

様式 F - 7 - 2

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実績報告書（研究実績報告書）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	14603
研究代表者	部局	物質創成科学研究科		
	職	助教		
	氏名	谷本 裕樹		

1. 研究種目名 若手研究(B) 2. 課題番号 15K17856

3. 研究課題名 高反応性化学種を駆使した極性転換戦略による高歪み抗がん活性天然物の合成研究

4. 補助事業期間 平成27年度～平成29年度

5. 研究実績の概要

本年度は前年度に引き続き、高反応性物質のニトロソアレンを用いた分子内環化による小～中員環不飽和環状骨格の構築をより詳細に検討した。前年度までの成果を継続し、さらに詳細に構造を検討したところ、全炭素不飽和環状骨格については5,6,7員環骨格が速やかに構築できることが分かった。7員環分子は不安定で単離することはできなかったが、5,6員環分子は中程度～良好な収率にて得られ、構造をX線結晶構造解析によって明らかにした。この炭素求核剤による反応は極めて高い全炭素4級炭素中心を構築するものであるにもかかわらず、低温下速やかに閉環反応が進行したことは、ニトロソアレンの反応性の高さを物語るものといえる。特にこの分子内環化は窒素求核剤の場合でよりよく進行し、含窒素5員環形成反応の場合では80%以上の収率で目的物を得ることができた。

計画における当初の目的であった天然物が持つ中員環不飽和骨格を構築することはできなかったが、こうしたendo環化は小員環不飽和骨格を構築することにはならなかった。5員環を容易に形成することを明らかにした。そこでこれまで歴史的にも達成されていない小員環形成である4-endo-dig型の閉環、すなわちendo環化による4員環形成に挑戦することとした。しかし、残念ながら目的とした分子内反応による4員環形成は、炭素および窒素求核剤を用いても達成することはできなかった。しかし、こうした4-endo-dig型環化に関する報告例はネガティブデータ自体を含めてもあまりないことから、今後の反応および分子設計の改善につながる大きな知見を得ることができた。また、中員環形成やより幅広い基質の合成に際し解決すべき点が明確となり、非常に強い反応性を示すニトロソアレンの更なる展開に向けた展望を示すことができた。

6. キーワード

ニトロソ オキシム 環化反応 Endo環化

7. 研究発表

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroki Tanioto, Sho Ueda, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi	4. 巻 83
2. 論文標題 Nitrosoallene-mediated Endo Cyclizations for the Synthesis of (Hetero)cyclic -Substituted Exo-unsaturated Oximes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1614-1626
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.7b02936	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 -

2 版

1. 著者名 Youlai Zhang, Junru Li, Mengdi Wang, *Huan Zhang, Hiroki Tanimoto, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi	4. 巻 96
2. 論文標題 Synthesis of Fused 1,2,3-Triazoles through Carbocation-Mediated Intramolecular [3+2] Cycloaddition of Azido-propargyl Alcohols	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 1775-1782
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-17-13763	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 該当する

1. 著者名 Arif Fadlan, Hiroki Tanimoto, Tatsuya Ito, Yusuke Aritomi, Maho Ueno, Masaya Tokuda, *Shiho Hirohara, Makoto Obata, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis, Photophysical Properties, and Photodynamic Activity of Positional Isomers of TFPP-Glucose Conjugates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bioorganic & Medicinal Chemistry	6. 最初と最後の頁 1848-1858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bmc.2018.02.031	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3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Hiroki Tanimoto, Sho Ueda, Takashi Shitaoka, Keiichi Yokoyama, Kiyomi Kakiuchi
2. 発表標題 Nitrosoallenes: Inter- and Intramolecular Reaction for Heterocycles Synthesis by Their Strong Reactivities
3. 学会等名 26th International Society of Heterocyclic Chemistry (ISHC) Congress (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 横井大貴, 上田知美, 谷本裕樹, 垣内喜代三
2. 発表標題 Site-selective Transformation of Carbonyl-neighboring Azido Group to Clickable Functional Group
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上田知美, 横井大貴, 谷本裕樹, 垣内喜代三
2. 発表標題 アジド基の位置選択的なオキシムへの直接変換法の開発
3. 学会等名 第47回複素環化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

8. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

9. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

10. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

-

11. 備考

-