

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・下垣実央
Sugimura, T., Fujita, M., Shimogaki, 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・藤田守文
Sugimura, T., Fujita, M.

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・下垣実央・杉村高志
Fujita, M., Shimogaki, 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. T. Kuri, Y. Mizukami, M. Shimogaki, M. Fujita: Oxetane Intermediate during a Direct Aldol Reaction: Stereoselective [5 + 1] Annulation Affording Tetralines, *Org. Lett.* **22**, 7613–7616 (2020).
- I-2. M. Shimogaki, A. Takeshima (京大), T.Kano (京大), K. Maruoka (京大): Enantioselective synthesis of monosaccharide analogues by two-step sequential enamine catalysis: benzoyloxylation and aldol reaction. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2028–2032 (2020).
- I-3. A. Takeshima (京大), M. Shimogaki, T. Kano (京大), K. Maruoka (京大), Development of Ketone-Based Brominating Agents (KBA) for the Practical Asymmetric α -Bromination of Aldehydes Catalyzed by Tritylpyrrolidine. *ACS Catal.* **10**, 5959–5963 (2020).
- II-1. B. Kim, M. Nakatsuji, T. Mameda, T. Kubota, M. Fujita, T. Sugimura, Y. Okamoto: Kinetic Analysis of Enantioselective Hydrogenation of 2,3-(*E*)-Diarylpropenoic Acids over a Chiral Cinchona Alkaloid-Modified Pd/C Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 163–175 (2020)
- II-2. M. Nakatsuji, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Kinetic Analysis of the Asymmetric Hydrogenation of (*E*)-2,3-diphenylpropenoic acid over Cinchonidine Derivative-Modified Pd/C: Quinoline Ring Modification, *Catal. Sci. Techn.* **10**, 6573–6582 (2020).

大学院理学研究科

博士後期課程

キムボクン：キラル CD 修飾 Pd 触媒不斉水素化反応の速度論的研究

博士前期課程

水上佳彦：アルドール反応を経るテトラリン生成反応の開発

科学研究費補助金等

- 令和 2 年度特別研究助成金（若手研究者支援）
研究課題 新規求電子型超原子価臭素の合成と酸化反応への応用
研究代表者 下垣実央
- 女性研究者研究活動助成金
研究課題 オキセタン中間体を經由する立体選択的アルドールー環化連続反応の開発
研究代表者 下垣実央