

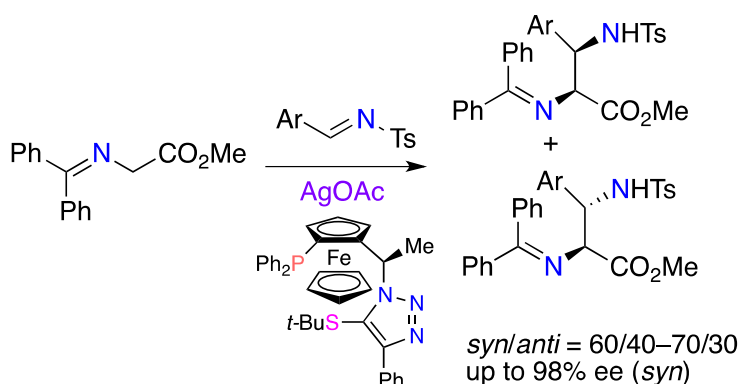
最近5年間の研究成果

ClickFerrophos 配位子を用いる不斉触媒反応

1. Ag/ThioClickFerrophos-Catalyzed Enantioselective Mannich Reaction and Amination of Glycine Schiff Base

K. Imae, K. Shimizu, K. Ogata, and S. Fukuzawa, *J. Org. Chem.*, **76**, 3604-3608 (2011).
研究担当学生，今栄麗仁（修士），清水健太（修士）

キラル配位子 ClickFerrophos の *S,P*配位子 (ThioClickFerrophos)と銀との錯体は，グリシン Schiff 塩基とトシルイミンとの不斉マンニッヒ反応を高エナンチオ選択的に触媒することを見つけました。生成物は，二つのジアステレオマーの混合物で，*syn/anti* = 70/30 で *syn* 体が優先して生成します。生成物は，ジアミンに導くことができ，生物活性物質として重要です。

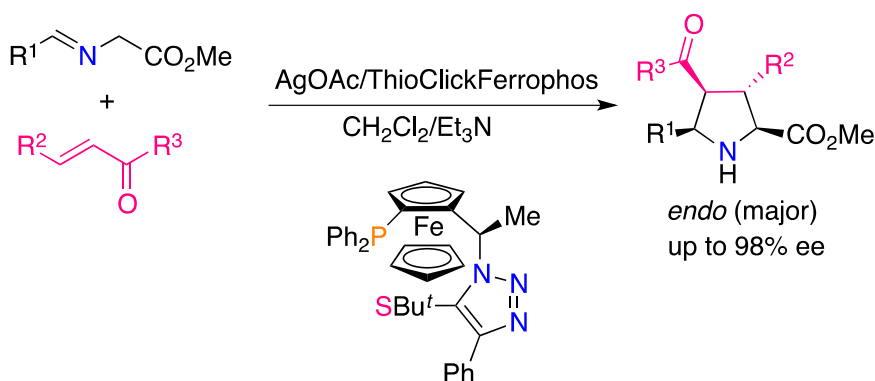


2. Highly Endo-Selective and Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylide with α -Enones Catalyzed by a Silver(I)/ThioClickFerrophos Complex

I. Oura, K. Shimizu, K. Ogata, S. Fukuzawa, *Organic Lett.*, **12**, 1752-1755 (2010).

研究担当学生，大浦一郎（修士），清水健太（修士）

ThioClickFerrophos)と銀との錯体を触媒として使い，イミノエステルと α -エノンとの *endo*-および高エナンチオ選択的 1, 3-双極子付加反応に成功しました。生成物のプロリンエステルは，最大 98%エナンチオマー過剰率で得られます。プロリンはアミノ酸の一種であり，また，医薬品などの生物活性物質に見られる重要な骨格です。



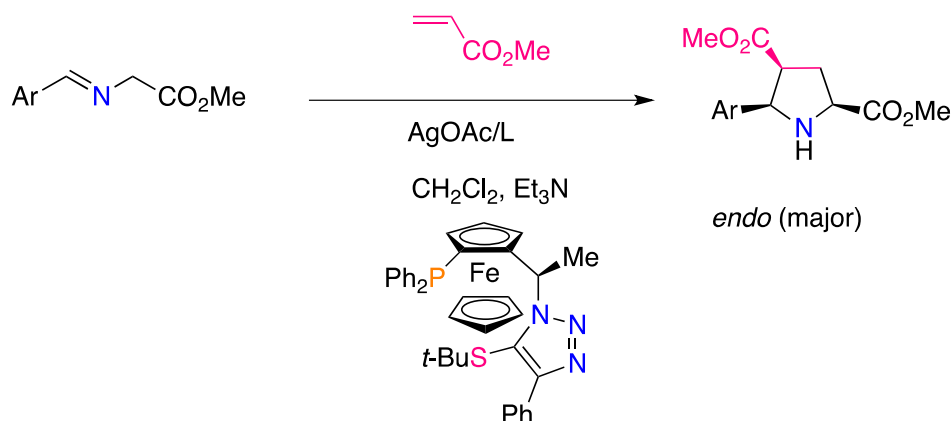
3. Ag/ThioClickFerrophos catalyzed highly enantioselective 1,3-dipolar

cycloaddition of azomethine ylides with alkenes

K. Shimizu, K. Ogata, S. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.*, 51, 5068-5070 (2010).

研究担当学生，清水健太（修士）

ClickFerrophos の S,P-配位子誘導体を配位子として使い，酢酸銀触媒のイミノエステルと α, β 不飽和エステルとの endo-および高エナンチオ選択的 1,3-双極子付加反応に成功しました。生成物のプロリンエステルは生物活性物質に見られる重要な骨格です。

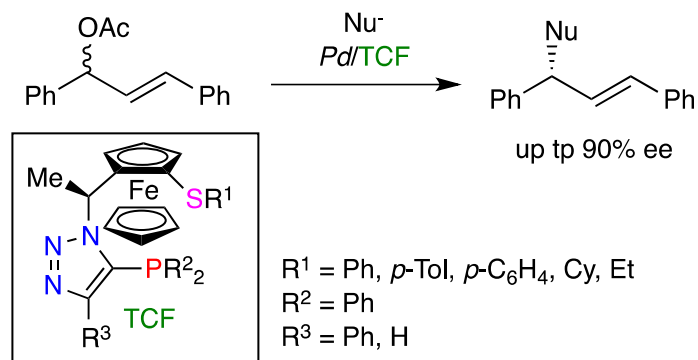


4. Synthesis of Novel Ferrocenyl-based P,S-Ligands (ThioClickFerrophos) and Their Use in Pd-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitutions

M. Kato, T. Nakamura, K. Ogata, S. Fukuzawa, *Eur. J. Org. Chem.* 5232-5238 (2009).

研究担当学生，加藤実（博士），中村達人（4年生）

ClickFerrophos の P,S-配位子誘導体を配位子として使い，パラジウム触媒不斉アリル位置換反応を行いました。アルキル化反応，アミノ化反応やエーテル化反応が高エナンチオ選択的に進行します。



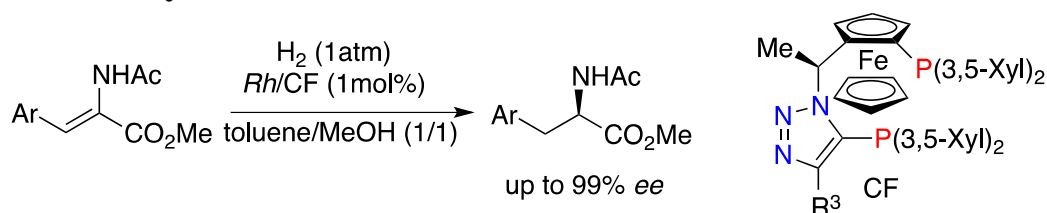
5. Modular Synthesis of the ClickFerrophos Ligand Family and Their Use in Rhodium- and Ruthenium-catalyzed Asymmetric Hydrogenation

H. Oki, I. Oura, T. Nakamura, K. Ogata, S. Fukuzawa, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2185-2191 (2009).

研究担当学生，大木啓司（修士），大浦一郎（4年生），中村達人（4年生）

ClickFerrophos 配位子のファインチューニングを行い，すなわち，リン上の置換基やトリアゾール上の置換基の修飾を行い，十種類の ClickFerrophos を配位子を合成し，

ロジウム触媒エナミドの不斉水素化反応やルテニウム触媒ケトエステルの不斉水素化反応の最適化を行いました。3,5-キシリルホスフィンが最も高い選択性をもたらすことを明らかにしました。

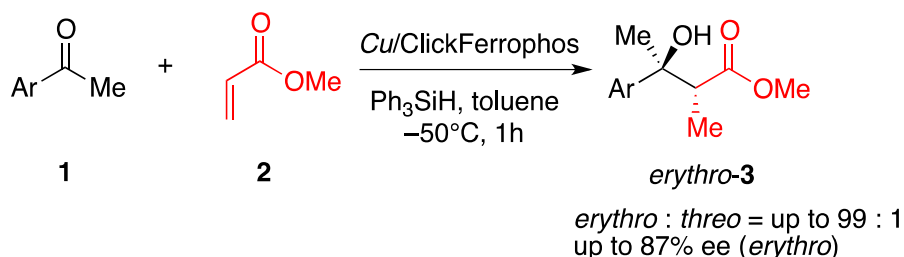


6. Copper-ClickFerrophos-Complex-Catalyzed Enantioselective Reductive Aldol Reaction

M. Kato, H. Oki, K. Ogata, S. Fukuzawa, *Synlett*, 1299-1302 (2009).

研究担当学生，加藤実（博士），大木啓司（修士）

ClickFerrophos と銅との錯体触媒を用いて，フェニルシラン存在下，ケトンまたはアルデヒドとアクリル酸エステルとの還元的アルドール反応を研究しました。置換アセトフェノンとアクリル酸メチルとの反応が，エリトロ選択的，かつ高エナンチオ選択的に進行します。

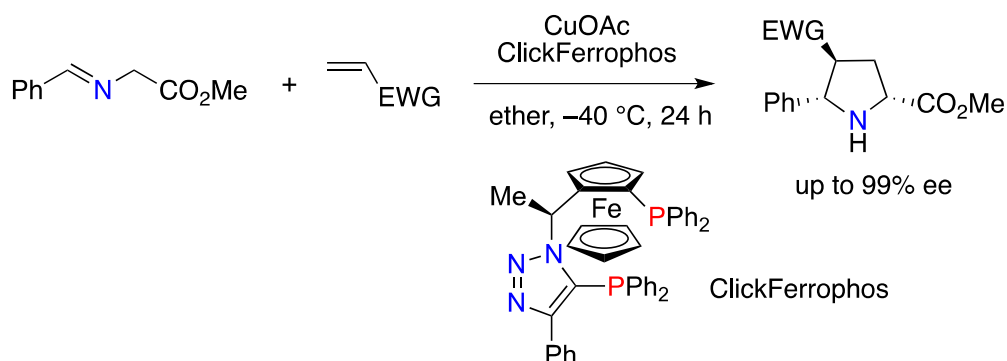


7. Highly Enantioselective Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylide Catalyzed by a Copper(I)/ClickFerrophos Complex

S. Fukuzawa, H. Oki, *Organic Lett.*, **10**, 1747-1750 (2008).

研究担当学生，大木啓司（修士）

ClickFerrophos 銅錯体触媒を用いて，イミノエステルとビニルスルホンやアクリル酸エステル等との1,3-双極子付加反応を研究しました。反応は exo 選択的，かつ高エナンチオ選択的に進行し，対応する光学活性プロリンエステルが高収率で得られます。EWG = スルホン基はヨウ化サマリウムにより容易に除去できることも見つけています。



8. ClickFerrophos: New Chiral Ferrocenyl Phosphine Ligands Synthesized by Click Chemistry and the Use of Their Metal Complexes as Catalysts for Asymmetric

Hydrogenation and Allylic Substitution

S. Fukuzawa, H. Oki, M. Hosaka, J. Sugasawa, S. Kikuchi, *Organic Lett.*, **9**, 5557-5560 (2007).

研究担当学生，大木啓司（修士），保坂光輝（修士）

この論文で，ClickFerrophos の合成と配位子としての機能を初めて報告しています。ClickFerrophos の名前は，この配位子の合成にアジドとアルキンとの反応すなわち Click Chemistry が用いられていることに由来します。この配位子は，ロジウム触媒エナミドの不斉水素化反応やルテニウム触媒ケトエステルの不斉水素化反応に有効であることを示しました。

