

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. Fujii, T. Misaki, T. Sugimura, Another Role of Copper in the Simmons–Smith Reaction: Copper-Catalyzed Nucleophilic Michael-type Cyclopropanation of α,β -Unsaturated Ketones, Fujii, K., T. Misaki, T. Sugimura, *Chem. Lett.*, 2014 634–636.
- I-2 柴田徹・近井香子・御前智則・杉村高志：多糖誘導体上でのキラル反応、日本化学会第94春季年会（名古屋、2014）
- I-3 藤井香那美・杉村高志、銅塩による亜鉛カルベンの求核性の向上、日本化学会第94春季年会（愛知、2014）
- I-4 杉村高志、（招待、和光純薬、川越 2014）
- I-5 柴田徹・近井香子・御前智則・杉村高志、セルロース誘導体上でのキラル反応 Norrish Type II 反応（セルロース学会、2014）
- I-6 Changwoo Lee, New aspects for 2,4-pentanediol tethered reaction
- I-7 杉村高志（招待）不斉触媒と水素結合：固体触媒を用いるエナンチオ区別反応（第7回触媒表面化学研究発表会、2015）
- II-1 T. Mameda, K. Nakai, T. Misaki, Y. Okamoto, T. Sugimura, Substrate Dependent Ligand Acceleration in Enantioselective Hydrogenation of (E)-2,3-Diarylpropenoic acid on Cinchonidine-Modified Pd/C, *Catal. Today*, 2014 DOI: 10.1016/j.cattod.2014.1003.10
- II-2 仲井健悟・豆田拓也・杉村高志、フェニル桂皮酸の不斉固体水素化触媒反応における塩基添加の再検討
- II-3 豆田卓也・杉村高志、Pd 触媒不斉水素化反応におけるキラル修飾剤の多点吸着、日本化学会第94春季年会（愛知、2014）
- II-4 Kadono, T. Kubota, and T. Y. Okamoto, H. Onimatsu, M Hori, Yukiko Inui, Hiroshige K., Take (TOCAT 2014, Kyoto, 2014)
- III-1 T. Takesue, M. Fujita, T. Sugimura, H. Akutsu: A Series of Two Oxidation Reactions of ortho-Alkenylbenzamide with Hypervalent Iodine(III): A Concise Entry into (3*R*,4*R*)-4-Hydroxymellein and (3*R*,4*R*)-4-Hydroxy-6-methoxymellein, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4634–4637.
- III-2 M. Fujita: Asymmetric Oxidation of Alkenylbenzoates: Unique Selectivity Leading to Oxyisochromanone Natural Products, 4th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (Narita, 2014) Invited Lecture
- III-3 下垣実央・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素酸化によるジオキソラニルカチオンの生成と反応制御、日本化学会第94春季年会（名古屋、2014）
- III-4 竹末拓矢・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イミン生成反応、日本化学会第94春季年会（名古屋、2014）
- III-5 竹末拓矢・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたラクトンイミンの生成反応と変換反応、第25回基礎有機化学討論会（仙台、2014）
- III-6 藤田守文・竹末拓矢・杉村高志：アルケニル安息香酸アミドの酸化的環化反応と合成的利用第16回ヨウ素学会シンポジウム（千葉、2014）
- 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酸化反応の分子内求核種の効果、2014年有機反応機構研究会（神戸、2014）

- III-8 竹末拓矢・藤田守文・杉村高志：アルケニル安息香酸アミドの酸化的環化反応の選択性と合成利用、2014年有機反応機構研究会（神戸、2014）
- III-9 藤田守文・下垣実央・竹末拓矢・森一紘・杉村高志：キラル超原子価ヨウ素による不斉酸化とイソクロマノン天然物合成への展開、第41回有機典型元素化学討論会（宇部、2014）
- IV-1 A. Morita, T. Misaki, T. Sugimura, 1,6-Addition reaction of 5*H*-oxazol-4-ones to conjugated dienones catalyzed by chiral guanidines, *Chem. Lett.* **43**, 1826-1828 (2014)
- IV-2 巽俊文・御前智則・杉村高志：キラル有機塩基触媒を用いる α -ホルミルチオエステのキラル第四級炭素構築を伴う共役付加反応、日本化学会第94春季年会（愛知、2014）
- IV-3 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を触媒とする共役付加反応の開発、シンポジウム モレキュラー・キラリティー2014（宮城、2014）
- IV-4 巽俊文・御前智則・杉村高志：キラルチオウレア第三級アミンを用いる α -ホルミルチオエステ類のキラル第四級炭素構築を伴う共役付加反応、第4回公開シンポジウム 分子活性化-有機分子触媒合同シンポジウム（北海道、2014）
- IV-5 林勇介・御前智則・杉村高志：幾何異性混合アルキリデン β -ケトエステルを求電子剤とする立体収束的共役付加反応、第34回有機合成若手セミナー（大阪、2014）
- IV-6 A. Morita, T. Misaki, T. Sugimura, Development of Conjugate Additions to Vinylketones and Dienones Using Chiral Guanidine Catalyst Bearing a Hydroxy Group, *Advanced Molecular Transformations by Organocatalysts 2nd International Conference and 7th Symposium on Organocatalysis (Tokyo, 2014)*
- IV-7 森田明茜・御前智則・杉村高志：水酸基を有するグアニジンを触媒とするビニルケトン類及びジエノン類への不斉共役付加反応の開発、Cat-on-Cat Symposium in Himeji 2014「水素エネルギー社会に向けての触媒科学と技術」（兵庫、2014）
- IV-8 西村弘正・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 1,3-二置換アレン化合物を求電子剤とした 5*H*-oxazol-4-one の立体選択的付加反応の開発、Cat-on-Cat Symposium in Himeji 2014「水素エネルギー社会に向けての触媒科学と技術」（兵庫、2014）
- IV-9 巽俊文・御前智則・杉村高志：キラルチオウレア第三級アミンを触媒とする α -formyl thioester のエナンチオ選択的 C-C 結合形成反応の開発、Cat-on-Cat Symposium in Himeji 2014「水素エネルギー社会に向けての触媒科学と技術」（兵庫、2014）
- IV-10 信岡修史・越智良輔・御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を用いたカルボン酸誘導体 α -位での共役付加反応の開発、Cat-on-Cat Symposium in Himeji 2014「水素エネルギー社会に向けての触媒科学と技術」（兵庫、2014）

大学院理学研究科

博士前期課程

ヤスミヌラトナ：不斉延反応の検討

岩本 新：新しい有機不斉触媒の開発と利用

佐藤 悠：不斉個体水素化触媒のための不斉源合成

竹末拓矢：超原子価ヨウ素によるアルケニルアミドの酸化反応

林 勇介： β -ケトエステルの不斉共役付加反応及び 5*H*-oxazol-4-one の立体収束的不斉共役付加反応の開発

信岡修史：カルボン酸誘導体への変換が容易なジハロホルホルケトンの不斉共役付加反応の開発

仲井健悟

西村弘正

博士後期課程

森田明茜：水酸基を持つキラルグアニジン触媒を用いた不斉共役付加反応の開発

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

下垣実央：キラル超原子価ヨウ素を用いた不斉酸化反応

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
宋魁峰

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 日本学術振興会科学研究費補助金（平成 26-27 年度）新学術領域研究(研究領域提案型)
課題番号 26105753
研究課題 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
研究代表者 御前智則