

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 T. Sugimura, E. Mitani, T. Tei, T. Okuyama, K. Kamiya, T. Matsui, Y. Shigeta, Temperature-Independent Stereoselectivity in Intramolecular Cycloaddition of Ketene Generated from Diazoester in Solution and in Vapor Phase. How Entropy Term Governs the Selectivity?, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 504 (2012)
- I-2 K. Kamiya, T. Matsui, T. Sugimura, Y. Shigeta, Theoretical Insight into Stereoselective Reaction Mechanisms of 2,4-Pentanediol-Tethered Ketene-Olefin [2+2] Cycloaddition, *J. Phys. Chem.* **116**, 1168 (2012).
- I-3 C. Y. Im, T. Sugimura, Remote stereocontrol of intramolecular rhodium carbene addition driven by a small and flexible chiral 2,4-pentanediol tether, *Tetrahedron* **68**, 3744 (2012).
- I-4 K. Fujii, K. Shiine, T. Misaki, T. Sugimura, Efficient Simmons-Smith cyclopropanation with Zn/Cu and CH₂I₂, *Appl. Organomet. Chem.* **27**, 69 (2012).
- I-5 藤井香那美・椎根広大・杉村高志：アキラルおよびキラルエノールエーテルに対するシモンズスミス反応の溶媒の再検討、日本化学会第92春季年会（横浜、2012）
- I-6 李昌雨・小杉真貴子・菓子野康浩・杉村高志：5'-ヒドロキシフィロキノンの合成と立体構造決定、日本化学会第92春季年会（横浜、2012）
- I-7 藤井香那美・杉村高志：Zn/Cuを用いる Simmons-Smith 反応の速度と収率の改善、プロセス化学会サマーシンポジウム（京都、2012）
- I-8 藤井香那美・杉村高志：マイケル型 Simmons-Smith 反応の開発、兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012（上郡、2012）
- I-9 T. Sugimura, Organic Chemistry in Picobiology, The Annual Review Conference for the Fiscal Year of 2011 (Kamigori, 2012)
- I-10 李昌雨・御前智則・杉村高志：光感応性酸素ケージ化合物の開発：人工光合成モデルから呼吸酵素研究への展開、「ミトコンドリア呼吸鎖の構造生命科学—構造がもたらす正確さ」キックオフシンポジウム（湯河原、2012）
- II-1 T. Kubota, H. Ogawa, Y. Okamoto, T. Misaki, T. Sugimura, Preparation of Pd/C Designed for Chiral Modified Catalyst. Comparison with Pd/TiO₂ in Enantioselective Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid, *Applied Catalysis A: General* **18**, 437-438, (2012).
- II-2 中辻誠・豆田卓也・佐野嘉恵・御前智則・杉村高志：Pd/C 触媒を用いた不斉水素化のためのキラル修飾剤の合成、日本化学会第92春季年会（横浜、2012）
- II-3 T. Sugimura, H. Ogawa, S. Tomatsuri, M. Nakatsuji, T. Y. Kim, T. Misaki, Dynamic properties of cinchona modifier adsorbed on Pd/C catalyst during enantioselective hydrogenation of α,β -unsaturated acid, 15th International Congress of Catalysis (Germany, 2012)
- II-4 豆田卓也・杉村高志：3位で架橋したダイマー型シンコニジンを用いるパラジウム触媒不斉水素化反応、触媒討論会（福岡、2012）

- II-5 中辻 誠・杉村高志：Pd/C 触媒を用いるエナンチオ選択的水素化のためのキラル修飾剤の設計、触媒討論会（福岡、2012）
- II-6 中辻 誠・杉村高志：キラル Pd/C 触媒による不斉水素化反応の反応機構の解明、兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012（上郡、2012）
- II-7 豆田卓也・杉村高志：Pd 触媒不斉水素化反応のための多点強吸着型修飾剤の開発、兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012（上郡、2012）
- II-8 杉村高志：調製済み不斉固体触媒の改良と実用化、イノベーションジャパン 2012（東京、2012）
- III-1 M. Fujita, K. Mori, M. Shimogaki, T. Sugimura, Asymmetric Synthesis of 4,8-Dihydroxyisochroman-1-one Polyketide Metabolites Using Chiral Hypervalent Iodine(III), *Org. Lett.* **14**, 1294-1297 (2012).
- III-2 M. Fujita, M. Shimogaki, T. Sugimura, Enantioselective Double Oxycyclization of Alkene Catalyzed by Chiral Hypervalent Iodine Generated in situ, 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (Uji, 2012)
- III-3 M. Fujita, K. Mori, T. Sugimura, Enantioselective Synthesis of 4,8-Dihydroxyisochroman-1-one Polyketide Metabolites Using Chiral Hypervalent Iodine, 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (Uji, 2012)
- III-4 森一紘・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いた 4,8-ジヒドロキシ-1-イソクロマノン類の不斉合成、日本化学会第 9 2 春季年会（横浜、2012）
- III-5 下垣実央・森一紘・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素によるエナンチオ選択的オキシラクトン化反応の触媒化、日本化学会第 9 2 春季年会（横浜、2012）
- III-6 藤田守文・下垣実央・森一紘・杉村高志：キラル超原子価ヨウ素を用いた 4-オキシ-1-イソクロマノンの不斉合成、シンポジウム モレキュラー・キラリティー アジア 2012（福岡、2012）
- III-7 森一紘・下垣実央・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたモノセリンの不斉合成、第 1 5 回ヨウ素学会シンポジウム（千葉、2012）
- III-8 森一紘・藤田守文・杉村高志：キラル超原子価ヨウ素の特性を利用したイソクロマノンの不斉合成、第 2 3 回基礎有機化学討論会（京都、2012）
- III-9 下垣実央・藤田守文・杉村高志：キラル超原子価ヨウ素を触媒とするエナンチオ選択的オキシラクトン化反応、第 2 3 回基礎有機化学討論会（京都、2012）
- III-10 下垣実央：キラルおよびアキラル超原子価ヨウ素を触媒とするアルケンの酸化的ラクトン化反応における触媒効率の評価、有機反応機構研究会（大阪、2012）
- III-11 森一紘：イソクロマノン生理活性天然物の全合成における超原子価ヨウ素の有用性、有機反応機構研究会（大阪、2012）
- III-12 下垣実央・藤田守文・杉村高志：ヨードアレーンを触媒とするエナンチオ選択的オキシラクトン化反応、兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012（上郡、2012）
- IV-1 T. Misaki, N. Jin, K. Kawano, T. Sugimura, Chiral Guanidine-Catalyzed 1,4-Addition Reaction of 5*H*-Oxazol-4-ones to Alkynes, *Chem. Lett.* **41**, 1675-1677 (2012).
- IV-2 T. Misaki, Catalytic Enantioselective C-C Bond Forming Reactions of 5*H*-Oxazol-4-ones Using New Chiral Guanidines, First Japan-USA Organocatalytic Symposium (Hawaii 2012)
- IV-3 御前智則：水酸基を有するキラルグアニジン触媒とする 5*H*-oxazol-4-one 求核剤のエナンチオ選択的 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 1 回全体会議（京都、2012）
- IV-4 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 求核剤の高立体選択的不斉共役付加反応、日本化学会第 9 2 春季年会（横浜、2012）
- IV-5 巽 俊文・御前智則・杉村高志：キラル有機分子触媒を用いる β-カルボニルチオエステル類のマイケル付加反応の開発、第 5 回触媒表面化学研究発表会（大阪、2012）
- IV-6 巽 俊文・御前智則・杉村高志：キラルチオウレア-アミン触媒を用いる β-カルボニルチオエステル類の第四級炭素構築を伴うマイケル付加反応の開発、第 32 回有機合成若手セミナー（兵庫、2012）

- IV-7 陳 ナリ・御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を用いる 5*H*-oxazol-4-one のアルキノンへの不斉マイケル型付加反応、兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012 (上郡、2012)
- IV-8 巽 俊文・御前智則・杉村高志：キラルチオウレアーアミン触媒を用いる α -ホルミルチオエステルのキラル第四級炭素構築を伴うマイケル付加反応の開発、兵庫県立大学 Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012 (上郡、2012)

大学院物質理学研究科

博士後期課程

- 陳 ナリ : キラルグアニジン触媒を用いる 5*H*-oxazol-4-one の共役付加反応の開発
 森田明茜 : ビシ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

博士前期課程

- 李 昌雨 : キラル 2、4-ペンタンジオールを利用した不斉有機触媒の開発
 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
 下垣実央 : キラル超原子価ヨウ素を触媒とする不斉酸化反応
 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
 豆田卓也 : 表面修飾剤の新しい吸着制御法の開発と利用
 芳野一希 : 不斉光延反応の開発
 藤井香那美 : 電子不足オレフィンへのシクロプロパン化反応
 白 辰明 : シクレンをリード化合物にした有機不斉触媒の開発

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 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
2. ヨウ素研究助成金 (平成 24 年度)
 研究課題 キラル超原子価ヨウ素の特性を利用した生理活性天然物の不斉合成
 研究代表者 藤田守文
3. 日本学術振興会学術研究助成基金助成金 (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
4. 日本学術振興会科学研究費補助金 (平成 24-25 年度) 新学術領域研究(研究領域提案型)
 課題番号 24105532
 研究課題 キラルグアニジン触媒の開発及び β -ケトエステル類の共役付加反応への応用
 研究代表者 御前智則