

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410112

研究課題名(和文)炭素-水素結合の直截的変換を基盤とする精密合成手法の開発

研究課題名(英文)Development of Precious Synthetic Methods Based on Direct Conversion of C-H Bond

研究代表者

秦 猛志 (Hata, Takeshi)

東京工業大学・生命理工学院・准教授

研究者番号：40419271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究代表者は、以下の種々の遷移金属触媒を利用したC-H結合の直截的変換反応および機能性物質の効率的な合成手法を見出した。(1) Rh触媒の不斉C-H結合活性化を利用する天然有機化合物合成、(2) Rh触媒のヒドロアリアル化によるジヒドロキノリン合成、(3) スルホンアミドの求核付加反応とPd触媒C-H環化反応による1,2-ジヒドロイソキノリン合成、(4) トリフルアミドの求核付加反応とPd触媒C-H環化反応によるgem-エタノピロリジン合成、(5) o-ブロモフェノールの求核付加反応とPd触媒ダブルC-H活性化による共役ベンゾフラン合成、(6) Y試薬を用いたピリジン4位への選択的炭素鎖導入反応

研究成果の概要(英文)：This research representative developed that direct conversion reactions of C-H bond by using various transition metal catalysts and efficient synthetic methods of functional substances. Specifically, the following items were carried out. (1) Rh-catalyzed asymmetric C-H bond activation of benzyl ethers and its synthetic application to natural organic compounds, (2) Rh-catalyzed intramolecular hydroarylation of 1-halo-alkynes and selective synthesis of dihydroquinolines and chromenes, (3) Facile preparation of 1,2-dihydroisoquinoline by using nucleophilic addition of sulfonamide and Pd-catalyzed C-H bond activation, (4) Effective synthesis of gem-ethanopyrrolidines by using nucleophilic addition of triflamide and Pd-catalyzed C-H bond activation, (5) Simple preparation of conjugated benzofurans via nucleophilic addition of o-bromophenol followed by Pd-catalyzed double C-H bond activations, (6) Y-Mediated selective carbon chain introduction reaction to 4-position pyridine.

研究分野：合成化学

キーワード：C-H結合活性化 環境調和型分子変換 機能性分子 ヘテロ環 パラジウム ロジウム 鉄 イットリウム

1. 研究開始当初の背景

近年、遷移金属触媒を用いた炭素-水素 (C-H) 結合の直截的変換 (C-H 結合活性化, または C-H 結合官能基化) に関する研究が, 国内外で活発におこなわれており, 様々な分子変換が C-H 結合を起点として利用可能になってきた. 特に, 最近では C-H 結合の炭素-炭素 (C-C) 結合や官能基への変換反応の開発にとどまらず, 生物活性物質や有機材料の合成にも利用されており, 既存の手法を利用する場合と比べて, 短工程で達成できるようになってきた. しかしながら, 個別の反応形式を眺めてみると, 使用可能な遷移金属触媒, 適用できる基質, 反応条件が限定されているのが現状である. また, 現在の有機合成化学分野の中心的課題の1つである不斉合成の分野において, 触媒的不斉 C-H 結合活性化に関しては, 殆ど報告例がなく, まだまだ発展途上である. C-H 結合の多様な直截的変換法の開発および応用利用が実現できれば, 持続可能社会に適した反応群を提供でき, 次世代のモノづくりに大きく貢献できると考えられる. そのような状況下, 本研究代表者のグループでは, 種々の遷移金属触媒による C-H またはケイ素-水素 (Si-H) 結合の直截的変換反応を見出し, 既に報告していた (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3166-3167. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7762-7764. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6471-6474. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3480-3484.)

2. 研究の目的

本研究では, 遷移金属触媒による C-H 結合の直截的変換反応を開発すること, および得られた生成物を利用して, 機能性物質を効率的に合成することを全体の構想とした.

具体的には, これまで本研究代表者がおこなってきた研究課題と予備的知見を基盤にして, ロジウム (Rh) やパラジウム (Pd) などの遷移金属触媒を縦横に利用することにより, C-H 結合の直截的変換の適用性の拡大をおこなう. 更に得られたヘテロ環などから, 天然有機化合物などの機能性分子を効率的に合成することを目的とした.

3. 研究の方法

種々の有機溶媒中, 反応基質, 触媒量の遷移金属触媒を添加し, アルゴン雰囲気下で加熱 (還流) することにより, C-H 結合活性化反応を進行させ, 種々の生成物を合成し, シリカゲルカラムクロマトグラフィーで反応生成物を単離した. 生成物の分子構造は, 核磁気共鳴スペクトル, 赤外吸収スペクトル, 質量分析によって決定した.

4. 研究成果

(1) Rh 触媒によるベンジルエーテルの不斉 C-H 結合活性化を利用する天然有機化合物合成

D-乳酸メチルから誘導した (3*S*,4*R*)-4-

{[4-(ベンジルオキシ)メチル-2-メトキシベンジル]オキシ}-3-(メトキシメトキシ)-1-ペンチルニルメチルスルホンを, 触媒量のロジウムトリフルオロ酢酸ダイマー (Rh₂(tfa)₄) 存在下, トルエン中で加熱すると, C-H 結合活性化による分子内環化反応が進行し, (2*R*,3*S*,6*S*)-6-{[4-(ベンジルオキシ)メチル]-3-メトキシフェニル}-3-(メトキシメトキシ)-5-(メタンスルホニル)-2-メチル-3,6-ジヒドロ-2*H*-ピランを収率良く, かつ光学純度を損なうことなく単一の異性体として得ることができた. 続いて, メトキシメチル (MOM) 基を塩酸によって除去し, メタクロロ過安息香酸を作用させ, 得られたエポキシドに再度 MOM 基で水酸基を再保護し, 水素化ジイソブチルで処理すると, 望みの位置に水酸基が導入された光学活性四置換テトラヒドロピランである (2*R*,3*S*,4*S*,6*R*)-6-{[4-(ベンジルオキシ)メチル]-3-メトキシフェニル}-4-ヒドロキシ-3-(メトキシメトキシ)-2-メチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2*H*-ピランが得られた. 更に, 導入した4位の水酸基を MOM 基で保護した後, ベンジル基を脱保護, 次いで TPAP 酸化, pinick 酸化を経てカルボン酸へと誘導し, ジエチルアミンと 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドを作用させると, *N,N*-ジエチル-4-[(2*R*,4*R*,5*R*,6*R*)-4,5-ビス(メトキシメトキシ)-6-メチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2*H*-ピラン-2-イル]-3-メトキシベンズアミドを得ることができた. なお, 得られたジエチルアミドは, (+)-メデルマイシンの既知合成中間体であり, ¹H NMR スペクトルおよび旋光度のデータが文献値 (*Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5495-5498) と一致したことから, (+)-メデルマイシンの形式的全合成を達成した. (なお, 上記文献では, 対応するジエチルアミドの ¹H NMR スペクトルデータの一部, 旋光度しかなかったが, ¹H および ¹³C NMR, NOE 測定, IR, 旋光度, および精密質量分析データを取得し, 構造に矛盾がないことを確認した.)

更に, 上で得られたカルボン酸から誘導した *N,N*-ジメチル-4-[(2*R*,4*R*,5*R*,6*R*)-4,5-ビス(メトキシメトキシ)-6-メチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2*H*-ピラン-2-イル]-3-メトキシベンズアミドに対し, 塩酸を作用させ二つの MOM 基を一挙に除去, 続いて二つの水酸基をベンジル基で再保護した. 更に, ナトリウムチオエトキシドを作用させてアニソール部分のメチル基を選択的に除去し, ベンジル基で再保護した. 得られたトリベンジル体を *s*-BuLi でリチオ化, 続く DMF の添加によりホルミル基の導入, 酸処理によりラクツールへ誘導し, 無水酢酸を添加することにより (+)-アクアヤマシシンの既知合成中間体である 6-[(2*R*,4*R*,5*R*,6*R*)-4,5-ビス(ベンジルオキシ)-6-メチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2*H*-ピラン-2-イル]-7-メトキシ-3-オキソ-1,3-ジヒドロイソベンゾフラン-1-イル アセテートをジアステレオ混合比 50.3:49.7 で得ることができた. なお,

得られたベンゾフラノンの ^1H および ^{13}C NMR スペクトル、IR データが文献値と完全に一致、また比旋光度においてもジアステレオマー比に相当した値が出ていることより、(+)-アクアヤマインシンの形式的全合成を達成した。(なお、(+)-アクアヤマインシ既知合成中間体の文献値は、鈴木啓介先生(東工大)、松本隆司先生(東京薬科大)のご厚意により提供して頂いた。この場を借りて深謝致します。)

(2) Rh 触媒ハロアセチレンのヒドロアリアル化によるジヒドロキノリンおよびクロメンの合成と展開

N-(3-ブromo-2-ピロピニル)-*N*-フェニルベンゼンスルホンアミドを、触媒量のロジウムトリフルオロ酢酸ダイマー ($\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$) 存在下、トルエン中加熱すると、分子内ヒドロアリアル化による分子内環化反応が進行し、*N*-(ベンゼンスルホニル)-4-ブromo-1,2-ジヒドロキノリンを単一の異性体として得ることができた。また、同様に、(3-ブromo-2-ピロピニルオキシ)ベンゼンに $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ 触媒を作用させると、選択的に4-ブromo-2*H*-クロメンを与えた。

上記で得られた 4-ブromoジヒドロキノリンのブromo基を利用すると、 sp^3 , sp^2 , および sp 炭素の炭素側鎖の導入が可能である。具体的には、*t*-ブチルリチウムによりリチオ化した後、ヨードメタンあるいは1-オクタナールと反応させると、*N*-(ベンゼンスルホニル)-4-メチル-1,2-ジヒドロキノリンまたは *N*-(ベンゼンスルホニル)-4-(1-ヒドロキシオクチルヒドロキシオクチル)-1,2-ジヒドロキノリンに導いた。また、フェニルボロン酸とのクロスカップリング反応により、*N*-(ベンゼンスルホニル)-4-フェニル-1,2-ジヒドロキノリンを与えた。更に、1-オクチンとの園頭反応により、*N*-(ベンゼンスルホニル)-4-(1-オクチニル)-1,2-ジヒドロキノリンを得ることができた。

(3) スルホンアミドの求核付加反応と Pd 触媒 C-H 結合活性化環化反応による 1,2-ジヒドロイソキノリンの合成

1-ブromo-1-オクチンと *N*-ベンジルエタンスルホンアミドを K_3PO_4 共存下 DMF 中で加熱すると、後者が前者に付加した(*Z*)-*N*-ベンジル-*N*-(1-ブromo-1-オクテ-2-イル)エタンスルホンアミドを位置および立体選択的に得ることができた。続いて、上記で得られた付加体に対し、触媒量の酢酸パラジウム存在下、DMF で加熱すると、Pd 触媒 C-H 結合活性化環化により、3-ヘキシル-2-メタンスルホニル-1,2-ジヒドロイソキノリンを収率良く得ることができた。

イソキノリンの半還元体であるジヒドロイソキノリンは、イソキノリンよりも分子変換をおこない易く、イソキノリンアルカロイドのみならず幅広い合成中間体として有用である。具体的な利用法としては、3-ヘキシル

ル-2-メタンスルホニル-1,2-ジヒドロイソキノリンを用いて、以下のような様々な分子変換を実施した。i) H_2 , Pd/C で処理 → 2-エタンスルホニル-3-ヘキシル-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン。ii) NCS を添加 → 4-クロロ-2-エタンスルホニル-3-ヘキシル-1,2-ジヒドロイソキノリン。iii) NBS を添加 → 3-(1-ブromo-ヘキシル)-2-エタンスルホニル-1,2-ジヒドロイソキノリン。iv) アセチルクロリドと四塩化チタンを作用 → 4-アセチル-2-エタンスルホニル-3-ヘキシル-1,2-ジヒドロイソキノリン。v) 酸素雰囲気下でブチルリチウムとカリウム *tert*-ブトキシドで処理 → 1-ブチル-3-ヘキシル-4-ヒドロキシイソキノリンがそれぞれの条件下で、選択的に収率良く得られた。

(4) *N*-(シクロプロピルメチル)トリフルアミドの求核付加反応と Pd 触媒 C-H 結合活性化環化反応による *gem*-エタノピロリジンの合成

1-ブromo-1-オクチンと *N*-(シクロプロピルメチル)-1,1,1-トリフルオロメタンスルホンアミドを K_3PO_4 共存下 DMF 中で加熱すると、位置および立体選択的に付加反応が進行し、(*Z*)-*N*-(1-ブromo-1-オクテ-2-イル)-*N*-(シクロプロピルメチル)-1,1,1-トリフルオロメタンスルホンアミドを単一の異性体として得ることができた。続いて、上記で得られた付加体に対し、触媒量の酢酸パラジウム存在下、トルエン中で加熱すると、Pd 触媒 C-H 結合活性化環化により、5-ヘキシル-6-(トリフルオロメタンスルホニル)-6-アザ-4-スピロ[2.4]ヘプテンを収率良く得ることができた。

(5) *o*-ブromoフェノールのクロロアセチレンへの求核付加反応と Pd 触媒ダブル C-H 活性化反応による 2-(1-アルケニル)ベンゾフランの合成

1-クロロ-1-オクチンと *o*-ブromoフェノールを Cs_2CO_3 共存下 DMF 中で加熱すると、後者が前者に付加した(*Z*)-2-[(2-ブromoフェニル)オキシ]-1-クロロ-1-オクテンを位置および立体選択的に得ることができた。続いて、上記で得られた付加体に対し、触媒量の酢酸パラジウム存在下、トルエン中で加熱すると、Pd 触媒によりダブル C-H 結合活性化環化により、(*Z*)-2-(2-ブromoフェニルオキシ)-1-クロロ-1-オクテンを収率良く得ることができた。

(6) スチレンとイットリウム (Y) 試薬、またはベンジルグリニャール試薬を用いたピリジン 4 位への選択的炭素鎖導入反応

THF 中、スチレン、塩化イットリウム、ブチルリチウム、および水素化ジイソブチルから成る Y 試薬と 2-エチルピリジンを作用させると、ピリジンの 4 位選択的に炭素鎖を導入することができ、2-エチル-4-(1-フェニルエチル)ピリジンが単一の異性体として得られた。本反応はまず、スチレンとイットリウム試薬

からベンジル金属試薬が発生し、これがピリジン4位に選択的に付加していることを明らかにした。

一方、上記と同様に、ベンジルグリニャール試薬を2-エチルピリジンに作用させると、同様にピリジン骨格の4位選択的に炭素鎖を導入することができた。また、反応機構について、中間体のマグネシオジヒドロピリジンから反応系内でのヒドリド脱離により芳香化し、ピリジンを与えることを、ヒドリドのアルデヒドによる捕捉により確認した。

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6件)

- (1) 妹尾麻慧, 古川礼奈, 秦 猛志, 占部弘和, Rh-catalyzed Intramolecular C-H Bond Activation with Triazoles. Preparation of Stereo-defined Pyrrolidines and Other Related Cyclic Compounds, *Chem.-Eur. J.* **2016**, 22, 890-895. (査読有り)
DOI: 10.1002/chem.201503823
- (2) 水森智也, 秦 猛志, 占部弘和, Alkylation of Pyridines at Their 4-Position with Stylenes plus an Yttrium Reagent or Benzyl Grignard Reagents, *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 422-426. (査読有り)
DOI: 10.1002/chem.201404653
- (3) 山岸優仁, 石井 梓, 秦 猛志, 占部弘和, Alkylation of Facile Preparation of 1,2-Dihydroisoquinolines from N-Benzylsulfonamides and Bromoacetylenes, *Heterocycles* **2015**, 90, 847-856. (査読有り)
DOI: 10.3987/COM-14-S(K)72
- (4) 村瀬裕彦, 千田浩介, 妹尾麻慧, 秦 猛志, 占部弘和, Rhodium-catalyzed Intramolecular Hydroarylation of 1-Halo-1-alkynes. Regioselective Synthesis of Semihydrogenated Aromatic Heterocycles, *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 317-322. (査読有り)
DOI: 10.1002/chem.201303008
- (5) 秦 猛志, 後藤英之, 横溝智史, 占部弘和, Iron-catalyzed 1,6-Selective Addition of Aryl Grignard Reagent to *tert*-Butyl (Z)-5-Phenyl-3-hexenoate, *Org. Synth.* **2014**, 91, 307-321. (査読有り)
DOI: 10.15227/orgsyn.091.0307
- (6) 秦 猛志, 鉄試薬による官能性炭素-炭素多重結合の制御を利用する新規合成手法の開発, 有機合成化学協会誌, **2014**, 72, 422-426. (査読なし)

[学会発表] (計36件)

- (1) 宮仲健人, 原田朋奈, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, 鉄触媒によるアリールグリニャール試薬の2,4-ジエニルカルボキシレートへの位置かつ立体選択的置換反応, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 1D4-57, 2017年3月16日, 慶応大学日吉キャンパス
- (2) 秦 猛志, 金井優貴, 重田雅之, 占部弘和, ハロアルキンへの求核付加とC-H活性化環化による含窒素 π 共役化合物の合成, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 2F2-04, 2017年3月17日, 慶応大学日吉キャンパス
- (3) 秦 猛志, 林 叔毅, 重田雅之, 占部弘和, ハロアルキンへの求核付加を利用する含アゾール π 共役化合物の合成, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 2F2-05, 2017年3月17日, 慶応大学日吉キャンパス
- (4) 秦 猛志, 辰巳湧太, 高橋直人, 重田雅之, 占部弘和, Rh触媒分子内ヒドロアリール化を用いる縮合ヘテロ環化合物の合成, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 2F2-06, 2017年3月17日, 慶応大学日吉キャンパス
- (5) 松本 翼, 小坂恭平, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, 1-ブロモ-1-アルキンと(N)-アルキルトリフルアミドの付加体を利用する多置換エナミドの立体選択的合成, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 2E2-05, 2017年3月17日, 慶応大学日吉キャンパス
- (6) 小坂恭平, 松本 翼, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, リチオ(ブロモ)エナミドの立体化学反転を利用する多置換エナミドの立体選択的合成, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 2E2-06, 2017年3月17日, 慶応大学日吉キャンパス
- (7) 秦 猛志, 戸谷英太郎, 高橋直人, 重田雅之, 占部弘和, 芳香族ニトロ化合物とグリニャール試薬から発生したナイトレンを利用するベンゾイミダゾール合成, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 2E2-06, 2017年3月17日, 慶応大学日吉キャンパス
- (8) 宮仲健人, 三井崇裕, 水森智也, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, ピリジン4位へのアリールまたはベンジル金属試薬付加の反応経路とその合成的利用, 日本化学会第97春季年会, 口頭発表: 2E2-36, 2017年3月17日, 慶応大学日吉キャン

パス

- (9) 水本詩菜, 小川 晋, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, *N,N*-ジビニルアミドの新規合成法, 日本化学会第 97 春季年会, 口頭発表: 2D3-45, 2017 年 3 月 17 日, 慶応大学日吉キャンパス
- (10) 大倉滉生, 小柳徹弥, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, Pd 触媒とスルホニルアレンによるテトラゾールへの位置選択的炭素鎖導入, 日本化学会第 97 春季年会, 口頭発表: 2D3-49, 2017 年 3 月 17 日, 慶応大学日吉キャンパス
- (11) 成相 智, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, 官能性 ω -ヨードアルケンの分子内環化反応によるシクロプロパン合成, 日本化学会第 97 春季年会, 口頭発表: 3D4-44, 2017 年 3 月 18 日, 慶応大学日吉キャンパス
- (12) 池田 譲, 菅野剛志, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, Rh 触媒による[1-[*o*-(プロモエチニル)フェニル]アルキル]メチルエーテルの光学活性を保持した環化反応, 日本化学会第 97 春季年会, 口頭発表: 4E2-10, 2017 年 3 月 19 日, 慶応大学日吉キャンパス
- (13) 渡部可於理, 増山愛理, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, Rh 触媒とスルホニトリアゾールによる立体選択的なピロリジン合成, 日本化学会第 97 春季年会, 口頭発表: 4E2-11, 2017 年 3 月 19 日, 慶応大学日吉キャンパス
- (14) 重田雅之, 坂口恵理子, 秦 猛志, 占部弘和, キノリノンおよびヒドロキシピリジンのハロアルキンへのアンビデントな求核付加反応, 日本化学会第 97 春季年会, 口頭発表: 4E5-28, 2017 年 3 月 19 日, 慶応大学日吉キャンパス
- (15) 重田雅之, 大谷慧介, 高力駿介, 秦 猛志, 占部弘和, フェナントロインドリジン類の合成研究, 第 110 回有機合成化学シンポジウム, 口頭&ポスター発表: O-27, 2016 年 11 月 11 日, 早稲田大学国際会議場
- (16) 秦 猛志, 田中直美, 重田雅之, 占部弘和, Preparation of Aminobiphenols and Benzimidazoles from Polyhalogenated Nitroarenes and Aryl Grignard Reagents via Magnesium-mediated Benzidine-type Rearrangement, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016 "Recent Advances in Pure & Applied Chemistry", 2016 年 8 月 15~18 日, Kuching,

Sarawak, Malaysia. (招待講演)

- (17) 秦 猛志, 辰巳湧太, 高橋直人, 重田雅之, 占部弘和, Facile Preparation of Polycyclic Difuran Compounds via Nucleophilic Addition to Haloalkynes Followed by Cyclization Involving C-H Activation, 日本化学会第 96 春季年会, ATP ポスター発表: 1PC-051, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学京田辺キャンパス
- (18) 秦 猛志, 辰巳湧太, 高橋直人, 重田雅之, 占部弘和, ハロアルキンへの求核付加と C-H 活性化環化による多環状ジフラン化合物の簡便合成, 日本化学会第 96 春季年会, 口頭発表: 1F6-33, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学京田辺キャンパス
- (19) 水森智也, 宮仲健人, 三井崇裕, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, Selective Addition of Benzylzinc Reagents to Pyridines at Their 4-Positions, 第 13 回国際有機化学京都会議 (IKCOC-13), ポスター発表: PA(D)-07, 2015 年 11 月 10 日, 京都リーガロイヤルホテル
- (20) 秦 猛志, 辰巳湧太, 高橋直人, 重田雅之, 占部弘和, ニトロ化合物とグリニャール試薬の還元的カップリング反応によるアミンおよびニトロンの選択的合成法の開発, 第 107 回有機合成化学シンポジウム, 口頭発表: O-1-2, 2015 年 6 月 9 日, 慶応大学薬学部マルチメディアア講堂
- (21) 山岸優仁, 小柳徹弥, 秦 猛志, 占部弘和, ハロアルキンへのテトラゾール類の求核付加反応とその利用, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1G3-03, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (22) 大谷慧介, 岩田智史, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, Fe 触媒によるグリニャール試薬のエンイノエート類への選択的な 1,6-付加反応と meloscine の合成研究, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1E6-45, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (23) 菅野剛志, 水野 瞳, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, 鉄触媒によるシクロプロピルグリニャール試薬の 2,4-アルカジエノエートまたはアミドへの立体選択的 1,6-付加反応, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1E6-46, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (24) 中川一茂, 成相 智, 秦 猛志, 占部弘和, Fe 触媒によるグリニャール試薬と ω -ハロ- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -不飽和エステル・アミド

の付加・環化を経たワンポット立体選択的シクロヘキセン合成, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1E6-47, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス

- (25) 成相 智・中川一茂, 秦 猛志, 占部弘和, Fe 触媒によるグリニャール試薬と ω -ハロ- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -不飽和エステル・アミドの付加・環化を経たワンポット立体選択的シクロペンタンおよびヘキササン合成, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1E6-48, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (26) 山岸優仁, 篠原裕樹, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, ハロアルキンへの 2-アミノアルカノールのダブル付加を経るジヒドロオキサジン類の簡便合成, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1E2-49, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (27) 山岸優仁, 篠原裕樹, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, ジアミンのハロアルキンへのダブル付加と空気酸化を経るアセチレン結合のワンポット切断反応, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 4E5-18, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (28) 秦 猛志, 勝見圭一朗, 占部弘和, Rh 触媒 C-H 結合活性化反応を利用した光学活性アクアマイシンの形式的全合成, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1J2-49, 2015 年 3 月 29 日, 日本大学船橋キャンパス
- (29) クェク チャーミン, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, 鉄触媒メチル化反応を反復利用する(+)-ジンコフォリンの合成研究, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1J2-50, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (30) 辰巳湧太, 田中直美, 秦 猛志, 占部弘和, グリニャール/Ce/Cu 三元試薬によるニトロ化合物からニトロンの合成, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 1E4-52, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学船橋キャンパス
- (31) 石井 梓, 山岸優仁, 小坂恭平, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, カルボン酸アミドのハロアルキンへの求核付加反応とその利用, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 2E2-02, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学船橋キャンパス
- (32) 小川 晋, 坂口恵理子, 秦 猛志, 占部弘和, ハロアルキンへの N-(シクロプロピ

ルメチル)トリフルアミドの求核付加を利用する *gem*-エタノピロリジン類の合成, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 2E2-58, 2015 年 3 月 27 日, 日本大学船橋キャンパス

- (33) 妹尾麻慧, 古川礼奈, 秦 猛志, 占部弘和, Rh 触媒とトリアゾールによる N 隣接 C-H 結合活性化を経た立体選択的環化反応, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 3E5-18, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学船橋キャンパス
- (34) 妹尾麻慧, 古川礼奈, 渡部可於理, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, Rh 触媒とトリアゾールによる O 隣接 C-H 結合活性化を経るテトラヒドロフラン合成, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 3E5-29, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学船橋キャンパス
- (35) 水森智也, 三井崇裕, 宮仲健人, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, ピリジン 4 位へのベンジル亜鉛試薬の位置選択的付加反応, 日本化学会第 95 春季年会, 口頭発表: 4E5-18, 2015 年 3 月 29 日, 日本大学船橋キャンパス
- (36) 水森智也, 三井崇裕, 宮仲健人, 重田雅之, 秦 猛志, 占部弘和, スチレンとイソトリウム試薬またはベンジルグリニャール試薬によるピリジンの 4 位選択的置換反応, 第 61 回有機金属化学討論会, 口頭発表: O3-06, 2014 年 9 月 25 日, 九州大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.urabe-lab.bio.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秦 猛志 (HATA TAKESHI)

東京工業大学・生命理工学院・准教授

研究者番号: 40419271