

令和元年5月8日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02490

研究課題名(和文) 不活性アルキル鎖のC-C結合開裂:新たなブレイクスルーの創出

研究課題名(英文) C-C Bond Activation of Unactivated Alkyl Compound

研究代表者

向 智里 (Mukai, Chisato)

金沢大学・その他部局等・その他

研究者番号：70143914

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：集積型二重結合であるアレンの直交する成分の特徴を活かし、ロジウム触媒を用いた多重結合成分との環化反応による新規反応性構築を目的に検討を行った。その結果、アルキン-アレン-アルキン体等を用いることにより、酸化的環化、還元的脱離を経る複数の新規他段階反応が進行し、対応する多環式骨格を得る手法を見出した。特筆すべき点として、アルキンに隣接する環歪みのない不活性C-C結合の活性化を伴う環化が進行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、C-H活性化を始め、不活性結合の切断反応の開発が新規反応開発の分野では急務である。特にC-C結合の活性化は、隣接C-H結合や多重結合成分の成分よりも立体的に混み合う結合を反応させる必要があるため容易ではない。そのため、一般的にはシクロプロパン等、環の歪みエネルギーを利用するのが一般的である。一方、本成果では一切環歪みのない直鎖状のC-C結合を選択的に開裂しており、その学術的、社会的意義は大きいものである。

研究成果の概要(英文)：Taking into account the feature of the orthogonal component of allene, which is an integrated double bond, investigation was conducted for the purpose of constructing a new reactivity by a cyclization reaction with a multiple bond component using a rhodium catalyst. As a result, by using an alkyne-allene-alkyne compound etc., a plurality of new other steps progressing through oxidative cyclization and reductive elimination proceed, and a method for obtaining a corresponding polycyclic skeleton was found. It should be noted that cyclization proceeded with activation of the inactive C-C bond without ring strain adjacent to the alkyne.

研究分野：有機化学

キーワード：アレン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

単純なアルキル鎖を構成する不活性な C-C 結合を、選択的に開裂させることは、最も困難な作業の一つである。その理由として先ず第一に、単純な C-C 結合は C-H 結合や官能基とは異なり、電荷の顕著な偏りが無いことが挙げられる。また、有機化合物は複数の C-C 結合から成り立っており、その中から、所望の C-C 結合のみを選択的に開裂させる必要があるためである。本課題を解決する一つの方法として、小員環、特に官能基を有する小員環の歪みエネルギーが利用されてきた。特に、最大の環歪みエネルギーを持つシクロプロパン環の開裂(環歪みエネルギー: 27.5 kcal/mol)を伴う、遷移金属触媒型環拡大反応が最も広く知られている。一方、シクロブタン環の開裂(環歪みエネルギーは 26.3 kcal/mol)と、シクロプロパン環の開裂(環歪みエネルギーと近似の値を示しているが、開裂の為にシクロブタン環上に、カルボニル基や水酸基やエキソメレン基等の官能基導入が必須とされていた。

### 2. 研究の目的

我々は最近、遷移金属触媒の持つ特異性を最大限に活用することにより、不活性な炭素-炭素結合の開裂を可能とする概念を見出した。即ち、通常、不活性炭素-炭素結合開裂をアシストすると考えられている高度な環歪みエネルギーをほとんど必要とせず、特定の炭素-炭素結合のみを効率的に開裂させ、複雑な環構築へと導く手法を世界に先駆けて開発した(新学術 H23-26)。そこで、本概念の更なる展開と有用性の発掘を目処とし、以下の 3 テーマを遂行する。

- I. 環歪みを利用しない炭素-炭素結合活性化法の開発
- II. 新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発
- III. 本活性化法を利用した、生理活性天然物の効率的合成法の開発

### 3. 研究の方法

環歪みを利用しない炭素-炭素結合活性化法の開発: 予備検討で見出した反応の最適化と、C-C 結合開裂の適用範囲について精査する。

新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発: 小員環の 4 員環開裂から始め、通常環の 5,6 員環開裂へ展開する。Rh 以外の有機金属の活用も図る。

本活性化法を利用した、生理活性天然物の効率的合成法の開発: 関連天然物の包括的合成のため、軸となる非対称シクロアルカンの選択的 C-C 結合開裂、及びオレフィンの高幾何異性選択的合成法を確立し、Blumiolide A, C, Isoxenolide A の合成を順次行う。

### 4. 研究成果

2015 年度: 集積型二重結合であるアレンを基盤とし、環歪みを利用しない炭素-炭素結合活性化法の開発、新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発、本活性化法を利用した、生理活性天然物の効率的合成法の開発の 3 つのテーマ遂行を目処に研究を展開した。

テーマ I では当初、歪みのない炭素-炭素結合活性化を検討していたが、今回ヘテロ原子を含むヘテロシクロブタン-アレン-アルキン体を Rh 触媒と処理することにより、8 員環構造を含むヘテロシクロ[6.4.0]骨格が形成できることを見出した。本法は環歪みを利用しているが、これまで炭素環上の炭素-炭素結合のみを活性化していた手法が、複素環内の炭素-炭素結合活性化にも適用可能であることを見出したものであり、その意義は大きいと考えている。

またテーマ II の遂行を目的に種々検討を行った所、オレフィン-アレン-アルキン体及びベンジリアレン-アルキン体を用いてそれぞれ Rh 触媒と処理すると、[2+2+2]環化付加や新規環化異性化反応が進行することも見出した。これらも結果的には炭素-炭素結合活性化を伴ったものではなかったが、新たな反応形式を提供したものであり、その重要性は高いと確信している。

テーマ III については、ヘテロシクロ[6.4.0]、[7.4.0]骨格の構築を基盤とした天然物合成を計画しており、初期計画とは異なるもの、ビスアレン体を用いた Rh 触媒による環化異性化反応、続くヘテロ Diels-Alder 反応により、目的とする母核の効率的構築法を見出すに至った(本結果は Eur. J. Org. Chem. に投稿し、受理された)。

2016 年度: 今年度も遷移金属触媒の持つ特異性を最大限に活用するため、環歪みを利用しない炭素-炭素結合活性化法の開発、新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発、本活性化法を利用した、生理活性天然物の効率的合成法の開発の 3 テーマの遂行を目的に、研究を行った。

テーマ I 環歪みを利用しない炭素-炭素結合活性化法の開発では、アルキン-アレン-アルキン体をロジウム触媒と処理したところ、プロパルギル位の C-C 結合切断を伴う新規分子内環化反応が進行し、三環性化合物が得られることを見出した。これは、環歪みを全く利用しておらず、従来にない反応性を創出できたものと考えている。現在、化合物データの収集を行っており、今後論文投稿を行って行く予定である。

テーマ II 新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発では、ベンジリアレン-アルキン体を用いた C-H 結合活性化を含む新規環化異性化反応(Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 10473)、アレン-アルキン体の新規部分の分子内[2+2+2]環化付加反応(Chem. Eur. J. 2016, 22, 12181)を見出した。

テーマ III 本活性化法を利用した、生理活性天然物の効率的合成法の開発では、分子内 Pauson-Khand 反応を利用した(+)-Sieboldine A の全合成に成功した。本合成法は、不活性結合の活性化に基づく合成手法ではないものの、高立体選択的かつ効率的な合成法であったため、Org. Lett. 誌(2017, 19, 320)にアクセプトされた後、ACS Editors' Choice に選出されるという高い評価を受けた。

当初計画案とは必ずしも一致しないが、以上のように、立案した 3 テーマ全てに基づく新たな知見が得られた。

2017 年度: 遷移金属触媒を用いた新規反応性創出を目的に、I. 環歪みを利用しない炭素-炭素結合活性化法の開発、II. 新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発の 2 テーマの遂行を目的に研究を行った。テーマ I 環歪みを利用しない炭素-炭素結合活性化法の開発では、アルキン-アレン-アルキン体をロジウム触媒と処理したところ、プロパルギル位の C-C 結合切断を伴う新規分子内環化反応が進行し、三環性化合物が得られることを見出している。これは、環歪みを全く利用しておらず、従来にない反応性を創出できたものと考えている。そこで今年度は、反応条件の精査、基質適用範囲の見極め、反応機構解析、化合物データの収集を行い、Angew. Chem. Int. Ed. 誌に受理された。また、本成果は Cover Picture にも選出され、国際的に極めて高い評価を受けた。

テーマ II 新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発では、アルケン-アレン-アルキン体を用いた新規環化反応の創出を試みたところ、アルケンの挿入形式が基質の置換基や触媒条件によって異なり、計 3 種の環化異性化反応が進行することを見出した。これにより、基質から 1 工程で、トリシクロ[6.4.0.0]骨格やビシクロ[6.3.0]、トリシクロ[7.2.1.0]骨格の構築が可能となった。

以上のように、当初の計画とは異なるが、ロジウム触媒を用いたアレンや他の多重結合成分を組み合わせたより興味深い複数の新規環化反応の創出に成功した。これまでの成果から、用いる側鎖長や多重結合成分、触媒条件を適宜組み合わせるにより、さらなる反応性が創出できる可能性が極めて高い。そこで、次年度も基質の側鎖長や多重結合成分、用いる触媒条件を適宜変更し、新規環化反応の開発に取り組む予定である。

2018 年度: 集積型二重結合は交差するパイ結合を持ち、その構造的な特徴から興味深い反応性を示すことが明らかになりつつある。特に、アレンとその他の多重結合成分を組み合わせた基質を、ロジウム触媒と処理すると酸化的環化、還元的脱離を経る他段階工程での新規環化反応が進行することを見出している。

今回、ロジウム触媒を用いたアレンとの新たな反応場による炭素-炭素結合活性化法の開発を目的に研究を行った。具体的には、アルケン-アレン-アルキン体を用いた新規環化反応の創出を試みたところ、アルケンの挿入形式が基質の置換基や触媒条件によって異なり、計3種の環化異性化反応が進行することを見出した。これにより、基質から1工程で、トリシクロ[6.4.0.0]骨格やビシクロ[6.3.0]、トリシクロ[7.2.1.0]骨格の構築が可能となった。また、いくつか重水素化実験の検討を組み合わせた結果、それぞれの環化体が得られる推定反応機構を示すことができた。本成果は、Rhodium(I)-Catalyzed Ring-Closing Reaction of Allene-Alkene-Alkynes: One-Step Construction of Tricyclo[6.4.0.02.6] and Bicyclo[6.3.0] Skeletons from Linear Carbon Chains の題名で、Chemistry - A European Journal 誌にて掲載された。以上のように、当初の計画とは異なるが、ロジウム触媒を用いたアレンや他の多重結合成分を組みあわせることにより、新たな反応性を創出することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計20件)

1. Rhodium(I)-Catalyzed Ring-Closing Reaction of Allene-Alkene-Alkynes: One-Step Construction of Tricyclo[6.4.0.02.6] and Bicyclo[6.3.0] Skeletons from Linear Carbon Chains  
Kawaguchi Yasuaki, Nagata Asami, Kurokawa Kei, Yokosawa Haruna, Mukai Chisato  
Chem. Eur. J. 2018, 24, 6538-6542.  
DOI: 10.1002/chem.201801239
2. The Gold-catalyzed Formal Hydration, Decarboxylation, and [4+2] Cycloaddition of Alkyne Derivatives Featuring L2/Z-type Diphosphinoborane Ligands  
Matsumoto, C.; Yamada, M.; Dong, X.; Mukai, C.; Inagaki, F.  
Chem. Lett. **2018**, 47, 1321-1323.  
DOI: 10.1246/cl.180610
3. Construction of the Oxazolidinone Framework from Propargylamine and CO<sub>2</sub> in Air at Ambient Temperature: Catalytic Effect of a Gold Complex Featuring an L2/Z-Type Ligand  
Inagaki, F.; Maeda, K.; Nakazawa, K.; Mukai, C.  
Eur. J. Org. Chem. **2018**, 2972-2976.  
DOI: 10.1002/ejoc.201800228
4. Activation of disulfide bond cleavage triggered by hydrophobization and lipophilization of functionalized dihydroasparagusic acid  
Inagaki, F.; Momose, M.; Maruyama, N.; Matsuura, K.; Matsunaga, T.; Mukai, C.  
Org. Biomol. Chem. **2018**, 16, 4320-4324.  
DOI: 10.1039/c8ob01055b
5. Planar Chiral [2.2]Paracyclophane-Based Bisoxazoline Ligands: Design, Synthesis, and Use in Cu-Catalyzed Inter- and Intramolecular Asymmetric O-H Insertion Reactions  
Kitagaki Shinji, Murata Shunsuke, Asaoka Kisaki, Sugisaka Kenta, Mukai Chisato, Takenaga Naoko, Yoshida Keisuke  
Chem. Pharm. Bull. **2018**, 66, 1006-1014.  
DOI: 10.1248/cpb.c18-00519
6. Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Homopropargylallene- Alkynes through C(sp<sup>3</sup>)-C(sp) Bond Activation  
Kawaguchi, Y.; Yabushita, K.; Mukai, C.  
Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 4707-4711.  
DOI: 10.1002/anie.201713096
7. Enantioselective Total Synthesis of (+)-Sieboldine A  
Abd El-Gaber, M. K.; Yasuda, S.; Iida, E.; Mukai, C.  
Org. Lett. 2017, 19, 320-323.  
DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03416
8. CO<sub>2</sub>-Selective Absorbents in Air: Reverse Lipid Bilayer Structure Forming Neutral Carbamic Acid in Water without Hydration  
Inagaki, F.; Matsumoto, C.; Iwata, T.; Mukai, C.  
J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 4639-4642.  
DOI: 10.1021/jacs.7b01049
9. Silver(I)-Catalyzed Deprenylation of Allylsulfonamide Derivatives  
Inagaki, F.; Hira, S.; Mukai, C.  
Synlett, 2017, 28, 2143-2146  
DOI: 10.1055/s-0036-1589066
10. Substrate Specific Silver(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Diene Involving Alkyl Rearrangements: Syntheses of 1,2,5,6-Tetrahydrocumic Acid, p-Menth-3-en-7-ol, and p-Menth-3-en-7-al  
Inagaki, F.; Matsumoto, M.; Hira, S.; Mukai, C.  
Chem. Pharm. Bull. 2017, 65, 822-825.  
DOI: 10.1248/cpb.c17-00433
11. Substituent Effects in the Cyclization of Yne-Diols Catalyzed by Gold Complexes Featuring L2/Z-Type Diphosphinoborane Ligands  
Inagaki, F.; Nakazawa, K.; Maeda, K.; Koseki, T.; Mukai, C.  
Organometallics, 2017, 36, 3005-3008  
DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00369
12. Energyless CO<sub>2</sub> Absorption, Generation, and Fixation Using Atmospheric CO<sub>2</sub>  
F. Inagaki, Y. Okada, C. Matsumoto, M. Yamada, K. Nakazawa, C. Mukai  
Chem. Pharm. Bull. 2016, 64, 8-13.  
DOI: 10.1248/cpb.c15-00793
13. The Discovery of 2,5-Isomers of Triazole-Pyrrolopyrimidine as Selective Janus Kinase 2 (JAK2) Inhibitors versus JAK1 and JAK3  
Lee, S.-M.; Yoon, K. B.; Lee, H. J.; Kim, J.; Chung, Y. K.; Cho, W.-J.; Mukai, C.; Choi, S.; Maeda, A.; Kan, K. W.; Han, S.-Y.; Ko, H.; Kim, Y.-C.  
Bioorg. Med. Chem. 2016, 24, 5036-5046.  
DOI: 10.1016/j.bmc.2016.08.008
14. Planar Chiral [2.2]Paracyclophane-Based Phosphine-Phenol Catalysts: Application to the Aza-Morita-Baylis-Hillman Reaction of N-Sulfonated Imines with Various Vinyl Ketones  
Takenaga, N.; Adachi, S.; Furusawa, A.; Nakamura, K.; Suzuki, N.; Ohta, Y.; Komizu, M.; Mukai, C.; Kitagaki, S.  
Tetrahedron 2016, 72, 6892-6897.  
DOI: 10.1016/j.tet.2016.09.023

15. Construction of Hexahydrophenanthrenes By Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Benzylallene-Internal Alkynes through C-H Activation  
Kawaguchi, Y.; Yasuda, S.; Mukai, C.  
Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 10473-10477  
DOI: 10.1002/anie.201605640
16. Chemo- and Regioselective Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Allenynes with Alkynes.  
Yasuda, S.; Kawaguchi, Y.; Okamoto, Y.; Mukai, C.  
Chem. Eur. J. 2016, 22, 12181-12188.  
DOI: 10.1002/chem.201602239
17. Construction of Azabicyclo[6.4.0]dodecatrienes Based on Rhodium(I)-Catalyzed Intramolecular [6+2] Cycloaddition between Azetidine, Allene, and Alkynes  
Yasuda, S.; Yokosawa, H.; Mukai, C.  
Chem. Pharm. Bull. 2016, 64, 805-810.  
DOI: 10.1248/cpb.c16-00178
18. Synthesis of Some Benzimidazole Derivatives Endowed with 1,2,3-Triazole as Potential Inhibitors of Hepatitis C Virus  
Youssif, B. G. M.; Mohamed, Y. A. M.; Salim, M. T. A.; Inagaki, F.; Mukai, C.; Abdu-Allah, H. H. M.  
Acta Pharm. 2016, 66, 219-231.
19. Concise Construction of Bicyclo[6.4.0] and -[7.4.0] Frameworks by [4+2] Cycloaddition of 3,4-Dimethylene-2,5-bis(phenylsulfonyl)cycloalk-1-enes  
C. Mukai, M. Ueda, Y. Takahashi, F. Inagaki  
Eur. J. Org. Chem. 2015, 4412-4422.  
DOI: 10.1002/ejoc.201500598
20. Synthesis of planar chiral [2.2]paracyclophane-based bisoxazoline ligands bearing no central chirality and application to Cu-catalyzed asymmetric O-H insertion reaction  
S. Kitagaki, K. Sugisaka, C. Mukai  
Org. Biomol. Chem. 2015, 13, 4833-4836  
DOI: 10.1039/c5ob00452g

〔学会発表〕（計 33 件）

1. 水和反応の起きないカルバミン酸の形成に基づく選択的 CO<sub>2</sub> 吸収剤の開発  
松本千明, 岡田泰彦, 山田将之, 中澤研太, 岩田隆, 向智里, 稲垣冬彦  
学際科学実験センターシンポジウム 2018
2. 電子求引性基を有する新規 Z 型金錯体の合成とその触媒反応への応用  
前田 翔, 中澤研太, 小関友也, 向智里, 稲垣冬彦  
第 34 回有機合成化学セミナー 2017
3. (+)-Sieboldine A の不斉全合成  
安田茂雄・Mohammed K. Abd El-Gaber・飯田英介・向智里  
第 47 回複素環化学討論会, 2017
4. イン-ジオール体の触媒的環化反応における Z 型金錯体上の置換基効果  
前田 翔, 中澤研太, 小関友也, 向智里, 稲垣冬彦  
第 47 回複素環化学討論会 2017
5. C(sp<sup>3</sup>)-C(sp)結合活性化を経由するアレン-アルキン-アルキンの環化異性化反応  
河口康晃, 安田茂雄, 藪下絢矢, 向智里  
第 43 回反応と合成の進歩シンポジウム 2017
6. 水を含まない革新的 CO<sub>2</sub> 吸収剤:水和反応の起きないカルバミン酸の形成  
松本千明, 岡田泰彦, 山田将之, 中澤研太, 岩田隆, 向智里, 稲垣冬彦  
第 43 回反応と合成の進歩シンポジウム 2017
7. 銀(I)触媒によるジエン体の新規環化異性化反応とモノテルペノイドの合成  
松本瑞希, 平至仙, 向智里, 稲垣冬彦  
日本薬学会北陸支部第 129 回例会, 2017
8. アレン-アルケン-アルキンの分子内環化付加反応  
向智里, 黒川 桂, 横澤 春奈, 長田 亜紗実, 太田 有羽, 河口 康晃, 安田 茂雄  
日本薬学会 第 137 年会, 宮城県 仙台, 2017-03-24 - 2017-03-27
9. 触媒を用いたアリルスルホンアミドの選択的脱アリル化反応の開発  
稲垣 冬彦, 平至仙, 向智里  
日本薬学会 第 137 年会, 宮城県 仙台, 2017-03-24 - 2017-03-27
10. (+)-Sieboldine A の不斉全合成  
Mohammed K. ABD EL-GABER, 安田 茂雄, 飯田 英介, 向智里  
日本薬学会 第 137 年会, 宮城県 仙台, 2017-03-24 - 2017-03-27
11. アレン-アルキン-アルキンの [2+2+2] 環化付加反応と付加体の骨格転位反応  
河口 康晃, 安田 茂雄, 岡本 悠大, 藪下 絢矢, 岩田 隆, 川村 美帆, 向智里  
日本薬学会 第 137 年会, 宮城県 仙台, 2017-03-24 - 2017-03-27
12. ジヒドロアスパラガス酸及びその誘導体の合成と各種ジチオールを用いたタンパク質の還元  
稲垣 冬彦, 百瀬 幸, 丸山 直哉, 向智里  
日本薬学会 第 137 年会, 宮城県 仙台, 2017-03-24 - 2017-03-27
13. Rh(I)触媒を用いたアレンとアルケンの不斉分子間[2+2+2]環化付加反応  
安田茂雄, 横川有花, 向智里  
日本薬学会 第 136 年会, 横浜 神奈川, 2016-03-26 - 2016-03-29
14. Rh(I)触媒を用いたアレンとアルキンの位置選択的分子間[2+2+2]環化付加反応  
向智里, 河口康晃, 岡本悠大, 川村美帆, 安田茂雄  
日本薬学会 第 136 年会, 横浜 神奈川, 2016-03-26 - 2016-03-29
15. アレン-アルキン-アルケン体の分子内 [2+2+2]環化付加反応による多環性骨格の構築  
向智里, 黒川桂, 太田有羽, 河口康晃, 安田茂雄  
日本薬学会 第 136 年会, 横浜 神奈川, 2016-03-26 - 2016-03-29
16. C-H 活性化を経由するアレン-アルキンの環化異性化反応:第四級炭素構築を含む三環性骨格形成  
河口康晃, 安田茂雄, 関口和樹, 向智里  
日本薬学会 第 136 年会, 横浜 神奈川, 2016-03-26 - 2016-03-29
17. Vesamicol を母核とする新規 σ-2 受容体選択的リガンドの開発研究  
小阪 孝史, 柴山 怜子, 稲垣 冬彦, 向智里, 北村 陽二, 小川 数馬, 柴 和弘  
日本薬学会 第 136 年会, 横浜 神奈川, 2016-03-26 - 2016-03-29
18. sp 混成炭素を基軸とする新規環構築法の開発と生理活性物質の合成  
向智里  
日本薬学会 第 136 年会, 横浜 神奈川, 2016-03-26 - 2016-03-29

19. ロジウム(I)触媒を用いるアレニルアゼチジン-アルキンの分子内[6+2]環化付加反応：アザピシクロ [6.4.0]骨格の構築  
 河口康晃、横澤春奈、向 智里  
 日本薬学会北陸支部第 128 回例会、石川県 金沢、2016-11-27 – 2016-11-27
20. C-H 活性化を経由するベンジルアレン-内部アルキンの環化異性化反応：ヘキサヒドロフェナントレン骨格の構築  
 河口康晃、安田茂雄、向 智里  
 第 42 回 反応と合成の進歩シンポジウム、静岡県 静岡、2016-11-07 – 2016-11-08
21. アレニンとアルキンの Rh(I)触媒[2+2+2]環化付加反応を利用した多置換ベンゼン誘導体の位置選択的  
 合成  
 安田茂雄、河口康晃、岡本悠大、向 智里  
 第 46 回 複素環化学討論会、石川県 金沢、2016-09-26 – 2016-09-28
22. ロジウムとアレンの組み合わせを基軸とする新規環構築法  
 向 智里  
 第 33 回有機合成化学セミナー、北海道 ニセコ、2016-09-06 – 2016-09-08 招待講演
23. ロジウム触媒を用いるアレニンとアルキンの位置選択的分子間[2+2+2]環化付加反応  
 安田茂雄、河口康晃、岡本悠大、向 智里  
 第 33 回有機合成化学セミナー  
 北海道 ニセコ、2016-09-06 – 2016-09-08
24. C-H 活性化を経由するベンジルアレン-アルキンの環化異性化反応：第四級炭素構築を含む三環  
 性骨格形成  
 河口康晃、安田茂雄、向 智里  
 第 33 回有機合成化学セミナー、北海道 ニセコ、2016-09-06 – 2016-09-08
25. 2-OXAZOLIDINONE SYNTHESIS: METAL-CATALYZED CARBOXYLATION USING ATMOSPHERIC  
 CO<sub>2</sub> AT AMBIENT TEMPERATURE  
 Fuyuhiko Inagaki, Yasuhiko Okada, Chiaki Matsumoto, Masayuki Yamada, Kenta Nakazawa, Chisato Mukai  
 ECHC 2016 XXVII European Colloquium on Heterocyclic Chemistry  
 オランダ アムステルダム、2016-07-03 – 2016-07-06、国際学会
26. CHEMO- AND REGIOSELECTIVE RHODIUM(I)-CATALYZED [2+2+2] CYCLOADDITION OF  
 ALLENYNES WITH ALKYNES  
 Shigeo Yasuda, Yasuaki Kawaguchi, Yuta Okamoto, Chisato Mukai  
 ECHC 2016 XXVII European Colloquium on Heterocyclic Chemistry  
 オランダ アムステルダム、2016-07-03 – 2016-07-06、国際学会
27. ロジウム触媒を用いるアレン-アルキンの新規環構築反応  
 安田茂雄、河口 康晃、太田有羽、向 智里  
 第 13 回 次世代を担う有機化学シンポジウム、立命館大学 滋賀、2015-05-22 – 2015-05-23
28. Air-Stable Cationic Gold(I) Catalyst Featuring Z-Type Ligand and Its Promoting Activity of Enyne  
 Cyclizations  
 Fuyuhiko Inagaki, Chiaki Matsumoto, Yasuhiko Okada, Naoya Maruyama, Chisato Mukai  
 The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis  
 Sitges Barcelona Spain, 2015-06-28 – 2015-07-02、国際学会
29. Rh(I)-Catalyzed novel Ring-Closing reaction of Allene-Alkynes  
 Yasuaki Kawaguchi, Shigeo Yasuda, Chisato Mukai  
 The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis  
 Sitges Barcelona Spain, 2015-06-28 – 2015-07-02、国際学会
30. Z 型配位子含有チオン性金錯体の合成とその環化反応への応用  
 稲垣冬彦、松本千明、岡田泰彦、丸山直哉、向 智里  
 第 41 回 反応と合成の進歩シンポジウム、近畿大学 大阪、2015-10-26 – 2015-10-27
31. Roseophilin の全合成研究  
 岩田 隆、向 智里  
 日本薬学会北陸支部 第 127 回例会、富山大学 富山、2015-11-15 – 2015-11-15
32. ジ チオール類の還元作用による生体内タンパク質 S-S 結合切断法の開発  
 稲垣冬彦、丸山直哉、向 智里  
 日本薬学会北陸支部 第 127 回例会 富山大学 富山、2015-11-15 – 2015-11-15
33. 天然物合成を志向した簡便なピシクロ[6.4.0]及び[7.4.0]骨格構築法の開発  
 向 智里、上田将信、高橋康仁、稲垣冬彦  
 第 45 回複素環化学討論会、早稲田大学 東京、2015-11-19 – 2015-11-21

〔産業財産権〕

○出願状況（計 3 件）

名称：低エネルギー型の二酸化炭素発生方法、及び該方法に使用するための二酸化炭素発生剤

発明者：稲垣冬彦、向智里、松本千明

権利者：稲垣冬彦、向智里、松本千明

種類：特願 2018-010003

番号：特願 2018-010003

出願年：2018

国内外の別：国内

科費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

名称：空気由来の二酸化炭素の吸収剤及び発生剤

発明者：稲垣冬彦、向智里、岡田泰彦、松本千明、山田将之、中澤研太

権利者：稲垣冬彦、向智里、岡田泰彦、松本千明、山田将之、中澤研太

種類：特許特開 2017-031046

番号：特開 2017-031046

出願年：2015

国内外の別：国内

名称：2-オキサゾリジノン誘導体の製造方法

発明者：稲垣冬彦,向智里,岡田泰彦,松本千明,山田将之,中澤研太  
権利者：稲垣冬彦,向智里,岡田泰彦,松本千明,山田将之,中澤研太  
種類：特許特開 2017-031062  
番号：特開 2017-031062  
出願年：2015  
国内外の別：国内