

2019年度第3回(31回) 日本プロセス化学会東四国地区フォーラムセミナー プログラムおよびポスター要旨集

日 時:令和2年1月11日 (土)

会 場:徳島大学 (常三島キャンパス)

総合科学部 2 号館 地域連携大ホール(けやきホール)

講演:14時～16時30分

1. 東北大学理学部化学科 教授 林 雄二郎 先生

有機触媒を用いた生物活性化合物の短工程合成

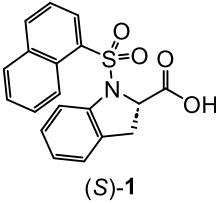
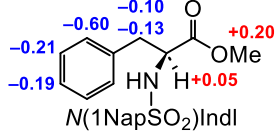
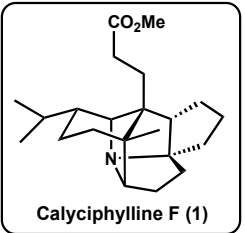
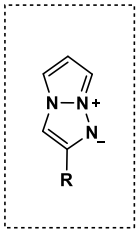
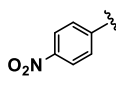
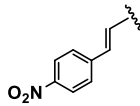
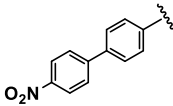
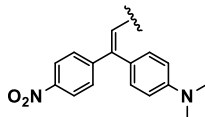
座長：徳島大学教授 三好 徳和

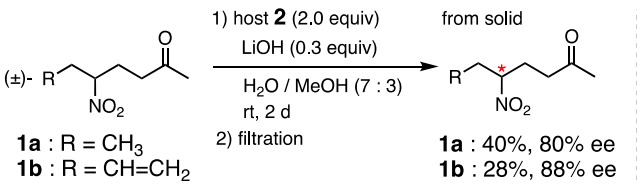
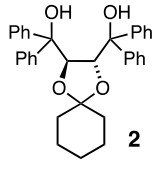
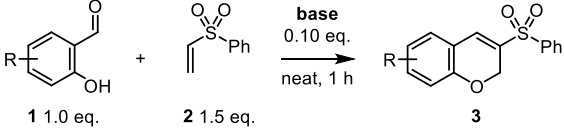
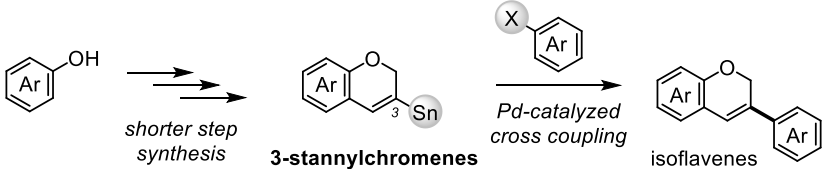
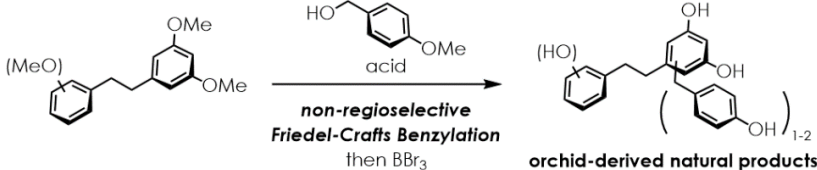
2. Spiber 株式会社 取締役 兼 執行役 菅原 潤一 先生

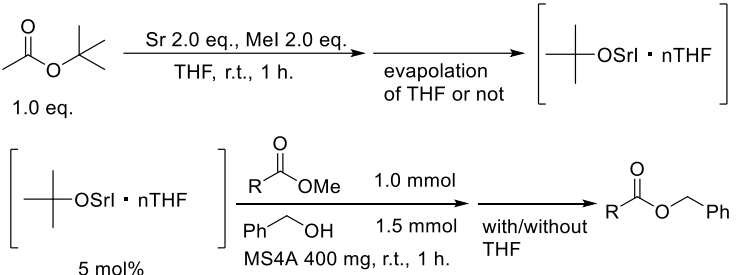
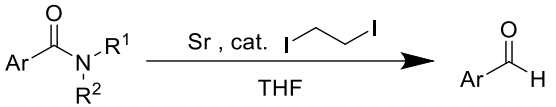
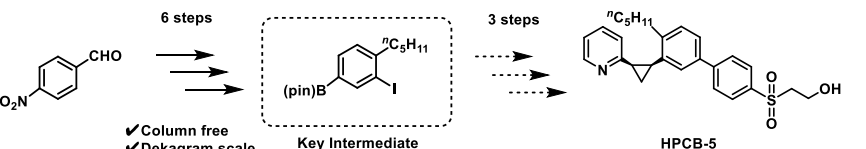
循環型社会のためのバイオものづくり
～タンパク質新素材の開発と生産～

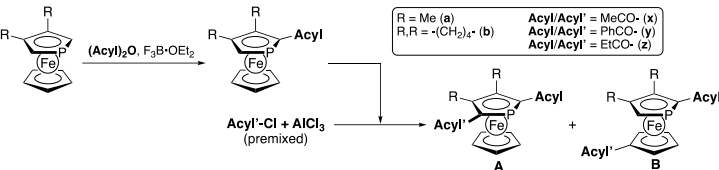
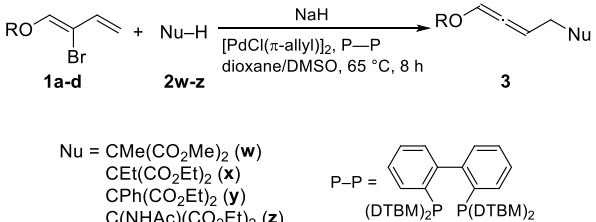
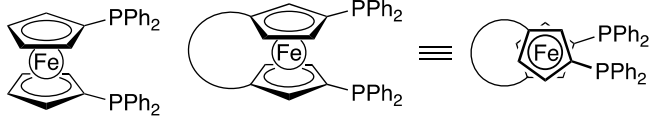
座長：株式会社ラベニール 3000 代表 笹岡 三千雄

ポスター発表:16時30分～18時 プログラムおよび要旨は裏面に記載

ポスター 一番号	要 旨
1*	発熱により、発表取りやめ
2*	第一級アミンの ^1H NMR による不斉識別に有用なキラルインドリン-2-カルボン酸誘導体の開発 (徳島文理大薬) ○川田真大、中川ましろ、稲富梨紗、葛西祐介、今川洋 第一級アミンの不斉識別試薬として、キラルインドリン-2-カルボン酸(S)-1 を設計した。L-および D-体のアミノ酸誘導体との縮合で得られるアミドの ^1H NMR スペクトルはジアステレオマー間で異なり、その化学シフト値差 ($\Delta\delta$) は従来の不斉識別試薬よりも大きいことを見出した。  $\Delta\delta = \delta(\text{S,S}) - \delta(\text{S,R})$  (S)-1
3*	Calyciphylline F の全合成 (¹徳島大院薬、²徳島大院医歯薬) ○住田 龍一¹, 井上 雅貴¹, 古高 涼太¹, 佐藤 亮太², 中山 淳², Karanjit Sangita², 難波 康祐² Calyciphylline F (1) はユズリハ科植物の一種である <i>Daphniphyllum calycinum</i> から単離構造決定されたユズリハアルカロイドであり、高度に縮環したかご型五環性骨格や、3つの四級炭素を含む7連続不斉中心などを構造上の特徴としている。我々は 1 の初の全合成を達成したので報告する。  Calyciphylline F (1)
4*	赤色光応答型 1,3a,6a-トリアザペンタレン (TAP) 類の開発と光細胞毒性の評価 (徳島大学薬学部 薬学科¹、徳島大学大学院 薬学研究科²、徳島大学大学院 医歯薬学研究部³、安田女子大学薬学部⁴) ○近藤 優奈¹、中村 天太²、山本 璃子¹、佐藤 亮太³、Karanjit Sangita³、辻 大輔⁴、赤木 玲子⁴、難波 康祐³ 当研究室では、コンパクトながら優れた光応答型細胞毒性を示す <i>p</i>-nitrophenyl TAP (1a) を開発した。本発表では、長波長領域、特に赤色光によって活性化される TAP 誘導体の開発を目指し、共役系を伸長させた種々の TAP 誘導体 (1b~1d) の合成と光応答型細胞毒性の評価を行ったので報告する。  R =     1a 1b 1c 1d $\lambda_{\text{abs}} (\text{nm}) =$ 412 438 420 500

ポスター 番号	要 旨
5*	平衡条件下，不斉結晶場での分子認識を利用したニトロ化合物のデラセミ化 (徳島文理大・薬) ○西 侑実, 伊東亜弥, 北村 圭, 加来裕人 不斉炭素上にニトロ基を有するニトロアルカン類は，ニトロ基 α 位水素が塩基により容易に引き抜かれラセミ化する．今回，アルカリ性の平衡条件下，不斉結晶場での分子認識を利用して，光学活性ニトロアルカンへと導く方法を開発した．ニトロアルカン 1 に対してホスト分子 2 を用いて懸濁下に反応を行った結果，回収率は低いものの光学活性体を得ることに成功した．  from solid 1a : 40%, 80% ee 1b : 28%, 88% ee  2
6*	サリチルアルデヒドとビニルスルホンの迅速縮合法の開発 (¹神戸大院・農, ²神戸大・農, ³阪公大院・理) 姜 法雄¹, ○野崎哲平², 佐藤哲也³ スルホニル基は，医薬品や合成中間体に広くみられる官能基である。それ故スルホニル化合物の合成は無数に報告されているが，必ずしも効率的ではないことが問題である。例えばサリチルアルデヒドとビニルスルホンの従来型縮合法による 3-スルホニル-2H-クロメン形成は，数日の反応時間を必要とする。そこで我々は本系の改良により，1 時間で完結するとともに目的のクロメンを定量的に与える迅速縮合法を見出したので報告する。  1 1.0 eq., 2 1.5 eq., 3 conventional base: 28% newly-found base: 79% 2 (2.0 eq.): 99%
7	3-スタンニルクロメンの短工程合成に基づく glyceollin I および miroestrol の形式的全合成 (¹神戸大・農, ²神戸大院・農) ○高原 洗介¹, 内田 裕一郎², 姜 法雄² 3-位が炭素で置換された 2H-クロメンは，天然物などの有用物質に広くみられる構造である。その代表的合成法は，2H-クロメンの 3-位官能基を足掛かりとするクロスカップリングである。本手法は基質調整やカップリング段階において，シリル系保護基が共存し難い条件を要する。そこで我々は代替法として，Claisen 転位環化カスケードを介した 3-スタンニルクロメンの短工程合成を行い，それを天然物の形式的全合成へと応用した。  shorter step synthesis, 3-stannylchromenes, Pd-catalyzed cross coupling, isoflavones
8*	薬用ラン由来天然物の位置非選択的 Friedel-Crafts 反応を介した多分岐合成 (¹神戸大・農, ²神戸大院・農) ○山本彩加¹, 丈達唯花², 姜法雄² ビベンジル類は，天然から広く見出される創薬資源である。中でも <i>p</i>-ヒドロキシベンジル基を持つものは，多剤耐性がんや菌に対して増殖抑制活性を示すため魅力的である。これまで天然物合成が 2 例報告されたが，異なる出発原料や合成経路，および多段階の変換を要する。我々は代替法として，ビベンジル化合物を共通中間体として用い，位置「非」選択的な Friedel-Crafts ベンジル化を行い，様々な天然物の初となる化学合成を達成した。  non-regioselective Friedel-Crafts Benzylation then BBr₃, orchid-derived natural products

ポスター 番号	要 旨
9*	ストロンチウムアルコキシド触媒を用いる簡便なエステル交換反応の開発 (徳島大理工) ○鎌田知里, 下田亮介, 三好徳和 我々は、保存可能な固体試薬として、ストロンチウム <i>tert</i>-ブトキシドを調製する方法を見出した。ストロンチウム <i>tert</i>-ブトキシドは、様々なアルコールとアルコキシド交換反応を起こし、そのアルコキシドは高い求核性を持つことが分かった。この性質を利用し、触媒量のストロンチウム <i>tert</i>-ブトキシドとモレキュラーシーブス存在下、メチルエステルとアルコールを無溶媒下で反応させると、定量的にエステル交換反応が進行する。 
10*	金属ストロンチウムを用いた芳香族アミド化合物の新奇還元反応 (徳島大学理工) ○渡邊達哉, 三好徳和 当研究室では、金属ストロンチウム存在下、アンモニウム塩を用いる多環芳香族の Birch 型還元反応を見出し報告している。今回我々は芳香族アミドと金属ストロンチウム、触媒量の活性化剤を反応させると、還元された芳香族アルデヒドが高収率で得られることを見出した。また本反応は、還元に必要な水素源も添加しておらず、前述の反応とは異なるものである。今回その詳細と検討途中で明らかとなった新奇な反応について報告する。 
11*	カラム精製を用いない新規セラミド輸送タンパク質阻害剤 HPCB-5 のグラムスケール合成研究 (徳島大学・理工) ○田島美来, 上野雅晴 当研究室で開発された HPCB-5 は小胞体で生合成されたセラミドをゴルジ体に輸送するタンパク質の阻害剤であり、セラミド非模倣型のビフェニル構造を持つ。HPCB-5 はワンポットタンデムカップリング反応を用い類縁体も含めて効率的に合成しているものの、原料のユニットの合成には改善すべき点が多くある。そこで大量供給を志向し、精製にカラムクロマトグラフを用いない新たな HPCB-5 の合成研究を行った。 
12*	水中ワンポット・タンデムカップリング反応を駆使したソルバトクロミズムを発現する機能性化合物の網羅的合成 (徳島大院・理工) ○三好亜季, 大村聡, 上野雅晴 光機能性材料として、ポリアリール化合物は広く用いられているが、その合成は複数のユニットを結合するため多段階の操作が必要である。またその多くは合成過程において、大量の有機溶媒、Pd 触媒、シリカゲルを使用している。今回我々は、環境調和の観点から、水中でのワンポットタンデムカップリング反応を利用し、ソルバトクロミズムを発現する機能性ポリアリール化合物の合成を行った。 

ポスター 番号	要 旨
13*	モノホスファフェロセンの 2, 5 位及び 1', 2 位への競争的二重アシル化反応 (徳島大院理工¹・京都大学²) ○政岡 翔¹・田上 遥¹・桧垣 達也²・大木 靖弘²・小笠原正道¹ 通常ベンゼノイド芳香属化合物に対して求電子的アシル化反応を行うと、同一環状に 2 つ以上のアシル基が導入されることはない。これはフェロセン類においても同様で、同一の Cp 基上への求電子的多重アシル化はほとんど進行しない。今回の報告では、モノホスファフェロセンを基質とするフリーデル・クラフツ アシル化反応の条件を精査する事で、同一のホスホリル環上への二重アシル化に成功した。 
14*	パラジウム触媒を用いたアルコキシアレンの合成と立体選択的分子変換への応用 (徳島大院理工) ○森 勇綺, 人見 牧, 小笠原正道 アレンは特徴的な反応性と立体的性質を持つユニークな化合物であるが、有機合成における応用はアルケンやアルキンに比べて未開拓である。本発表では、Pd 触媒を用いた様々なアルコキシアレンの合成反応および、得られたアルコキシアレンを基質とする位置選択的・E-選択的な付加反応について報告する。 
15	架橋面不斉 DPPF 誘導体の合成と応用 (徳島大院理工) ○岡部 響聖, 小笠原正道 DPPF (1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene) は、ユニークな立体的・電子的特性を持つ二座ホスフィン配位子であり、有用な補助配位子として様々な遷移金属触媒に応用されている。本発表では DPPF の Cp-Fe-Cp 軸の回転を阻害する架橋置換基を導入することで、ビアリールのアトロプ異性に類似した不斉環境をもつ新規不斉配位子の合成と応用について報告する。 

*はポスター賞応募発表

発行者: 日本プロセス化学会東四国地区フォーラム
代表幹事 宍戸 宏造
問合先: 770-8514 徳島市山城町西浜傍示180
 徳島文理大学薬学部 加来 裕人
 TEL(088)602-8452 FAX(088)655-3051
 e-mail: kaku@ph.bunri-u.ac.jp