキサニルカチオン中間体に起因するテトラヒドロフラン生成反応の立体制御、第 19 回基礎有機化学討論会（吹田、2008）
- III-4 宮田和志・三浦弘貴・藤田守文・杉村高志：光学活性超原子価ヨウ素によるスチレンの酸化反応、第 19 回基礎有機化学討論会（吹田、2008）
- III-5 大久保祐弥・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたテトラヒドロフラン生成反応におけるジアステレオ制御、第 4 回分子情報ダイナミクス研究会（吹田、2008）

- III-6 宮田和志・藤田守文・杉村高志：光学活性超原子価ヨウ素を用いた不斉酸化反応、第4回分子情報ダイナミクス研究会（吹田、2008）
- III-7 藤田守文：活性酸素を用いた高選択的酸化反応の開発、平成20年度兵庫県立大学研究発表会（神戸、2008）
- IV-1 R. Nagase(関学大), Y. Iida(関学大), M. Sugi(関学大), T. Misaki, Y. Tanabe(関学大): Improved Robust Method for Preparing Optically Active 3-Alkyl-3-Phenyl-1,4-Dioxane-2,5-diones, a New Promising Chiral Template, *Synthesis*, 3670-3674 (2008).
- IV-2 H. Nakatsuji(関学大), K. Ueno(関学大), T. Misaki, Y. Tanabe(関学大): General, Robust, and Stereocomplementary Preparation of β -Ketoester Enol Tosylates as Cross-coupling Partners Utilizing TsCl- *N*-Methylimidazole Agents, *Org. Lett.*, **10**, 2131-2134 (2008).

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

博士前期課程

陳ナリ：キラル架橋を用いる新規反応制御法の開発

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ーゼーション

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

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）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 日本学術振興会科学研究費補助金（平成19-20年度）基盤研究(C) 課題番号 19550050
研究課題 超原子価ヨウ素化合物による不斉酸素化反応およびその触媒サイクルの構築
研究代表者 藤田守文
- 3 日本学術振興会科学研究補助金（平成19-20年度）基盤研究(B) 課題番号 18350056
研究課題 ルイス酸-アミン反応剤を用いる革新的有機反応の開発と有用化合物合成への応用（不斉反応の反応機構の解明）
研究代表者 田辺陽（関学大）
研究分担者 御前智則
- 4 兵庫県立大学特別教育研究助成金（平成20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キル化を経由する α -キラル4置換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