

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410038

研究課題名(和文) 水溶液中での弱い相互作用に基づく脱硫 - ヒドロキシル化 - 希少抗生物質合成への展開 -

研究課題名(英文) Development of catalytic enantioselective amide allylation of isatins under mild conditions and its application to the synthesis of spirocyclic 2-oxindole lactones

研究代表者

依田 秀実 (Yoda, Hidemi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：20201072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに我々は、 $\beta$ -アミドアリルチンを用いた種々のアルデヒドのアミドアリル化が、インジウム-pybox触媒により良好なエナンチオ選択性で進行することを明らかにしてきた。さらに生成物を酸性条件下で処理することによって、光学活性な  $\beta$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンへと誘導可能であることも見出した。本研究では、基質を種々のイサチン誘導体とし、まず初めに脱硫-ヒドロキシル化法による官能基導入を検討した。さらに、この反応に改良を加えた触媒的不斉アミドアリル化について検討を行うとともに、反応生成物を弱い弱酸水溶液中で処理することにより抗腫瘍性スピロ型 2-オキシインドールラクトンの初の不斉合成を検討した。

研究成果の概要(英文)：Novel catalytic asymmetric amide allylation of isatin derivatives with  $\beta$ -amido functionalized allylstannanes was investigated to develop an enantioselective synthesis of antineoplastic spirocyclic 2-oxindole lactones. As a result of our investigations, we found that indium-catalyzed amide allylation of isatins with N-(p-tolyl)- $\beta$ -amidoallylstannane provided the corresponding homoallylic alcohols with both excellent enantioselectivities and chemical yields. Several mechanistic investigations demonstrated that the substrate-reagent hydrogen bond interaction plays a critical role in the formation of the key transition state resulting in enhanced catalytic reactions. Subsequent lactonization of the homoallylic alcohols followed by iodination gave the corresponding spirocyclic 2-oxindole lactones without loss of the stereochemical integrities.

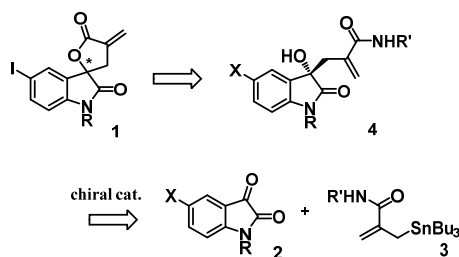
研究分野：有機化学

キーワード：イサチン アミドアリル化 不斉触媒 立体選択性 生理活性物質

## 1. 研究開始当初の背景

$\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンは生理活性天然物に頻出の骨格であり、抗腫瘍性など多様な活性を示す分子に含まれる。この骨格と 2-オキシインドール骨格が 3 位でスピロ縮合したスピロラクトン型オキシインドール(1)は、ラセミ体による検討において P-388 リンパ性白血病や鼻咽頭癌に対する強い抗腫瘍性を有することが明らかにされている。しかしながら、このように非常に高い有用性が明らかにされているものの、医薬品などへの応用過程において最優先の課題である不斉スピロラクトン型オキシインドールの効率的な合成法の開発についての報告は、これまでに皆無である。

上記の問題解決の鍵は、*N*-メチルイサチンと $\beta$ -アミドアリルすずとのカップリングにより光学活性なアミドアリル付加体を得ることである。この後、これを環化させることでスピロラクトンへと導き、さらにオキシインドール環上を位置選択的にヨウ素化することで、光学活性な極めて優れた医薬品となるスピロラクトン型オキシインドールが得られ、上記隘路を克服するブレイクスルーになると考えられる。



## 2. 研究の目的

これまでに我々は、 $\beta$ -アミドアリルすずを用いた触媒的不斉アミドアリル化を種々のアルデヒドに適用することで、光学活性な $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトンが良好なエナンチオ選択性で得られることを明らかにした。この成果に着目し、本研究では対象となる基質を隣接ジカルボニル化合物類へと拡張することによって、本反応の一般性について調査した。すなわち、基質をイサチン誘導体とした触媒的不斉アミドアリル化について検討を行うとともに、その反応生成物の水酸基をフェニルチオ基に変換し、従来法では不可能な、水溶液中での弱い相互作用、あるいは有機分子触媒的不斉脱硫-ヒドロキシル化反応に基づく新たな骨格構築法の開発を検討するとともに、得られた合成中間体を用いる抗腫瘍性スピロ型 2-オキシインドールラクトンの初の不斉合成を検討した。

## 3. 研究の方法

すでに我々は、キラル Lewis 酸存在下における $\beta$ -アミドアリルすずによるアリル化反応が、キラルインジウム錯体を触媒に用いるアルデヒドを基質とすることで進行し、対応するアミドアリル付加体を良好な収率、かつおお

むね満足するエナンチオ選択性(up to 96%, 79% ee)にて与えることを報告した。一方、本反応系はアルデヒドに対する報告のみであり、背景や目的で示した抗腫瘍性スピロラクトン型オキシインドールの不斉合成法確立のためには、本反応のイサチン誘導体に対する適用性を調査する必要がある。このようなバックグラウンドの下に、 $\beta$ -アミドアリルすずによるイサチン誘導体の触媒的不斉アミドアリル化反応について論ずる。

## 4. 研究成果

はじめに、 $\text{In}(\text{OTf})_3$  と (*S,S*)-Ph-pybox より調製した触媒を 10 mol % 用い、*N*-メチルイサチン(2a)(X=H)と種々の  $\beta$ -アミドアリルすずとの反応を試みた(Table 1)。窒素原子上に *p*-トリル基や *p*-アニスキ、*n*-ペンチル基をもつすず試薬 (3a-c)と 2a との反応は、いずれも定量的かつほぼ完全なエナンチオ選択性にて進行し、対応するアリル付加体(4a-c)を与えた。次に、窒素原子上の置換基が異なるイサチン誘導体 (2b,c)(R=Bu,Ph X=H)および芳香環にヨウ素原子を導入したもの(2d)について 3a とのアミドアリル化を検討したところ、同様に極めて優れた結果 (up to 99%, 99% ee) を与えた。

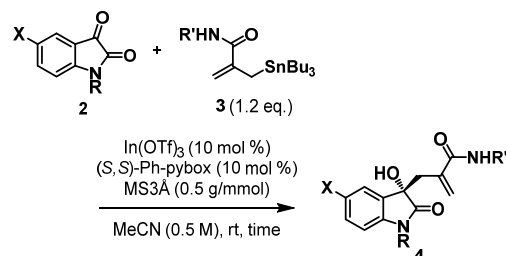


Table 1.

entry	R, X (2)	R' (3)	time [h]	product	yield [%]	ee [%]
1	Me, H (2a)	<i>p</i> -tolyl (3a)	3	4a	99	99
2	Me, H (2a)	<i>p</i> -anis (3b)	3	4b	98	99
3	Me, H (2a)	<i>n</i> -pentyl (3c)	4	4c	88	95
4	<i>n</i> -Bu, H (2b)	<i>p</i> -tolyl (3a)	2	4d	95	99
5	Ph, H (2c)	<i>p</i> -tolyl (3a)	2	4e	97	98
6	Me, I (2d)	<i>p</i> -tolyl (3a)	2	4f	99	97

当初はこれらの化合物の水酸基をフェニルチオ基に変換し、従来法では不可能な、水溶液中での弱い相互作用、あるいは有機分子触媒的不斉脱硫-ヒドロキシル化反応に基づく新たな骨格構築法の開発を検討したが、良好な選択性が得られなかったため、一部更なる改良を加えてこれらの反応機構を詳細に考察し、キラルスピロラクトン型オキシインドールの効率的合成を目指した。

3 のアミド窒素原子上のプロトンの影響を調査するため、*N,N*-二置換アミド基を有するすず試薬(3d)を用いて 2a のアミドアリル化を行ったところ、これまでの反応例とは大きく異なり、低収率かつ中程度のエナンチオ選択性 (37%, 66% ee) で 4g を与えた(Scheme 1)。しかしながら、この反応系に  $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$  構造を有するベンズアニリドを共存させた場合、

アミドアリル化の効率は劇的に向上することが明らかとなった (98%, 93% ee)。これらの結果から、添加剤のアミドプロトンが基質の 1,2-ジカルボニル部位と水素結合することで高エナンチオ選択的面識別を可能とする遷移状態を形成し (Figure 1)、高度な立体制御が実現されたと考えられる。

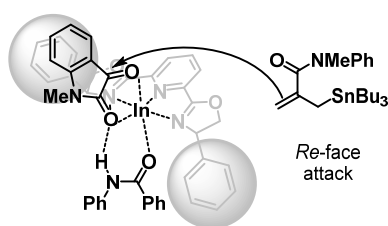
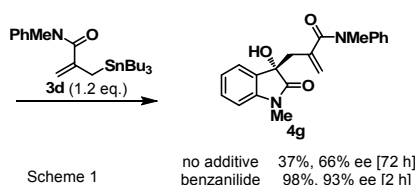
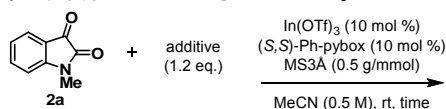


Figure 1

最後に、一連のアミドアリル化によって得られた生成物(4a-f)からスピロ型 2-オキシインドールラクトン(1a-c)への変換を試みた (Table 2)。*p*-TsOH 存在下、これらの化合物はいずれも室温条件で速やかに環化し、原料と同じ光学純度をもつ 1a および 5 を与えた (entries 1-4)。一方で 5 に対し、TFA 存在下 NIS を作用させたところ、芳香環の 5 位選択的にヨウ素化が進行し、ほぼ光学的に純粋な 1a-c を高収率にて得ることもできた。

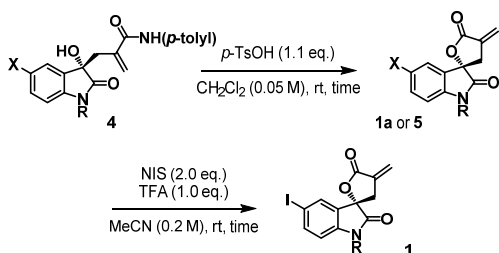


Table 2. (from 4 to 1a or 5)

entry	R, X (4)	time [h]	product	yield [%]	ee [%]
1	Me, H (4a)	11	5a	96	99
2	<i>n</i> -Bu, H (4d)	9	5b	91	99
3	Ph, H (4e)	10	5c	96	98
4	Me, I (4f)	61	1a	99	97

from 1a or 5 to 1					
entry	R, X (4)	time [h]	product	yield [%]	ee [%]
1	Me, H (4a)	15	1a	98	99
2	<i>n</i> -Bu, H (4d)	15	1b	93	99
3	Ph, H (4e)	19	1c	91	98
4	Me, I (4f)	-	-	-	-

結論として、種々のイサチン誘導体(2)とβ-アミドアリルすず(3a)との反応は、全ての場合において定量的かつほぼ完全なエナンチオ選択性で対応するアリル付加体(4)を与えた。本反応は、基質の 1,2-ジカルボニル部位とすず試薬由来の O=C-N-H 部位が水素結合を介することで高度なエナンチオ選択的面識別を可能とする遷移状態を形成し、高水準の不斉制御を実現していることが明らかとなった。この不斉アミドアリル化によって得た生成物は、環化と続くヨウ素化によって、光学的にほぼ純粋なスピロ型 2-オキシインドールラクトン(1)へと変換可能であることも明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

- (1) Sengoku, T.; Murata, Y.; Aso, Y.; Kawakami, A.; Inuzuka, T.; Sakamoto, M.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Indium-catalyzed Amide Allylation of *N*-carbonyl Imides: Formation of Azaspiro- $\gamma$ -lactones via Ring Opening-reclosure”, *Organic Letters*, 17 巻, 5846-5849, (2015), 査読有.  
DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03021
- (2) Sengoku, T.; Murata, Y.; Suzuki, C.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Synthesis of New Chiral Lactam-fused Pyridine Derivatives”, *RSC Advances*, 5 巻, 73562-73565, (2015), 査読有.  
DOI: 10.1039/C5RA16896A
- (3) Takahashi, M.; Numata, Y.; Ui, M.; Inuzuka, T.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Gap-filling functionality of energy transmitter on cascade energy transfer in a unimolecular anthracene/perylene/rhodamine system”, *Tetrahedron Letters*, 56 巻, 430-433, (2015), 査読有.  
DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.11.131
- (4) Takahashi, M.; Ui, M.; Inuzuka, T.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Synthesis and spectral properties of perylene-rhodamine dyads with lipophilic dendritic auxiliaries”, *Tetrahedron*, 70 巻, 9175-9182, (2014), 査読有.  
DOI: 10.1016/j.tet.2014.10.034
- (5) Takahashi, M.; Murata, Y.; Ishida, M.; Yagishita, F.; Sakamoto, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Catalytic amide allylation of  $\alpha$ -ketoester: extremely high enantioselective synthesis of ester functionalised  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactones”, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12 巻, 7686-7689, (2014), 査読有.  
DOI: 10.1039/C4OB01508H
- (6) Sengoku, T.; Suzuki, K.; Nakayama, K.; Yagishita, F.; Sakamoto, M.; Takahashi, M.; Yoda, H. “Novel chiral tetramic acid-derived

- diols: organocatalytic facile synthesis and unique structural properties”, RSC Advances, 4 巻, 30775-30779, (2014), 査読有.  
DOI: 10.1039/C4RA05405A
- (7) Takahashi, M.; Murata, Y.; Yagishita, F.; Sakamoto, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Catalytic enantioselective amide allylation of isatins and its application to the synthesis of 2-oxindole derivatives spiro-fused to  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone functionality”, Chemistry - A European Journal, 20 巻, 11091-11100, (2014), 査読有.  
DOI: 10.1002/chem.201403357
- (8) Murata, Y.; Takahashi, M.; Yagishita, F.; Sakamoto, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Construction of spiro-fused 2-oxindole/ $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -butyrolactone systems with extremely high enantioselectivity via indium-catalyzed amide allylation of *N*-methyl isatin”, Organic Letters, 15 巻, 6182-6185, (2013), 査読有.  
DOI: 10.1021/ol403014u
- (9) Takahashi, M.; Sudo, T.; Murata, Y.; Sengoku, T.; Yoda, H. “Synthetic approach toward  $\alpha$ -aminomethyl- $\gamma$ -butyrolactones from  $\beta$ -lactam synthons elaborated by  $\text{SmI}_2$ -mediated reductive coupling reactions”, Natural Product Communications, 8 巻, 889-896, (2013), 査読有.  
<http://www.naturalproduct.us/index.asp>
- (10) Sengoku, T.; Wierzejska, J.; Takahashi, M.; Yoda, H., “Evolution of the total syntheses of batzellasides, the first marine piperidine iminosugar”, Natural Product Communications, 8 巻, pp. 1011-1019, (2013), 査読有.  
<http://www.naturalproduct.us/index.asp>
- [学会発表](計49件)
- (1) 仙石哲也, 小久保佳奈, 村田優介, 高橋雅樹, 依田秀実, “-イミノアミドの触媒的不斉アミドアリル化反応による光学活性な -メチレン- -ブチロラクタム合成法の開発”, 日本化学会第96春季年会, 2015年3月25日, 同志社大学(京都府京田辺市)
- (2) 仙石哲也, 板倉佑耶, 杉山彰浩, 高橋雅樹, 依田秀実, “新規な -アミドアリルポロン酸エステルを用いるイサチン類の触媒的不斉アリル化反応の開発”, 依田秀実, 日本化学会第96春季年会, 2015年3月26日, 同志社大学(京都府京田辺市)
- (3) 高橋雅樹, 三藤啓介, 仙石哲也, 依田秀実, “直鎖状多価アントラセン誘導体の合成とそれらの分光特性”, 日本化学会第96春季年会, 2015年3月26日, 同志社大学(京都府京田辺市)
- (4) 高橋雅樹, 浅羽恭平, 仙石哲也, 依田秀実, “ペリレンテトラカルボン酸エステルからの新規誘導体合成とそれらの分光特性”, 日本化学会第96春季年会, 2015年3月26日, 同志社大学(京都府京田辺市)
- (5) 村田優介, 麻生悠和, 川上 愛, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, “イミドへの触媒的アミドアリル付加体の異常なアザスピロ-ラクトン化反応の開発”, 第45回複素環化学討論会, 2015年11月20日, 早稲田大学国際会議場(東京都新宿区)
- (6) 仙石哲也, 村田優介, 鈴木千尋, 中村祐貴, 林 大智, 高橋雅樹, 依田秀実, “テトラミン酸をキラル源とする新規な光学活性多置換 C2-ピリジンの合成”, 第45回複素環化学討論会, 2015年11月19日, 早稲田大学国際会議場(東京都新宿区)
- (7) Yusuke Murata, Tetsuya Sengoku, Masaki Takahashi, and Hidemi Yoda, “Development of Catalytic Asymmetric Amide Allylation of 1,2-Dicarbonyl Compounds with beta-Amido functionalized Allylstannanes”, 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), 2015, 11. 12. Rihga Royal Hotel Kyoto, Kyoto Japan.
- (8) 高橋雅樹, 池田 諭, 仙石哲也, 依田秀実, “両親媒性アントラセン-ルテニウム錯体の逆ミセル会合体に発現するアップコンバージョン増感特性の検討”, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015年11月8日, 三重大学(三重県津市)
- (9) 高橋雅樹, 竹下 光, 仙石哲也, 依田秀実, “フルオラスルテニウム錯体のミセル会合体に発現するアップコンバージョン増感特性”, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015年11月8日, 三重大学(三重県津市)
- (10) 仙石哲也, 百瀬直登, 藁科卓也, 高橋雅樹, 依田秀実, “立体選択的側鎖導入による Marinolic acid A の合成研究”, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015年11月8日, 三重大学(三重県津市)
- (11) 村田優介, 杉山彰浩, 板倉佑耶, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, “新規なポロン酸エステルを用いる有機分子触媒的不斉アミドアリル化反応の開発研究”, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015年11月8日, 三重大学(三重県津市)
- (12) 村田優介, 麻生悠和, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, “マレイミドの触媒的アミドアリル化反応に基づく異常なアザスピロ-ラクトン化反応”, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015年11月8日, 三重大学(三重県津市)
- (13) 仙石哲也, 鈴木千尋, 中村祐貴, 高橋雅樹, 依田秀実, “キラルテトラミン酸を利用した多置換ピリジンの合成研究”, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月28日, 日本大学(千葉県船橋市)
- (14) 高橋雅樹, 石田真啓, 小久保佳奈, 村田優介, 仙石哲也, 依田秀実, “鎖状 -イミノカルボニル化合物に対する触媒的不斉

- アミドアリル化反応の開発, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学 (千葉県船橋市)
- (15) 高橋雅樹, 小松由季, 川上 愛, 村田優介, 仙石哲也, 依田秀実, イミノイサチンに対する触媒的不斉アミドアリル化反応の開発, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学 (千葉県船橋市)
- (16) 村田優介, 麻生悠和, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, マレイミド誘導体への触媒的アミドアリル化反応を利用した新規スピロ型不飽和ラクトン骨格の構築, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学 (千葉県船橋市)
- (17) 仙石哲也, 百瀬直登, 藁科卓也, 高橋雅樹, 依田秀実, 抗 MRSA 物質 marinolic acid A の立体選択的合法の開発, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学 (千葉県船橋市)
- (18) 高橋雅樹, 森 俊裕, 竹下 光, 仙石哲也, 依田秀実, アントラセン/ルテニウム錯体混合コロイド系のアップコンバージョン特性, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県船橋市)
- (19) 高橋雅樹, 宇井迪樹, 浅羽恭平, 仙石哲也, 依田秀実, 高効率なカスケード型エネルギー移動を実現する三色素光捕集系の開発, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県船橋市)
- (20) 高橋雅樹, 宇井迪樹, 仙石哲也, 依田秀実, 三色素マルチクロモフォア dendrimer における光エネルギー移動機構の検討, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014 年 11 月 30 日, 中部大学 (愛知県春日井市)
- (21) 高橋雅樹, 石田真啓, 村田優介, 仙石哲也, 依田秀実, 鎖状ケトエステルに対する触媒的極限不斉アミドアリル化反応の開発, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014 年 11 月 30 日, 中部大学 (愛知県春日井市)
- (22) 仙石哲也, 鈴木千尋, 高橋雅樹, 依田秀実, テトラミン酸由来のキラルジオールを利用する含窒素複素環誘導体の合成研究, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014 年 11 月 30 日, 中部大学 (愛知県春日井市)
- (23) 仙石哲也, 藁科卓也, 百瀬直登, 高橋雅樹, 依田秀実, 抗生物質 marinolic acid 類の収束型合成の検討, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014 年 11 月 30 日, 中部大学 (愛知県春日井市)
- (24) 高橋雅樹, 森 俊裕, 仙石哲也, 依田秀実, 両親媒性構造を有するアントラセンとルテニウム錯体混合系に発現する低出力アップコンバージョン特性の検討, 第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2014 年 11 月 30 日, 中部大学 (愛知県春日井市)
- (25) 村田優介, 石田真啓, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, 隣接ジカルボニル化合物類に対する触媒的不斉アミドアリル化反応の開発, 第 106 回有機合成シンポジウム, 2014 年 11 月 6 日, 早稲田大学 (東京都新宿区)
- (26) 仙石哲也, 藁科卓也, 百瀬直登, 高橋雅樹, 依田秀実, 抗 MRSA 抗生物質 marinolic acid A の合成研究, 第 44 回複素環化学討論会, 2014 年 9 月 11 日, 札幌市民ホール (北海道札幌市)
- (27) 村田優介, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, イサチンに対する触媒的不斉アミドアリル化の開発とスピロ型 2-オキシインドールラクトン合成への応用, 第 44 回複素環化学討論会, 2014 年 9 月 11 日, 札幌市民ホール (北海道札幌市)
- (28) 仙石哲也, 百瀬直登, 運天碧美, 高橋雅樹, 依田秀実, 糖類を出発物質とした抗 MRSA 物質 Marinolic amide 類の合成研究, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- (29) 仙石哲也, 橘川静香, 鈴木康平, 板倉佑耶, 高橋雅樹, 依田秀実, D-リンゴ酸をキラルプールとした新規抗菌物質 Toussaintine D の合成研究, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- (30) 仙石哲也, 鈴木千尋, 鈴木康資, 高橋雅樹, 依田秀実, タンDEM型有機分子触媒反応による新規キラルテトラミン酸誘導体の合成と応用, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- (31) 高橋雅樹, 森 俊裕, 仙石哲也, 依田秀実, アントラセン-ルテニウム連結分子のアップコンバージョン増感特性, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- (32) 高橋雅樹, 宇井迪樹, 仙石哲也, 依田秀実, マルチクロモフォア dendrimer に発現するカスケード型光捕集機能の評価, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- (33) 仙石哲也, 藁科卓也, 牧野有都, 高橋雅樹, 依田秀実, L-ピログルタミン酸をキラルプールとした新規殺虫性アルカロイド Stemaphylline の合成研究, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- (34) 高橋雅樹, 石田真啓, 村田優介, 仙石哲也, 依田秀実, 隣接ジカルボニル化合物の触媒的不斉アミドアリル化反応の開発, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)
- (35) 村田優介, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, 触媒的不斉アミドアリル化によるキラルスピロラクトン型オキシインドール合成, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

- (36) 村田優介, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規抗癌剤への応用を志向したキラルスピロラクトン型オキシインドール合成法の開発, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (37) 仙石哲也, 運天碧美, 藁科卓也, 百瀬直登, 高橋雅樹, 依田秀実, 抗MRSA分子Marinolic acid類の合成研究, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (38) 仙石哲也, 牧野有都, 磯崎友也, 麻生悠和, 高橋雅樹, 依田秀実, 殺虫性ステモナルカロイド Stenaphylline の合成研究, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (39) 仙石哲也, 鈴木康平, 橘川静香, 板倉佑耶, Jolanta Wierzejska, 高橋雅樹, 依田秀実, 希少植物由来の抗菌性物質 Toussaintine 類の合成研究, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (40) 仙石哲也, 鈴木康資, 鈴木千尋, 氏原保明, 高橋雅樹, 依田秀実, 有機分子触媒による新規キラルテトラミン酸誘導体のタンデム合成法の開発, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (41) 高橋雅樹, 石田真啓, 村田優介, 小松由季, 仙石哲也, 依田秀実, イサチンへの触媒的アリル化を用いたスピロラクトン型オキシインドール類の合成, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (42) 高橋雅樹, 竹川浩平, 宇井迪樹, 竹下光, 仙石哲也, 依田秀実, 高効率カスケード光捕集を実現するマルチクロモフォアデンドリマーの開発, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (43) 高橋雅樹, 石田光太郎, 高田幸佳, 仙石哲也, 依田秀実, ビスアントラセン分子をビルディングブロックとしたマルチアントラセン分子の合成, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (44) 高橋雅樹, 森俊裕, 永井司, 仙石哲也, 依田秀実, アントラセン-ルテニウム複合錯体の合成とアップコンバージョン増感特性の検討, 第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (45) 高橋雅樹, 山田紗希, 渡邊祥子, 仙石哲也, 依田秀実, フルオラスルテニウム錯体の合成とアップコンバージョン増感特性の検討, 第44回中部化学関係学協会支

- 部連合秋季大会, 2013年11月3日, 静岡大学(静岡県浜松市)
- (46) 村田優介, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, イサチン誘導体への触媒的アリル化反応によるキラルスピロラクトン合成法の開発, 第43回複素環化学討論会, 2013年10月18日, 岐阜大学(岐阜県岐阜市)
- (47) 仙石哲也, 鈴木康資, 中山健, 高橋雅樹, 依田秀実, 有機分子触媒によるキラルテトラミン酸とアルデヒドとの三分子タンデム反応の開発, 第43回複素環化学討論会, 2013年10月19日, 岐阜大学(岐阜県岐阜市)
- (48) 高橋雅樹, 劔持和洋, 森俊裕, 仙石哲也, 依田秀実, 疎水性アントラセンを配した両親媒性ルテニウム錯体の光機能特性, 2013年光化学討論会, 2013年9月12日, 愛媛大学(愛媛県松山市)
- (49) 高橋雅樹, 沼田祐紀, 竹川浩平, 仙石哲也, 依田秀実, マルチクロモフォアデンドリマーに発現するカスケード型光捕集機構の解明, 2013年光化学討論会, 2013年9月11日, 愛媛大学(愛媛県松山市)

〔図書〕(計1件)

- (1) Yoda, H.; Takahashi, M.; Sengoku, T., "Developments in the synthesis of 3-acyltetramic acid natural products", In "Studies in natural products chemistry (bioactive natural products)", Ed. Atta-ur-Rahman, Elsevier, 46 巻, pp. 99-131, (2015).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tchyoda/>

<https://tdb.shizuoka.ac.jp/RDB/public/Default.aspx?f=00030035>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

依田 秀実 (YODA, HIDEMI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 20201072

### (2) 研究分担者

高橋 雅樹 (TAKAHASHI, MASAKI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 30313935

仙石 哲也 (SENGOKU, TETSUYA)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号: 70451680