

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05869

研究課題名(和文) 低原子価チタンの発生法を基盤とする精密合成手法の開発

研究課題名(英文) Development of Synthetic Methods Based on Generation of Low-Valent Titaniums

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：二価チタン反応剤の精密合成への利用および新反応の開発、新低原子価チタン発生系の探索と新反応の開発を研究の課題とした。高度立体選択的環化反応による活性型vitamin Dの16-oxa誘導体の合成と活性評価を行った。二価チタンとエンイン基質から発生する中間体が双求電子試薬と連続的に反応しビシクロ骨格化合物が一挙に生成することを見いだした。新反応系を開発しジアルデヒドとイン-アルデヒドのdual-modeカップリング重合分岐高分子の合成法を開発した。新たなCpTiCl<sub>3</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg触媒系を開発し、アルキン環化三量化反応の有効な触媒となる事を見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低原子価チタン反応剤について、二価チタン等価反応剤の高度利用の事例を示したことでこの反応剤のより広範囲での利用を促進し、有機合成化学分野に寄与できるものと考えられる。また、新たな低原子価チタンの発生法を開発し、新規なdual-modeカップリング重合法およびアルキン[2+2+2]環化付加反応の新触媒系を開発したことは、高分子合成化学および有機合成・触媒化学の分野に起用できる成果で有ると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purposes are development of novel methods for generating new low-valent titanium species and their use for developing new synthetic reactions and catalyses. Synthesis of novel vitamin D derivatives by using highly stereoselective cyclization of enyne substrates mediated by the divalent-titanium and their binding ability to the human vitamin D receptor protein were accomplished. In addition, the titanacyclopentene intermediates derived from enyne substrates and the divalent-titanium could react with bis-electronic reagent such as ethyl formate to undergo bicyclization reaction affording bicyclic cyclopentenol derivatives. A new dual-mode polymerization method was also developed, in which a Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg reagent simultaneously promoted McMurry coupling of dialdehydes and cyclotrimerization of aldehyde-alkynes in one-flask and the reaction gave branched polymers. CpTiCl<sub>3</sub>/Mg/Me<sub>3</sub>SiCl reagents were developed as new low-valent titanium catalyst for alkyne [2+2+2] cycloaddition.

研究分野：有機化学，有機合成化学，合成有機金属化学

キーワード：低原子価チタン 精密有機合成 環化反応 環化付加反応 McMurryカップリング

### 1. 研究開始当初の背景

低原子価チタン反応剤は、Cp<sub>2</sub>Ti 基盤のものを除き、McMurry/Mukaiyama 反応剤に代表される安価な TiCl<sub>n</sub> (n = 3 or 4) や Ti(OR)<sub>4</sub> と還元剤の組み合わせによる様々な発生活法が開発されてきており、それぞれにユニークな分子変換反応が提供されてきた。それらの中で、筆者らも多くの低原子価チタン反応剤を開発してきた (図1)。

これらは、(i)一電子移動反応に有効な Ti(III)種、(ii)不飽和化合物と η<sup>2</sup>-錯体を形成する二価チタン種、(iii)McMurry カップリングのように一電子移動および脱オキシ反応が進行する Ti(I)や Ti(0)活性種を発生する系に大別される。筆者らは、二価チタン (η<sup>2</sup>-alkene)Ti(O-*i*-Pr)<sub>2</sub>

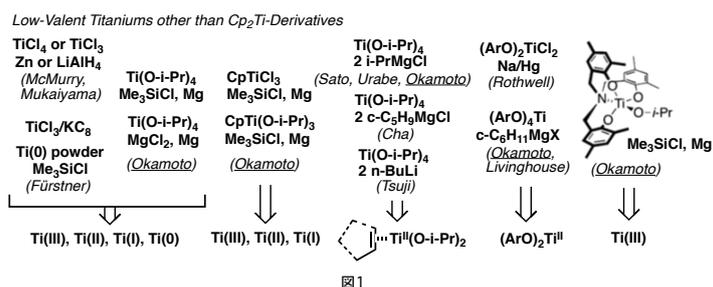
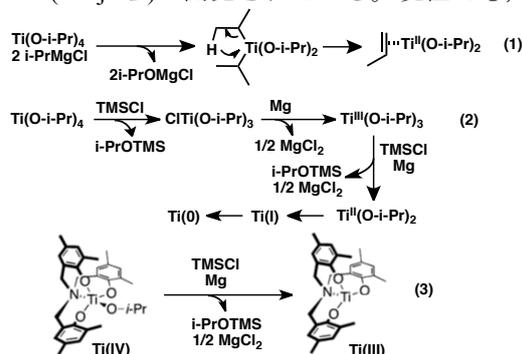


図1

を発生する Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2*i*-PrMgCl 反応剤を見だし、アルキン、アルケン、イミンなどの不飽和化合物の多彩な分子変換反応を開発してきた。<sup>8,9,10,12,13,14</sup> また、この反応剤の拡張系として Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2*c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>MgCl (Cha) や Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2*n*-BuLi (Tsuji) が開発されている。現在でも、これらを利用する新しい素反応や複雑化合物の効率合成が次々に報告されており、二価チタン反応は反応開発・合成法開発に対する高いポテンシャルを維持している。

また、筆者らは、拡張系としてチタンアリアルオキシド (Ti(OAr)<sub>4</sub> や titanatrane) を基盤とする低原子価チタン種の発生とその触媒反応を報告している。<sup>4,11</sup> これらとは別に、筆者らは、Me<sub>3</sub>SiCl 存在下で Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub> や CpTiCl<sub>3</sub> を Mg 粉末で還元し、温和な条件下で低原子価チタン種を発生する系を見だし、前述の二価チタン種とは異なるさまざまな合成反応を開発しつつある。<sup>1,2,3,5,6,7</sup>

これまでの反応剤は、Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2*i*-PrMgCl 反応剤では、二当量の *i*-PrMgCl が還元剤およびアルケン配位子として働き、選択的に二価等価な (η<sup>2</sup>-alkene)Ti(O-*i*-Pr)<sub>2</sub> を発生する (式1)。一方、Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg 反応剤では、配位子交換により生成するハロゲン化チタンが還元されて低原子価化され、これが繰り返されることでより低原子価のチタン種が発生するものと考えている (式2)。式3に示した titanatrane 錯体では、1つのアルコキシ基のみが配位子交換/還元される選択的な Ti(III)種の発生を見いだした。これによるエポキシドやオキセタン類の多置換側での一電子移動還元反応を開発した。<sup>1,4,5</sup>



### 2. 研究の目的

本研究では、これまでの知見といくつかの初期的知見をもとに、(i) これらの反応剤を有効に利用するさらなる精密有機合成手法を開拓する、(ii) Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub> や CpTiCl<sub>3</sub> の新たな原子価選択的な活性種の低原子価チタンの発生活法を開発する、(iii) さらに特異な反応場を有する低原子価チタン種の発生活法をもとに新しい合成手法を開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 二価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2*i*-PrMgCl による enyne 化合物の一段階双環化反応の開発

これまでに開発してきた二価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2*i*-PrMgCl の高度利用による生物活性化合物の合成を検討し、これによる問題点の抽出およびその解決を通じて精密合成手法として確立するとともに、事例を提示する。

初期的な知見をもとに、下図に示したギ酸エステルなどの双求電子剤とチタナシクロペンテン中間体との環化反応を検討・確立する。これまでの Pauson- Khand 型反応とほぼ等価な反応であるが、一酸化炭素ガスを用いない点と立体選択的環化が進行する点で合成的に意味がある。この反応を合成手法として確立するとともに、双求電子反応剤を用いる一段階双環化反応を開発する。

#### (2) Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg 反応剤および CpTiCl<sub>3</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg 反応剤による反応開発

前述したように、より低原子価なチタン種が徐々に発生する Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg 反応系および CpTiCl<sub>3</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg 反応系について、さらなる合成反応を探索する。初期的な知見として、Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg による芳香族ニトリルを基質とする還元的カップリングアルケン化反応 (未発表)、および CpTiCl<sub>3</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg による単純内部アルキンの [2+2+2] 環化付加三量化反応 (未発表) が進行することを見いだしている。これらの反応はそれぞれ逆の反応剤ではうまく進行しない点が興味深い。これらを合成反応として確立しつつ、この種の反応剤のポテンシャルを活かしたさらなる反応探索を行う。その方針として、炭素—炭素多重結合のみならず、式9のような炭素—窒素、炭素—酸素などのヘテロ原子多重結合化合物との反応を探索すること、

また、すでに開発しているスルホンアミドの開裂反応<sup>1,6</sup>に見られる高活性な還元性を活かした結合解裂反応にも着目して研究を推進する。

### (3) 修飾アルコキシおよび Cp 配位子を有する錯体を用いる低原子価チタン種の発現法開発

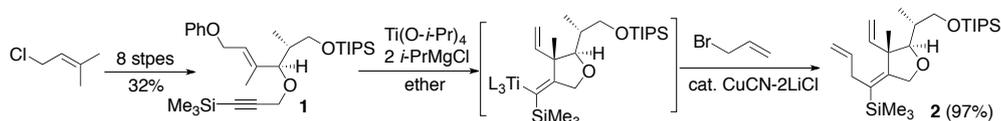
前述してきたように、チタン源によって異なる反応性を示すこと、また、titanatrane のような配位アルコキシ基や Cp 基を導入することで価数選択的な低原子価チタンの発現がある程度可能になってきている。<sup>1,2,4</sup> また、いくつかの反応で、Et<sub>3</sub>N のような弱い Lewis 塩基 (Ph<sub>3</sub>P などでは反応が停止する) の添加が反応の効率化に効果があることも明らかになってきた (*Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 387-390)。そこで、Cp 配位子を有するチタン錯体の新たな触媒の分子変換反応への展開を図る。

## 4. 研究成果

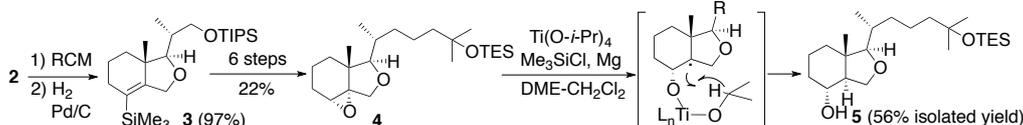
### (1) 二価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2 *i*-PrMgCl を利用する精密有機合成 (発表論文: *Org. Bioorg. Chem.*, **17**, 10188-10200 (2019))

#### 1-1. 16-oxa 型ビタミン D<sub>3</sub> 誘導体の合成

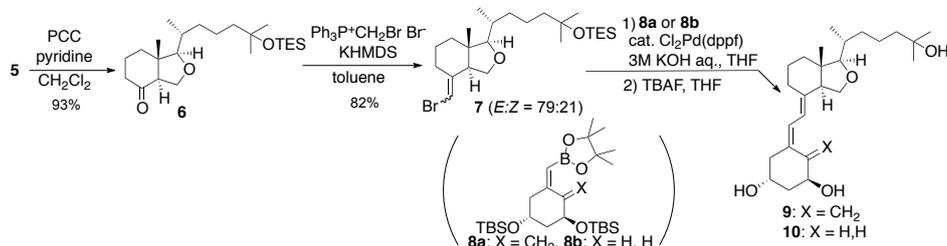
活性型ビタミン D は Ca<sup>2+</sup> の吸収・代謝調節、骨形成、細胞分化誘導作用など多くの生物活性が知られ、天然物および誘導体が骨粗鬆症や皮膚癌などの治療薬として使われているものもある。細胞分化誘導作用の特化した活性を有する誘導体は、制癌などの活性が期待され、さらなる誘導体の開発が期待されている。本研究では、二価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2 *i*-PrMgCl の高立体選択的エンイン環化反応を利用する 16 位を酸素原子で置換した 16-oxa 型新規誘導体の合成を企画した。C-O 結合長や C-O-C 結合角の炭素骨格との微小な相違が側鎖の配座を大きく変えることで作用分離を期待する誘導体である。プレニルクロリドより 8 工程 (収率 32%) で調整したエンイン化合物 **1** と二価チタン反応剤の反応は、高効率・高立体選択的に進行し、さらに系中のアルケニルチタン種を銅触媒存在下でアリル化し、環化トリエン体 **2** が単一立体異性体として高収率で得られることを明らかにした。



得られた **2** の閉環メタセシス(RCM)および部分接触水素化によって得られた **3** より 6 工程で  $\alpha$  エポキシド **4** を合成した。エポキシド **4** に対して、新低原子価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg 粉末を反応させたところ、中間体ラジカルが分子内で Ti 上の *i*-PrO 基の水素引き抜きを進行させたと考えられる生成物 **5** を立体選択的に与えた。



得られた  $\alpha$  アルコール体 **5** を酸化しケトン **6** とした。**6** は Wittig 型反応による A 環部との連結に使用できる中間体である。今回は、**6** をプロモアルケン体 **7** に導き、**7** と別途調整した A 環部アルケニルホウ素体 **8a** および **8b** との鈴木-宮浦カップリング反応を行い、目的の 16-oxa 型 1  $\alpha$ ,25-(OH)<sub>2</sub> ビタミン D<sub>3</sub> (**9**) およびその 19-*nor* 型誘導体 **10** の合成を完了した。本合成では、新規な 16-oxa 型 C,D 環部の立体選択的な環骨格形成で二価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/2 *i*-PrMgCl によるエンイン **1** の環化反応が、また、中間体エポキシド **4** の立体選択的ラジカル開環反応で新低原子価チタン反応剤 Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl/Mg 粉末が、有効かつ高度に利用された点が特筆できよう。

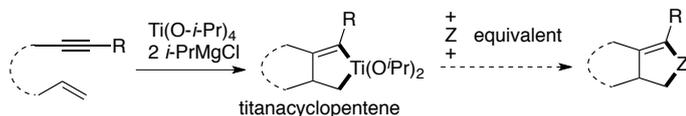


低原子価チタン反応剤を有効に利用した合成によって得られた 16-oxa 型 1  $\alpha$ ,25-(OH)<sub>2</sub> ビタミン D<sub>3</sub> (**9**) およびその 19-*nor* 型誘導体 **10** のビタミン D 受容体タンパクとの結合能を時間分解蛍光共鳴エネルギー移動アッセイ (TR-FRET, LanthaScreen®: Invitrogen) を用いて評価した。結果として、天然型の活性型ビタミン D<sub>3</sub> およびその 19-*nor* 型誘導体と比較して、薬剤の初期活性として十分な数分の一程度の受容体結合能を示すことが明らかとなった。今後、レポーターアッセイや Ca<sup>2+</sup> 代謝および細胞分化誘導に関する作用分離能を評価していく。

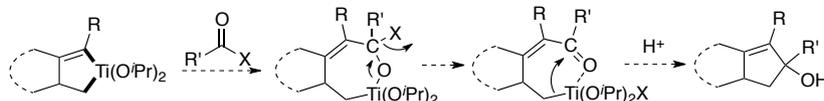
#### 1-2. チタナシクロペンタジエンと双求電子試薬との連続反応による環化反応 (論文発表準備中)

エンイン化合物は二価チタン反応剤と反応して、酸化的環化付加反応が進行し、系中でチタナシクロペンテンを生成する。これまでにも、このチタナシクロペンテン中間体を各種の求電子反応剤との反応が我々および他のグループにより開発され、複雑分子の合成にも用いられて

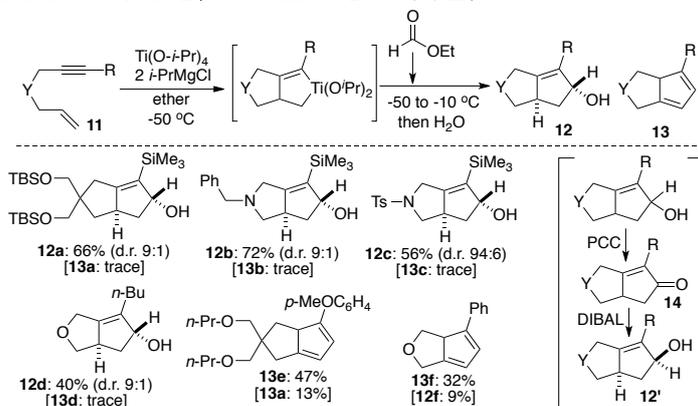
きた。本研究では、チタナシクロペンテンは2つの金属-炭素結合を持ち、ジアニオンとして利用できることを基盤として、2回の求核攻撃を受けうる双求電子反応剤 (+Z+) との反応を検討し、環状化合物を生成する新しい反応の開発を検討した。



双求電子反応剤 (+Z+) として、カルボン酸誘導体  $R'C(O)X$  を検討した (下式)。種々検討した結果、 $R' \neq H$  (カルボン酸誘導体) では反応が進行せず、 $R' = H$  であるギ酸誘導体では反応が進行することが分かった。その内、ギ酸エチル  $HC(O)OEt$  で分子内反応が良好に進行し、対応するシクロペンテノール ( $R' = H$ ) が生成することが明らかとなった。



すなわち、エンイン **11** に二価チタン反応剤を作用させ系中に発生したチタナシクロペンテンにギ酸エチルのエーテル溶液を加えて反応させた (下図)。上図のアルキン置換基  $R$  がシリル基やアルキル基の場合、双環化したシクロペンテノール体 **12** が中程度の収率で得られることが分かった (**12a**~**12d**)。生成した **12** は  $\alpha$  アルコール体が 9 : 1 以上の立体選択性で生成していることを明らかにした。炭素骨格化合物 **12a** に加えてヘテロ環化合物 **12b**~**12d** の合成が可能であった。立体化学は、**12** の混合物を酸化して得られるケトン体 **14** を迅速に嵩高い還元剤 DIBAL で還元し、 $\beta$  アルコール体 **14** を合成し、これとスペクトルを比較して決定した。いずれの場合も、室温まで昇温して反応を停止すると、水酸基が脱水し異性化したジエン **13** が複製したが、 $-10^\circ\text{C}$  で反応を停止すると、**13** の生成を trace 量に抑えることができた。一方、アルキン置換基  $R$  が芳香族の場合、低温での反応停止を行っても、ジエン体 **13** の生成が優先し、低収率ながら **13e** および **13f** を与えた。

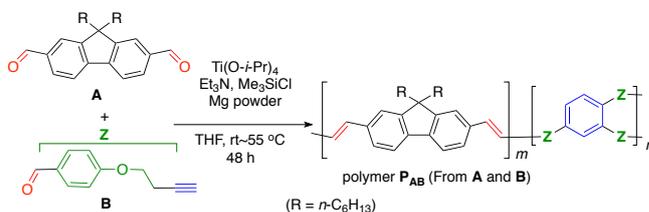


シクロペンテノールの生成は立体選択的であり、官能性双環状合成中間体として有用であると思われる。一方、芳香族置換の場合、エンイン **11** から一挙に双環状シクロペンタジエン **13** が得られる点で意義が有る。何れも、反応が低収率~中程度である点で反応効率の改善および本反応の合成利用の検討が今後の課題となった。

## (2) $Ti(O-i-Pr)_4/Me_3SiCl/Mg$ 反応剤による McMurry オレフィン化/アルキン[2+2+2]環化三量化 dual-mode カップリング重合法 (論文発表準備中)

低原子価チタン反応剤  $Ti(O-i-Pr)_4/Me_3SiCl/Mg$  が、芳香族カルボニル化合物の McMurry 型カップリング/オレフィン化反応を、また、末端アルキン化合物の[2+2+2]環化付加三量化反応を進行させることを既に見いだしている。

本研究では、これらの反応が同一系内で互いに干渉すること無く独立して同時に進行することを見だし、芳香族ジアルデヒド化合物とアルキン-アルデヒド化合物の2つのモノマーの共重合を行なうことを企画した。すなわち、アルデヒドの McMurry カップリングによって、共役直鎖高分子が成長し、アルキン部の環化三量化反応によって分岐型構造が形成されることを意図し、同一系内で2つの高分子成長反応が同時に進行する dual-mode カップリング重合を考案した。



Polymer	Mol. Ratio A : B	$M_n^a$	$M_w^a$	PDI <sup>b</sup>	TD5% (°C)	Tg (°C)	Yield, % <sup>c</sup>
<b>P<sub>A</sub></b>	1 : 0	5,596	10,796	1.93	311	71.5	66
<b>P<sub>AB</sub> (0.5)</b>	1 : 0.5	7,107	37,263	5.24	280	— <sup>d</sup>	53
<b>P<sub>AB</sub> (1.0)</b>	1 : 1	10,047	80,766	8.04	265	— <sup>d</sup>	59

<sup>a</sup>Determined by GPC analysis with polystyrene standard. <sup>b</sup> $M_w/M_n$ .  
<sup>c</sup>Based on **A**. <sup>d</sup>Not observed.

芳香族ジアルデヒドモノマー **A** とアルデヒド-アルキンモノマー **B** との共重合をそれぞれ検討した。**A** 単独の重合 (McMurry カップリング重合であり、共役直鎖高分子が生成する) に対して、アルデヒド-アルキンモノマー **B** を加えた共重合では、重量平均分子量が大幅に増加し、それに伴って分子量分散が増大している。熱分解 5% 重量現象温度 TD5% は、**B** の仕込み量の増加に伴い低下しており、構造的に熱耐性が低いエーテル部の含有率が増加していることが示唆され、それによって生成高分子へのモノマー **B** の取り込みが仕込み量に応じて進行しているこ

とが明らかになった。生成高分子の構造は、核磁気共鳴スペクトル分析からも支持された。

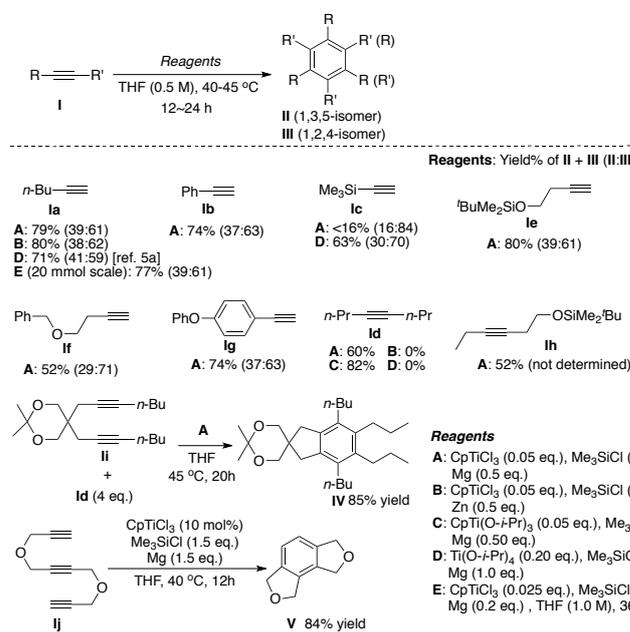
このように、低原子価チタン反応剤による2つの異なる結合生成反応を同一系内で同時に進行させる dual-mode カップリング重合法を開発した。さらに、この方法では、モノマーの仕込み量によって、生成する高分子の profile を制御できることも明らかとなった。

### (3) $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}$ および $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Zn}$ 触媒アルキン[2+2]環化付加反応 (発表論文: *Organometallics*, **37**, 4431-4438 (2018))

低原子価チタン反応剤は、広く有機合成の分野で利用されて来ており、 $\text{TiX}_n$  ( $X = \text{halogen}$ ,  $n = 3$  or  $4$ )を適当な還元剤と反応させて系中で発生して利用される。一方、 $\text{Cp}_2\text{TiX}_2$  ( $\text{Cp} = \text{cyclopentadienyl}$ )や  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ と還元剤との反応で発生される低原子価チタンも開発されてきた。前節に有るように、我々は最近、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ を  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  存在下で  $\text{Mg}$  粉末で還元する低原子価チタン発生法を開発し、様々な分子変換反応に利用できることを示してきた。

本節では、これらの知見を基盤に、half-メタロセンである  $\text{CpTiX}_3$  ( $X = \text{halogen or OR}$ )からの新たな低原子価チタン種の発生法の開発を検討した。これまでに、half-titanocene は、ほとんどの場合アルケンの付加重合や lactide の開環重合に利用されており、それ以外には、還元的ピナコールカップリング、1,4-endoxide の開環反応、 $\text{NaBH}_4$  存在下でのハロゲン化物の還元、芳香族フッ素化物の Grignard 反応剤とのカップリング反応、アルケンのシクロプロパン化反応などの幾つかの低分子変換反応が報告されているのみである。本研究では、 $\text{Me}_3\text{SiCl}$  存在下、 $\text{CpTiX}_3$ を  $\text{Mg}$  粉末あるいは  $\text{Zn}$  粉末と反応させると低原子価チタン種が発生し、これがアルキンの

[2+2]環化付加三量化反応を触媒的に進行させることを見いだした。従来のチタン系反応剤では進行しない非活性化内部アルキンの環化付加が容易に進行することが本触媒の特徴であり、また、 $\text{Me}_3\text{SiCl}$ の存在が必須である点も、その作用機序の議論と合わせて興味深い結果を与えた。 $\text{CpTiX}_3/\text{Mg}$  または  $\text{Zn}/\text{Me}_3\text{SiCl}$  ( $X = \text{Cl}$  または  $\text{O}-i\text{-Pr}$ ) 触媒システムを使用して、アルキン[2+2]環化付加反応の基質範囲を調査し、結果を下図にまとめた。1-アルキン **Ia**, **Ib** および **Ic** に加えて、シロキシ、ベンジルオキシおよびフェノキシ誘導体 **Ie**, **If** および **Ig** が効果的に環状三量化され、対応する三置換ベンゼンが1,3,5-および1,2-の混合物として



して中程度から良好な収率で得られた。1-ヘキシシン(**Ia**)の20 mmol スケールの反応では、触媒量を減じて(2.5 mol%, 45 °C, 6時間)反応がスムーズに進行し、**IIa**と**IIIa**の混合物が77%で得られた。内部アルキン**Id**および**Ih**は、 $\text{CpTiCl}_3$ 触媒反応により対応するヘキサ置換ベンゼン誘導体に変換された。 $\text{CpTiCl}_3/\text{Mg}/\text{Me}_3\text{SiCl}$ 触媒下、分子間反応に加えて、部分的および完全分子内反応が進行した。すなわち、ジエン**Ii**と**Id**(4当量)の交差付加は、85%の単離収率で**IV**を与えた。一方、トリイン**Ij**は効果的に環状三量化され、84%の単離収率で**V**を与えた。これらの結果から、シリルおよびベンジルエーテル、およびケタールに対する官能基選択性があることも示された。

<引用文献>(1) Sentaro Okamoto, *The Chemical Record*, Vol. 16, pp. 857-872 (2016). (2) Suchithra Madhavan, Hiromasa Takagi, Shunpei Fukuda and Sentaro Okamoto, *Tetrahedron Letters*, Vol. 57, pp. 2074-2077 (2016). (3) 岡本専太郎, 有機合成化学協会誌, Vol. 72, pp. 382-392 (2014). (4) Naioto Takekoshi, Kenji Miyashita, Noriaki Shoji, Sentaro Okamoto, *Adv. Synth. Catal.* Vol. 355, pp. 2151-2157 (2013). (5) Tsuyoshi Kawaji, Noriaki Shoji, Kenji Miyashita, Sentaro Okamoto, *Chemical Communications*, Vol. 47, pp. 7857-7859 (2011). (6) Noriaki Shoji, Tsuyoshi Kawaji, Sentaro Okamoto, *Organic Letters*, Vol. 13, pp. 2626-2629 (2011). (7) Mutsumi Ohkubo, Sayaka Mochizuki, Takeshi Sano, Yuuki Kawaguchi, Sentaro Okamoto, *Organic Letters*, Vol. 9, pp. 733-776 (2007). (8) Sentaro Okamoto, Kandasamy Subburaj, Fumie Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, pp. 4857-4858 (2001). (9) Sentaro Okamoto, Xin Teng, Shintaro Fujii, Yuuki Takayama, Fumie Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, pp. 3462-3471 (2001). (10) Sentaro Okamoto, Kandasamy Subburaj, Fumie Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, pp. 11244-11245 (2000). (11) Sentaro Okamoto, Tom Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, pp. 1223-1224 (2000). (12) Fumie Sato, Hirokazu Urabe, Sentaro Okamoto, *Chemical Reviews*, Vol. 100, pp. 2835-2886 (2000). (13) Sentaro Okamoto, Masayuki Iwakubo, Katsushige Kobayashi, Fumie Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 119, pp. 6984-6990 (1997). (14) Sentaro Okamoto, Aleksandr Kasatkin, P. K. Zubaidha, Fumie Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, pp. 2208-2216 (1996).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suchithra Madhavan, Sentaro Okamoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Silica-Supported Silver as a Green and Sustainable Catalyst for the [3+2]-Cycloaddition Reaction of Azomethine Ylides with 2'-Hydroxychalcone Derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 early view
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201702035	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 Kouta Ibe, Takeshi Yamada and Sentaro Okamoto	4. 巻 17
2. 論文標題 Synthesis and vitamin D receptor affinity of 16-oxa vitamin D3 analogues	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic and Bioorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10188-10200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9OB02339A	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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中田春樹, 竹村真太郎, 太田登茂樹, 山田健, 岡本専太郎
2. 発表標題 二価チタン反応剤によるアルキンの分子内ビニル-およびアレニル-チタン化環化反応
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊田奈菜, 進藤卓宏, 岡本専太郎
2. 発表標題 Co触媒によるアルキン環化付加重合を用いた多分岐高分子の合成
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐野俊市郎, 岡本専太郎, 山田健
2. 発表標題 低原子価チタンを鍵反応としたent-Artmeisininの合成研究
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊田 奈菜, 山田 健, 岡本 専太郎
2. 発表標題 CoCl <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O/dipimp/Zn触媒によるアルキンの[2+2+2]環化付加反応を用いた多分岐高分子の合成
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 山本春佳・島田美咲・山田健・中川理絵・岡本専太郎
2. 発表標題 インドール酪酸 (IBA) の生物活性の解明を目指したオーキシナンアナログの合成
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 1) 進藤卓宏, 菊田奈々, 岡本専太郎
2. 発表標題 アルキン[2+2+2]環化付加反応による分岐高分子の合成
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuya Kimura, Nana Kikuta, Yousuke Tasuda, Takaya Uchida, Takeshi Yamada, Sentaro Okamoto
2. 発表標題 Development of dual-mode coupling polymerization by a low-valent titanium reagent Ti(0-i-Pr) <sub>4</sub> /Me <sub>3</sub> SiCl/Mg
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mayu Ogami, Kouta Ibe, Takeshi Yamada, Sentaro Okamoto
2. 発表標題 Synthesis and Vitamin D Receptor Affinity of 16-Oxa Vitamin D <sub>3</sub> Derivatives.-1
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kouta Ibe, Mayu Ogami, Takeshi Yamada, Sentaro Okamoto
2. 発表標題 Synthesis and Vitamin D Receptor Affinity of 16-Oxa Vitamin D <sub>3</sub> Derivatives.-2
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 高分子化合物，高分子化合物の製造方法，及び，その利用	発明者 加茂和幸，岡本専太郎	権利者 日立化成株式会社，神奈川大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-103760	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 高分子化合物，高分子化合物の製造方法，有機エレクトロニクス材料，インク組成物，有機エレクトロニクス素子，有機エレクトロルミネセンス素子，照明装置および表示装置	発明者 加茂和幸，岡本専太郎	権利者 日立化成株式会社，神奈川大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-13872	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----