

## 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 Siddiki S. M. A. Hakim, 杉村高志: 適度に柔軟性を持たせたテンプレートによる閉環メタセシス反応、日本化学会第90春季年会(東大阪、2010)
- I-2 村本夏子・杉村高志: 4-ジフェニルホスフィノ安息香酸を利用した光延反応の後処理法の開発、日本化学会第90春季年会(東大阪、2010)
- I-3 T. Misaki, M. Awlad Hossain, T. Sugimura, K. Ito Shinzawa, T. Maeda, S. Yoshikawa A New Approach for Membrane Protein Crystallization G-COE 国際会議(2010)
- I-4 K. Kamiya, Y. Shigeta, E. Mitani, T. Tei, T. Okuyama, T. Sugimura: Differential Activation Entropy as a Stereocontrol Factor in Intramolecular Reaction, The 20<sup>th</sup> International Conference on Physical Organic Chemistry (Busan, 2010)
- I-5 神谷克政・杉村高志・重田育照: キラル架橋ケテン・オレフィン付加環化の立体選択性の理論解析、第4回分子科学討論会(大阪、2010)
- II-1 杉村高志: 触媒調製ハンドブック(ed 岩本正和)(シーエムシー出版、2011)
- II-2 杉村高志: シンコニジン修飾Pd/C触媒, *Organic Square* **31**, 2-4 (2010)
- II-3 杉村高志: 物質科学の世界 167-180(共立出版、2010)
- II-4 御前智則・杉村高志: キラル修飾パラジウム触媒, *ファインケミカル* **39**, 32-38 (2010).
- II-5 T. Sugimura, H. Ogawa: Acceleration of Enantioselective Hydrogenation of Olefins over Pd/C by Cinchonidine as a Chiral Modifier. Comparison with Cinchonine, Pseudo Enantiomer, *Chem. Lett.* **39**, 232-233 (2010).
- II-6 T. Misaki, H. Otsuka, T. Uchida, T. Kubota, Y. Okamoto, T. Sugimura: Substrate Adsorption on the Cinchonidine-Modified Pd/C during the Enantio-differentiating Hydrogenation as a Vital Stereocontrol Factor, *J. Mol. Catal. A: Chem* **313**, 48-52 (2010).
- II-7 T. Y. Kim, T. Uchida, H. Ogawa, Y. Nitta, T. Okuyama, T. Sugimura, S. Hirayama, T. Honma, M. Sugiura, T. Kubota, Y. Okamoto: Enantioselective Hydrogenation of Olefins using Commercially Available Pd/C. Chiral Heterogeneous Catalyst Applicable for High-Throughput Screening, *Topics. Catal.* **53**, 116-122 (2010).
- II-8 T. Y. Kim, T. Sugimura, Is Amine Addition Vital for Highly Enantioselective Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carboxylic Acid over Cinchonidine-Modified Palladium? *J. Mol. Catal. A: Chem* (2010).
- II-9 杉村高志、シンコナ修飾によるPd水素化の加速効果、特定領域研究「協奏機能触媒」第7回公開シンポジウム(東京、2010)
- II-10 小川裕之・杉村高志: シンコニジン水素化触媒のためのパラジウム炭素の調製、第105回触媒討論会(京都2010)
- II-11 戸祭 聡・内田・杉村高志: シンコナPd触媒を用いるチグリン酸水素化の立体区別機構解析、日本化学会第90春季年会(東大阪、2010)
- II-12 佐野嘉恵・杉村高志: パラジウム触媒不斉水素化に用いる修飾剤構造の必要条件、日本化学会第90春季年会(東大阪、2010)

- II-13 H. Ogawa, S. Tomatsuri, T. Sugimura: Control of cinchona alkaloid adsorption on palladium-on-carbon for enantioselective hydrogenation, International Symposium on Chiral Discrimination (北海道, 2010)
- II-14 小川裕之・戸祭 聡・中辻 誠・杉村高志: シンコナ修飾 Pd/C における修飾剤吸着と反応選択性第 106 回触媒討論会 (甲府 2010)
- II-15 戸祭 聡・小川裕之・中辻 誠・杉村高志: Pd 触媒上でのキラル修飾剤・基質・水素の競争吸着の解析、第 3 回触媒表面化学研究 (大阪、2010)
- II-16 T. Y. Kim, T. Sugimura: Water in Enantioselective Heterogeneous Catalysis, 日韓交流セミナー (新在家、2010)
- III-1 M. Fujita, Y. Yoshida, K. Miyata, A. Wakisaka (産総研), T. Sugimura, Enantiodifferentiating *Endo*-Selective Oxylactonization of *ortho*-Alk-1-enylbenzoate with a Lactate-Derived Aryl- $\lambda^3$ -Iodane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7068-7071 (2010).
- III-2 M. Fujita, M. Wakita, Y. Yoshida, T. Sugimura, A. Wakisaka (産総研): Enantio-differentiating Dioxylation of Alkenes Using Optically Active (Diacetoxyiodo)arene Derived from Lactic Acid, 3rd International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (Bordeaux, 2010)
- III-3 脇田三喜正・藤田守文・杉村高志: 光学活性ジオキソラニルカチオン中間体を經由する立体選択的酸化反応、日本化学会第 90 春季年会 (東大阪、2010)
- III-4 吉田泰志・藤田守文・杉村高志: 光学活性超原子価ヨウ素による位置および立体選択的  $\delta$ -ラクトン生成反応、日本化学会第 90 春季年会 (東大阪、2010)
- III-5 藤田守文・脇田三喜正・杉村高志・脇坂昭弘 (産総研): 溶液中における超原子価ヨウ素の構造に関する研究: 不斉酸化反応の選択性との関連、第 5 回分子情報ダイナミクス研究会 (吹田、2010)
- III-6 脇田三喜正・藤田守文・杉村高志: 光学活性ジオキサニルカチオン中間体の生成と立体制御、第 5 回分子情報ダイナミクス研究会 (吹田、2010)
- III-7 吉田泰志・藤田守文・杉村高志: *o*-アルケニル安息香酸の不斉ラクトン化反応、第 5 回分子情報ダイナミクス研究会 (吹田、2010)
- III-8 藤田守文・脇田三喜正・吉田泰志・脇坂昭弘 (産総研)・杉村高志: 光学活性超原子価ヨウ素を用いたアルケンの不斉酸化反応: カチオン中間体の位置および立体制御、第 21 回基礎有機化学討論会 (名古屋、2010)
- III-9 脇田三喜正・藤田守文・杉村高志: 光学活性ジオキソラニルカチオンを用いた反応制御、第 21 回基礎有機化学討論会 (名古屋、2010)
- IV-1 T. Misaki, G. Takimoto and T. Sugimura, Direct Asymmetric Aldol Reaction of 5*H*-Oxazol-4-ones with Aldehydes Catalyzed by Chiral Guanidines, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6286-6287 (2010). Selected as *Synfacts* 835-835 (2010).
- IV-2 T. Misaki, K. Kawano and T. Sugimura, Highly *Z*-Selective Asymmetric 1,4-Addition Reaction of 5*H*-Oxazol-4-ones with Alkyl Carbonyl Compounds Catalyzed by Chiral Guanidines, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5695-5697 (2011). Selected as *Synfacts* 677-677 (2011).
- IV-3 河野 景・御前智則・杉村高志: ビシクロ型キラルグアニジン触媒を用いた 5*H*-オキサゾール-4-オンのアルキニルカルボニル化合物へのマイケル型付加反応、第 27 回有機合成化学セミナー (神戸、2010)
- IV-4 森田明茜・御前智則・杉村高志: ビシクロ型キラルグアニジン触媒の種々の不斉反応への応用研究、第 3 回有機触媒シンポジウム (仙台、2010)
- IV-5 河野 景・御前智則・杉村高志: ビシクロ型キラルグアニジン触媒を用いた 5*H*-オキサゾール-4-オンのアルドール付加反応及び、マイケル型付加反応の開発、第 3 回有機触媒シンポジウム (仙台、2010)
- IV-6 御前智則: 新規キラルグアニジン触媒及び求核剤基質 5*H*-oxazol-4-one を用いる  $\alpha$ -ヒドロキシ酸類の新しい合成法の開発、触媒学会ファインケミカルズ合成触媒研究会 研修会 (奈良、2010)
- 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 5*H*-oxazol-4-one のビニルケトンへのマイケル型付加反応の開発、日本化学会第 91 春季年会 (横浜、2011)

## 大学院物質理学研究科

### 博士後期課程

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
- 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

### 博士前期課程

Hossain Mohammad Awlad

- : Synthesis of  $\omega$ -functionalized alkyl- $\beta$ -maltoside as a co-crystallization detergent and development of new type of organocatalysts
- 河野 景 : 水酸基を有するビシ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 求核剤のアルキニルカルボニル化合物への高 Z 選択的共役付加反応
- 森田明茜 : 水酸基を有するビシ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、水酸基を有するビシ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  $\alpha$ -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
- 孫 惠卵 : 光延反応の立体制御
- 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
- 戸祭 聡 : 新規キラル表面修飾剤の開発