

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
Sugimura, T., Fujita, M.

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。

発表論文 List of Publications

- I-1 A. A. Choliq: Asymmetric Michael Addition Reaction of α -Keto Ester into Methylenemalonate using Newly-Developed Urea-Guanidine Catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (Bangkok, 2018)
- II-1 A. A. Choliq, E. Murakami, S. Yamamoto, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective Hydrogenation of Ketones over a Tartaric Acid-Modified Raney Nickel Catalyst: Substrate-Modifier Interaction Strength and Enantioselectivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 1325–1332 (2018).
- II-2 A. A. Choliq, R. Nakae, E. Murakami, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Highly Enantioselective Hydrogenation of Methyl Acetoacetate Catalyzed by Tartaric Acid-NaBr-Modified Raney Nickel under Low Hydrogen Pressure, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8): (Yokohama, 2018)
- II-3 A. A. Choliq, M. Watanabe, R. Nakae, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Low Pressure Enantioselective Hydrogenation of Ketones catalyzed by Tartaric Acid-NaBr-Modified Raney Nickel, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (Bangkok, 2018)
- II-4 B. K. Kim, T. Furukawa, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Roles of Additive compound in Enantioselective Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid over a Cinchonidine-modified Pd/C Catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (Bangkok, 2018)
- III-1 M. Fujita, K. Miura, T. Sugimura: Enantioselective dioxytosylation of styrenes using lactate-based chiral hypervalent iodine(III), *Beilstein J. Org. Chem.* **14**, 659–663 (2018)
- III-2 M. Fujita: Enantioselective Heterocycle Formation using Chiral Hypervalent Iodine(III), *Heterocycles* **96**, 563–594 (2018).
- III-3 東田恵伍・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたアルケン酸化によるテトラリン生成反応制御、日本化学会第98春季年会（船橋、2018）

大学院理学研究科

博士後期課程

アスカ・アスキア・チオリキユ：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

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
久利武史：超原子価ヨウ素を用いた酸化的ジアリール化反応