

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810061

研究課題名(和文) 海洋天然有機化合物を模倣した環境にやさしい新規防汚剤の開発研究

研究課題名(英文) Development Study of New Environmentally Friendly Antifouling Agents by Mimicking Marine Natural Products

研究代表者

西川 慶祐 (NISHIKAWA, Keisuke)

大阪市立大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60708064

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：新規船底防除剤の開発のため、ムラサキガイの着生阻害活性をもつ海洋天然有機化合物、ドラスタンジテルペン類の全合成研究を展開した。鍵工程として、ハンチュエステルを用いた還元的クネベナーゲル縮合、コーリー・バクシ・柴田不斉還元反応、そしてヨウ化サマリウムによるラジカル環化反応を用いて、天然物のビシクロ [5.4.0] ウンデカン骨格を構築することに成功した。また上記合成法により、ウルシ科植物由来のセスキテルペン、トキシコデナン A のシス型骨格の合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Synthetic study toward the total synthesis of dolastane-type diterpene, a marine natural product which exhibit potent antifouling activity against the mussel, was carried out to develop new antifouling agent for ship. Toward the total synthesis of dolastane-type diterpene, the construction of the bicyclo[5.4.0]undecane skeleton was achieved by utilizing the reductive Knoevenagel condensation with Hantzsch ester, the Corey-Bakshi-Shibata asymmetric reduction, and the SmI₂-initiated radical cyclization as key steps. And synthesis of cis-fused bicyclic skeleton of toxicodenane A, a sesquiterpene derived from the family anacardiaceae, was also accomplished according to the above synthetic method.

研究分野：有機合成化学

キーワード：天然物合成 着性阻害活性 不斉合成 ヨウ化サマリウム

1. 研究開始当初の背景

海外からの輸入に依存する我が国「日本」では、輸出入物資（エネルギー資源の 9 割、食料の 6 割）の 99% 以上が港湾を經由している。従って港湾は、物流・産業・生活の大都市の礎として大きな役割を果たしており、港湾環境をしっかりと正常化し円滑なものにするためには、環境問題である「船底防汚剤」に関する問題は、解決急務の重要な課題である。船底への貝や海藻の付着を防止するための塗料に、古くは毒性の強いトリブチルスズ（TBT）等の有機スズ化合物が世界中で使用された（図 1）。有機スズ化合物は極めて微量で巻貝をオス化させる生殖器異常、殻の奇形化、そして成長阻害を引き起こす環境ホルモン様物質であり、結果として海洋環境の汚染問題を引き起こした。TBT は極めて優れた防汚剤であるが、それは非常に強力な毒性の裏返しであり、イガイやカキ類を含む水生無脊椎動物に対する 96 時間半数致死濃度（ LC_{50} 値）は、およそ 1.1 ng/mL であるという報告例もある（環境省、平成 13 年度「トリブチルスズが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告」）。そのような問題から 2008 年、国際海事機構（IMO）は世界的に有機スズ化合物の使用を禁止する船底防汚塗料国際条約を採択している。しかし水生生物の船底への付着を許せば、船底の表面積の増加により船速は低下し、燃費費用の大幅な増加につながる。従って、上述した通り、環境対応型の新規防汚剤の開発は急務の研究内容である。

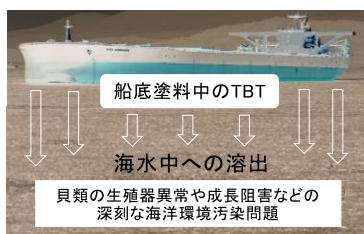


図 1

2. 研究の目的

代表者は、船底に付着する貝類が嫌う天然有機化合物を合成し、構造活性相関研究へと展開することで、将来的に「海洋環境に無害の防汚剤」へと転用可能な新規の阻害活性物質を見い出せると推定した。天然の着生阻害活性物質の中でも、ドラスタン型ジテルペンに分類される図 2 で示される化合物を合成標的化合物として注目した。三種類のジテルペンが、褐海藻 *Canistrocarpus cervicornis* から単離されており、どれもムラサキガイの足糸形成を阻害する活性をもち、その中でも図 2 で示す化合物が最も強力な生物活性を有する（É. M. Bianco *et al. J. Appl. Phycol.* **2009**, *21*, 341）。ムラサキガイは、接着したい対象に腹側の殻の隙間から足糸を形成するタイプの付着生物である。合成研究からのアプローチでは、幼生セメントを分泌して付着するタイプの貝類に対する研究例は数多くある

が、足糸タイプの生物に着目して研究した例は少ないと思われる。足糸は非常に強靱かつ接着性が強いため、物理的に引き剥がすのは困難であり、その形成の阻害活性メカニズムが解明できれば、環境に優しい新規防除剤への応用も期待できる。しかし図の化合物の詳細な生物活性の分析等は未だ不十分であり、作用機構解明のための構造活性相関研究への展開も考慮すると、その合成法を確立することは必須である。

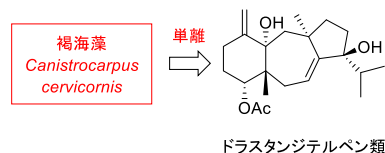


図 2

3. 研究の方法

強力な着生阻害活性物質である、ドラスタン型ジテルペン類の合成法を確立することで構造活性相関研究へと展開し、生物活性発現のために必要となる重要構造因子を特定することを目標に研究を進めた。合成戦略を考えるに当たり、一般的に渡環相互作用等の理由により合成が難しい、中央七員環構築を重要視した。過去の研究から、強力な一電子還元剤である、ヨウ化サマリウム（ SmI_2 ）によるケトンと塩化アリルとの間のバービエー型環化反応（F. Matsuda *et al. Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 863; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8956.）を適用することで、効率良く七員環構築を合成できると考えた。

ドラスタン型ジテルペン類の全合成を図 3 の逆合成解析に従い検討した。最終天然物は三環性骨格をもつケトンより、エキソオレフィン部分の構築とイソプロピル基の導入を経て誘導できると考えた。五員環 C 環はナザロフ環化（P. Chiu *et al. Org. Lett.* **2004**, *6*, 613.）により、続く中央七員環 B 環は上述した SmI_2 による環化反応を用いて、アリルクロリドから立体選択的に構築できるものとした。アリルクロリドは Butler らが報告している光学活性塩基を用いる不斉非対称

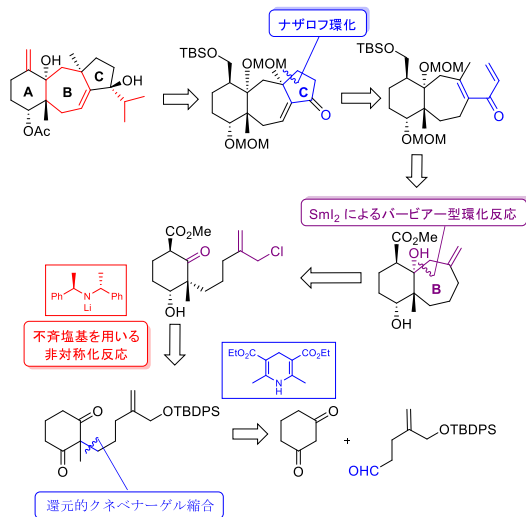


図 3

化反応 (B. Butler, *et al. Chem. Commun.* 2006, 3634.) により対称ジケトンから誘導する. 対称ジケトンは, ハンチュエステルを用いた, 購入可能な 1,3-シクロヘキサジオンとアルデヒドとの還元的クネベナーゲル縮合反応 (D. B. Ramachary *et al. J. Org. Chem.* 2007, 72, 5056; C. Spino *et al. J. Org. Chem.* 2013, 78, 12532.) を用いることで得られるものと考えた. 将来的には, 合成品の着生阻害活性も広く評価し, 実際の船底防汚剤として応用可能であるかどうかを検討することも考慮した.

4. 研究成果

(1) 着生阻害活性をもつドラスタン型ジテルペン類の全合成研究

安価で大量購入可能である 1,3-プロパンジオールを出発原料に, ホルムアルデヒドを用いるホーナー・ワズワース・エモンズ反応を含む八工程の変換により, アルデヒドへと誘導した (図 4). 合成したアルデヒドと, 1,3-シクロヘキサジオンとの, ハンチュエステルを用いる還元的クネベナーゲル縮合に続く, ヨウ化メチルによるメチル化により, 所望のジケトンを得た. 次の鍵反応である Butler らが報告したキラル塩基を用いる非対称化反応については, 還元体は得られるものの, ほぼラセミ体の生成物が得られた. そこでキラルオキサザボロリジン触媒を用いたコーリー・バクシ・柴田不斉還元の変法を適用したところ, 目的の環化前駆体であるアリルクロリドを光学活性体として得ることが出来た. 生成物のエナンチオ純度については, 新モッシャー法で全て調査した.

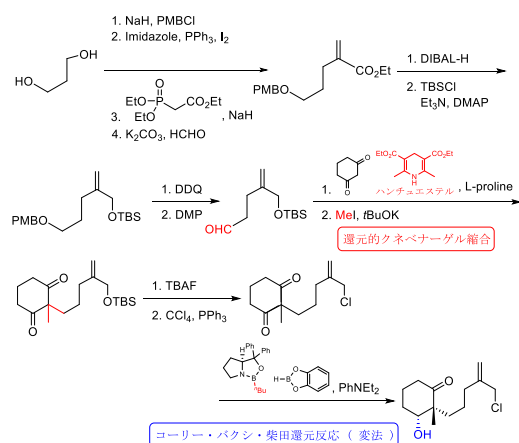


図 4

次に七員環構築を目指し研究を進めた (図 5). 二級水酸基の保護に続き, ケトン α 位にメチルエステル基を導入した, アリルクロリドを合成した. アリルクロリドの SmI_2 を用いたバービアー型ラジカル環化反応により, 七員環ジオールを得ることに成功した. 天然物のビスシクロ [5.4.0] ウンデカン骨格は構築できたが, 二次元 NMR や有機合成による変換により, 目的の天然物と同じトランス型骨格ではなく, シス型骨格が立体選択的に構築していることが, 計画に反して明らかとなった. 従って天然物のトランス型骨格を再構築し, 同時に六員環状のエキソオレ

フィン部分を一挙に構築する新規経路を考案した. まず七員環上のエキソオレフィン部位をオゾン酸化でケトンに変換した後, 塩化セリウムおよびヨウ化ナトリウムによる処理により脱離体を得た. 脱離体を足掛かりにエポキシドへと変換し, 活性化亜鉛で処理することでトランス骨格を再構築, 天然物のエキソオレフィン部位を一挙に合成する検討が, 現在進行中である. ここまでの合成経路を確立したことで, ドラスタン型ジテルペン類の供給に向けた足掛かりとなる重要な知見が, 複数得られた.

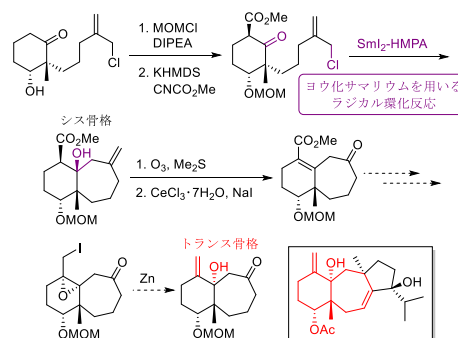


図 5

(2) トキシコデナン A の合成研究

関連研究として, (1) の骨格合成法を適用することで, ウルシ科の植物 *Toxicodendron vernicifluum* から単離されたセスキテルペン, トキシコデナン A の合成も可能であると考え, 同時に研究を実施した. トキシコデナン類にはフィブロネクチンおよびIV型コラーゲンに対する過剰生産の抑制活性が報告されており, 糖尿病腎症の有用なリード化合物として期待される. 1,3-シクロヘキサジオンを 5,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオンに変更して (1) と同様の合成を進めたが, 残念ながら SmI_2 によるラジカル環化反応が進行しなかった. メチル基の立体障害に原因があると考え, モノメチルのジケトンに切り替え環化反応を検討した結果, 所望のシス型ビスシクロ [5.4.0] ウンデカン骨格を効率的に合成でき, 本合成戦略の汎用性が示された.

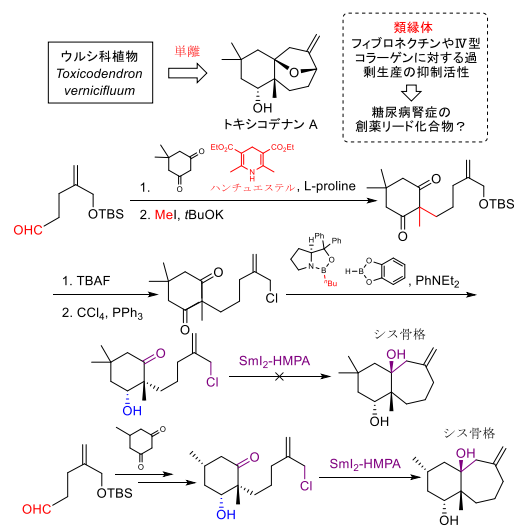


図 6

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 11 件)

- ① Synthesis of novel 5,6-dehydrokawain analogs as osteogenic inducers and their action mechanisms, M. Kumagai, K. Nishikawa, T. Mishima, I. Yoshida, M. Ide, K. Koizumi, M. Nakamura, Y. Morimoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 27, 2401–2406 (2017).
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.bmcl.2017.04.016>
- ② Total synthesis of the cytotoxic marine triterpenoid isodehydrothysiferol reveals partial enantiodivergency in the thysiferol family of natural products, A. Hoshino, H. Nakai, M. Morino, K. Nishikawa, T. Kodama, K. Nishikibe, Y. Morimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* 56, 3064–3068 (2017); *Angew. Chem.* 129, 3110–3114 (2017).
DOI: 10.1002/anie.201611829
- ③ Total synthesis of nitropyrrolins A, B, and D, H. Mitani, T. Matsuo, T. Kodama, K. Nishikawa, Y. Tachi, Y. Morimoto, *Tetrahedron* 72, 7179–7184 (2016).
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tet.2016.09.058>
- ④ Synthesis of fluorescent molecular probes based on *cis*-cinnamic acid and Molecular imaging of lettuce roots, H. Fukuda, K. Nishikawa, Y. Fukunaga, K. Okuda, K. Kodama, K. Matsumoto, A. Kano, M. Shindo, *Tetrahedron* 72, 6492–6498 (2016); *Selected as Cover Picture*.
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tet.2016.08.060>
- ⑤ Total synthesis of natural antifouling products, T. Umezawa, K. Nishikawa, T. Okino, F. Matsuda, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* 74, 689–699 (2016).
DOI: <http://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaiishi.74.689>
- ⑥ 5,6-Dehydrokawain from rhizomes of *Alpinia zerumbet* promotes differentiation of osteoblastic MC3T3-E1 cells, M. Kumagai, T. Mishima, A. Watanabe, T. Harada, I. Yoshida, K. Fujita, M. Watai, S. Tawata, K. Nishikawa, Y. Morimoto, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 80, 1425–1432 (2016).
DOI: 10.1080/09168451.2016.1153959
- ⑦ Total synthesis of (–)-lepadiformine A utilizing mercury(II) triflate-catalyzed cycloisomerization reaction, K. Nishikawa, S. Kikuchi, S. Ezaki, T. Koyama, H. Nokubo, T. Kodama, Y. Tachi, Y. Morimoto, *Org. Lett.* 17, 5772–5775 (2015).
DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02867
- ⑧ Total synthesis and complete stereochemical assignment of heronapyrroles A and B, Tomoki Matsuo, Subaru Hashimoto, K. Nishikawa, T. Kodama, S. Kikuchi, Y. Tachi, Y. Morimoto, *Tetrahedron Lett.* 56, 5345–5348 (2015).

DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.07.094

- ⑨ Biomimetic total synthesis of (–)-neroprofurol and (+)-ekeberin D₄ triggered by hydrolysis of terminal epoxides, T. Kodama, S. Aoki, T. Matsuo, Y. Tachi, K. Nishikawa, Y. Morimoto, *Chem. Lett.* 43, 1662–1664 (2014).
DOI: 10.1246/cl.140618
- ⑩ Transcriptomic evaluation of the enhanced plant growth-inhibitory activity caused by *cis*-cinnamic acid analogues, N. Wasano, M. Sugano, K. Nishikawa, K. Okuda, M. Shindo, S.-Y. Park, S. Hiradate, T. Kamo, Y. Fujii, *J. Pestic. Sci.*, 39, 85–90 (2014).
DOI: 10.1584/jpestics.D13-090
- ⑪ *cis*-Cinnamic acid selective suppressors distinct from auxin inhibitors, K. Okuda, K. Nishikawa, H. Fukuda, Y. Fujii, M. Shindo, *Chem. Pharm. Bull.* 62, 600–607 (2014).
DOI: 10.1248/cpb.c14-00169
[学会発表] (計 45 件)
- ① 水銀トリフラート触媒による 6,6-スピロ環化反応を鍵工程とするヒストリオニコトキシンの全合成研究, 吉田浩明, 小山智之, 西川慶祐, 森本善樹, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市), 2017. 3.16–19
- ② Structure-activity relationship studies on marine cytotoxic polyethers Y. Ogata, K. Nishikibe, M. Tokita, N. Taki, K. Nishikawa, Y. Morimoto, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市), 2017.3.16–19
- ③ ポリエポキシドの水中環化反応の開発と天然物合成への応用, 橋本統星, 星野見大, 竹内絵里子, 西川慶祐, 森本善樹, 日本化学会第 97 春季年会, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市), 2017. 3.16–19
- ④ ヒストリオニコトキシンの合成研究, 松村匡浩, 小山智之, 西川慶祐, 森本善樹, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市), 2017. 3.16–19
- ⑤ Tetrodotoxin の全合成研究, 武田莉奈, 服部大志, 荒木勇介, 菊池正峰, 吉山春香, 西川慶祐, 森本善樹, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県横浜市), 2017. 3.16–19
- ⑥ ポリエポキシドを仮想生合成中間体とするテルペノイドの全合成, 西川慶祐, 第 21 回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会, アワーズイン阪急 (東京都品川区), 2017.3.4–5
- ⑦ エナンチオ発散性をもつ天然有機化合物群の全合成とそれらの細胞毒性評価, 西川慶祐 (招待講演), 日本食品分析センター研究交流セミナー, 日本食品分析センター彩都研究所 (大阪府茨木市), 2017.1.24
- ⑧ 着生阻害活性をもつ海洋天然有機化合物の化学構造を模倣した船底防汚剤の開発研究, 西川慶祐, 第 5 回ネイチャー・インダストリー・アワード, 大阪科学技術センター

- (大阪府大阪市), 2016.11.30
- ⑨ π 電子親和性触媒を用いたスピロ環骨格構築法を鍵とするカエル毒の全合成研究, 松村匡浩, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第6回CSJ化学フェスタ2016, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2016.11.14-16
- ⑩ Aplysiol Bの全合成及び構造の改訂, 錦部健人, 鵜田百栄, 滝直人, 中井遥, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第110回有機合成シンポジウム, 早稲田大学(東京都新宿区), 2016.11.10-11
- ⑪ 月桃由来5,6-dehydrokawainの骨粗鬆症予防効果とその作用機序解明に向けた構造活性相関研究, 熊谷百慶, 三嶋隆, 吉田泉, 井出将博, 小泉慶子, 渡井正俊, 西川慶祐, 森本善樹, 第58回天然有機化合物討論会, 東北大学(宮城県仙台市), 2016.9.14
- ⑫ Studies on total synthesis of dolastane-type diterpenes possessing antifouling activity, Y. Fukuyama, K. Nishikawa, Y. Tachi, Y. Morimoto, The 20th Osaka City University International Conference on Molecular Spins and Quantum Technology, 大阪市立大学(大阪府大阪市), 2016.8.31-9.4
- ⑬ 水銀トリフラート触媒による環化異性化反応を用いたヒストリオニコトキシン類の全合成研究, 西川慶祐, 第20回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会, 大阪コロナホテル(大阪府大阪市), 2016.8.27-28
- ⑭ 着生阻害活性を持つドラスタン型ジテルペンの全合成研究, 福山裕香, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第36回有機合成若手セミナー, 京都薬科大学(京都府京都市), 2016.8.9
- ⑮ Lapidilectine Bの合成研究, 森田健吾, 岩崎和弘, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第36回有機合成若手セミナー, 京都薬科大学(京都府京都市), 2016.8.9
- ⑯ ヒストリオニコトキシン類の合成研究, 松村匡浩, 吉田浩明, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第36回有機合成若手セミナー, 京都薬科大学(京都府京都市), 2016.8.9
- ⑰ 着生阻害活性を持つドラスタン型ジテルペン類の全合成研究, 福山裕香, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学(京都府京田辺市), 2016.3.24-27
- ⑱ 海洋産紅藻 *Laurencia viridis* から単離された22-ヒドロキシ-15(28)-デヒドロベヌスタトリオールの不斉全合成研究, 鵜田百栄, 滝直人, 中井遥, 星野晃大, 森野光耶子, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学(京都府京田辺市), 2016.3.24-27
- ⑲ レパジホルミン C の全合成研究, 山内健吾, 菊池正峰, 江崎伸之介, 小山智之, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学(京都府京田辺市), 2016.3.24-27
- ⑳ Examination of the new synthetic strategy for tetrodotoxins on the basis of mercury (II) triflate-catalyzed cycloisomerization, T. Maruyama, S. Kikuchi, T. Koyama, K. Nishikawa, Y. Tachi, Y. Morimoto, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学(京都府京田辺市), 2016.3.24-27
21. Hg(OTf)₂触媒による環化異性化反応を用いた天然有機化学物の全合成研究, 西川慶祐, 第19回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会, アワーズイン阪急(東京都品川区), 2016.3.5-6
22. Aculeatin and toddaculin from *Toddalia asiatica* (L.) lam. suppress lipopolysaccharide induced inflammation of RAW264 macrophages through different modes of action, M. Kumagai, A. Watanabe, T. Mishima, I. Yoshida, K. Koizumi, M. Ide, K. Fujita, M. Watai, K. Nishikawa, Y. Morimoto, Pacificchem2015, ホノルル市(アメリカ合衆国), 2015.12.15-20
23. Synthetic studies on tetrodotoxin model compound using mercury (II) triflate-catalyzed novel cycloisomerization, T. Maruyama, S. Kikuchi, T. Koyama, K. Nishikawa, Y. Tachi, Y. Morimoto, Pacificchem2015, ホノルル市(アメリカ合衆国), 2015.12.15-20
24. Total syntheses of lepadiformines using Hg(OTf)₂-catalyzed novel cycloisomerization, K. Nishikawa, K. Yamauchi, S. Kikuchi, S. Ezaki, T. Koyama, T. Kodama, Y. Tachi, Y. Morimoto, Pacificchem2015, ホノルル市(アメリカ合衆国), 2015.12.15-20
25. 水銀トリフラート触媒による環化異性化反応を用いたレパジホルミン類の全合成研究, 山内健吾, 菊池正峰, 江崎伸之介, 小山智之, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第45回複素環化学討論会, 早稲田大学18号館国際会議場(東京都新宿区), 2015.11.19-21
26. Total syntheses of lepadiformines, K. Yamauchi, S. Kikuchi, S. Ezaki, T. Koyama, K. Nishikawa, Y. Tachi, Y. Morimoto, The 19th Osaka City University International Workshop on Advanced Molecular Materials Science, 大阪市立大学(大阪府大阪市), 2015.11.12
27. Asymmetric total synthesis of 22-hydroxy-15(28)-dehydrovenustatriol, M. Tokita, N. Taki, H. Nakai, A. Hoshino, M. Morino, K. Nishikawa, Y. Tachi, Y. Morimoto, The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, リーガロイヤルホテル京都(京都府京都市), 2015.11.9-13
28. Hg(OTf)₂触媒による環化異性化反応を用いたレパジホルミン類の全合成研究, 西川慶祐, 第18回生理活性をあまり意図しない自由な天然物合成勉強会, ホテル新大阪(大阪府大阪市), 2015.10.3-4
29. 全合成によるユーボールの構造改訂及び22-ヒドロキシ-15(28)-デヒドロベヌスタトリオール全立体構造決定, 滝直人, 鵜田百栄, 中井遥, 星野晃大, 森野光耶子, 児玉猛, 西

川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 57 回天然有機化合物討論会, 神奈川県民ホール (神奈川県横浜市), 2015.9.9-11

30. 着生阻害活性を持つドラスタ型ジテルペンの全合成研究, 福山裕香, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 59 回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会, 近畿大学 (大阪府大阪市), 2015.9.5-7

31. 着生阻害活性を持つドラスタ型ジテルペンの全合成研究, 福山裕香, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 35 回有機合成若手セミナー, 京都府立大学 (京都府京都市), 2015.8.1

32. 三環性アルカロイド lepadiformines B 及び C の全合成研究, 山内健吾, 菊池正峰, 江崎伸之介, 小山智之, 野久保春華, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 35 回有機合成若手セミナー, 京都府立大学 (京都府京都市), 2015.8.1

33. 22-Hydroxy-15(28)-dehydrovenustatriol の不斉全合成と全立体構造の決定, 鵜田百栄, 滝直人, 中井遥, 星野晃大, 森野光耶子, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 35 回有機合成若手セミナー, 京都府立大学 (京都府京都市), 2015.8.1

34. 水銀 (II) トリフラート触媒による新奇環化異性化反応を用いた 6,6-スピロ環化合物の合成, 吉田浩明, 小山智之, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 35 回有機合成若手セミナー, 京都府立大学 (京都府京都市), 2015.8.1

35. 水銀触媒を用いた新奇環化異性化反応によるテトロドトキシン骨格合成法の開発, 丸山高弘, 菊池正峰, 小山智之, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 35 回有機合成若手セミナー, 京都府立大学 (京都府京都市), 2015.8.1

36. 6-*epi*-テトロドトキシンの全合成研究, 荒木勇介, 菊池正峰, 丸山高弘, 吉山春香, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 35 回有機合成若手セミナー, 京都府立大学 (京都府京都市), 2015.8.1

37. テトロドトキシンの合成研究, 菊池正峰, 荒木勇介, 丸山高弘, 吉山春香, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 95 化学会春季年会, 日本大学 (千葉県船橋市), 2015.3.29

38. Synthetic studies on tetrodotoxin model compound using mercury (II) triflate-catalyzed novel cycloisomerization, T. Maruyama, S. Kikuchi, T. Koyama, K. Nishikawa, Y. Tachi, Y. Morimoto, 第 95 化学会春季年会, 日本大学 (千葉県船橋市), 2015.3.29

39. 海洋産紅藻 *Laurencia viridis* から単離された 22-ヒドロキシ-15(28)-デヒドロベヌスタトリオールの不斉全合成, 鵜田百栄, 滝直人, 中井遥, 星野晃大, 森野光耶子, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 95 化学会春季年会, 日本大学 (千葉県船橋市), 2015.3.29

40. 水銀 (II) トリフラート触媒による新奇環化異性化反応を鍵工程としたレパジホル

ミン類の合成研究, 山内健吾, 菊池正峰, 江崎伸之介, 小山智之, 野久保春華, 児玉猛, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 95 化学会春季年会, 日本大学 (千葉県船橋市), 2015.3.29

41. Studies on total synthesis of tetrodotoxin, S. Kikuchi, H. Yoshiyama, K. Nishikawa, Y. Tachi and Y. Morimoto, The 18th Osaka City University International Conference, 大阪市立大学 (大阪府大阪市), 2015.3.9

42. 水銀トリフラート触媒による新奇環化異性化反応を鍵工程とした (-)-レパジホルミン A の全合成, 菊池正峰, 江崎伸之介, 小山智之, 野久保春華, 児玉猛, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 106 回有機合成シンポジウム【秋】, 早稲田大学 (東京都新宿区), 2014.11.6-7

43. 4-ファルネシル-2-ニトロピロール天然物の全合成, 松尾知樹, 三谷光, 児玉猛, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 56 回天然有機化合物討論会, 高知県立県民文化ホール (高知県高知市), 2014.10.16

44. 海洋産細胞毒性ポリエーテル iubil 推定構造式の不斉全合成, 滝直人, 中井遥, 星野晃大, 森野光耶子, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 44 回復素環化学討論会, 札幌市市民ホール (北海道札幌市), 2014.9.10

45. 水銀 (II) トリフラート触媒を用いた新奇環化異性化反応によるテトロドトキシンモデル化合物の合成研究, 丸山高弘, 菊池正峰, 小山智之, 西川慶祐, 舘祥光, 森本善樹, 第 34 回有機合成若手セミナー, 大阪大学 (大阪府豊中市), 2014.8.5

[図書] (計 2 件)

1. Review de Debut, 19-Step total synthesis of phorbol utilizing a concept of innovative strategy two-phase synthesis, K. Nishikawa, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* 75, 257-258 (2017).

2. 2014 年の化学, 注目の論文, 第三級アルコールをひっくり返す! 立体反転による第三級アルキルイソニトリルの合成, 西川慶祐, *化学*, 69, 59-60 (2014).

[その他]

ホームページ等

大阪市立大学 理学部 化学科 合成有機化学研究室

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/org2/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西川 慶祐 (NISHIKAWA Keisuke)

大阪市立大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号 : 60708064