

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 Products

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的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, M. Fujita, T. Okuyama, T. Sugimura: Stereoselective *E/Z*-Photoisomerization of Cyclooctene using 2,4-Pentanediol Chiral Tether, *Tetrahedron: Asymmetry***28**, 296–301 (2017).
- I-2 M. Kosugi, C. Lee, T. Misaki, Y. Kashino, M. Fujita, T. Sugimura, Stereochemical assignment of the unique electron acceptor 5'-hydroxyphyloquinone, a polar analog of vitamin K₁ in photosystem I, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **81**, 2244–2252 (2017).
- II-1 A.A. Choliq, E. Murakami, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Asymmetric Hydrogenation of Ketones Using Tartaric Acid-Modified Raney Nickel Catalyst: Substrate-Modifier Interaction Strength and Enantioselectivity, Chirality 2017 29th International Symposium on Chirality (Tokyo, 2017)
- III-1 M. Fujita: Mechanistic Aspects of Alkene Oxidation using Chiral Hypervalent Iodine Reagents, *Tetrahedron Lett.*, **58**, 4409–4419 (2017)
- III-2 M. Fujita, H. J. Lee, C. Ichihara, T. Sugimura: *E/Z*-Selectivity Controlled by Participation of Internal Oxy Group during Electrophilic Substitution of Alk-1-enylboronate with Bis(2,4,6-trimethylpyridine)iodonium Salt, *Synthesis***49**, 2913–2916 (2017).
- III-3 M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura: Enantioselective C-C Bond Formation during the Oxidation of 5-Phenylpent-2-enyl Carboxylates with Hypervalent Iodine(III), *J. Org. Chem.*, **82**, 11836–11840(2017).
- III-4 藤田守文・下垣実央・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたアルケン酸化におけるシリルオキシ求核種の効果、日本化学会第97春季年会（横浜、2017）
- III-5 M. Fujita, M. Shimogaki, Y. Yoshida, T. Sugimura: Enantioselective Oxidative Arylation of Alkene with Hypervalent Iodine, HALCHEM VIII (Inuyama, 2017) 依頼講演

- IV-1 御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を活用する 5H-オキサゾール-4-オンの求核付加反応： α -四置換ヒドロキシ酸誘導体の触媒的不斉合成法の開発、有機合成化学協会誌 **76**, 137–150 (2018)
- IV-2 巽 俊文・御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を用いる 5H-Oxazol-4-one の立体収束的共役付加反応、日本化学会第 97 春季年会（横浜、2017）
- IV-3 K. Higashio, T. Misaki, T. Sugimura: Intramolecular Morita-Baylis-Hillman Reaction Using Chiral phosphine Catalysts and the Synthetic Application、日本化学会第 98 春季年会（船橋、2018）
- IV-4 松本周也・岡本竜政・御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を用いるジフルオロスルホニルメチルケトンの α -アミノ化反応の開発、日本化学会第 98 春季年会（船橋、2018）
- IV-5 T. Misaki, T. Tatsumi, T. Okamoto, Y. Hayashi, N. Jin, T. Sugimura: Stereoconvergent 1,4-Addition Reaction of 5H-Oxazol-4-ones with *E,Z* Isomeric Mixture of Alkylidene β -Ketoesters Catalyzed by Chiral Guanidines, *Chem. Eur. J.* **24**, 9778–9782 (2018)

大学院理学研究科

博士後期課程

- アスカ・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
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

博士前期課程

- 隅田大智：ジフルオロスルホニルケトンのエノン、エナールへの不斉共役付加反応の開発
武内章悟：酸化的アミノアリアル化の合成的利用
松本周也：キラルグアニジン触媒を用いるジフルオロスルホニルメチルケトンのアミノ化反応