

教育研究業績書

2017年10月20日

所属：薬学科

資格：講師

氏名：河井 伸之

| | |
|--------|--------------------|
| 研究分野 | 研究内容のキーワード |
| 有機合成化学 | 不斉合成、触媒、天然物合成 |
| 学位 | 最終学歴 |
| 博士（薬学） | 東京理科大学大学院薬学研究科薬学専攻 |

| 教育上の能力に関する事項 | | |
|----------------------------------|-------------|---|
| 事項 | 年月日 | 概要 |
| 1 教育方法の実践例 | | |
| 1. 双方向型授業の実施 | 2016年 | 小テストを実施し学生の理解度を確認するとともに、必要に応じて課題レポートを提出させ、レポートは添削後返却することで、双方向型の授業を実施した |
| 2. 双方向型授業の実施 | 2015年 | 小テストを実施し学生の理解度を確認するとともに、講義中に演習課題の討論及び討論内容の発表を実施することで、学生同士の討論及び質疑応答の機会を作り、必要に応じて問題解決のヒントを学生に与え誘導し、双方向型の授業を実施した |
| 3. 双方向型授業の実施 | 2015年 | 小テストを実施し学生の理解度を確認するとともに、必要に応じて課題レポートを提出させ、レポートは添削後返却することで、双方向型の授業を実施した |
| 4. マルチメディアを利用した授業実施 | 2015年 | スペクトルチャートを映写して示しながら講義することで、視覚的認識を容易にさせるようにした |
| 5. 双方向型授業の実施 | 2014年 | 小テストを実施し学生の理解度を確認するとともに、必要に応じて課題レポートを提出させ、レポートは添削後返却することで、双方向型の授業を実施した |
| 6. 双方向型の授業実施 | 2014年 | 小テストを実施し学生の理解度を確認するとともに、小グループ討論及び討論内容発表を実施することで学生相互の討論、質疑応答及び必要に応じてヒントを補足し誘導することで、双方向型の授業を実施した |
| 2 作成した教科書、教材 | | |
| 1. 有機化学III、教科書補助資料 | 2016年 | 有機化学IIIで扱う多くの反応例を俯瞰的に見て理解の補助となる反応マップなどの補助資料を作成した |
| 2. 教科書「化学構造と薬理作用－医薬品を化学的に読む－第2版」 | 2015年5月 | 複素環を基盤とする医薬品化学と薬理作用「医薬品を化学的に読む」という視点から解説し、薬理・病態・薬物治療の治療薬も幅広く取り入れ、改訂版の15章を作成した |
| 3. 有機化合物の合成、教科書補助資料 | 2015年 | 医薬品に代表される有機化合物の多くの合成例について、体系的に理解する手助けとなる反応別の補助資料を作成した |
| 4. スペクトルによる構造解析、教科書補助資料 | 2015年 | スペクトルによる構造解析を理解するため、演習問題の解き方及び解説を取り上げた補助資料を作成した |
| 5. スペクトルによる構造解析、教科書演習問題の解説資料 | 2014年 | スペクトルによる構造解析を理解するため、演習問題の解き方及び解説を取り上げた補助資料を作成した |
| 6. 有機化合物の合成、教科書補助資料 | 2014年 | 毎回の講義に関連する有機化学の重要事項の復習と、有機反応の知識に基づいた有機合成化学を体系的に理解するための補助資料を作成した |
| 3 実務の経験を有する者についての特記事項 | | |
| 1. 薬剤師ワークショップを受講 | 2010年5月 | 厚生労働省による認定実務実習指導薬剤師養成のためのワークショップを受講し、実務実習の指導方法を学んだ |
| 2. 応急手当普及員講習会 | 2007年9月 | 救命応急手当（AEDを含む）の必要性を学び、心肺蘇生法やAEDの使用法や気道異物の除去法を習得した |
| 4 その他 | | |
| 1. 高校生への模擬授業 | 2016年3月8日 | 兵庫県立北条高校 大学体験プログラムにおいて薬学分野説明会の講師を担当 |
| 2. 高校生への模擬授業 | 2014年11月14日 | 兵庫県立高砂南高校 大学体験プログラムにおいて薬学分野説明会の講師を担当 |

| 職務上の実績に関する事項 | | |
|-----------------------|---------------|--|
| 事項 | 年月日 | 概要 |
| 1 資格、免許 | | |
| 1. 応急手当普及員 | 2007年9月 | 救命応急手当のやり方を学生に教えるための資格を取得した |
| 2. 薬剤師免状 | 1996年5月 | |
| 2 特許等 | | |
| 1. 特許公開番号：2012-176911 | 2012年9月13日～現在 | 発明の名称：光学活性な1位置換テトラヒドロイソキノリン化合物の製造方法。 特許権者又は出願人：京都薬科大学 上西潤一。 |

| 職務上の実績に関する事項 | | |
|------------------------------|---------------|--|
| 事項 | 年月日 | 概要 |
| 2 特許等 | | |
| 2. 特許公開番号: 2008-222621 | 2008年9月25日～現在 | 発明者: 上西潤一、河井伸之。 発明の名称: β 位に不斉点を有するカルボン酸の製造及び求核剤。 特許権者又は出願人: 503360115独立行政法人科学技術振興機構。 発明者: 小林修、フローリアンバルチオール、松原亮介、河井伸之。 |
| 3. 特許公開番号: 2007-217286 | 2007年8月30日～現在 | 発明の名称: 1,3-アミノアルコール誘導体の立体選択的製造方法。 特許権者又は出願人: 503360115独立行政法人科学技術振興機構。 発明者: 小林修、松原亮介、河井伸之。 |
| 4. 特許公開番号: 2006-206550 | 2006年8月10日～現在 | 発明の名称: δ -イミノマロン酸誘導体の製造方法、及びそのための触媒。 特許権者又は出願人: 503360115独立行政法人科学技術振興機構。 発明者: 小林修、河井伸之。 |
| 5. 特許公開番号: 2005-084802 | 2005年8月10日～現在 | 発明の名称: 高分子内包ルイス酸金属触媒。 特許権者又は出願人: 503360115独立行政法人科学技術振興機構。 発明者: 小林修、秋山良、河井伸之、竹内昌弘。 |
| 3 実務の経験を有する者についての特記事項 | | |
| 1. 薬剤師ワークショップでの報告 | 2010年5月 | 実務実習指導薬剤師養成のためのワークショップを受講し、その報告書を作成した |
| 4 その他 | | |
| 1. 財団法人上尾竹園会奨学金の授与 | 2011年6月 | 顕著な教育研究業績を挙げた40歳未満の教員に対する上尾竹園会から奨学金を授与した |

| 研究業績等に関する事項 | | | | |
|--|---------|-----------|-------------------------------------|--|
| 著書、学術論文等の名称 | 単著・共著書別 | 発行又は発表の年月 | 発行所、発表雑誌等又は学会等の名称 | 概要 |
| 1 著書 | | | | |
| 1. 化学構造と薬理作用－医薬品を化学的に読む－第2版 | 共 | 2015年5月 | 廣川書店 | (監修) 柴崎正勝、赤池昭紀、橋田充 (編集・著) 西出喜代治、佐々木茂貴、柴田敏之 (著) 赤井周司、東屋功、阿部義人、飯島洋、上田昌史、河井伸之、川崎郁勇、來海徹太郎、坂本武史、佐治木弘尚、白石充、杉原多公通、田口博明、竹本佳司 複素環を基盤とする医薬品化学と薬理作用「医薬品を化学的に読む」という視点から解説し、薬理・病態・薬物治療の治療薬も幅広く取り入れ、15章、1～2節、消化器に作用する医薬品 計7ページを作成した |
| 2 学位論文 | | | | |
| 1. PI-PLC阻害剤アカテルピンの合成研究 | 単 | 2001年3月 | 東京理科大学 | ホスファチジルイノシトール特異的ホスホオリパーゼC阻害活性を有するアカテルピンの全合成研究について、得られた成果をまとめた |
| 3 学術論文 | | | | |
| 1. Synthesis of the core tricycle ring domain of (-)-Schulzeine B (査読付) | 共 | 2015年 | J. Org. Chem., 2015, 80, 7790-7796. | N. Hoshiya, K. Noda, Y. Mihara, <u>N. Kawai</u> , and J. Uenishi シュルザインBの三環性骨格の立体的不斉合成を、独自に開発した分子内不斉転写反応を利用して達成した |
| 2. Synthesis of optically pure (R)- and (S)-Tetrahydroisoquinoline-1- and -3-carboxylic acids (査読付き) | 共 | 2015年 | Synthesis, 2015, 47, 1238-1244. | K. Kurata, K. Inoue, K. Nishimura, N. Hoshiya, <u>N. Kawai</u> , and J. Uenishi 創薬化学において必要とされる環状非天然アミノ酸の一つであるテトラヒドロイソキノリン-1-カルボン酸及び3-カルボン酸の立体選択的合成法を開発し、ベンゼン環上に置換基を有する複数のアミノ酸の量エナンチオマーの合成を達成した |
| 3. Stereoselective synthesis of contiguous THF-THF and THF-THP units via PdII-catalyzed tandem reaction with 1,3-chirality transfer. (査読付) | 共 | 2013年10月 | Tetrahedron, 69, 11017-11024. | <u>N. Kawai</u> , Y. Fujikura, J. Takita, J. Uenishi 適当な位置にエポキシドと末端に水酸基を有するキラルなアリルアルコールに対し、THF中、PdCl ₂ (MeCN) ₂ を作用させると、連続するTHF-THF環およびTHF-THP環化合物が立体特異的に得られることを見出した。本反応は、5-exo-tet-5-exo-trig様式のドミノ型環化であり、syn-SN ^{2'} 型で進行することを明らかにした |
| 4. Determination of the absolute structure of (+)-akaterpin. (査読付) | 共 | 2012年 | Chem. Pharm. Bull., 60, 137-143. | H. Hosoi, <u>N. Kawai</u> , H. Hagiwara, T. Suzuki, A. Nakazaki, K. Takao, K. Umezawa, S. Kobayashi アカテルピンの絶対立体配置の決定において、光学分割によってキラルな鍵中間体を光学活性として合成し、最終化合物へと導いた。両エナンチオマーの比旋光度を測定し、アカテルピンのデータと比較することで、その絶対配置を明らかにし、かつ不斉合成が完了した。 |

研究業績等に関する事項

| 著書、学術論文等の名称 | 単著・ 共著書別 | 発行又は 発表の年月 | 発行所、発表雑誌等 又は学会等の名称 | 概要 |
|--|-------------|---------------|---------------------------------------|---|
| 3 学術論文 | | | | |
| 5. Synthesis of the 1-Phenethyltetrahydroisoquinoline alkaloids (+)-Dysoxylone, (+)-Colchiethanamine, and (+)-Colchiethine. (査読付) | 共 | 2012年 | J. Org. Chem., 77, 11101-11108. | R. J. Reddy, <u>N. Kawai</u> , and J. Uenishi 天然の1-フェネチルテトラヒドロイソキノリンアルカロイドである(+)-Dysoxylone, (+)-Colchiethanamine, (+)-Colchiethineを分子内1,3-不斉転写反応を介したアミノ置換反応とジュリアカップリング反応により高い光学純度で合成した |
| 6. Pd(II)-catalyzed cascade reaction with 1,3-chirality transfer; stereoselective synthesis of chiral non racemic 2,2'-THF-THF ring units. (査読付) | 共 | 2011年 | Org. Lett., 13, 2350-2353. | J. Uenishi, Y., Fujikura, <u>N. Kawai</u> Pd(II)触媒によるジアステレオ選択的分子内環化反応において、遠隔位に水酸基を有するキラルなアリルアルコールの適当な位置にエポキシドユニットを組み込んだ前駆体を用いて検討した。連続するオキソヘテロ環をその立体化学を制御しながら合成した。 |
| 7. Stereoselective synthesis of tetrahydroisoquinoline alkaloids: (-)-trolline, (+)-crispin A, (+)-oleracein E. (査読付) | 共 | 2011年 | Tetrahedron, 67, 8648-8653. | <u>N. Kawai</u> , M. Matsuda, J. Uenishi ビスマストリフラート触媒による1,3-不斉転写を伴う光学活性な1位置換テトラヒドロイソキノリン類の合成法を、ピロールアルカロイド合成に適用した。環化前駆体の立体化学を変えることで、両鏡像体として存在するアルカロイドを、それぞれつくり分けることが出来た。 |
| 8. Synthesis of chiral 1-substituted tetrahydroisoquinolines by the intramolecular 1,3-chirality transfer reaction catalyzed by Bi(OTf) ₃ . (査読付) | 共 | 2011年 | J. Org. Chem., 76, 2102-2114. | <u>N. Kawai</u> , R. Abe, M. Matsuda, J. Uenishi Bi(OTf) ₃ 触媒による分子内1,3-不斉転写反応を介した光学活性1位置換テトラヒドロイソキノリン環の構築では、ベンゼン環上の置換基によりその反応性及び選択性が影響することが分かった。とりわけ6位に酸素官能基を含む環化体の合成では、0-エステル基が高い選択性の発現に必須であることを明らかにした。 |
| 9. Synthesis and determination of the relative structure of akaterpin, a potent inhibitor of PI-PLC. (査読付) | 共 | 2011年 | Tetrahedron Lett., 52, 4961-4964. | H. Hosoi, <u>N. Kawai</u> , H. Hagiwara, T. Suzuki, A. Nakazaki, K. Takao, K. Umezawa, S. Kobayashi 構造未決定なアカテルピンの合成において、分子間Diels-Alder反応による下部デカリンの構築で得られた二成分のジアステレオマーをそれぞれ最終化合物へと変換した。アカテルピンと各種スペクトルデータを比較することで、その相対立体化学を明らかにした。 |
| 10. Stereochemistry of Intermolecular Oxypalladation: PdII-Catalyzed 1,3-Chirality Transfer Reaction of Chiral Allylic Alcohol with Methanol. (査読付) | 共 | 2009年 | J. Org. Chem., 74, 5174-5180. | Y. S. Vikhe, S. M. Hande, <u>N. Kawai</u> and J. Uenishi 酸素求核剤による1,3-不斉転写反応を分子間反応に適用させ、アリルアルコールとメタノールとの反応においてsyn-SN2'型反応で進行したアリルエーテルが高い不斉転写を伴いながら得られた。この結果、我々が提唱してきた反応機構が分子間反応においても適用できた。 |
| 11. Lewis acid-catalyzed intramolecular amination via 1,3-chirality transfer. (査読付) | 共 | 2009年 | Tetrahedron Lett., 50, 6580-6583. | <u>N. Kawai</u> , R. Abe, J. Uenishi 1,3-不斉転写を介した分子内アミノ置換反応をテトラヒドロイソキノリン環の立体選択的構築に適用したところ、2価パラジウム触媒では収率及び選択性の低下をもたらした。一方、ビスマストリフラートを触媒として用いると、良好な収率かつ高い不斉転写を引き起こすことを見出した。 |
| 12. An efficient synthesis of 2- and 2,6-substituted piperidines using PdII-Catalyzed 1,3-chirality transfer reaction. (査読付) | 共 | 2009年 | J. Org. Chem., 74, 244-253. | S. M. Hande, <u>N. Kawai</u> , J. Uenishi 求核部位として窒素原子によるアリルアルコールへの分子内不斉転写反応へパラジウム触媒による環化反応を展開した。ピペリジン環の不斉合成が可能となり、天然物であるconiineの両エナンチオマーの合成を行い、その有用性を示すことができた。 |
| 13. Stereochemistry and mechanistic study of intramolecular PdII-catalyzed oxypalladation and 1,3-chirality transfer reactions. (査読付) | 共 | 2008年 | Chem. Asian J., 3, 473-484. | J. Uenishi, Y. S. Vikhe, <u>N. Kawai</u> 光学活性な二置換酸素ヘテロ環の立体選択的な構築法について分子内1,3-不斉転写反応の一般性を精査し、5員環、7員環の合成に適用できた。不斉転写を介した分子内オキシパラデーション反応が光学活性な一置換ヘテロ環の合成を可能にさせ、これらの反応機構を解明した。 |
| 14. Stereoselective synthesis of (-)-diospongin A and B and their C-5 stereoisomers by an intramolecular syn-SN2' type oxypalladation reaction. (査読付) | 共 | 2007年 | Tetrahedron, 63, 9049-9056. | <u>N. Kawai</u> , S. M. Hande, J. Uenishi 2,6-二置換テトラヒドロピラン環を有する天然物ジスポンジンは、シス体のAとトランス体のBが存在する。光学活性なマンデル酸エステルを出発原料として、不斉転写を介した分子内オキシパラデーション反応による環化、ワッカー酸化を鍵反応として、それぞれ立体選択的に合成した。 |
| 15. Stereochemistry and construction of tetra-substituted chiral carbon centers by intramolecular Pd-catalyzed 1,3-chirality transfer reactions. (査読付) | 共 | 2007年 | Eur. J. Org. Chem., 2007, 808-2814. | <u>N. Kawai</u> , J.-M. Lagrange, J. Uenishi パラジウム触媒による分子内1,3-不斉転写反応を展開し、4置換炭素を有する光学活性なテトラヒドロピラン環の立体選択的な合成を検討し、スピロ化合物の新規合成法として本法論の有用性を示した。 |
| 16. Catalytic asymmetric Michael reactions with enamides as nucleophiles. (査読付) | 共 | 2007年 | Angew. Chem. Int. Ed., 46, 7803-7805. | F. Berthiol, R. Matsubara, <u>N. Kawai</u> , S. Kobayashi |

研究業績等に関する事項

| 著書、学術論文等の名称 | 単著・共著書別 | 発行又は発表の年月 | 発行所、発表雑誌等又は学会等の名称 | 概要 |
|--|---------|-----------|---|---|
| 3 学術論文 | | | | |
| eophiles. (査読付) | | | | エンカルバメートを求核剤としたβ-メチル-α-アルキリデンマロネートとの触媒的不斉付加反応を検討した。その結果、触媒としてアントラセンをサイドアームとして組み込んだ2価のキラル銅錯体が、高収率かつ高エナンチオ選択的に付加体を与えることを明らかにした。 |
| 17. Inhibition of transcellular tumor cell migration and metastasis by novel carba-derivatives of cyclic phosphatidic acid. (査読付) | 共 | 2007年 | Biochim. et Biophys. Acta, 1771, 103-112. | A. Uchiyama, M. Mukai, Y. Fujiwara, S. Kobayashi, <u>N. Kawai</u> , H. Murofushi, M. Inoue, S. Enoki, Y. Tanaka, T. Niki, T. Kobayashi, G. Tigy, K. M. Murofushi グリセロール骨格の3位の酸素原子を炭素原子に置き換えた環状リゾホスファチジン酸のカルバ誘導体を合成し、種々の癌細胞に対する癌の浸潤抑制作用を評価した。エマルジョン形成能は改善されないが、生体内の酸および塩基に対してより安定であることが明らかとなった。 |
| 18. (Triisopropylsilyl) -acetaldehyde acetal as a novel protective group for 1,2-dicarbonyls. (査読付) | 共 | 2006年 | Tetrahedron Lett., 47, 5553-5556. | J. Uenishi, Y. Tanaka, <u>N. Kawai</u> ジオールの保護基としてのアセタールは、酸性条件下でジオールにカルボニル化合物を作用させ形成される。酸性条件下で不安定な基質に対しても、アセタール形成およびその脱保護が可能で試薬としてトリイソプロピルシリルアセトアルデヒドアセタールを開発した。 |
| 19. Palladium-catalyzed stereospecific synthesis of 2,6-disubstituted tetrahydropyrans: 1,3-chirality transfer by an intramolecular oxypalladation reaction. (査読付) | 共 | 2006年 | J. Org. Chem., 71, 4530-4537. | <u>N. Kawai</u> , J.-M. Lagrange, M. Ohmi, J. Uenishi キラルなnon-3-ene-2,8-diolに、触媒量の塩化パラジウムアセトニトリル錯体を作用させると、2,6-位に置換基を有するテトラヒドロピランが高い選択性で得られる。ジアステレオマーの関係にある4種のジオールを用い、環化反応の反応性と選択性を精査し、その反応機構を提唱した。 |
| 20. Catalytic enantioselective and diastereoselective addition of aldehyde-derived enecarbamates to α-oxo aldehydes. (査読付) | 共 | 2006年 | Angew. Chem. Int. Ed., 45, 3814-3816. | R. Matsubara, <u>N. Kawai</u> , S. Kobayashi アルデヒド由来のエンカルバメートとアルデヒドとの不斉付加反応において、生成物同士のN, O-アセタール体として与えることを明らかにした。複数のオリゴマーの混合物である粗生成物に、ルイス酸存在下求核剤を作用させると高い光学純度を持つ単一化合物へ誘導できた。 |
| 21. Reactions of 1,1-bis(silylmethyl)-1-alkene with N-halosuccinimide and ozone. (査読付) | 共 | 2005年 | Heterocycles, 66, 595-602. | J. Uenishi, Y. Tanaka, M. Ohmi, H. Shimomura, <u>N. Kawai</u> 3-フェニル-1,1-ビストリメチルシリルメチル-1-プロペンに対して、プロトデシリル化、ハロゲン化、の反応条件に附すと、2位が官能基化されたアリルシランを与えた。一方、オゾンガスを作用させると2級水酸基を有するアリルシランを与え、これらの反応機構を解明した。 |
| 22. Stereochemical control of tertiary alcohol: aldol condensation of lactate derivatives. (査読付) | 共 | 2001年 | Tetrahedron Lett., 42, 5249-5252. | T. Kamino, Y. Murata, <u>N. Kawai</u> , S. Hosokawa, S. Kobayashi 光学活性な乳酸アミドを用いたアルドール反応におけるルイス酸の添加によるジアステレオ選択性の影響を検討した。クロロチタンイソプロポキシドを用いた際に、3級アルコールが高収率かつ高選択性で得られることを明らかにした。 |
| 23. Synthesis of potential key intermediate of akaterpin, specific inhibitor of PI-PLC. (査読付) | 共 | 2000年 | Tetrahedron, 56, 6467-6478. | <u>N. Kawai</u> , Y. Fujibayashi, S. Kuwabara, K. Takao, S. Kobayashi アカテルピンの絶対立体化学を明らかにするため、鍵中間体に対しキラルなスルホキシイミンによる光学分割法を用い、両エナンチオマーの合成を可能にした。また、上部デカリンの橋頭位に下部デカリン環を構築する足がかりとなる側鎖の導入に成功した。 |
| 24. Synthetic study of akaterpin: determination of the relative stereochemistry of the upper decaline moiety with disulfated hydroquinone. (査読付) | 共 | 1999年 | Tetrahedron Lett., 40, 4193-4196. | <u>N. Kawai</u> , K. Takao, S. Kobayashi 天然物アカテルピンは二つのデカリン環がその橋頭位から1炭素鎖を介して結合しているが、デカリン同士の相対立体化学は不明であり、下部デカリン部分をメチル基で置換したモデル化合物の合成により上部デカリンはシス体であると決定できた。 |
| 25. Efficient asymmetric synthesis of cis-2-methylcyclopropanecarboxylic acid. (査読付) | 共 | 1996年 | Tetrahedron, 52, 13327-13338. | T. Onoda, R. Shirai, <u>N. Kawai</u> , S. Iwasaki 有糸分裂阻害剤である天然物キュラシンAの全合成研究の一環として、部分構造であるシス2-メチルシクロプロパンカルボン酸を酒石酸エチルエステルからダブルシモンズミスマス反応を鍵反応として効率的に合成した。 |
| その他 | | | | |
| 1. 学会ゲストスピーカー | | | | |
| 1. Julia-Kocienski reaction for 1-phenethyltetrahydroisoquinoline | 共 | 2013年9月 | ISCC 10 (第10回カルボアニオン化学国際会議) | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Raju Jannapu Reddy, Jun'ichi Uenishi |

研究業績等に関する事項

| 著書、学術論文等の名称 | 単著・ 共著書別 | 発行又は 発表の年月 | 発行所、発表雑誌等 又は学会等の名称 | 概要 |
|---|-------------|---------------|---|--|
| 1. 学会ゲストスピーカー | | | | |
| ne alkaloids. | | |) | 天然の1-フェネチルテトラヒドロイソキノリンアルカロイドである(+)-Dysoxylone, (+)-Colchi ethanamine, (+)-Colchiethineを分子内1,3-不斉転写反応を介したアミノ置換反応とジュリアカップリング反応により高い光学純度で合成した。その過程で見いだした実験結果の詳細について発表した。 |
| 2. 学会発表 | | | | |
| 1. 有機化学系科目における習熟度別講義の三年次生への運用とその評価 | 共 | 2015年3月 | 日本薬学会第135年会、神戸 | 河井伸之、西出喜代治、北山友也、西村奏咲、三浦健、安井菜穂美、中林利克 3年生を対象とした有機化学の科目で習熟度別講義を行い、その教育効果などを発表した |
| 2. Pd(II)-catalyzed tandem reaction for a construction of bis-THF rings. | 共 | 2013年9月 | ISHC 24 (第24回国際複素環式化学会議) | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Raju Jannapu Reddy, Jun'ichi Uenishi 適当な位置にエポキシドと末端に水酸基を有するキラルなアリルアルコールに対し、THF中のPdCl ₂ (MeCN) ₂ を作用させると、連続するビス-THF環THF環化合物が高収率かつ高選択的に得られることを明らかにした。 |
| 3. Neutral Organocatalysts Promoting Intramolecular 1,3-Chirality Transfer. | 共 | 2012年11月 | IKCOC 12 (第12回国際有機化学京都会議) | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Koichi Ishibashi, Jannapureddy Raju, Jun'ichi Uenishi 中性有機分子であるスルホン酸エステル類が分子内1,3-不斉転写を介した1-位置換テトラヒドロイソキノリン環を光学活性体として構築することを明らかにした。 |
| 4. Synthesis of Chiral 1-Substituted Tetrahydroisoquinoline by Cyclization with Neutral Organocatalyst. | 共 | 2011年8月 | The 2nd International Symposium on Process Chemistry. | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Koichi Ishibashi, Jun'ichi Uenishi 中性有機分子であるスルホン酸エステルが触媒的に環化反応を促し、光学活性な1-位置換テトラヒドロイソキノリンを与えた成果を発表した。 |
| 5. Neutral Organocatalysts Promoting Dehydrative Cyclization with 1,3-Chirality Transfer. | 共 | 2011年11月 | 8th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium. | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Koichi Ishibashi, Jun'ichi Uenishi 1,3-不斉転写反応による分子内アミノ置換反応において、中性有機分子であるスルホン酸エステルが触媒として機能した成果を発表した。 |
| 6. Catalytic intramolecular 1,3-chirality transfer reaction to form azaheterocycles. | 共 | 2010年5月 | The 21st French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistry. | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Mika Matsuda, Ryuzo Abe, Keishi Takemura, Jun'ichi Uenishi キラルな2級アリルアルコールの水酸基を脱離基とした分子内置換反応において、1,3-不斉転写を鍵として種々のアザヘテロ環の合成に関する成果を発表した。 |
| 7. 1,3-Chirality Transfer on Lewis Acids Catalyzed Intramolecular Amino Substitution. | 共 | 2009年11月 | 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry. | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Ryuzo Abe, Mika Matsuda, Sudhir Mahadeo Hande, Jun'ichi Uenishi 1-位置換テトラヒドロイソキノリン環の構築において、ルイス酸が分子内アミノ置換反応を触媒し、高い1,3-不斉転写をもたらした成果を報告した。 |
| 8. Stereochemistry and mechanistic study of intramolecular Pd(II)-catalyzed oxypalladation and 1,3-chirality transfer reaction. | 共 | 2008年12月 | International Symposium on Integrated Medicinal Science. | Yogesh S. Vikhe, <u>Nobuyuki Kawai</u> , Jun'ichi Uenishi 分子間1,3-不斉転写反応におけるオキシパラデーション反応の立体化学を基に反応機構に関する研究の成果を発表した。 |
| 9. Total synthesis of (-)-zampanolide. | 共 | 2008年12月 | International Symposium on Integrated Medicinal Science | Takuya Iwamoto, <u>Nobuyuki Kawai</u> , Jun'ichi Uenishi 海洋性海綿微生物から単離された抗腫瘍作用を有するザンパノリドの全合成についてその成果を発表した。 |
| 10. Synthesis of oxa- and azaheterocycles by an intramolecular oxy- and aminopalladation via 1,3-Chirality transfer. | 共 | 2007年8月 | American Chemical Society 234th National Meeting & Exposition | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Jean-Marie Lagrange, Yogesh S. Vikhe, Sudhir M. Hande, Jun'ichi Uenishi 分子内1,3-不斉転写を介したオキシパラデーションやアミノパラデーションによる光学活性な飽和酸素及び窒素環の合成に関する成果を発表した。 |
| 11. Palladium(II)-Catalyzed Stereospecific Cyclizations and Their Stereochemistries. | 共 | 2007年7月 | The 14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS14) | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Jean-Marie Lagrange, Yogesh S. Vikhe, Jun'ichi Uenishi 2価パラジウムの触媒的環化反応における立体特異性と反応成績体の立体化学の決定から反応機構の提唱に至るまでの過程を発表した。 |
| 12. Stereocontrolled total synthesis of diospongin A and B. | 共 | 2007年7月 | ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC International Conference on Biodiversity and Natural Products | Sudhir M. Hande, <u>Nobuyuki Kawai</u> , and Jun'ichi Uenishi 分子内1,3-不斉転写反応を鍵反応として天然物ジオスポンジン類、シスピランのAとトランスピランのBの合成に関する成果を発表した。 |
| 13. The synthesis of oxa- and azaheterocycles by an intramolecular oxy- and aminopalladation via 1,3-chirality transfer. | 共 | 2006年7月 | ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC International Conference on Biodiversity and Natural Products. | <u>Nobuyuki Kawai</u> , Jean-Marie Lagrange, and Jun'ichi Uenishi 1,3-不斉転写を介したオキシパラデーションやアミノパラデーションによる光学活性な飽和酸素及び窒素環の合成に関する成果を発表した。 |

研究業績等に関する事項

| 著書、学術論文等の名称 | 単著・共著書別 | 発行又は発表の年月 | 発行所、発表雑誌等又は学会等の名称 | 概要 |
|---|---------|-----------|---|---|
| 2. 学会発表 | | | | |
| 14. Palladium-catalyzed stereospecific synthesis of 2,6-disubstituted tetrahydropyrans: 1,3-chirality transfer by an intramolecular oxy-palladation reaction. | 共 | 2006年4月 | 第8回国際有機化学シンポジウム | Jean-Marie Lagrange, Masashi Ohmi, Nobuyuki Kawai, and Jun'ichi Uenishi 2価パラジウムを触媒とした分子内オキシパラデーション反応により、2,6-二置換テトラヒドロピラン環の立体特異的な合成についてその成果を発表した。 |
| 15. Synthetic Study of Dactylolide | 共 | 2006年3月 | Kyoto Pharmaceutical University 21st Century COE Program, International Symposium on Integrated Medicinal Science for Drug Discovery-Tradition to Structural Biology / Medicinal Science Research on Difficult Diseases; "Development of Drug Discovery Frontier Integrated from Tradition to Proteome" | Takuya Iwamoto, Nobuyuki Kawai, and Jun'ichi Uenishi. 1,1-ジプロモジエンに対する連続する熊田カップリングにより幾何異性をコントロールしながら、2つのアルキル基の導入についてその成果を発表した。 |
| 16. Triisopropylsilylacetaldehyde Acetal (TIPS-AA); A Novel Acetal Protecting Group for Diols. | 共 | 2006年3月 | Kyoto Pharmaceutical University 21st Century COE Program, International Symposium on Integrated Medicinal Science for Drug Discovery-Tradition to Structural Biology / Medicinal Science Research on Difficult Diseases; "Development of Drug Discovery Frontier Integrated from Tradition to Proteome" | Nobuyuki Kawai, Yusuke Tanaka, and Jun'ichi Uenishi. ジオールの保護基として開発したトリイソプロピルシリルアセトアルデヒドアセタールに関して、アセタール形成能および脱保護に関する研究成果を発表した。 |
| 3. 総説 | | | | |
| 1. PdII触媒を用いる分子内不斉転写反応の立体化学と合成的応用 (査読付) | 共 | 2013年 | 有機合成化学協会誌, 71, 912-925. | 上西潤一、河井伸之 これまでに報告した学術論文を基にした総合論文であり、分子内オキシパラデーション反応を利用した光学活性な飽和酸素環の立体選択的な構築についての基質一般性、反応機構解明のため検討およびメカニズムの提唱を報告した。また、オキシパラデーション反応の応用として、種々の天然物合成へ展開について報告した。 |
| 4. 芸術 (建築模型等含む) ・スポーツ分野の業績 | | | | |
| 5. 報告発表・翻訳・編集・座談会・討論・発表等 | | | | |
| 6. 研究費の取得状況 | | | | |
| 1. 分子内不斉転写反応による1位置換テトラヒドロイソキノリンアルカロイドの合成 | 単 | 2014年現在 | 科学研究費補助金 (種目; 基盤研究C) | 2014年度 1,600,000 円 (2015年度 1,100,000 円 2016年度 1,200,000 円 合計 3,900,000 円) |
| 2. アミンの不斉分子内アリル化反応の開発 | 単 | 2011年 | 財団法人上尾竹園会奨学金 | (3S)-(E)-N-Boc-N-[2-[2-(3-hydroxybut-1-enyl)-phenyl]ethyl]amineにBi(OTf) ₃ を作用させると、(S)-(E)-N-Boc-1-propenyltetrahydroisoquinolineが高収率かつ高い光学純度で得られることを見いだしている。しかし、反応は低温下希釈条件で行い、脱水剤を必要とした。これらの問題を解決すべき、他の分子が触媒として働くかを検討した。その結果、有機分子であるスルホン酸エステルが有効に機能することを明らかにした。 2011年度 300,000 円 |
| 3. ルイス酸触媒による直接的アミンのアリル化反応の開発 | 単 | 2010年 | 科学研究費補助金 (種目; 若手研究B) | キララなアミノアルコールからビスマストリフラート触媒による分子内1,3-不斉転写反応を利用した光学活性な1位アルケニル置換テトラヒドロイソキノリン類の合成を検討した。本環化反応は、基質のベンゼン環上の置換基が大きく影響することが分かった。6位にメトキシ基を有する環化体はラセミ体として与えたのに対し、ピバロイルオキシ基に誘導することで対応する環化体は93 : 7の光学純度で合成することが出来た。この実験結果を基に、7位がメトキシ基、6位がピバロイルオキシ基を有する1位プロペニルテトラヒドロイソキノリンを高い光学純度で合成できることを明らかにし、テトラヒドロイソキノリンアルカロイドである(+)-trolline, (-)-crispine A |

研究業績等に関する事項

| 著書、学術論文等の名称 | 単著・ 共著書別 | 発行又は 発表の年月 | 発行所、発表雑誌等 又は学会等の名称 | 概要 |
|--------------------------------|-------------|---------------|---------------------------|---|
| 6. 研究費の取得状況 | | | | |
| 4. 連続した四級不斉炭素を有する天然物の効率的合成法の開発 | 単 | 2008年 | 科学研究費補助金（種目；若手研究B） | を合成できた。 2010年度 1,700,000 円 2011年度 1,400,000 円 合計 3,100,000 円 連続した四級炭素を有する天然物プラテンシマイシンとシマラクトンのピシクロラクトン部分の合成に着手した。前者では、ジエン部分にはシクロペンタン環、ジエノフィル部分に3置換アルケンを有する環化前駆体を合成し、200℃に加熱することで、望む四級炭素を有する三環性化合物を高い選択性で得ることが出来た。後者では、ラクトン体に対して渡間的環化反応により望む立体化学を有するシクロペンタン環化合物を単一化合物として得ることが出来た。 2008年度 1,800,000 円 2009年度 1,500,000 円 合計 3,300,000 円 |
| 5. 神経細胞伸長促進作用を有するシマラクトンAの合成研究 | 単 | 2006年 | 有機合成化学協会研究企画賞（中外製薬 研究企画賞） | シマラクトンAを合成するために、2,3-シグマトロピー転位反応を介した立体選択的な四級炭素の構築を計画した。分子内にアリルスルフィドを有する α -アゾ- β -ケトエステルに対し、ロジウム触媒を作用させたカルベノイドの発生、続く環状硫黄イリドの形成を検討した。反応系中で発生させたカルベノイド種は、アリルスルフィドの硫黄原子とは反応せず、アルケン部分と反応しシクロプロパン化が進行し、かつ高い立体選択性で対応する生成物が単一化合物として得られたことを明らかにした。 2007年度 500,000 円 |

学会及び社会における活動等

| 年月日 | 事項 |
|---------------------------|---|
| 1. 2013年3月27日から2013年3月30日 | 日本薬学会第133年会、審査員 |
| 2. 2011年3月28日から2011年3月31日 | 日本薬学会第131年会、座長 |
| 3. 2011年10月22日 | 第61回日本薬学会近畿支部総会・大会、座長 |
| 4. 2009年～現在 | 学術論文レフリー（Journal of Organic Chemistry：13報、Tetrahedron Letter：2報、Tetrahedron：1報） |
| 5. 2008年10月24日 | 第59回日本薬学会近畿支部総会・大会、座長 |
| 6. 2007年1月26日2007年1月27日 | 難病克服をめざした創薬科学合同研究成果発表会、座長 |
| 7. 2007年から2010年 | 応急手当普及員 |
| 8. 2006年10月28日 | 第56回日本薬学会近畿支部総会・大会、座長 |