

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21198

研究課題名(和文) イプチセンで挟まれた半剛直有機カゴ分子の創製

研究課題名(英文) Synthesis of semi-rigid organic cage compounds sandwiched between iptycenes

研究代表者

新藤 充 (Shindo, Mitsuru)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：40226345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：筆者らが見出したイノラートとシリルベンザインとの3連続環化付加反応による1,8,13位置換トリシリルトリプチセンの新規合成法を基盤として、2分子のイプチセンを「底」と「蓋」として、それらを複数の「支柱」でつなげた共有結合性半剛直非金属有機カゴ分子の合成を目的とした。トリシリルトリプチセンをトリプロモトリプチセンに変換し、カップリング反応で支柱を形成し、別途合成したトリホルミルトリプチセンとの縮合でカゴ分子を高収率で合成した。同様に壺型かご分子も合成した。これらに関連して、パラジウムが4反応を触媒する連続反応によるキラルトリプチセンの合成、およびトリプチセンの開環反応も見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トリプチセンという剛直なプロペラ型分子を底と蓋とするような半剛直カゴ分子の合成に成功した。将来、トリプチセンをイプチセンに拡張することで「底」と「蓋」の大きさを拡大し、さらに支柱の本数、長さ、幅を調整することによりカゴ分子の内孔の大きさを自在に調整することができると思われる。このかご分子は、その内部の分子空間を利用した高度な分子認識や触媒機能の発現、また、規則的な配列をもつ細孔材料等に展開可能と考える。以上、本成果は、ホストゲスト化学、酸塩基複合触媒機能、多孔性材料、ドラッグデリバリーシステム、不安定分子の隔離安定化などに応用可能なカゴ分子の合成法を提供するものである。

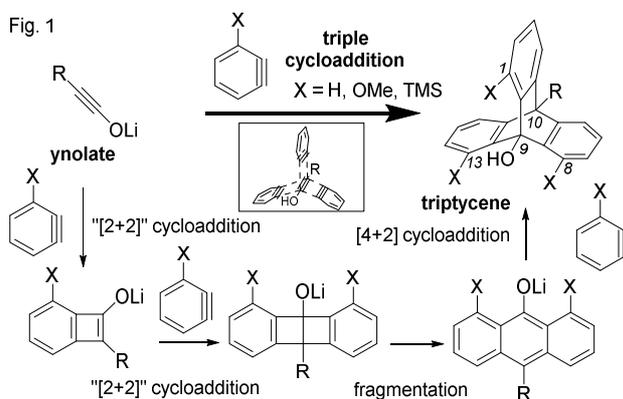
研究成果の概要(英文)：We have already found a novel method for the synthesis of 1,8,13-substituted trisilyltriptycenes via three consecutive cycloaddition reactions of ynolates with silylbenzynes. Using this method, we aimed to synthesize covalent semi-rigid nonmetallic organic cage compounds consisting of two molecules of iptycenes as a bottom and a cap connected by multiple pillars. Trisilyltriptycene was converted to tribromotriptycene, on which the pillars were formed by metal-catalyzed coupling reaction. The cage compounds were synthesized in high yield by condensation of the bottom triptycene with triformyltriptycene. Similarly, a vase-shaped cage compounds were also synthesized. We also found the synthesis of chiral triptycenes by sequential reactions in which palladium catalyzes four reactions, and the ring-opening reactions of triptycenes.

研究分野：有機合成化学

キーワード：トリプチセン ベンザイン かご分子 イノラート

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 安定高エネルギー求核剤であるイノラートを先進的機能性炭素反応剤として、この機能の開拓とその合成化学的应用研究を行い、連続反応による多置換環状化合物の合成、トルク選択的多置換オレフィン化反応など多くの合成反応と合成的応用を報告してきた。その研究途上、イノラートとベンザインとの反応、すなわち高エネルギー求核剤と高エネルギー求電子剤との反応による新規トリプチセン合成法を見出した(図1)<sup>1,2,3</sup>。この反応は歪み環の開裂を含む3連続環化付加という新連続反応であることを実験化学的および理論計算化学的に明らかにした。また、本法は9位の橋頭位に水酸基を有している点でも特徴的である。さらにシリルベンザインを用いることで高歪みトリシリルトリプチセンの立体選択的合成法を見出した<sup>4</sup>。そしてこの歪みエネルギーを駆動力にトリプチセンの1,8,13位に置換基を効率よく導入する方法論を見出した。ここで9位のヒドロキシ基は、R基導入の際に用いる金属触媒によるカップリング反応に有効な補助基として機能している。この合成法の特徴はトリプチセンの片面に選択的に官能基を導入することができる唯一の方法である点である。これまで合成的研究が遅滞してきたトリプチセン1,8,13位の化学修飾の突破口を開いた。

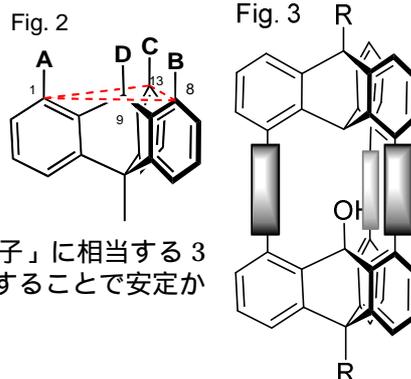


また、本法は9位の橋頭位に水酸基を有している点でも特徴的である。さらにシリルベンザインを用いることで高歪みトリシリルトリプチセンの立体選択的合成法を見出した<sup>4</sup>。そしてこの歪みエネルギーを駆動力にトリプチセンの1,8,13位に置換基を効率よく導入する方法論を見出した。ここで9位のヒドロキシ基は、R基導入の際に用いる金属触媒によるカップリング反応に有効な補助基として機能している。この合成法の特徴はトリプチセンの片面に選択的に官能基を導入することができる唯一の方法である点である。これまで合成的研究が遅滞してきたトリプチセン1,8,13位の化学修飾の突破口を開いた。

(2) 独立した3次元微小閉鎖空間をもつ有機カゴ分子は分子認識、分子包接、触媒機能、多孔質細孔材料など多くの機能と応用が期待される有機材料の素材である<sup>5</sup>。多くの有機カゴ分子はMOF、PCPなど有機金属錯体からなり比較的短段階で合成できるが、化学的安定性にやや欠け、構造特性や機能が金属の性質に依存している面がある。一方、非金属性有機カゴ状分子といえばカルセランドなど、骨格に単結合が多く配置された柔軟な構造体がいくつか知られている。その多くが芳香環を単結合で結合した比較的柔軟な球形状のカプセル型分子や水素結合など弱い結合力の超分子カプセル分子である。カゴ分子の内部分子空間で分子認識や触媒等の機能性を持たせたい場合、より確実に定まった空間を形成するためには、柔軟な構造だけでなく剛直もしくは半剛直な構造も有効である。しかしながら立方体や直方体のような分子空間をもつ堅牢な非金属性有機カゴ分子の報告は少ない。

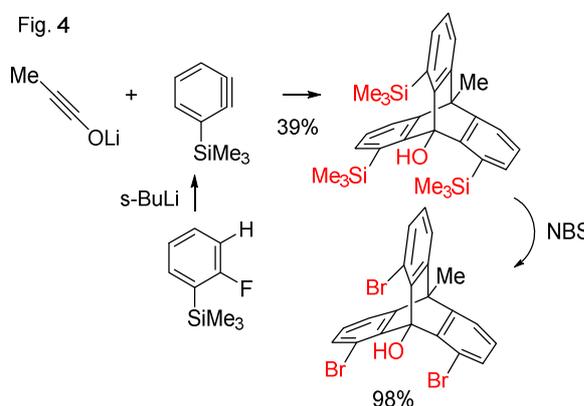
### 2. 研究の目的

上述の1,8,9,13位置換トリプチセンの4置換基(図2)は同一平面上にあり、その置換基はすべてトリプチセンのベンゼン環と平行に対称性良く位置を定めて配列している。この構造特性を利用して、本研究では2分子のトリプチセンを「底」と「蓋」としてそれらを複数の「支柱」でつなげた共有結合性半剛直非金属性有機カゴ分子(図3)の合成を目的とした。このトリプチセンを「カゴの格子」に相当する3本のリンカー(炭素鎖、環など)を用いて共有結合で連結することで安定かつ剛直もしくは半剛直なカゴ状分子を合成する。



### 3. 研究の方法

筆者らが開発した方法でイノラートと3-シリルベンザインとの3連続付加反応にてシン置換トリシリルトリプチセンを合成する。シリル基をN-ブromo琥珀酸イミド(NBS)で処理して1,8,13-トリブモトリプチセンに変換する(図4)。これを起点に各種金属触媒カップリング反応で「底」および「蓋」となる1,8,13-三置換トリプチセンを合成する。これらを連結する結合形成反応を各種検討し、底と蓋がエンド型に結合したカゴ分子を合成する。

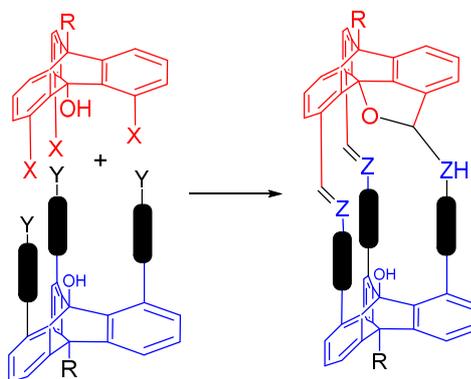


## 4. 研究成果

### (1) トリブチセンと「底」および「蓋」とするカゴ分子の合成

1, 8, 13 - トリプロモトリブチセンに対して鈴木カップリングでビニル基を導入し、それを酸化開裂させることで蓋に相当するトリホルミルトリブチセンを合成した。一方、1, 8, 13 - トリプロモトリブチセンに対して「支柱」に相当するパラ位に官能基を持ったフェニルホウ酸をカップリングさせて、そのパラ位置換基をアミノ基に変換して底の部分のトリブチセンを合成した。両者を脱水縮合したところ、80%以上の高収率でカゴ分子を合成することに成功した(図5)。9位のヒドロキシ基がイミンをロックし、熱力学的に安定なカゴ分子が生成したと考えられる。この方法をさらに拡大して、各種「支柱」に相当するアルキル鎖やアリール鎖を試みたところ、比較的柔軟な「支柱」でもカゴ分子が合成できることが判明した。本手法は、拡張トリブチセンやイブチセンを用いた内部分子空間の大きなカゴ分子を作る新しい方法論となると考えられる。

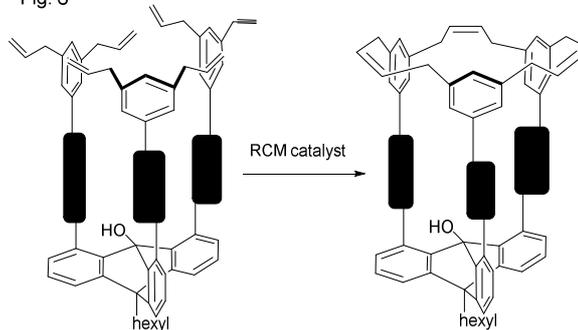
Fig. 5



### (2) トリブチセンにより固定化された置換基を連結することによる壺型かご分子の合成

上記で1, 8, 13位の「支柱」の末端に3, 5 - ジアリルフェニル基を結合させて、閉環メタセシス反応に付したところ、3つのベンゼン環が2 - プテニル基で連結したメタシクロファンが生成した。この生成物は、全トランス型、トランス-トランス-シス型およびトランス-シス-シス型の3種の立体異性体の混合物と考えられる。この分子は壺(カップ)型分子であり、そのホスト機能に興味もたれる。また、ここで「支柱」の部分切断することができれば、メタシクロファンが得られることになる。本系では3組のアリル基が「土台」上に互いに近接位に固定されているため、分子間反応による重合が抑制され、環化反応が効率よく進行したものと考えられる。このような土台固定型の合成の特徴が表れている。

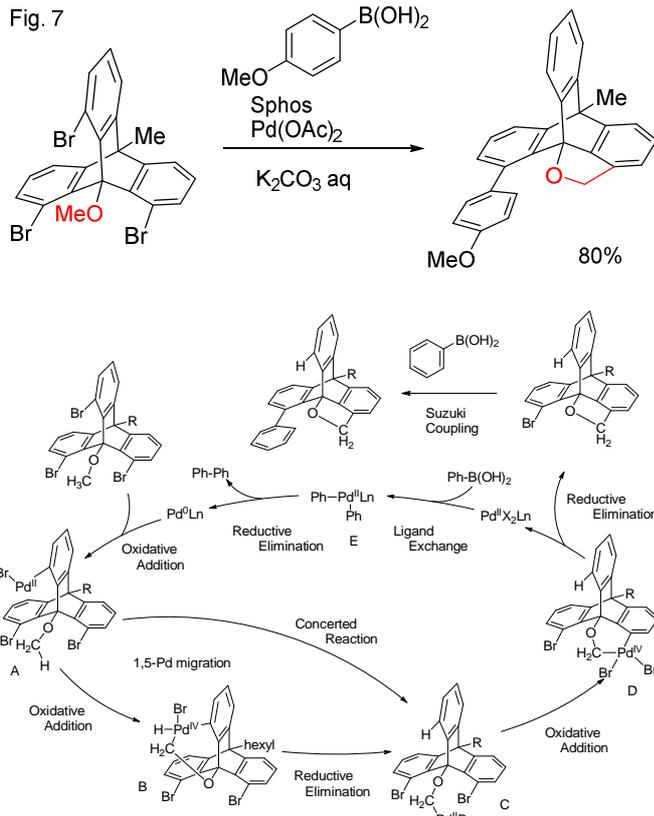
Fig. 6



### (3) パラジウム触媒が4種の結合形成反応を触媒するキラルトリブチセンの合成<sup>6</sup>

本研究における原料合成の過程で新しい連続反応を見出した。9 - メトキシ - 1, 8, 13 - トリプロモトリブチセンに対して、フェニルホウ酸との鈴木カップリングを行ったところ、意外にも図7のようなキラルなトリブチセンが得られた。鈴木カップリングは1か所のみ進行し、プロモ基の1か所は還元され、残り1か所は9位と架橋されていた。この反応機構を詳細に解析し図7下のような機構を提唱した。Ar-Brに酸化的付加したパラジウム(II)が近接したMeO基のC-H結合を活性化したのち1,5-シフトし、化合物Cが生成する。さらにここで生じたPd(II)がAr-Brに酸化的付加してPd(IV)を経てCC結合を形成し架橋環を形成する。ここで生じたPd(II)はフェニルホウ酸とリガンド交換し、還元的脱離によりPd(0)となり一方でビフェニルが生成する。このPd(0)が最後の鈴木カップリングを触媒して生成物を与える。この反応機構は理論計算によっても支持された。Pdの1,5-シフトはこれまで数例しかない珍しい現象である。また

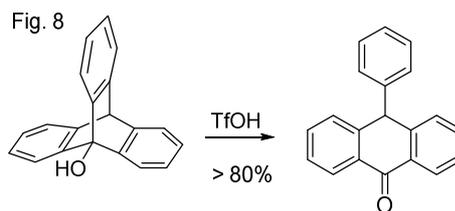
Fig. 7



この一連の連続反応で Pd 触媒が 4 種類の反応を触媒している点で特徴的な連続反応である。この生成物はキラルであり、光学活性カラムを用いた光学分割にも成功した。この種のキラルトリプチセンの光学分割例は少なく、筆者らの合成した化合物の中で今回初めて分割に成功した。

#### (4) 酸によるトリプチセンの開環反応の発見とアセン合成<sup>7</sup>

トリプチセン上の官能基変換の検討段階で新たな骨格変換反応を見出した。9-ヒドロキシトリプチセンを強酸で処理したところ、バレン骨格が開環し収率よくアントロンが生成した(図8)。本反応は逆フリーデルクラフツ反応の機構で進行していると考えられる。本反応の一般性は高く、より電子豊富なベンゼン環がプロトン化されてからそこに結合する架橋結合が切断されて開環するが、必ずしも電子豊富なベンゼン環でなくても開環する。トリプチセンの開環反応はこれまで特殊な基質で数報しか報告されてなく、一般性の高い開環は本例が初めてである。本反応を利用して、機能性材料として有用なアセンの合成を試み、テトラセンを合成することができた。



#### 結語

トリプチセンを底と蓋とするような半剛直カゴ分子の合成に成功した。この方法論が確立されれば、トリプチセンの「羽根」を縮合環とした拡張トリプチセンやトリプチセンが複数縮合したイプチセン類に拡張することで「底」と「蓋」を拡大することができ、リンカーである柱や壁の本数、長さ、幅も任意に調整・合成できるため、カゴ分子の内孔の大きさや「支柱」の長さを自在に調整することができる。また、筆者が合成するトリプチセンは橋頭位(9位)にも官能基(X=OH)があるために、細孔内反応や高度な分子認識も可能となると考えられる。このカゴ分子は対称性が高いイプチセンが基礎となっているため結晶性がよく、構造解析や取り扱いが容易なだけでなく、ゼオライトのような規則的な配列をもつ細孔材料にも展開可能と考える。将来、分子認識、包接などホストゲスト化学、“frustrated ion pair”のようなイオン分離した酸塩基複合触媒機能、対称性が高く結晶性のよいMOFや結晶スポンジのような多孔性材料、ドラッグデリバリーシステム(DDS)、不安定分子の隔離安定化などの応用が期待できる。

#### <引用文献>

- 1 S. Umezu, G. dos Passos Gomes, T. Yoshinaga, M. Sakae, K. Matsumoto, T. Iwata, I. Alabugin, M. Shindo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 1298.
- 2 T. Iwata, M. Hyodo, T. Fukami, Y. Shiota, K. Yoshizawa, M. Shindo, *Chem. – A Eur. J.* **2020**, *26*, 8506.
- 3 J. Sun, T. Iwata, M. Shindo, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1084.
- 4 T. Yoshinaga, T. Fujiwara, T. Iwata, M. Shindo, *Chem. – A Eur. J.* **2019**, *25*, 13855.
- 5 M. Mastalerz, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042.
- 6 T. Iwata, S. Kumagai, T. Yoshinaga, M. Hanada, Y. Shiota, K. Yoshizawa, M. Shindo, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 11548.
- 7 T. Iwata, R. Kawano, T. Fukami, M. Shindo, *Chem. – A Eur. J.* **2022**, *28*.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 19件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 5件）

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru, Hyodo Mizuki, Fujiwara Takumi, Kawano Ryusei, Kuhn Leah, Alabugin Igor V.   | 4. 巻<br>54                |
| 2. 論文標題<br>3-Trifluoromethylbenzynes: Precise Orientation in Cycloaddition Reaction Enabled Regioselective Synthesis of Trifluoromethylated Triptycenes   | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Synthesis   | 6. 最初と最後の頁<br>4971 ~ 4978 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1055/a-1818-0576   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>該当する              |
| 1. 著者名<br>Takeda Shuso, Hirao-Suzuki Masayo, Shindo Mitsuru, Aramaki Hironori   | 4. 巻<br>44                |
| 2. 論文標題<br>(-)-Xanthatin as a Killer of Human Breast Cancer MCF-7 Mammosphere Cells: A Comparative Study with Salinomycin   | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Current Issues in Molecular Biology   | 6. 最初と最後の頁<br>3849 ~ 3858 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3390/cimb44090264  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                 |
| 1. 著者名<br>Takegawa Kazuto, Ito Takeshi, Yamamoto Atsushi, Yamazaki Naoshi, Shindo Mitsuru, Shinohara Yasuo  | 4. 巻<br>101               |
| 2. 論文標題<br>KH 17, a simplified derivative of bongkreki acid, weakly inhibits the mitochondrial ADP/ATP carrier from both sides of the inner mitochondrial membrane                                  | 5. 発行年<br>2023年           |
| 3. 雑誌名<br>Chemical Biology & Drug Design  | 6. 最初と最後の頁<br>865 ~ 872   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1111/cbdd.14194  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |
| 1. 著者名<br>Nishimura Takeshi, Makigawa Saki, Sun Jun, Kodama Kozue, Sugiyama Hiromi, Matsumoto Kenji, Iwata Takayuki, Wasano Naoya, Kano Arihiro, Morita Miyo Terao, Fujii Yoshiharu, Shindo Mitsuru | 4. 巻<br>13                |
| 2. 論文標題<br>Design and synthesis of strong root gravitropism inhibitors with no concomitant growth inhibition  | 5. 発行年<br>2023年           |
| 3. 雑誌名<br>Scientific Reports  | 6. 最初と最後の頁<br>5173        |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1038/s41598-023-32063-z  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                 |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Shindo Mitsuru, Iwata Takayuki, Kano Arihiro, Shinohara Yasuo   | 4. 巻<br>80                |
| 2. 論文標題<br>Synthesis and Conversion of Bongkreki Acid and its Bioactivity | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan                   | 6. 最初と最後の頁<br>1136 ~ 1148 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.5059/yukigoseikyokaishi.80.1136            | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                    | 国際共著<br>-                 |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Shindo Mitsuru, Iwata Takayuki  | 4. 巻<br>33              |
| 2. 論文標題<br>Cycloaddition Initiated by Ynolates: High-Energy Dianion Equivalents as a Molecular Glue | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Synlett   | 6. 最初と最後の頁<br>531 ~ 545 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1055/s-0040-1719857  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-               |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Matsumoto Kenji, Shindo Mitsuru, Yoshida Masahiro  | 4. 巻<br>79              |
| 2. 論文標題<br>Development of Aerobic Oxidative Transformations of Aromatic C-H Bonds Using a Heterogeneous Metal Catalyst | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan  | 6. 最初と最後の頁<br>755 ~ 765 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.5059/yukigoseikyokaishi.79.755  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Fujiwara Yoshinobu, Ito Takeshi, Toiyama Atsumi, Yamamoto Takenori, Yamazaki Naoshi, Shindo Mitsuru, Shinohara Yasuo                                 | 4. 巻<br>4             |
| 2. 論文標題<br>Suramin Inhibits Mitochondrial ADP/ATP Carrier, Not Only from the Cytosolic Side But Also from the Matrix Side, of the Mitochondrial Inner Membrane | 5. 発行年<br>2021年       |
| 3. 雑誌名<br>BPB Reports  | 6. 最初と最後の頁<br>92 ~ 97 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1248/bpbreports.4.3_92  | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-             |

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Iwata Takayuki, Kumagai Satoru, Yoshinaga Tatsuro, Hanada Masato, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Shindo Mitsuru       | 4. 巻<br>27                  |
| 2. 論文標題<br>Quadruple Role of Pd Catalyst in Domino Reaction Involving Aryl to Alkyl 1,5 Pd Migration to Access 1,9 Bridged Triptycenes | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry A European Journal   | 6. 最初と最後の頁<br>11548 ~ 11553 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/chem.202101728   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                   |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Hirao-Suzuki Masayo, Takeda Shuso, Shindo Mitsuru   | 4. 巻<br>4               |
| 2. 論文標題<br>Exposure to (-)-Xanthatin during the Haploid Formation of Mouse Spermatocyte GC-2spd(ts) Cells, an in vitro Male Germ Cell Model | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>BPB Reports   | 6. 最初と最後の頁<br>202 ~ 205 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1248/bpbreports.4.6_202  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている(また、その予定である)   | 国際共著<br>-               |

|   |                          |
|---|--------------------------|
| 1. 著者名<br>Iwata Takayuki, Kawano Ryusei, Fukami Takuto, Shindo Mitsuru                                      | 4. 巻<br>28               |
| 2. 論文標題<br>Retro Friedel Crafts Type Acidic Ring Opening of Triptycenes: A New Synthetic Approach to Acenes | 5. 発行年<br>2022年          |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry A European Journal  | 6. 最初と最後の頁<br>e202104160 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/chem.202104160  | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Yoshinaga Tatsuro, Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru   | 4. 巻<br>49              |
| 2. 論文標題<br>Mild Environment-friendly Oxidative Debenzylation of N-Benzylanilines Using DMSO as an Oxidant | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry Letters   | 6. 最初と最後の頁<br>191 ~ 194 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/cl.190854   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-               |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Shindo Mitsuru, Makigawa Saki, Matsumoto Kenji, Iwata Takayuki, Wasano Naoya, Kano Arihiro, Morita Miyo Terao, Fujii Yoshiharu | 4. 巻<br>172                   |
| 2. 論文標題<br>Essential structural features of (2Z,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoic acid for inhibition of root gravitropism                   | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Phytochemistry   | 6. 最初と最後の頁<br>112287 ~ 112287 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.phytochem.2020.112287  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                     |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Iwata Takayuki, Hyodo Mizuki, Fukami Takuto, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Shindo Mitsuru | 4. 巻<br>26                |
| 2. 論文標題<br>Anthranoxides as Highly Reactive Arynophiles for the Synthesis of Triptycenes                    | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry A European Journal  | 6. 最初と最後の頁<br>8506 ~ 8510 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/chem.202002065  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Sun Jun, Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru  | 4. 巻<br>49                |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of 9-Hydroxytriptycenes Bearing a Functionalized Substituent at the C-10 Position through a Triple Cycloaddition Reaction of Ynolates Derived from 2,6-Di-tert-butylphenyl Esters | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry Letters  | 6. 最初と最後の頁<br>1084 ~ 1087 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/cl.200412  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-                 |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Shindo Mitsuru, Iwata Takayuki, Yoshinaga Tatsuro                             | 4. 巻<br>31                |
| 2. 論文標題<br>Flow Synthesis of Triptycene via Triple Cycloaddition of Ynolate to Benzynes | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Synlett   | 6. 最初と最後の頁<br>1903 ~ 1906 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1055/s-0040-1706417                                      | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                 |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Shindo Mitsuru, Makigawa Saki, Kodama Kozue, Sugiyama Hiromi, Matsumoto Kenji, Iwata Takayuki, Wasano Naoya, Kano Arihiro, Morita Miyo Terao, Fujii Yoshiharu | 4. 巻<br>179                   |
| 2. 論文標題<br>Design and chemical synthesis of root gravitropism inhibitors: Bridged analogues of ku-76 have more potent activity  | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Phytochemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>112508 ~ 112508 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.phytochem.2020.112508   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                     |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Matsumoto Kenji, Toubaru Yasunori, Tachikawa Shohei, Miki Ayaka, Sakai Kentaro, Koroki Syota, Hirokane Tsukasa, Shindo Mitsuru, Yoshida Masahiro    | 4. 巻<br>85                  |
| 2. 論文標題<br>Catalytic and Aerobic Oxidative Biaryl Coupling of Anilines Using a Recyclable Heterogeneous Catalyst for Synthesis of Benzidines and Bicarbazoles | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>The Journal of Organic Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>15154 ~ 15166 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.joc.0c02020   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                   |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru               | 4. 巻<br>50            |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of 1,8,13-Substituted Triptycenes | 5. 発行年<br>2021年       |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry Letters                            | 6. 最初と最後の頁<br>39 ~ 51 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/cl.200600          | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)                 | 国際共著<br>-             |

〔学会発表〕 計35件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>船津心吾, 梶原康平, 岩田隆幸, 新藤充       |
| 2. 発表標題<br>ジビニルケトンの高度活性化による中性ナザロフ反応の開発 |
| 3. 学会等名<br>第20回次世代を担う有機化学シンポジウム        |
| 4. 発表年<br>2022年                        |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>船津心吾、梶原康平、岩田隆幸、新藤充    |
| 2. 発表標題<br>高度活性化ジビニルケトンの中性ナザロフ反応 |
| 3. 学会等名<br>第38回有機合成化学セミナー        |
| 4. 発表年<br>2022年                  |

|                                      |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>兵頭瑞樹、岩田隆幸、新藤充             |
| 2. 発表標題<br>アンビデントアントラセン法を用いたイプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>第38回有機合成化学セミナー            |
| 4. 発表年<br>2022年                      |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>川野隆生、深見拓人、岩田隆幸、新藤充                      |
| 2. 発表標題<br>トリプチセンのレトロFriedel-Crafts型開環と機能性芳香族分子の合成 |
| 3. 学会等名<br>第38回有機合成化学セミナー                          |
| 4. 発表年<br>2022年                                    |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>服部 聖也、濱本 信次、井口 眞、岩田 隆幸、新藤 充 |
| 2. 発表標題<br>9-ヒドロキシトリプチセン結晶に対するずれ応力効果   |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第103春季年会               |
| 4. 発表年<br>2023年                        |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>川野 隆生、兵頭 瑞樹、岩田 隆幸、新藤 充         |
| 2. 発表標題<br>ambidentアントラセンを用いた官能基化イプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第103春季年会                  |
| 4. 発表年<br>2023年                           |

|                             |
|-----------------------------|
| 1. 発表者名<br>兵頭 瑞樹、岩田 隆幸、新藤 充 |
| 2. 発表標題<br>環状イプチセンの合成研究     |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第103春季年会    |
| 4. 発表年<br>2023年             |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>竹田 修三、平尾 雅代、岩田 隆幸、新藤 充      |
| 2. 発表標題<br>プロペラ型分子トリプチセン誘導体によるがん細胞死の誘発 |
| 3. 学会等名<br>日本薬学会第143年会                 |
| 4. 発表年<br>2023年                        |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>船津 心吾、岩田 隆幸、新藤 充               |
| 2. 発表標題<br>リチウムイオンを介した高度活性化ジビニルケトンのナザロフ反応 |
| 3. 学会等名<br>日本薬学会第143年会                    |
| 4. 発表年<br>2023年                           |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>兵頭 瑞樹、深見 拓人、岩田 隆幸、塩田 淑仁、吉澤 一成、新藤 充 |
| 2. 発表標題<br>高反応性アントラセンを利用した置換トリプチセンの効率合成       |
| 3. 学会等名<br>第31回万有福岡シンポジウム                     |
| 4. 発表年<br>2021年                               |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>川野隆生、深見拓人、岩田隆幸、新藤充    |
| 2. 発表標題<br>酸を用いた9-ヒドロキシトリプチセンの開環 |
| 3. 学会等名<br>第118回有機合成シンポジウム       |
| 4. 発表年<br>2021年                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>花田将人、熊谷智、岩田隆幸、新藤充              |
| 2. 発表標題<br>近接効果による分子内活性化を利用した機能性トリプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>第58回化学関連支部合同九州大会               |
| 4. 発表年<br>2021年                           |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>船津心吾・梶原康平・岩田隆幸・新藤充              |
| 2. 発表標題<br>ジビニルケトンのルイス塩基性向上に基づく中性ナザロフ反応の開発 |
| 3. 学会等名<br>第58回化学関連支部合同九州大会                |
| 4. 発表年<br>2021年                            |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>兵頭瑞樹（指導教員：新藤充）               |
| 2. 発表標題<br>高反応性アントラセンを利用した置換トリプチセンの効率合成 |
| 3. 学会等名<br>第33回若手研究者のためのセミナー（招待講演）      |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>花田将人、熊谷智、岩田隆幸、新藤充              |
| 2. 発表標題<br>近接効果による分子内活性化を利用した機能性トリプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>第33回若手研究者のためのセミナー              |
| 4. 発表年<br>2021年                           |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>花田将人、熊谷智、吉永達郎、岩田隆幸、新藤充             |
| 2. 発表標題<br>檜山カップリングを用いた1, 8, 13位異種置換トリプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>第38回日本薬学会九州山口支部大会                  |
| 4. 発表年<br>2021年                               |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>川野隆生、深見拓人、岩田隆幸、新藤充                      |
| 2. 発表標題<br>9 - ヒドロキシトリプチセンのretro-Friedel-Crafts型開環 |
| 3. 学会等名<br>第38回日本薬学会九州山口支部大会                       |
| 4. 発表年<br>2021年                                    |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Mizuki Hyodo, Takayuki Iwata, Shindo Mitsuru      |
| 2. 発表標題<br>Synthesis of iptycenes Using Ambident Anthracene, |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第102春季年会                                     |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>川野隆生、岩田隆幸、新藤充                            |
| 2. 発表標題<br>トリプチセンのレトロ Friedel-Crafts型開環とそのアセン合成への応用 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第102春季年会                            |
| 4. 発表年<br>2022年                                     |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>花田 将人、熊谷 智、岩田 隆幸、新藤 充                 |
| 2. 発表標題<br>分子内檜山カップリングを基盤とした1,8,13位異種置換トリプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第102春季年会                         |
| 4. 発表年<br>2022年                                  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>岩田 隆幸、兵頭 瑞樹、藤原 匠、川野 隆生、Leah Kuhn, Igor V Alabugin, 新藤 充 |
| 2. 発表標題<br>3-トリフルオロメチルベンザインを用いたトリプチセンの合成                           |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第102春季年会   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>船津 心吾、岩田 隆幸、新藤 充              |
| 2. 発表標題<br>高活性化ジビニルケトンの中性ナザロフ反応における置換基効果 |
| 3. 学会等名<br>日本薬学会第142年会                   |
| 4. 発表年<br>2022年                          |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>新藤充                           |
| 2. 発表標題<br>高エネルギー分子：イノラートによるトリプチセンの合成と展開 |
| 3. 学会等名<br>岡山理科大学理学部オンライン講演会（招待講演）       |
| 4. 発表年<br>2021年                          |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Mitsuru SHINDO  |
| 2. 発表標題<br>Generation and reactions of lithium ynolates: Regioselective one-pot synthesis of triptycenes |
| 3. 学会等名<br>Pacifichem2021（招待講演）（国際学会）  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>前畑勇介・吉永達郎・岩田隆幸・新藤充               |
| 2. 発表標題<br>1,8,13-置換トリプチセンを足場としたシクロフェニレンの合成 |
| 3. 学会等名<br>第10回CSJ化学フェスタ2020                |
| 4. 発表年<br>2020年                             |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>船津 心吾・梶原 康平・岩田 隆幸・新藤 充                     |
| 2. 発表標題<br>-アルコキシジビニルケトンを基質とした低プロトン濃度条件で進行するナザロフ反応の開発 |
| 3. 学会等名<br>第10回CSJ化学フェスタ2020                          |
| 4. 発表年<br>2020年                                       |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>兵頭瑞樹・深見拓人・深見拓人・岩田隆幸・新藤充 |
| 2. 発表標題<br>活性化アントラセンを利用したトリプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>第10回CSJ化学フェスタ2020       |
| 4. 発表年<br>2020年                    |

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>孫軍、岩田隆幸、新藤充            |
| 2. 発表標題<br>ダブル脱プロトン化を利用したイノラートの生成 |
| 3. 学会等名<br>第30回福岡万有シンポジウム         |
| 4. 発表年<br>2020年                   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>岩田隆幸、熊谷智、吉永達郎、新藤充               |
| 2. 発表標題<br>1,5-パラジウム移動を経由する1,9-架橋トリプチセンの合成 |
| 3. 学会等名<br>第117回有機合成シンポジウム                 |
| 4. 発表年<br>2020年                            |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>兵頭瑞樹、深見拓人、岩田隆幸、塩田淑仁、吉澤一成、新藤充 |
| 2. 発表標題<br>活性化アントラセンを利用したトリプチセンの合成      |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会                |
| 4. 発表年<br>2021年                         |

|                                 |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名<br>川野隆生、深見拓人、岩田隆幸、新藤充   |
| 2. 発表標題<br>酸による9-ヒドロキシトリプチセンの開環 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会        |
| 4. 発表年<br>2021年                 |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>前畑勇介、吉永達郎、岩田隆幸、新藤充             |
| 2. 発表標題<br>1, 8, 13置換トリプチセンを土台とした大環状分子の合成 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会第101春季年会                  |
| 4. 発表年<br>2021年                           |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>船津心吾、梶原康平、岩田隆幸、新藤充         |
| 2. 発表標題<br>高度活性化ジビニルケトンの中性条件下でのナザロフ反応 |
| 3. 学会等名<br>日本薬学会第141年会                |
| 4. 発表年<br>2021年                       |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>岩田隆幸、熊谷智、吉永達郎、新藤充                       |
| 2. 発表標題<br>1,5-Pd移動を鍵としたトリプチセンの連続的還元-環化-鈴木カップリング反応 |
| 3. 学会等名<br>日本薬学会第141年会                             |
| 4. 発表年<br>2021年                                    |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>新藤充                           |
| 2. 発表標題<br>高エネルギー分子：イノラートによるトリプチセンの合成と展開 |
| 3. 学会等名<br>東京工業大学大学院理学院講演会（招待講演）         |
| 4. 発表年<br>2021年                          |

〔図書〕 計1件

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>Michael Cook、Philippa Cranwell、新藤 充（訳） | 4. 発行年<br>2021年 |
| 2. 出版社<br>化学同人                                   | 5. 総ページ数<br>144 |
| 3. 書名<br>演習で学ぶ有機化学 基礎の基礎                         |                 |

〔産業財産権〕

〔その他〕

|  |
|--|
| <p>新藤研究内容<br/> <a href="https://shindo-kano-lab.weebly.com/research.html">https://shindo-kano-lab.weebly.com/research.html</a><br/> 九州大学プレスリリース<br/> <a href="https://www.kyushu-u.ac.jp/f/47082/22_03_02_02.pdf">https://www.kyushu-u.ac.jp/f/47082/22_03_02_02.pdf</a><br/> 酸を用いて、プロペラ型分子トリプチセンの開環に成功！<br/> <a href="https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/733">https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/733</a><br/> 科学新聞2022年3月11日号で報道「有機半導体などに利用期待、アセンの新しい合成法発見」</p> |
|--|

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)            | 備考 |
|-------|-------------------------------|----------------------------------|----|
| 研究協力者 | 岩田 隆幸<br><br>(Iwata Takayuki) | 九州大学・先導物質化学研究所・助教<br><br>(17102) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関  |  |  |  |
|---------|----------|--|--|--|
| 米国      | フロリダ州立大学 |  |  |  |