

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008 年度

課題番号：19550113

研究課題名 (和文) 低原子価チタンの新発生法と結合生成・解裂反応への利用

研究課題名 (英文) New Low Valent Titanium Reagents and Their Application to Bond-Forming and -Cleaving Reactions

研究代表者

岡本 専太郎 (OKAMOTO SENTARO)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：00201989

研究成果の概要：チタンアルコキシド $[Ti(OR)_4]$ と金属 Mg 粉末が少量のハロゲン源 $[Me_3SiCl$ や $MgBr_2$ など]の存在下で反応し、低原子価チタン反応剤を温和に発生すること、および、この反応剤によって種々の結合生成反応や結合解裂反応が進行することを見いだした。(i)アリルエーテル、プロパルギルエーテルの切断、(ii)アルキンの $[2+2+2]$ 型環化付加反応、(iii)室温付近で均一系として使用できる McMurry 反応剤、(iv)イミンの1,2-ジアミンへの還元的二量化剤、(v)エポキシドのC-O結合をラジカル的に解裂し、(vi)その生じるラジカルによってアルケンとの分子内環化反応が進行した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

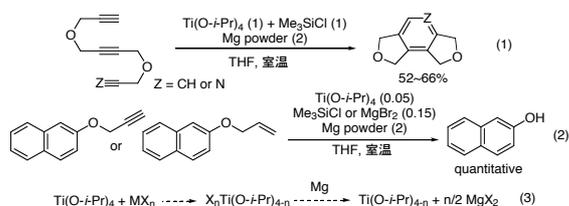
キーワード：有機金属触媒、低原子価チタン

1. 研究開始当初の背景

第四族金属の低原子価錯体あるいは活性種は、Ziegler-Natta や Kaminsky 触媒あるいは McMurry-向山反応に代表されるように様々な分子変換反応を可能にしている。近年、我々は4価のチタンアルコキシド $[Ti(O-i-Pr)_4]$ を二当量の*i*-PrMgClと反応させることで2価チタン反応剤 $[(\eta^2\text{-propene})Ti(O-i-Pr)_2]$ が発生すること、さら

にこの反応剤が様々な分子変換反応を可能にすることを見いだしてきた(総説：F. Sato, H. Urabe, S. Okamoto, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2835-2886. F. Sato, S. Okamoto, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2001**, 343, 759-784. 岡本専太郎, 有機合成化学協会誌, **2001**, 59, 1204-1211.) このように、高活性な金属不安定種の発生法を開発することで新しい合成反応の道が拓かれる。本研究では、低原子価

チタンの新たな発生法として、上述の Grignard 反応剤のような有機金属反応剤を用いない方法を開発することで、低原子価チタン反応剤による分子変換反応の新たな局面を切り開くことを目的とする。この研究を遂行するにあたり、極最近、初期的な知見として、 $Ti(O-i-Pr)_4$ を Me_3SiCl や $MgBr_2$ の存在下で Mg 粉末と反応させると、何らかの低原子価活性種が系中で発生すること、さらにこの活性種は式 1 や 2 に示した、アルキン（およびニトリル）の環化三量化反応やアリル、プロパルギルエーテルの脱アリル、プロパルギル化反応という結合生成反応あるいは結合解裂反応を進行させることを見いだした（学会発表：第 53 回有機金属化学討論会（大阪））。この反応剤は、式 3 のようなハロゲン-金属交換を経て、 Mg による還元で低原子価チタンが発生して進行したものである。式 1 の反応のような炭素-炭素結合生成反応のさらなる開拓に興味を持たれ、また式 2 はエーテル性のアリル基、プロパルギル基脱保護法としての開発が期待できる。



これらのことから、 $Ti(OR)_4/MX_n/Mg$ 反応系は従来の低原子価チタンの発生法とは異なる新しい活性種の発生法であり、上述のようにこれまでの反応の選択性や基質適用範囲を大幅に改善し、これまでになく低原子価チタンによる結合生成・解裂反応の開拓が多いに期待された。

2. 研究の目的

以上の初期的な知見を基盤に、本研究では (1) 上述のような $Ti(OR)_4/MX_n/Mg$ 反応系による低原子価チタンの発生法の確立とその活性種の反応性を明らかにする、(2) 式 1 を含めた新しい炭素-炭素結合生成反応を開拓し合成反応として確立する、(3) 式 2 に示した結合解裂反応の一般性・官能基選択性を明らかにし脱保護法として確立する、(4) 本反応剤の活性種・反応機構を明確にすることを目的とした。

3. 研究の方法

平成 19 年度： 上述の式 2 の脱アリル化、脱プロパルギル化反応をについて、低原子価チタン反応剤発生最適条件を確立し、基質についてその一般性、官能基選択性を明らかにし、有機合成上の脱保護法として確立する。この反応の検討を通じて、脱離するアリルや

プロパルギル成分の反応後の構造の追跡、反応剤発生のための試薬の当量等の検討、反応性官能基の明確化によって、実験的に活性種や反応機構の想定が可能になるものと考えられる。

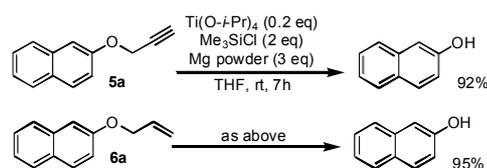
平成 20 年度： 式 1 の置換ベンゼン、置換ピリジン生成反応について、分子間反応を含めた適用範囲の拡張と合成法としての確立をはかる。続いて、他の多重結合基質について反応性を検討し、さらなる炭素-炭素結合生成反応を開拓する。また、この低原子価チタンが電子供給活性種であると考え、カルボニルやエポキシ化合物への電子移動によるラジカル種の発生を想定した分子内あるいは分子間での結合生成反応の開発を目指す。

4. 研究成果

(1) アリルエーテルやプロパルギルエーテルの C-O 結合解裂反応

(1-1) 初期反応

2-naphthyl propargyl ether (**5a**) と 2-naphthyl allyl ether (**6a**) のそれぞれに、 $Ti(O-i-Pr)_4/Me_3SiCl/Mg$ との反応を行った。反応は 1 N HCl 水溶液を用いて処理し、 Et_2O で抽出した。



その結果、いずれも 2-naphthol がほぼ定量的な収率で得られた。もし、この脱プロパルギル化および脱アリル化反応がある程度妥当な官能基選択性を持っているならば、新しい脱保護反応としての利用に期待できる。なるべく広い官能基選択性を確保するには、反応はなるべく温和な条件で進行することが望ましい。

(1-2) 脱プロパルギル化、脱アリル化反応の条件検討

$Ti(O-i-Pr)_4/Me_3SiCl/Mg$ 反応系の必要条件を明らかにし、より温和な反応条件を設定するために 3-phenyl-1-propanol のプロパルギルエーテルおよびアリルエーテルを基質として検討した。すなわち、プロパルギルエーテル (**5b**) あるいはアリルエーテル (**6b**) (1.0 mmol) と Mg 粉末 (2.0 mmol) の THF 溶液 (2-5 mL) に $Ti(O-i-Pr)_4$ (0.05-0.2 mmol) と Me_3SiCl (0.15-1.0 mmol) を加え、室温で攪拌した。反応は 1 N HCl 水溶液を用いて停止し、 Et_2O で抽出したところ対応するアルコールを得た。なお、entry 8 で用いた $MgBr_2$ は、アルゴン雰囲気下、THF 溶媒中で 1,2-dibromoethane と金属 Mg 粉末から調整した。Entry 9 および 10 は市販されている $MgBr_2$ あるいは $MgCl_2$ を用いて検討した。

この結果、以下のことが明らかとなった。(i) この反応は、やはり Me_3SiCl や Mg 無しでは進行しない(entries 1 and 2)。(ii) 芳香族エーテルでの反応条件を脂肪族プロパルギルエーテルに適用したところ、速やかに反応が進行し対応するアルコールを収率 91%で得ることができた(entry 3)。

$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{Z})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Z}$
5b: $\text{Z}=\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
6b: $\text{Z}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

entry	ether	equiv.		additive (eq.)	solvent	time (h)	yield (%)
		$\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$	Mg powder ^a				
1	5b	0.2	3	—	THF	48	no reaction
2		0.2	—	Me_3SiCl (2)	THF	48	no reaction
3		0.2	2	Me_3SiCl (1)	THF	3	91
4		0.2	2	Me_3SiCl (1)	CH_2Cl_2	48	trace
5		0.2	2	Me_3SiCl (1)	toluene	48	trace
6		0.2	2	Me_3SiCl (1)	Et_2O	48	10
7		0.05	2	Me_3SiCl (0.15) ^f	THF	5	86
8		0.05	2	MgBr_2 (0.15) ^g	THF	8	87
9		0.05	2	MgBr_2 (0.15) ^g	THF	8	85
10	5b	0.05	2	MgCl_2 (0.15) ^f	THF	24	96
11	6b	0.05	2	Me_3SiCl (0.15)	THF	8	88
12	6b	0.05	2	MgBr_2 (0.15) ^f	THF	11	100

^aOther Metal powder such as Zn, Mn and Al was not effective. ^bH-NMR yield. ^cA THF solution prepared by the reaction of 1,2-dibromoethane with Mg was used. ^dCommercial solid MgBr_2 was used. ^eCommercial solid MgCl_2 was used.

(iii) この反応に於いても溶媒には **THF** が最も適している。 CH_2Cl_2 や **toluene** を用いた場合、反応は進行しなかった(entries 4 and 5)。 Et_2O を適用したところ、反応は進行したものの脱離速度が極めて遅く、48 時間で反応を打ち切った(entry 6)。(iv) $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ /additive/ Mg の当量はそれぞれ 0.05 eq./0.15 eq./2 eq. まで減少させることができた(entries 7-12)。(v) Me_3SiCl の代わりに MgBr_2 を用いた系でも、同様に反応が進行した。このことから、添加剤の金属種は重要ではなく、むしろハロゲン源として働いていると考えられる(entry 8)。さらに、 MgCl_2 を用いたところ、 MgBr_2 に比べ、反応速度が低下した(entry 10)。これは、ハロゲン原子の求核性と **THF** 溶媒への溶解度の違いに起因する。(vi) この触媒量のチタンを用いる反応条件を、アリルエーテルに適用したところ対応するアルコールが良好な収率で得られた(entries 11 and 12)。

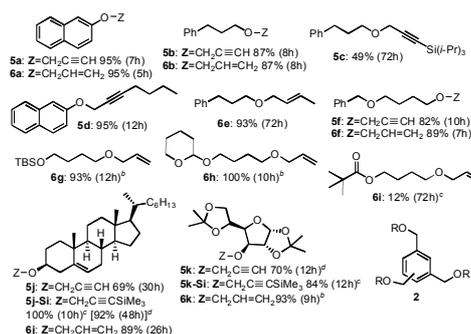
以上の検討から、Lewis 酸性のある $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ と Me_3SiCl , MgBr_2 の使用量を最小量にすることができ、反応効率の向上のみならず温和な反応条件をとった。

(1-3) $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4/\text{MX}_n/\text{Mg}$ 反応剤の適用範囲と官能基選択性

アリル基やプロパルギル基は、その炭酸エステル類である allyloxycarbonyl (allyloc) や propargyloxycarbonyl (poc) として有機合成上の保護基に汎用されている。それに対し、エーテル類であるアリルエーテルや、プロパルギルエーテルが保護基として使用されることは極めて稀である。その要因のひとつとして、脱保護における容易さの違いが挙げられる。アリルエーテルやプロパルギルエーテルの脱アリル化や脱プロパルギル化反応は、炭酸エステル類の脱保護と異なり、反応条件

が過酷であることから基質の適用範囲や官能基選択性の面で制限されている。⁷ その反面アリルエーテルやプロパルギルエーテルは、そのエステル類や炭酸エステル類と比較して、酸や塩基、求核剤に対して安定であり、もし合成上妥当な脱アリル化、脱プロパルギル化が可能ならば、有用な保護基として利用できることになる。

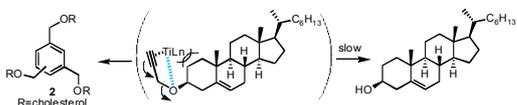
前節では、比較的単純な芳香族エーテルと脂肪族エーテルを基質とする脱プロパルギル化、脱アリル化が可能である事を示した。そこで、本節では **Fig. 1** に示す種々官能基を有する基質と低原子価チタン反応剤との脱プロパルギル化、脱アリル化反応を検討した。すなわち、アルゴン雰囲気下、プロパルギルエーテル **5** あるいはアリルエーテル **6** (1.0 mmol) と Mg 粉末 (2.0 mmol) の **THF** (2-5 mL) 溶液に $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ (0.05-1.0 mmol) とハロゲン源 (0.15-1.0 mmol) を加え室温で攪拌し、**TLC** 分析によって原料の消失を確認したところで反応を停止した。得られた粗生成物はカラムクロマトグラフィーで単離精製し、それぞれ対応するアルコールを得た。以下には検討した基質の構造と得られたアルコールの収率および反応時間を示す。



^fThe reaction was performed with 1.0 mmol of the substrate ether. $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ (0.05 eq.), Me_3SiCl (0.15 eq.), Mg powder (2 eq.) in **THF** (2 mL) at room temperature. ^g MgBr_2 (0.15 eq.) instead of Me_3SiCl was used. ^h $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ (1.0 eq.)/ MgBr_2 (1.0 eq.)/ Mg powder (2 eq.). ⁱ $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ (0.2 eq.)/ Me_3SiCl (1.0 eq.)/ Mg powder (2 eq.).

この結果、以下のことが明らかとなった。(i) **5c**, **5d**, **6e** の反応にあるようにプロパルギル基やアリル基に置換基が存在する場合も反応は進行した。ただし、置換基が嵩高いほど反応は遅くなった。特に、プロパルギル末端を嵩高い $\text{Si}(i\text{-Pr})_3$ とした **5c** の場合、72 時間攪拌しても原料は消失しなかった (原料回収 50%)。(ii) Me_3SiCl の代わりに MgBr_2 を添加した系でも、反応は速やかに進行し、それぞれ対応するアルコールを得た(**6g**, **6h**, **6k**)。 (iii) この反応系で、ベンジルエーテル (**5f**, **6f**)、シリルエーテル(**6g**)、アルケン(**5j**, **5j-Si**, **6j**)、アセタールやケタール(**5k**, **5k-Si**, **6k**)は構造変化を受けない。(iv) 二級アルコールのプロパルギルエーテル **5j** や **5k** は、いささか収率が低下した。この脱離反応は、不飽和結合に低原子価チタン反応剤が配位し、 β -脱離することで進行すると考えている。このとき、チタンはルイス酸としても働く。二

級アルコールの場合、立体障害のためチタンが酸素原子に配位しにくくなり脱プロパルギル化の反応速度が遅くなった結果、アルキンの環化三量化反応が競争的に進行し、ベンゼン **2** を副生成物として生成した。そこで、ベンゼン **2** への環化三量化が進行しにくいプロパルギル末端をシリル化した **5j-Si** および **5k-Si** を用いて検討したところ、それぞれ対応するアルコールが良好な収率で得られた。



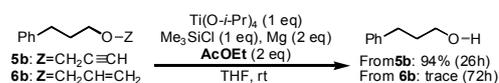
(v) 分子内にエステル構造を有するアリルエーテル **6i** の場合、72 時間攪拌しても原料は消失せず、得られたアルコールの収率は 12% であった(原料回収 64%)。このように、エステル構造がほとんど構造変化を受けないにもかかわらず、反応が極めて遅くなった理由として、エステルがチタン原子に配位した結果、低原子価チタン反応剤が不活性化された為だと考えた。

そこで次項では、 $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}$ 反応剤にエステルを添加し、反応性を検討した。

(1-4) 脱プロパルギル化と脱アリル化間での差別化

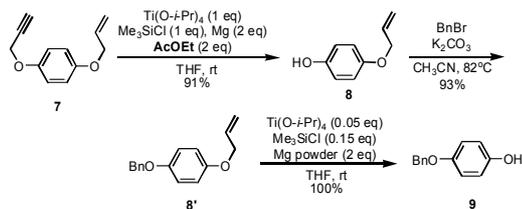
前述したように、分子内にエステル構造を有する基質では反応が極めて遅くなった。これは、以下の理由が考えられる。(i) 基質に存在するエステルが Lewis 塩基として働き、生成する低原子価チタンに配位する事でその反応性を変化させた。(ii) エステル非存在下で発生するチタン活性種の価数とエステル存在下で発生する低原子価チタンの活性種は異なる価数状態であることから反応性が変化したと考えられる。

そこで、本来反応が進行するプロパルギルエーテルとアリルエーテルの脱離反応に酢酸エチル (AcOEt) を添加し検討を行なった。



この結果、プロパルギルエーテルは適切な時間で反応が完結し、良好な収率で **3-phenyl-1-propanol** を得ることができたが、アリルエーテルではほとんど反応が進行しなかった。これらの結果は、酢酸エチル存在下でプロパルギルエーテルとアリルエーテルを区別して脱離反応が進行する可能性を示唆している。そこで、以下の分子変換反応を試みた。すなわち、分子内にプロパルギルエーテルとアリルエーテルを有する **7** を用い、酢酸エチル存在下、選択的に脱プロパルギル化しようとするものである。この結果、反応系に酢酸エチルを加えることで選択的に脱プロパルギル化反応が進行し、良好な収率

(91%) でアリルエーテル **8** が得られる事を明らかとした。

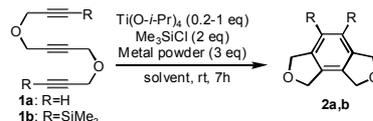


この水酸基をベンジルエーテル **8'** とし、次いで酢酸エチル非存在下で反応を行ったところ、脱アリル化反応が速やかに進行し、対応するベンジルエーテル **9** を定量的に得ることが出来た。このように、低原子価チタン反応剤に酢酸エチルを添加することで、プロパルギルエーテルとアリルエーテル間の差別化を可能にした。

(2) アルキン[2+2+2]環化付加反応

有機金属ではない還元剤として、Mg や Zn などの金属粉末などを用い $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$ との反応を行ったが、反応は全く進行しなかった。そこで、ハロゲン化チタンを発生させる目的で Me_3SiCl を添加して反応を行った。

これまでに当研究室では、2 価チタン反応剤 [$\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4/2i\text{-PrMgCl}$] がアルキンを環化三量化反応する事を見出している。そこで、トリインの分子内環化三量化反応をプローブとして、低原子価チタンの発生条件を検討した。すなわち、トリイン **1** (1.0 mmol) と金属粉末 (3.0 mmol) の THF (10 mL) 溶液に、 $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$ (1.0 mmol) と Me_3SiCl (2.0 mmol) を加え、室温で攪拌した。反応は、飽和 NaHCO_3 (0.4 mL), Celite (~1 g), NaF (~1 g) を用いて停止し、混合物を濾過した。濾液を減圧下濃縮乾燥し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで単離精製した。



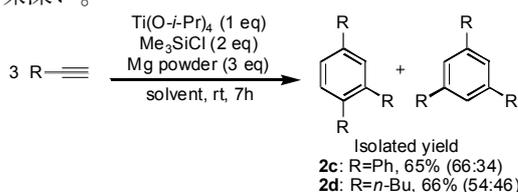
entry	triyne 1	equiv.			solvent	yield ^a (%)
		$\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$	Me_3SiCl	Metal powder		
1	1a	1.0	—	Mg	THF	no reaction
2	1a	1.0	2	—	THF	no reaction
3	1a	1.0	2	Zn	THF	no reaction
4	1a	1.0	2	Mn	THF	no reaction
5	1a	1.0	2	Al	THF	no reaction
6	1a	1.0	2	Mg	Et_2O	trace
7	1a	1.0	2	Mg	toluene	trace
8	1a	1.0	2	Mg	THF	59
9	1a	0.2	2	Mg	THF	60
10	1b	1.0	2	Mg	THF	52

^aisolated yield of **2**.

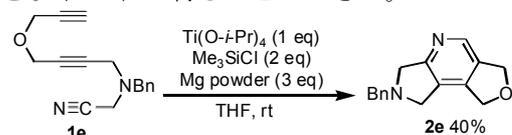
この結果、以下のことが明らかとなった。(i) Me_3SiCl あるいは Mg が存在しないと反応が起こらない (entries 1 and 2)。(ii) 還元剤として汎用される Zn, Mn, Al 粉末を用いたところ、反応が進行しなかった (entries 3, 4 and 5)。(iii) 溶媒は THF が適している (entries 6

and 7). (iv) 触媒量の $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$ を用いても反応が進行する(entry 9). (vii) 内部アルキン型基質 **1b** でも反応が進行することが明らかとなった(entry 10).

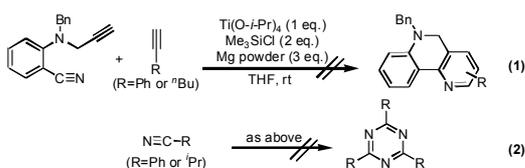
さらに、この反応を分子間反応に適用した。すなわち、アルキンとして phenylacetylene と 1-hexyne の 2 種類を用い、Table 1-entry 8 の反応条件で行った。その結果、対応する三置換ベンゼン **2** が得られた。残念ながら、位置選択性はあまり見られなかったが、これまでに報告されているこの種の反応の多くが 1,2,4-置換体を選択的に与えるのに対し、相当量の 1,3,5-置換体が生成しているのは興味深い。



次に、ニトリル化合物と本反応剤との反応を検討した。すなわち、不飽和結合を持つニトリルがアセチレンと同様に反応する場合ピリジンを、またニトリル 3 分子が反応すればトリアジンを合成できると考えた。そこで、分子内にニトリル基を持つジエン **1e** を用い、Table 1-entry 8 の反応条件で検討した。その結果、環化三量化反応が進行し、ピリジン **2e** を収率 40% で得ることができた。



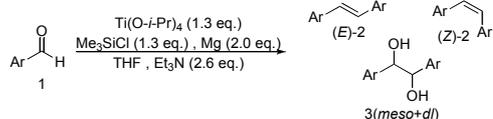
また、ジエン-ニトリルの一部分子間反応およびモノニトリルのみの分子間反応を試みたが、原料は消失したものの、複雑な混合物を得た。



このように、初期的な知見ではあるが本反応剤はニトリルとアルキンからのピリジン合成に適用できることを明らかとした。

(3) アルデヒドの McMurry 型カップリング反応

Et_3N の存在下/当量反応条件/40 °C を用いて他のアルデヒド類への適応を検討した。その結果を表に示す。

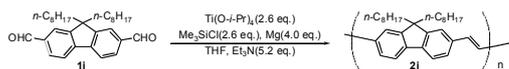


これらの結果から、以下のことが明らかとな

った。(i) ベンズアルデヒド (**1b**) およびその *p*-置換体 **1a, 1d** の結果をみると、電子供与基を有する方が主生成物の収率がよいことがわかった(entries 1, 2 and 4)。(ii) *o*-位にメチル基を有する **1g** では、反応を容易に進行し、収率よく対応するアルケンを与えた (entry 7)。これに対し、*o*-アニスアルデヒドでは、反応が遅く、ジオール体や還元体が多く生成した (entry 6)。したがって、この反応は立体障害にはあまり影響を受けないが、*o*-アニスアルデヒドのような配位性置換基が反応点 (ホルミル) 近傍に存在することが反応に大きく影響していると思われる。(iii) 同様の現象が 1-ナフトアルデヒド誘導体でも観察された(entry 9)。(iv) 配位性の置換基(OMe)がある場合でも、*m*-, *p*-位に置換したアルデヒド **1e** では反応は効率よく進行した(entry 5)。(v) ヘテロ環でも中程度の収率で反応は進行するが(entry 8)、興味深いことに *Z* 体が優先して生成した。この場合も、チオフェン部分の硫黄原子の配位効果が影響していると考えられる。以上の検討から、さまざまなアルデヒドに対してアルケンを主生成物として得ることができた。しかし、基質によって、収率および副生物の生成量にばらつきがあり、この反応条件が一般性高く用いることができるとは言い難い。基質の特徴の中で、主に電子の効果と配位効果が支配要因であり、また、特に配位性の官能基・置換基があると大きく結果が異なる傾向にある。実際の応用として利用する場合には、この基質に対する最適条件を精査することが必要と思われる。

entry	substrate	time (h)	ratio			yield ^a (%)	
			(E)-2	(Z)-2	3		
1	MeO-C ₆ H ₄ -CHO 1a	24	96	1	2	1	95
2	C ₆ H ₅ -CHO 1b	46	83	12	5	0	77
3	Cl-C ₆ H ₄ -CHO 1c	72	61	14	17	8	58
4	H ₃ C-C ₆ H ₄ -CHO 1d	48	92	1	6	1	85
5	MeO-C ₆ H ₃ (MeO)-CHO 1e	48	84	5	9	2	65
6	CHO-C ₆ H ₃ (OMe)-CHO 1f	70	60	6	15	19	51
7	CHO-C ₆ H ₃ (Me)-CHO 1g	24	87	10	3	0	76
8	CHO-C ₆ H ₃ (S)-CHO 1h	72	6	55	17	22	53
9	CHO-C ₆ H ₃ (OMe)-CHO 1i	46	39	21	16	24	49

との反応を行った。



すなわち、**1j** (0.25 mmol)と還元性金属粉末であるマグネシウム(1.0 mmol)の THF(2.5mL)混合液に、Ti(O-*i*-Pr)₄ (0.65 mmol)と Me₃SiCl (0.65 mmol)と Et₃N (1.3 mmol)を加え、50 °Cで攪拌した。反応は、1M HCl 水溶液を用いて停止し、CHCl₃で抽出した。そして、硫酸マグネシウムで乾燥し、セライトでろ過し、濃縮して粗生成物を得た。再沈殿法 (THF/MeOH) により精製した結果 **2j** が収率 65%で得られた。

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 4 件)

1) Jing-Qian He, Daisuke Shibata, Chihaya Ohno, Sentaro Okamoto, "Two-step allylic carbon insertion between ketone carbonyl and carbons giving α -quaternary α -vinyl ketones", *Tetrahedron Letters*, 査読有, Vol. 49, 2008, p6724-6727.

2) Akiko Tshako, Daisuke Oikawa, Kazushi Sakai, Sentaro Okamoto, "Copper-catalyzed intramolecular hydroamination of allenylamines to 3-pyrrolines or 2-alkenylpyrrolidines", *Tetrahedron Letters* 査読有, Vol. 49, 2008, p6529-6532.

3) Akiko Tshako, Jing-Qian He, Mariko Mihara, Naoko Saino and Sentaro Okamoto, "Carbonyl reduction with CaH₂ and R₃SiCl catalyzed by ZnCl₂", *Tetrahedron Letters*, 査読有, Vol. 48, 2007, p9120-9123.

4) Mutsumi Ohkubo, Sayaka Mochizuki, Takeshi Sano, Yuuki Kawaguchi, Sentaro Okamoto, "Selective Cleavage of Allyl and Propargyl Ethers to Alcohols Catalyzed by Ti(O-*i*-Pr)₄/MX_n/Mg", *Organic Letters*, 査読有, Vol. 9, 2007, p733-776.

[学会発表] (計 5 件)

1) 何せいせい・丹羽亮介・大野千隼・松野千加士・岡本専太郎, "低原子価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)₄/TMSCl/Mg とエポキシドとの反応", 日本化学会第 8 9 春季年会 (2009-3, 千葉) .

2) 大野千隼・何せいせい・大岩裕志・松野千加士・岡本専太郎, "低原子価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)₄/TMSCl/Mg の McMurry カップリングへの適用", 日本化学会第 8 9 春季年会 (2009-3, 千葉) .

3) 河治健・境勇三・何せいせい・岡本専太郎, "CaH₂/ZnX₂ 反応剤による還元反応",

日本化学会第 8 9 春季年会 (2009-3, 千葉) .

4) 津波古亜希子, 何せいせい, 三原真梨子, 才野直子, 岡本専太郎, "カルシウムヒドリドによるカルボニル化合物の還元反応", 日本化学会第 8 8 春季年会 (2008-3, 東京) .

5) Akiko Tshako, Mariko Mihara, Toshio Aida, Norikatsu Kuboki, Kenji Kato, Chikashi Matsuno and Sentaro Okamoto, "Use of CaH₂ as A Reductive Hydride Source for Reduction of Ketones, Aldehydes and Imines," 54th Symposium on Organometallic Chemistry, (2007-10, Hiroshima).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

研究室 HP:

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/~okamotolab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 専太郎 (OKAMOTO SENTARO)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号: 00201989

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし