

令和 3 年 5 月 13 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02557

研究課題名(和文) 剛直な1,8,9,13-四置換トリプチセンを土台とする有機分子の精密構築

研究課題名(英文) Synthesis of organic molecules based on tetrasubstituted triptycenes

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) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：立体配座が固定化されたトリプチセンを土台として、そこから支柱となるユニットを結合させ有機立体構造の精密構築を目的とした。イノラートとベンザインとのトリプル環化付加によるトリプチセン合成法を見出し、さらにアントラノキッドにベンザインを反応させることでも9-ヒドロキシトリプチセンが高収率で得られた。3-シリルベンザインとイノラートの反応で1,8,13-トリシリルトリプチセンが選択的に得られ、これは容易に1,8,13-トリプロモトリプチセンに変換できた。これに対して各種金属触媒反応を施して支柱ユニットを高収率で導入した。この手法でトリプチセンを含むかご型分子や大環状分子の構築に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回開発したトリプチセンの新規合成法は置換基の導入が可能な点で有意義である。特に1,8,13位に置換基を導入することができる初の合成法である。さらに、トリプチセンの構造的特徴を生かして、これを土台として、その平面から垂直に支柱ユニットを構築し、精密有機合成に活用するというテンプレート合成の新コンセプトを提示した。それに基づき、かご型のカプセル分子や、大環状化合物の効率的合成を達成した。この方法論では3次元空間の定まった座標に適切な官能基を配置できる特徴がある。大環状化合物は医薬品や分子包接さらにはカーボンナノチューブの原料として有用である。さらに人工酵素の開発などに応用できる。

研究成果の概要(英文)：Triptycene is a sterically rigid, highly symmetrical propeller-shaped organic compound. We aimed that, using triptycene as a foundation, three dimensional functional organic compounds are precisely synthesized by construction of stems perpendicularly upon the molecule. We have recently developed triple cycloaddition of an ynolate with arynes to afford triptycene in one-pot. Herein, we found selective synthesis of sterically congested 1,8,13-trisilyltriptycenes via the triple cycloaddition. Since this triptycene is highly distorted, the trisilyltriptycene was easily converted into 1,8,13-tribromotriptycene, which was then subjected to several metal-catalyzed coupling reactions to provide 1,8,13-trisubstituted U-shaped "cup" molecules. Starting from the cup molecules, a caged compound, sandwiched between triptycenes, was synthesized in good yield. Furthermore, the fixed units on the triptycene were connected to furnish macrocycles. Thus, triptycene-based syntheses were demonstrated.

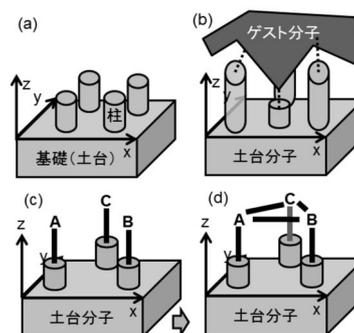
研究分野：有機合成化学

キーワード：トリプチセン ベンザイン かご分子 大環状化合物 環化付加

1. 研究開始当初の背景

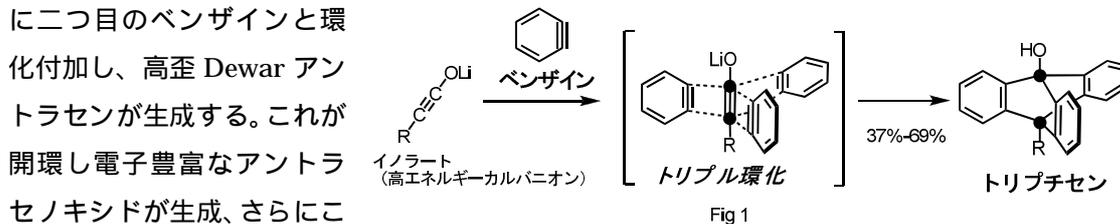
有機化合物の「必要な化学構造の自在な合成」は有機合成化学にとって究極の課題である。酵素は絶妙な反応空間と官能基を形成し、理想的な触媒として化合物を合理的に合成する。フラスコ内化学反応では、基質に対して適切な相互作用部位を配置した機能性分子（反応剤、触媒等）を設計し、分子間相互作用を精密制御することが「必要とする化合物だけを合成する」鍵となる。また、生物作用分子の創製においても、標的生体高分子が作る分子空間に適合する骨格造形と作用部位の適切な配置が必須である。以上のように3次元空間に適切に骨格及び官能基が配置された有機分子の自在合成は重要な課題である。

一般に建物を建築するときには、基礎工事で頑丈な土台を作り、そこに垂直に柱を立て、骨組みを築く（右図 a）。同様に有機分子の合成に際しても、反応や立体化学を精密に制御するためには基質の立体配座の固定化を念頭に置く。そこで、立体配座が適切に固定化された土台分子上で座標軸を定め、そこから柱となるユニットを結合させ有機立体構造を構築すれば、より精密な分子設計や反応制御ができると考えられる。例えば相互作用部位を土台分子上の適切な座標に配置すれば



ればゲスト分子の認識ができる (b)。土台上に適切な官能基を有する3つの分子ユニット A, B, C を配置し、それぞれを近接位で結合させれば環状分子の構築ができる (c d)。土台分子としては剛直、安定かつ同一平面上に座標を定め容易に置換基が導入できることが望ましい。しかしながら、炭素原子の特性、すなわち sp^3 混成は 109° 、 sp^2 混成は 120° 、 sp 混成は 180° という結合角から考えると、直交座標系で必要となる 90° の角度、すなわち平面に対して垂直に置換基を立てるには工夫が必要となる。

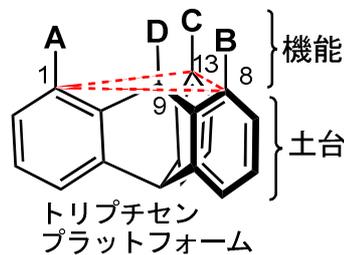
我々は、イノラートという安定な高エネルギー反応剤の機能開拓研究を進め、これまでに多くの新反応・新現象を見出してきた。その研究で、イノラートと非分極炭素-炭素多重結合との反応は未開拓であった。最近、我々はベンザインとのトリプル環化付加によりトリプチセンが一気に生成する4連続反応を見出した (*Angew Chem Int Ed*, 2017, 56, 1298)。本反応は、イノラートとベンザインとの環化付加により生成した反芳香族性ベンゾシクロブテノンエノラートが速やかに二つ目のベンザインと環



れがベンザインとの第3の環化付加によりトリプチセンを与えたと考えられる。さらに、3-メトキシベンザインを用いた場合、1、8、13位の3つのメトキシ基と9位の水酸基、すなわち全ての酸素官能基が同一面に揃ったオールシン置換トリプチセンが生成する位置選択的合成にも成功した。Alabugin 教授 (フロリダ州立大) との共同研究で、本反応の位置選択性は σ^*_{C-O} 軌道とベンザインの結合性軌道との二次軌道相互作用 (負の超共役) によることを理論計算により明らかにした。以上のように著者はトリプチセンの新規合成法を見出し、1,8,13位に置換基を選択的に導入したトリプチセンの合成に成功した。そこで我々はこのトリプチセンを「土台分子」と捉え、本研究の着想へと至った。

2. 研究の目的

本研究では上記合成法を基盤として、多様な置換トリプチセンの合成とその自在変換法を開発し、トリプチセンを土台とした機能性分子合成法の開拓を目的とする。トリプチセンの1, 8, 13位炭素上の置換基(A, B, C)が正三角形の頂点となる面を形成し土台とする。そこに構築される置換基が「柱」や分子認識部位となる。さらに正三角形の中心にさらに第4の認識部位として9位置置換基Dをもつ。具体的にはトリプチセンの1, 8, 9, 13位に何らかの足掛かりを持つトリプチセンプラットフォームを合成し、そこから自在に置換基を導入する方法論を開拓する。



3. 研究の方法

- (1) イノラートの新規生成法を検討する。
- (2) トリプチセンのフロー合成法を検討する。
- (3) トリプチセンの合成法を新たに検討する。
- (4) トリプチセンを土台とする閉鎖系カゴ分子の合成を検討する。
- (5) トリプチセンを土台とする開口型カゴ分子の合成を検討する。

4. 研究成果

(1) イノラートの新規生成法

筆者らが20年前に開発したジプロモエステル法は短時間、簡便、高収率という特徴から従来法の中でも効率的な合成法である。しかし、 α -ジプロモエステルの合成に2工程を必要とすることと、官能基化されたイノラートを合成する際に制限が生じる点が問題であった。今回、嵩高い置換基を持つフェノールの非臭素化エステルに対して、ブチルリチウムを作用させるだけでイノラートを生成する方法を開発することに成功した(図2)。ジプロモエステル法に比べてイノラートの生成効率はやや低いものの、原料が1工程で合成できること、アルケンやアルキンなどの官能基を有するイノラートの生成も可能であることが特徴である。(*Org. Lett.* **2019**, *21*, 6585, ACS editor's Choice)

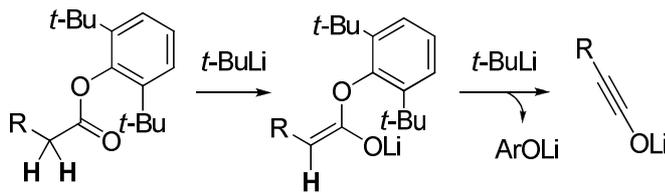


Fig 2

この手法で生成したイノラートとベンザインとのトリプル環化反応でトリプチセンを合成した(*Chem. Lett.* **2020**, *49*, 1084)。10位の炭素鎖に官能基を持たせたトリプチセンが合成できる。

(2) トリプチセンのフロー合成 (*Synlett* **2020**, *31*, 1903, Editor's Choice)

フローマイクロ合成は、バッチ反応よりも速い拡散、速い熱移動、生成物と原料の接触確率が低い、連続フローにより大量合成が可能などの特徴があり、近年、研究開発が活発化している。筆者も以前に、イノラートのフロー合成に成功している(*Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1822.)。今回、トリプル環化によるトリプチセンの合成反応をフロー合成に適用した。そこでリチウムハロゲン交換反応でベンザインを発生させ、別途調製したイノラート溶液とフロー系で反応させたところ、収率が最大33%とほぼバッチ系と同等の結果が得られた。0度で反応時間は20秒足ら

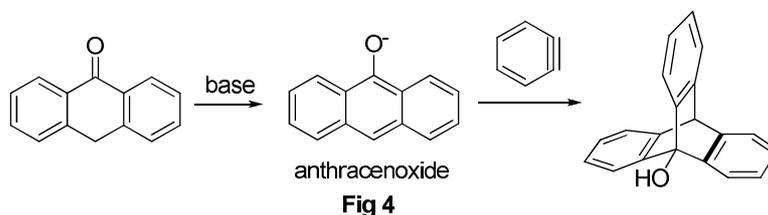
ずであるので、バッチ系よりも効率は良好であるが、副生成物との分離が大変に煩雑であった。そこで、ベンザインの生成法としてポラート法 (Hosoya, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2806) を試みた。まずポロナートを生成し、次に昇温することでベンザインが発生する方法としたところ、上記と同等の収率ではあったが、副生成物の分離が容易で、総合的にはより効率的なトリプチセンの合成法となった。この反応をイノラートの生成段階からフロー系とした 3 連結フロー系でもトリプチセンの合成に成功した。トリプチセンの初のフロー合成である (図 3)。

(3) アントロンからトリプチセンの合成

(*Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8506)

先のトリプル環化反応の重要中間体であるアントラノキシドはアントロンの塩基処理で容易に調整することができる。そこで、アントロンを水素化ナトリウムで処理して調製したアントラノキシドにベンザインを反応させたところ高収率で 9 - ヒドロキシトリプチセンが得られた (図 4)。本法は一般性が高く様々なトリプチセンやペンチプチセンの合成ができた。一般にアントラセンもベンザインと反応

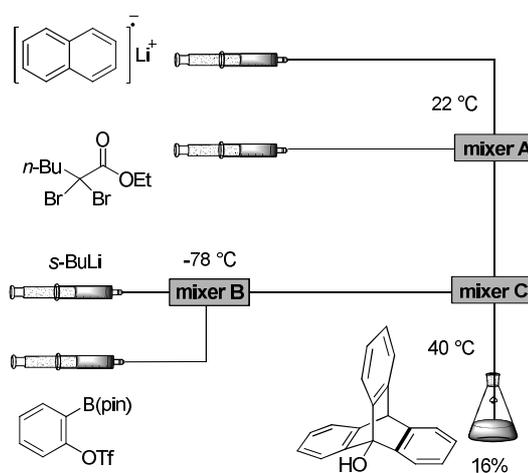
してトリプチセンを与えるが、収率や位置選択性が良くない。この差異はアントラノキシドの HOMO のエ



ネルギー準位が高く、9, 10 位の軌道係数が大きいことを計算化学により明らかにした。

(4) トリプチセンを土台とする閉鎖系カゴ分子の合成

独立した 3 次元閉鎖空間をもつ有機カゴ型分子は分子認識、分子包接、触媒、多孔質細孔材料など多くの機能が期待される有機材料素材である。既存のカゴ型分子は有機金属錯体が多く比較的短段階で合成できるが、化学的安定性に欠け、金属の特性が顕著に表れる。一方、非金属共有結合性 3 次元有機カゴ型分子は自由回転する単結合を骨格に含む比較的柔軟な分子もあれば、硬質な構造体も報告されている。これまで、トリプチセンのベンゼン環の 120 度の 2 面角を利用して、3 次元ナノカプセルを合成した例も報告されている。我々は精密分子構築に剛直性、分子認識等の機能性発揮には柔軟性を活用し、新たな有機材料分子の創出を計画した。本研究ではトリプチセンを「底」および「蓋」として、それらを「格子」で連結した**共有結合性半剛直非金属有機カゴ型分子の合成**とその機能の開拓を目指した。トリプチセンに位置選択的な置換基の自在導入が難しく、トリプチセンの機能化の壁となっている。先の我々の研究結果は、ベンザインの置換基効果により新たな置換形式のトリプチセンが得られることを示している。そこでトリプル環化反応におけるベンザイン上の置換基効果をさらに調べた。その結果、3 - シリルベンザインを求電子剤とすると 1, 8, 13 - トリシリルトリプチセンが選択的に得られることを見出した (*Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13855)。TMS のみならず、立体的に嵩高いシリル基でもトリプチセンが得られた。また、このシリルトリプチセンはシリル基同士の立体反発によりベンゼン環が最大 30 度と大きく歪んでいることが X 線結晶解析により明らかになった。立体的には圧倒的に不利な 1, 8, 13 - トリシリル置換体が得られたことは、高エネルギー反応剤同士の速度論的不可逆反応の結果である。さて、その歪みの解消が駆動力にもなり、NBS のようなハロゲン化剤で処理



するとケイ素 八フッゲン交換反応が速やかに進行し、1, 8, 13-トリプロモトリプチセンが高収率で得られた。この1, 8, 13-トリプロモトリプチセンに対して鈴木カップリングなど各種金属触媒反応を施すとアリル基、アルキニル基などを高収率で導入することができた。従来のトリプチセンの合成法では短工程で1, 8, 13位に選択的に置換基を導入することは極めて困難であったが、本法はその解決策の一つを提示したことになる。

そこで次に剛直なトリプチセンを土台に1, 8, 13位に「支柱」として置換基を構築し、さらにそこにもう一分子のトリプチセンを蓋

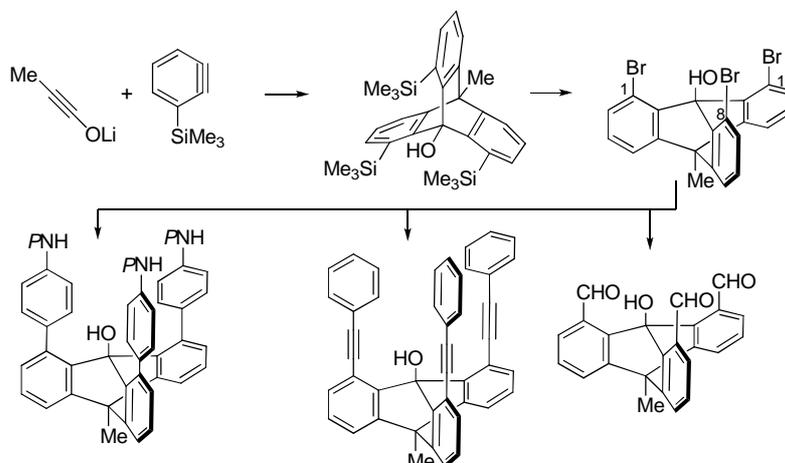


Fig 5

とするカゴ分子の合成を計画した。トリプチセンを利用した閉鎖型のカゴ分子は2, 7, 12位から「腕」を広げた構造の報告はあるが、1, 8, 13位から支柱を伸ばしたカゴ分子の例はない。我々は2分子のトリプチセンで挟まれた「鳥かご」のような構造を想定した。支柱となる分子ユニットは剛直もしくはやや柔軟な「半剛直性」ユニットを導入することにした。連結法としてはイミン形成反応を試みた。先のトリプロモトリプチセンを原料にアミノ基を持つトリプチセンとトリホルミルトリプチセンとを縮合させたところ、2分子間で3か所のイミノ結合が形成され高収率でカゴ分子を合成することに成功した。熱力学的に有利なカゴ分子が生成したものと考えられる。また還元すればアミンに容易に変換される。一方、このアミンをDMSO中で加熱するだけでイミンに酸化される新規な酸化反応を見出した (*Chem Lett* 2020, 49, 191)。本反応はDMSOの熱分解で生じた酸が触媒となり、DMSOが酸化剤として働いたものと考えられる。なお、本反応はアミンの保護基として使われるベンジル基の脱保護反応としても有用である。

5) トリプチセンを土台とする開口型カゴ分子の合成

一般に複数のモノマーユニットを連結させて大環状化合物を合成する場合、一旦すべてのユニットを連結させて直鎖分子を合成し、末端の反応点を近づけるべくその立体配座に工夫を施し環化させるという多工程プロセスを必要とする。多数のユニットを一気に環化させるには、反応点同士を予め近接位に配置することが必要となる。そこで、1, 8, 13位にアミノフェニル基をもつトリプチセンに、ジエチニル基を有する安息香酸と縮合させた基質を合成した。このアミド結合はある程度の柔軟性を有する半剛直な「支柱」構造を形成する。この基質に対してアルキンの三量化反応によるベンゼン環の形成反応を利用した大環状環化を試みたところ、オルトメタ環状ヘキサフェニレンが得られた。我々の知る限りオルトメタ環状ヘキサフェニレンの合成例は2例(環化収率~38%)しかないことから、系大環状分子として機能が期待される各種環状フェニレンの合成法として期待できる結果である。また、末端アルケニル基をもつベンズアミドを「支柱」としたトリプチセンを先と同様に合成し、閉環メタセシスに付したところ、ほぼ定量的に環化体(シクロファン)が得られた。本反応は基本的に可逆であり、環歪みが小さい環化体へ収束したと考えられる。トリプチセン土台上で大環状分子を構築するというコンセプトは今後の大環状分子の合成に一つの指針を与えるものとする。

以上、イノラートを起点としたトリプチセンの合成並びにカゴ型分子の合成への展開について上記の成果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計19件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yoshinaga Tatsuro, Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Mild Environment-friendly Oxidative Debenzylation of N-Benzylanilines Using DMSO as an Oxidant | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 191 ~ 194 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190854 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |
| 1. 著者名 Shindo Mitsuru, Makigawa Saki, Matsumoto Kenji, Iwata Takayuki, Wasano Naoya, Kano Arihiro, Morita Miyo Terao, Fujii Yoshiharu | 4. 巻 172 |
| 2. 論文標題 Essential structural features of (2Z,4E)-5-phenylpenta-2,4-dienoic acid for inhibition of root gravitropism | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Phytochemistry | 6. 最初と最後の頁 112287 ~ 112287 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.phytochem.2020.112287 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |
| 1. 著者名 Iwata Takayuki, Hyodo Mizuki, Fukami Takuto, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Shindo Mitsuru | 4. 巻 26 |
| 2. 論文標題 Anthranoxides as Highly Reactive Arynophiles for the Synthesis of Triptycenes | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry A European Journal | 6. 最初と最後の頁 8506 ~ 8510 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002065 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |
| 1. 著者名 Sun Jun, Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 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 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 1084 ~ 1087 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200412 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

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

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

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

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

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Sun Jun, Yoshiiwa Toshiya, Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Synthesis of Ynolates via Double Deprotonation of Nonbrominated Esters | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Organic Letters | 6. 最初と最後の頁 6585 ~ 6588 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b02069 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Yoshinaga Tatsuro, Fujiwara Takumi, Iwata Takayuki, Shindo Mitsuru | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 Synthesis of Distorted 1,8,13 Trisilyl 9 hydroxytriptycenes by Triple Cycloaddition of Ynolates to 3 Silylbenzynes | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry, A European Journal | 6. 最初と最後の頁 13855 ~ 13859 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201903024 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Kano Arihiro, Iwasaki Takuma, Shindo Mitsuru | 4. 巻 20 |
| 2. 論文標題 Bongkrelic acid facilitates glycolysis in cultured cells and induces cell death under low glucose conditions | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Biochemistry and Biophysics Reports | 6. 最初と最後の頁 100683 ~ 100683 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bbrep.2019.100683 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

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

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

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 Masayo Hirao-Suzuki, Shuso Takeda, Takayuki Iwata, Satoshi Fujita, Taishi Tomiyama, Masufumi Takiguchi, Akihisa Toda, Mitsuru Shindo | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 (-)-Isostemonamine can enhance the anti-proliferative activity of trichostatin A against human breast cancer MDA-MB-231 cells | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 BPB Reports | 6. 最初と最後の頁 56-59 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Fujita Satoshi, Nishikawa Keisuke, Iwata Takayuki, Tomiyama Taishi, Ikenaga Hiroshi, Matsumoto Kenji, Shindo Mitsuru | 4. 巻 24 |
| 2. 論文標題 Asymmetric Total Synthesis of (-)-Stemonamine and Its Stereochemical Stability | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal | 6. 最初と最後の頁 1539 ~ 1543 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201706057 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Fujita Satoshi, Suyama Masaki, Matsumoto Kenji, Yamamoto Atsushi, Yamamoto Takenori, Hiroshima Yuka, Iwata Takayuki, Kano Arihiro, Shinohara Yasuo, Shindo Mitsuru | 4. 巻 74 |
| 2. 論文標題 Synthesis and evaluation of simplified functionalized bongkrelic acid analogs | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Tetrahedron | 6. 最初と最後の頁 962 ~ 969 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2018.01.018 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Shindo Mitsuru, Iwata Takayuki, Tomiyama Taishi, Fujita Satoshi | 4. 巻 97 |
| 2. 論文標題 First Asymmetric Total Synthesis of (-)-Isostemonamine and Kinetic Analysis of Its Isomerizations | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 HETEROCYCLES | 6. 最初と最後の頁 712 ~ 712 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)71 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 Masayo Hirao-Suzuki, Shuso Takeda, Takayuki Iwata, Satoshi Fujita, Taishi Tomiyama, Masufumi Takiguchi, Mitsuru Shindo | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Anti-proliferative effects of isostemonamine on highly aggressive human breast cancer MDA-MB-231 cells | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 BPB Reports | 6. 最初と最後の頁 32-34 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Shindo Mitsuru, Iwata Takayuki | 4. 巻 98 |
| 2. 論文標題 Synthesis, Stereochemical Stability, and Biological Activity of Stemonamine and Its Related Stemon Alkaloids | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 HETEROCYCLES | 6. 最初と最後の頁 349 ~ 349 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/REV-19-902 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス 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 - |

〔学会発表〕 計40件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 前畑勇介・吉永達郎・岩田隆幸・新藤充 |
| 2. 発表標題 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 第10回CSJ化学フェスタ2020 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 船津 心吾・梶原 康平・岩田 隆幸・新藤 充 |
| 2. 発表標題 -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 第10回CSJ化学フェスタ2020 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 兵頭瑞樹・深見拓人・深見拓人・岩田隆幸・新藤充 |
| 2. 発表標題 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 第10回CSJ化学フェスタ2020 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 孫軍、岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 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 第30回福岡万有シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩田隆幸、熊谷智、吉永達郎、新藤充 |
| 2. 発表標題 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 第117回有機合成シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 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 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 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

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

| |
|---|
| 1. 発表者名 前畑勇介、吉永達郎、岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 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 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 船津心吾、梶原康平、岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 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 日本薬学会第141年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩田隆幸、熊谷智、吉永達郎、新藤充 |
| 2. 発表標題 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 日本薬学会第141年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 新藤充 |
| 2. 発表標題 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 東京工業大学大学院理学院講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tatsuro Yoshinaga, Takumi Fujiwara, Takayuki Iwata, Mitsuru Shindo, |
| 2. 発表標題 Synthesis of syn-functionalized distorted triptycenes using ynolate-aryne triple cycloaddition, |
| 3. 学会等名 27th FJS Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tasuro Yoshinaga, Takayuki Iwata, Mitsuru Shindo |
| 2. 発表標題 Synthesis of Distorted 1,8,13-Trisilyltriptycenes and its Transformation into Heterocyclic Cage Molecules, |
| 3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岩田隆幸 古澤佑貴 牧川早希 福田洋、児玉梢、和佐野直也、福永幸裕、 奥田勝博、孫軍、西川慶祐、河本ひとみ、松本健司、狩野有宏、森田（寺尾） 美代、藤井義晴、新藤充 |
| 2. 発表標題 シス桂皮酸を起点とした植物根に対する重力屈性阻害剤の開発 |
| 3. 学会等名 第61回天然有機化合物討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岩田隆幸・吉永達郎・深見拓人・藤原匠・新藤充 |
| 2. 発表標題 イノラート・アライン3連続環化付加反応を用いた歪みトリプチセンおよびイプチセンの合成 |
| 3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩田隆幸、梶原康平、船津心吾、新藤充 |
| 2. 発表標題 -アルコキシジビニルケトンを基本骨格とした弱酸応答性ナザロフ反応の開発 |
| 3. 学会等名 第116回有機合成シンポジウム |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岩田隆幸、深見拓人、新藤充 |
| 2. 発表標題 383. イノラート・アライン3連続環化付加反応を基盤とした高官能基化トリプチセンアラインの生成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 熊谷智、吉永達郎、岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 384. Pdの1,5 - 転位を経由する連続的還元-環化-鈴木反応によるキラルトリプチセンの合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 吉永達郎、岩田隆幸、新藤充、 |
| 2. 発表標題 DMSOを酸化剤としたN-ベンジルアニリンの酸化的脱ベンジル化、 |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 岩田 隆幸、梶原 康平、船津 心吾、新藤 充、 |
| 2. 発表標題 ジビニルケトンのLewis塩基性向上を鍵とした弱酸応答性ナザロフ反応の開発、 |
| 3. 学会等名 日本薬学会第140年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 古澤 佑貴、岩田 隆幸、新藤 充 |
| 2. 発表標題 重力屈性阻害作用を示すシス桂皮酸誘導体プローブの合成 |
| 3. 学会等名 日本農芸化学会2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 李 穎、岩田 隆幸、狩野 有宏、新藤 充 |
| 2. 発表標題 グルコース - ボンクレキシン酸誘導体コンジュゲート の設計、合成および生物活性 |
| 3. 学会等名 日本薬学会第139年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 孫 軍 , 岩田 隆幸 , 新藤 充 |
| 2. 発表標題 ダブル脱プロトン化を利用したイノラート生成法の 開発 |
| 3. 学会等名 日本薬学会第139年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 吉永 達郎・岩田 隆幸・新藤 充 |
| 2. 発表標題 シン置換トリプチセンを基盤としたカゴ型分子の合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 深見 拓人・岩田 隆幸・新藤 充 |
| 2. 発表標題 トリプチセンアラインを利用したイプチセンの合成 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岩田 隆幸・藤田 聡・富山 泰至・松本 健司・平尾 雅代・竹田 修三・新藤 充 |
| 2. 発表標題 ステモナルカロイドの不斉全合成、異性化解析および乳がん細胞死滅作用 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 梶原 康平・岩田 隆幸・新藤 充 |
| 2. 発表標題 -アルコキシジビニルケトンを基盤とした弱酸応答性ナザロフ反応の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Mitsuru Shindo, Takayuki Iwata, Arihiro Kano, Yoshiharu Fujii |
| 2. 発表標題 Studies on Plant Root Gravitropism Inhibitors Derived from Allelochemical, |
| 3. 学会等名 The 1st International Symposium on Chemical Communication (ISCC2019), (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takayuki Iwata, Tatusro Yoshinaga, Satoshi Umezu, Takumi Fujiwara, Mikei Sakae, Kenji Matsumoto, Mitsuru Shindo |
| 2. 発表標題 Regioselective Synthesis of Substituted Triptycenes Using Ynolate-aryne Triplecycloadditions |
| 3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, IKCOC-14 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 岩田隆幸、藤田聡、富山泰至、松本健司、新藤充 |
| 2. 発表標題 ステモナルカロイドの不斉全合成とその異性化解析 |
| 3. 学会等名 第44回反応と合成の進歩シンポジウム |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉永達郎、藤原匠、岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 イノラートを用いた歪みを有するシリルトリプチセンの合成と反応、 |
| 3. 学会等名 第114回有機合成シンポジウム |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 狩野有宏、深見契弥、Kamita Moses、岩崎琢磨、岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 ボンクレキン酸によるがん細胞選択的細胞障害性の解析、 |
| 3. 学会等名 第60回天然有機化合物討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Furusawa, Y., Sun, J., Iwata, T., Shindo, M., |
| 2. 発表標題 Synthesis of Molecular Probes of Cis-Cinnamic Acid Analog with Antigravitropic Activity, , |
| 3. 学会等名 4th International Conference of Asian Allelopathy Society (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 孫軍, 岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 エステルのだブル脱プロトン化によるイノラートの生成 |
| 3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 深見拓人, 岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 ワンボットトリプチセン合成法を利用したイプチセンの合成研究 |
| 3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 梶原康平, 岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 高速ナザロフ反応を基盤とした分子放出反応の開発 |
| 3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 李穎, 岩田隆幸, 狩野有宏, 岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 Synthesis and Evaluation of Glucose Conjugates of Bongkreikic Acid analogs |
| 3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 古澤佑貴、岩田隆幸、新藤充 |
| 2. 発表標題 重力屈性阻害剤シス桂皮酸アナログの作用機序解明に向けた分子ツールの開発 |
| 3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 新藤充 |
| 2. 発表標題 高エネルギー反応剤：イノラートの最近の研究展開 |
| 3. 学会等名 徳島大学薬学部特別講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 新藤充 |
| 2. 発表標題 高エネルギー分子：イノレートに関する最近の研究展開 |
| 3. 学会等名 岡山大学大学院医歯薬学総合研究科特別講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| <p>新藤狩野研究室 https://shindo-kano-lab.weebly.com/research.html</p> |
|---|

6. 研究組織

| | | | |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|

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 | | | |