

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24390003

研究課題名(和文) 集積型二重結合を基軸とする環化反応と天然物合成

研究課題名(英文) Novel reactions and total syntheses of natural products based on cumulated double bonds

研究代表者

向 智里 (Mukai, Chisato)

金沢大学・その他部局等・教授(理事・副学長)

研究者番号：70143914

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：集積型二重結合であるアレン及び関連成分を基盤とする、新たな反応性の開拓並びに天然物の効率的合成法の確立を目的に研究を行い、以下の成果を得た。

1)アレン-アルキン体を用いたdouble Pauson-Khand型反応の開発, 2)アレン-ニトロロン体を用いた1,3-双極子環化付加反応の開発, 3)Kopsihainanine Aの不斉全合成, 4)Indicanoneの不斉全合成, 5)Scytoneminの炭素アナログ合成, 6)Fusicoccane型三環性骨格の効率的構築法の開発

研究成果の概要(英文)：The following six results based on allene chemistry were observed.

1)Regioselective intramolecular [3+2] annulation of allene-nitrones, 2)Molybdenum-mediated intramolecular double Pauson-Khand type reaction of bis(allenynes), 3)Asymmetric total synthesis of (+)-kopsihainanine A, 4)First total synthesis of (+)-indicanone, 5)The synthesis of a carbon analogue of scytonemin based on the double Pauson-Khand type adduct, 6)Syntheses of 6-8-5 tricyclic ring systems by carbonylative [2+2+1] cycloaddition of bis(allenes)

研究分野：有機合成化学

キーワード：アレン 天然物合成 1,3-双極子環化反応 Pauson-Khand型反応 ロジウム モリブデン

1. 研究開始当初の背景

興味深い生理活性を有する天然物には複雑な骨格や中員環を含む多環状化合物が多く、それらを如何に効率的に合成するかが有機合成における最もチャレンジングなテーマの一つとなっている。そこで、本課題に向けたこれまでの取り組みとして、アレンのような集積型二重結合の特殊性を利用した新規環化反応を基盤反応として開発し、それらを天然物合成に応用してきた。また、天然物の合成過程における基盤反応生成物の構造変換は、反応に利用した π 成分が別の形で留まるため独自の合成戦略を生み出すことにつながった。

2. 研究の目的

今回、一連の研究の新たな展開として、(1) 新規基盤反応の開拓と、(2) 生理活性あるいは構造的に興味深いインドールアルカロイド及びテルペノイド天然物の効率的全合成を計画した。

(1) 新規基盤反応の開拓：①ケテンイミンを π 成分とする Pauson-Khand 型反応(PKTR)の開発：我々はこれまでに、アレンを π 成分とする PKTR の開発に取り組んできたが、その一環として、アレンと等電子構造であるカルボジイミドを用いた Co 触媒ヘテロ PKTR の開発に成功し、各種ピロロ[2,3-*b*]インドール骨格含有天然物の全合成を達成している。それらの成果を踏まえ、今回はケテンイミンを π 成分とする PKTR の開発を行う。後述する scytonemin が有力な抗癌剤候補化合物として注目を集めており、本反応が scytonemin 合成を達成する上で必要な基盤反応と位置づけられることから、本研究の着想に至った。②アレン-ニトロンの分子内 1,3-双極子環化付加反応の開発：アレンの 1,3-双極子環化付加反応については、我々はこれまでアジドとの反応を 3 例報告したのみであった。今回、多彩な反応相手の中で、二環性イソキサゾリン及びそれが開裂して得られるアミノアルコールの合成法として非常に魅力的であるニトロンとの反応を選択し、分子内環化付加反応における反応性及び選択性を明らかにする。

(2) インドールアルカロイド及びテルペノイド天然物の全合成：①Scytonemin 及びその類縁化合物の合成：Scytonemin は、シアノバクテリアの一種である *Scytonema* の葉鞘から単離されたシクロペンタ[*b*]インドール-2(1*H*)-オン二量体アルカロイドである。本化合物は脂溶性の紫外線吸収色素で、抗酸化作用、抗炎症作用を示すことが知られていたが、ごく最近、リンパ腫細胞株のアポトーシスを誘導し、子宮内膜癌細胞株に対し強力な細胞増殖抑制効果を示すことが報告された。子宮内膜癌の罹患率はこの 20 年間に約 3 倍と急激に増加しており、scytonemin は正常上皮細胞に対しては作用を及ぼさないことから、抗癌剤候補薬剤の一つとして注目を集めている。そ

こで、上記(1)-①で検討した反応及び以前に開発した反応を基盤として scytonemin 及びその類縁化合物の合成を行う。②Kopsihainanine A の全合成研究：Kopsihainanine A は、中国海南省の *Kopsia hainanensis* の葉と茎から Gao らにより今年単離・構造決定された五環性インドールアルカロイドで、アセチルコリンエステラーゼ阻害活性を示す ($IC_{50} = 38.5 \text{mM}$)。我々は、新規な 6/5/6/6/6 員環構造に興味を持ち、最近 goniomitine の不斉全合成に利用した「アレニルアニリンの閉環による 2-ビニルインドール合成/クロスメタセシス法」に基づく全合成を計画した。複雑な構造を有するインドールアルカロイドの合成における本法の有用性の実証と、標的天然物の全構造の確定、並びに Gao らの提唱した生合成仮説の検証を目的としている。③Indicanone の初の不斉全合成と絶対配置の決定：Indicanone は中国南東部の *Wikstroemia indica* の根から単離、構造決定された Guaiane 型セスキテルペンで、一酸化窒素産生抑制 ($IC_{50} = 0.3 \text{mM}$) や誘導型一酸化窒素合成酵素の遺伝子発現抑制作用を示す。単純な構造であるが、7員環上の唯一の立体中心の絶対配置が報告されていない。我々は、5/7 員環構築を最も得意とするアレン-アルキンの PKTR で絶対配置の決定や構造活性相関研究に貢献できるものと考え、全合成研究に着手することとした。④Fusicoccane 型ジテルペン骨格の効率的構築：Fusicoccane 類は 5/8/5 員環骨格をもつジテルペンで、興味深い生理活性をもつものが多い。例えば、フシコクシン誘導体は、現在、新規抗癌剤のリード化合物として創薬プロジェクトが動いている。我々は、ビス(スルホニルアレン)誘導体の PKTR が 5/8 員環化合物を高収率で与えることを見出している。今回、本法を天然物合成に応用する初期段階として、Fusicoccane 類の基本骨格の構築を検討する。

3. 研究の方法

(1)-①ヨードアニリンから合成可能と考えられるケテンイミン-アルキンの分子内 PKTR を開発し、それを利用して scytonemin の全合成を達成する。また、その他のクムレンを活用して類縁体合成を行う。

(1)-②各種アレン-ニトロンタイを合成し、その分子内 1,3-双極子環化付加反応を検討する。また、種々の基質を用いて反応性及び選択性を明らかにする。

(2)-①アレニルアニリンからの 2-ビニルインドール合成/ビニルラクタムとのクロスメタセシス/生合成仮説に基づく環形成により、先例のない五環性構造を有する kopsihainanine A の全合成を達成する。

(2)-②(+)-リモネン由来のアレン-アルキン体の PKTR を基盤とする indicanone の不斉全合成を行い、天然物の絶対配置を決定する。

(2)-③6 員環を tether に含むビスアレンの調製並びにその PKTR を検討することにより、

6/8/5 員環骨格の効率的構築法を開発する。
(2)-④スルホニルアレン部とカルボニル基を分子内に併せ持つ基質から調製したアレン-ニトロンの 1,3-双極子環化付加反応を詳細に検討し、基盤反応としての可能性を探索する。

4. 研究成果

(1)-①, (2)-①当該年度初期に計画したケテンイミンを用いた Pauson-Khand 型反応を検討したところ、目的の生成物を得るには至らなかった。そこで、アレン-アルキン体の Double Pauson-Khand 型反応(Double PKTR)による scytonemin の C-アナログ合成に取り組んだ。その結果、目的の Double PKTR が進行し、基本骨格となる六環性構造を得ることに成功した。また、その後の官能基変換により、scytonemin の C-アナログの合成を達成した。得られた研究成果をごく最近 Chem. Pharm. Bull.誌(査読有)にて発表した。今後、生理活性等を調べ、置き換えた原子(窒素→炭素)部分の重要性(ファーマコフォア, コンホメーション等)を明らかにしたいと考えている。

(1)-②申請書提出時には既に本プロジェクトが進行しており、当該年度開始時には既にアレン-ニトロンの分子内 1,3-双極子環化付加反応の開発に成功し、論文掲載に至っていた (Chem. Pharm. Bull. 2012, 60, 381-384)。

(2)-②平成 24 年度にラセミ体での (±)-kopsihainanineA の全合成を達成し、次年度には辻-Trost 反応を利用した不斉全合成、最終年度には条件の精査を行い、効率的な不斉全合成法の開発に至った。また、本天然物の旋光度の真の値を見出すに至った。

(2)-③(+)-リモネンから合成したアレン-アルキンの PKTR が首尾よく進行し、連続的な脱保護反応により、効率的な indicanone の不斉全合成を達成した。また、天然物の絶対配置が(R)であることも明らかにした。

(2)-④天然物合成に応用する初期段階として、側鎖に 6 員環を有するビスアレン体を用いたロジウム(I)触媒による分子内 Pauson-Khand 型反応を行なった所、所望の環化反応が進行し、対応する 6/8/5 員環の三環性化合物が効率よく得られることを見出した。本法は今後、天然物の主骨格である 5/8/5 の三環性骨格合成に応用できるものと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 21 件) 全て査読有

① 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. 13, 4833-4836 (2015)
DOI: [10.1039/c5ob00452g](https://doi.org/10.1039/c5ob00452g)

② Synthesis of a Carbon Analogue of Scytonemin C. Mukai, K. Arima, S. Hirata, S.

Yasuda. Chem. Pharm. Bull. 63, 273-277 (2015)
DOI: [10.1248/cpb.c14-00838](https://doi.org/10.1248/cpb.c14-00838)

③ Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Allene-Allenylcyclopropanes T. Kawamura, Y. Kawaguchi, K. Sugikubo, F. Inagaki, C. Mukai. Eur. J. Org. Chem. 719-722 (2015)
DOI: [10.1002/ejoc.201403535](https://doi.org/10.1002/ejoc.201403535)

④ Stereospecific and Stereoselective Rhodium(I)-Catalyzed Intramolecular [2+2+2] Cycloaddition of Allene-Ene-Ynes: Construction of Bicyclo[4.1.0]heptanes Y. Ohta, S. Yasuda, Y. Yokogawa, K. Kurokawa, C. Mukai. Angew. Chem. Int. Ed. 54, 1240-1244 (2015)
DOI: [10.1002/anie.201409155](https://doi.org/10.1002/anie.201409155)

⑤ Air-Stable Cationic Gold(I) Catalyst Featuring a Z-Type Ligand: Promoting Enyne Cyclization F. Inagaki, C. Matsumoto, Y. Okada, N. Maruyama, C. Mukai. Angew. Chem. Int. Ed. 54, 818-822 (2015)
DOI: [10.1002/anie.201408037](https://doi.org/10.1002/anie.201408037)

⑥ Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Benzylallene-Alkynes through C-H Activation Y. Kawaguchi, S. Yasuda, A. Kaneko, Y. Oura, C. Mukai. Angew. Chem. Int. Ed. 53, 7608-7612 (2014)
DOI: [10.1002/anie.201403990](https://doi.org/10.1002/anie.201403990)

⑦ Total synthesis of (+)-kopsihainanine A M. Mizutani, S. Yasuda, C. Mukai. Chem. Commun. 50, 5782-5785 (2014)
DOI: [10.1039/c4cc01843e](https://doi.org/10.1039/c4cc01843e)

⑧ [2+2+1] Cyclization of allenes S. Kitagaki, F. Inagaki, C. Mukai. Chem. Soc. Rev. 43, 2956-2978 (2014)
DOI: [10.1039/C3CS60382B](https://doi.org/10.1039/C3CS60382B)

⑨ Rh(I)-Catalyzed Intramolecular Carbonylative [2+2+1] Cycloaddition Reaction: Preparation of Bicyclo[5.4.0]decadienones with Substituted Cyclopentenone Frameworks C. Mukai, Y. Takahashi, K. Ogawa, Y. Hayashi, F. Inagaki. Chem. Pharm. Bull. 62(1), 84-87 (2014)
DOI: [10.1248/cpb.c13-00711](https://doi.org/10.1248/cpb.c13-00711)

⑩ Characterization and Functionality of Imidazolium Ionic Liquids Modified Magnetic Nanoparticles Y. Li, N. Tang, F. Inagaki, C. Mukai, K. Hayakawa. Journal of Chemistry, 2013, Article ID 861021 (2013)
DOI: [10.1155/2013/861021](https://doi.org/10.1155/2013/861021)

⑪ Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Alkene-Substituted Allenylcyclopropanes: Stereoselective Formation of Bicyclo[4.3.0]nonadienes K. Sugikubo, F.

Omachi, Y. Miyanaga, F. Inagaki, C. Matsumoto, C. Mukai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52(43), 11369-11372 (2013)
DOI: [10.1002/anie.201305958](https://doi.org/10.1002/anie.201305958)

⑫ Progress in Carbonylative [2+2+1] Cycloaddition: Utilization of a Nitrile Group as the π Component T. Iwata, F. Inagaki, C. Mukai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52(42), 11138-11142 (2013)
DOI: [10.1002/anie.201305729](https://doi.org/10.1002/anie.201305729)

⑬ Cyclopropanes in Nicholas reaction: formation of spiroketals with a five-membered and a seven- or eight-membered ring C. Mukai, T. Kojima, T. Kawamura, F. Inagaki, *Tetrahedron*, 69 (36), 7659-7669 (2013)
DOI: [10.1016/j.tet.2013.05.056](https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.05.056)

⑭ Histidine Augments the Suppression of Hepatic Glucose Production by Central Insuline Action K. Kimura, Y. Nakamura, Y. Inada, M. Matsumoto, Y. Kido, S. Asahara, T. Matsuda, H. Watanabe, A. Maeda, F. Inagaki, C. Mukai, K. Takeda, S. Akira, T. Ota, H. Nakabayashi, S. Kaneko, M. Kasuga, H. Inoue, *Diabetes*, 62 (7), 2266-2277 (2013)
DOI: [10.2337/db12-1701](https://doi.org/10.2337/db12-1701)

⑮ Total Synthesis of (\pm)-Fawcettimine, (\pm)-Fawcettidine, (\pm)-Lycoflexine, and (\pm)-Lycoposerramine-Q N. Itoh, T. Iwata, H. Sugihara, F. Inagaki, C. Mukai, *Chem. Eur. J.* 19, 8665-8672 (2013)
DOI: [10.1002/chem.201300364](https://doi.org/10.1002/chem.201300364)

⑯ Planar chiral [2.2]paracyclophane-based bis(thiourea) catalyst: application to asymmetric Henry reaction S. Kitagaki, T. Ueda, C. Mukai, *Chem. Commun.* 43, 4030-4032 (2013)
DOI: [10.1039/C3CC41789A](https://doi.org/10.1039/C3CC41789A)

⑰ Syntheses of 6-8-5 tricyclic ring systems by carbonylative [2+2+1] cycloaddition of bis(allene)s M. T. S. Shafawati, F. Inagaki, T. Kawamura, C. Mukai, *Tetrahedron* 69 (5), 1509-1515 (2013)
DOI: [10.1016/j.tet.2012.12.014](https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.12.014)

⑱ Planar chiral [2.2]paracyclophane-based phosphine-Bronsted acid catalysts bearing exceptionally high reactivity for aza-Morita-Baylis-Hillman reaction S. Kitagaki, Y. Ohta, R. Takahashi, M. Komizu, C. Mukai, *Tetrahedron Lett.* 54 (5), 384-386 (2013)
DOI: [10.1016/j.tetlet.2012.11.021](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.11.021)

⑲ $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ and $C_{sp^3}-H$ Bond Activation of 1,1-Disubstituted Cyclopentane C. Mukai, Y. Ohta, Y. Oura, Y. Kawaguchi, F. Inagaki, *J. Am.*

Chem. Soc. 134, 19580-19583 (2012)
DOI: [10.1021/ja309830p](https://doi.org/10.1021/ja309830p)

⑳ *Aspergillus niger* DLFCC-90 Rhamnoside Hydrolase, a New Type of Flavonoid Glycoside Hydrolase T. Liu, H. Yu, C. Zhang, M. Lu, Y. Piao, M. Ohba, M. Tang, X. Yuan, S. Wei, K. Wang, A. Ma, X. Feng, S. Qin, C. Mukai, A. Tsuji, F. Jin, *Applied and Environmental Microbiology*, 78 (13), 4752-4754 (2012)
DOI: [10.1128/AEM.00054-12](https://doi.org/10.1128/AEM.00054-12)

㉑ First Total Synthesis of (+)-Indicanone Y. Hayashi, K. Ogawa, F. Inagaki, C. Mukai, *Org. Biomol. Chem.* 10, 4747-4751 (2012)
DOI: [10.1039/C2OB25500F](https://doi.org/10.1039/C2OB25500F)

[学会発表] (計 44 件)

① 向 智里, 林佑次郎, 伊藤直哉, 杉原裕美, 飯田英介, (-)-Serratine の全合成研究, 日本薬学会 第 135 年会, 3 月 25 日~28 日, 兵庫 (2015)

② 向 智里, 上田将信, 高橋康仁, 稲垣冬彦, ビシクロ[m.4.0]骨格(m = 6, 7)の効率的構築法の開発, 日本薬学会 第 135 年会, 3 月 25 日~28 日, 兵庫 (2015)

③ 稲垣冬彦, 松本千明, 岡田泰彦, 丸山直哉, 向 智里, Z 型配位子による金触媒反応の活性化, 日本薬学会 第 135 年会, 3 月 25 日~28 日, 兵庫 (2015)
※優秀発表賞受賞

④ 河口康晃, 安田茂雄, 岡本悠大, 向 智里, 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, 日本薬学会 第 135 年会, 3 月 25 日~28 日, 兵庫 (2015)

⑤ 向 智里, ロジウム触媒を用いるアレンの新規環化反応, 新学術領域研究「分子活性化」第 8 回公開シンポジウム, 1 月 23 日~24 日, 大阪 (2015)

⑥ 向 智里, 花岡裕弥, 杉窪克哉, 安田茂雄, ロジウム(I)触媒を用いるアレニルシクロプロパン-アルキンの分子内[5+2]環化付加反応-シクロプロパン開裂の位置選択性について-, 日本薬学会 北陸支部 第 126 回例会, 11 月 16 日, 石川 (2014)

⑦ 向 智里, 上田将信, 高橋康仁, 稲垣冬彦, Diels-Alder 反応を用いた新規ビシクロ[m.4.0]骨格(m = 6, 7)の効率的構築法の開発, 日本薬学会 北陸支部 第 126 回例会, 11 月 16 日, 石川 (2014)

⑧ 河口康晃, 安田茂雄, 金子晃, 岡本悠大, 向 智里, C-H 活性化を経由するベンジルアレン-アルキンの新規三環性骨格構築反応,

日本薬学会 北陸支部 第 126 回例会, 11 月 16 日石川 (2014)

⑨ 太田有羽, 安田茂雄, 横川有花, 黒川桂, 向 智里, 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: 3 員環を有する剛直骨格の構築, 第 40 回 反応と合成の進歩シンポジウム, 11 月 10 日~11 日, 宮城 (2014)

⑩ 河口康晃, 安田茂雄, 向 智里, Rh^I-catalyzed cycloisomerization of benzylallene-alkynes via the C-H activation, 15th Tetrahedron Symposium Asia Edition, 10 月 28 日~31 日, シンガポール (2014)

⑪ 岩田隆, 稲垣冬彦, 向 智里, A progress in carbonylative [2+2+1] cycloaddition: First utilization of nitrile group as π -component, 15 th Tetrahedron symposium Asia Edition, 10 月 28 日~31 日, シンガポール (2014)

⑫ Chisato Mukai, Yuu Ohta, Yuka Yokogawa, Kei Kurokawa, Shigeo Yasuda, Stereospecific and Stereoselective Rhodium(I)-Catalyzed Intramolecular [2+2+2] Cycloaddition of Allene-Ene-Ynes: Straightforward Construction of Tri- or Tetracyclic Compounds with Bicyclo[4.1.0]heptene as the Core Framework, The 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis, 10 月 26 日~29 日, 奈良 (2014)

⑬ Chisato Mukai, Yasuaki Kawaguchi, Yuu Ohta, Katsuya Sugikubo, Yuki Oura, Yusuke Miyashita, Fuyuhiko Inagaki, RhI-Catalyzed Csp³-Csp³ Bond Activation of Cycloalkanes, Conference on C-C Bond Cleavage, 10 月 24 日~26 日, 京都 (2014)

⑭ 河口康晃, 金子晃, 安田茂雄, 向 智里, アレン-アルキンのロジウム(I)触媒による環構築反応, 第 44 回 複素環化学討論会, 9 月 10 日~12 日, 北海道 (2014)

⑮ 河口康晃, 安田茂雄, 金子晃, 大浦裕貴, 向 智里, 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, 新学術領域研究 2204 分子活性化 「直截的物質変換をめざした分子活性化法の開発」 第 7 回 公開シンポジウム, 6 月 20 日~21 日, 北海道 (2014)

⑯ 北垣伸治, 安藤美沙紀, 上田崇宏, 向 智里, [2,2]パラシクロファンを基本骨格とする面不斉ビスチオウレアの合成と各種酸触媒反応への適用, 日本薬学会第 134 年会, 3 月 27-30 日, 熊本 (2014)

⑰ 太田有羽, 横川有花, 安田茂雄, 向 智里, Rh(I)触媒を用いるアルキン-アレン-アルケン体の分子内[2+2+2]環化付加反応, 日本薬学

会第 134 年会, 3 月 27-30 日, 熊本 (2014)

⑱ 向 智里, 河口康晃, 金子 晃, 大浦裕貴, 安田茂雄, アルキンのアリール化を伴うベンジルアレン-アルキンの環化異性化反応, 日本薬学会第 134 年会, 3 月 27-30 日, 熊本 (2014)
※優秀発表賞受賞

⑲ 稲垣冬彦, 松本千明, 岡田泰彦, 丸山直哉, 向 智里, Z 型配位子を有するカチオン性金錯体の開発, 日本薬学会第 134 年会, 3 月 27-30 日, 熊本 (2014)

⑳ C. Mukai, Construction of Diverse Ring Systems Based on RhI-Catalyzed Allene-Multi Bond Cycloaddition, The 3rd Frontiers in Medicinal Chemistry, Jan 27-28, Seoul National University, Korea. (2014)

㉑ 向 智里, 有馬克也, 平田修一, Scytonemin 炭素類縁体の合成 日本薬学会北陸支部第 125 回例会, 11 月 17 日, 金沢 (2013)

㉒ 杉窪克哉, 大町蒔子, 宮永雄紀, 稲垣冬彦, 松本千明, 向 智里, ロジウム触媒を用いたアレニルシクロプロパン-アルケンの立体選択的環化付加反応の反応機構の解明, 日本薬学会北陸支部第 125 回例会, 11 月 17 日, 金沢 (2013)
※優秀発表賞受賞

㉓ 梶田幹人, 横川有花, 安田茂雄, 向 智里, Rh(I)触媒を用いたアレニン体とアルキンの[2+2+2]環化付加反応, 第 39 回反応と合成の進歩シンポジウム-ライフサイエンスを志向した理論, 反応および合成-, 11 月 5, 6 日, 福岡 (2013)

㉔ 水谷仁弥, 安田茂雄, 向 智里, (+)-Kopsihainanine A の全合成, 第 43 回複素環化学討論会, 10 月 17-19 日, 岐阜 (2013)

㉕ T. Iwata, F. Inagaki, C. Mukai, A New Progress in Carbonylative [2+2+1] Cycloaddition: First Utilization of Nitrile Group as π -component, 10th International Symposium on Carbanion Chemistry, 9 月 23-26 日, 京都 (2013)

㉖ 稲垣 冬彦, 向 智里, アレンを用いたロジウム(I)触媒新規環化反応の開発, 日本薬学会北海道支部 第 1 回薬学の有機化学を考える会, 7 月 20 日, 北海道 (2013)

㉗ C. Mukai, Y. Ohta, Y. Oura, Y. Kawaguchi, F. Inagaki, Csp³-Csp³ and Csp³-H bond activation of 1,1-disubstituted cyclopentane, 14th Tetrahedron Symposium, June 25-28, Wien, Austria (2013)

※ベストポスター賞受賞

⑳ N. Itoh, Y. Hayashi, T. Iwata, H. Sugihara, F. Inagaki, C. Mukai, Total syntheses of (±)-fawcettimine, (±)-fawcettidine, (±)-lycoflexine and (±)-lycoposerramine-Q, 14th Tetrahedron Symposium, June 25-28, Wien, Austria (2013)

㉑ 梶田幹人, 横川有花, 向 智里, Rh(I)触媒を用いたアレニン体とアルキンの[2+2+2]環化付加反応, 日本薬学会第 133 年会, 3 月 27-30 日, 横浜 (2013)

⑳ 向 智里, 太田有羽, 大浦裕貴, 河口康晃, 稲垣冬彦, C_{sp3}-C_{sp3}活性化法の開発, 日本薬学会第 133 年会, 3 月 27-30 日, 横浜 (2013)

㉓ 水谷仁弥, 向 智里, (+)-Kopsihainanine A の不斉全合成研究, 日本薬学会第 133 年会, 3 月 27-30 日, 横浜 (2013)

㉔ 向 智里, 小嶋崇弘, 川村行正, 稲垣冬彦, 連続的分子内 Nicholas 型反応による新規スピロアセタール骨格構築法の開発, 日本薬学会第 133 年会, 3 月 27-30 日, 横浜 (2013)

㉕ 北垣伸治, 太田有羽, 小水美佳, 向 智里, 面不斉[2.2]パラシクロファンイルホスフィン触媒の合成とアザ-Morita-Baylis-Hillman 反応への適用, 日本薬学会第 133 年会, 3 月 27-30 日, 横浜 (2013)

㉖ M. Mizutani, C. Mukai, Total Syntheses of Indole Alkaloids, 国際学術交流協定に基づく北京大学薬学院・金沢大学薬学系 学術交流セミナー, 3 月 8 日, 金沢 (2013)

㉗ 向 智里, 小嶋崇弘, 川村行正, 稲垣冬彦, アルキン-コバルト錯体及びシクロプロパンを活用した新規スピロ環構築法の開発, 日本薬学会北陸支部第 124 回例会, 11 月 18 日, 富山 (2012)

㉘ S. Soraya, F. Inagaki, T. Kawamura, C. Mukai, Rh(I)-Catalyzed Carbonylative [2+2+1] Cycloaddition of Bis(allene)s Toward The Synthesis of 5-8-6 Ring System, 日本薬学会北陸支部第 124 回例会, 11 月 18 日, 富山 (2012)

㉙ 稲垣冬彦, 小林春美, 向 智里, アレン-ニトロンの位置選択的分子内[3+2]環化付加反応, 日本薬学会北陸支部第 124 回例会, 11 月 18 日, 富山 (2012)

㉚ Y. Oura, Y. Ohta, Y. Kawaguchi, F. Inagaki, C. Mukai, Rh(I)-Catalyzed [7+2] Cycloaddition via C-C Bond Activation of Cyclopentane, The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 11 月 12-16 日,

京都 (2012)

㉛ 向 智里, 杉窪克哉, 宮永雄紀, 大町蒨子, 松本千明, 稲垣冬彦, ロジウム(I)触媒を用いたエン-アレニルシクロプロパンの高立体選択的新規環化反応, 第 38 回反応と合成の進歩シンポジウム-ライフサイエンスを志向した理論, 反応および合成-, 11 月 5, 6 日, 東京 (2012)

㉜ 北垣伸治, 杉坂健太, 向 智里, 面不斉[2.2]パラシクロファン含有ビスオキサゾリン/銅錯体による X-H 挿入反応, 第 42 回複素環化学討論会, 10 月 11-13 日, 京都 (2012)
※優秀ポスター賞受賞

㉝ 向 智里, 岩田 隆, 中野高幹, 稲垣冬彦, ニトリルを反応成分とする Pauson-Khand 反応の開発, 第 42 回複素環化学討論会, 10 月 11-13 日, 京都 (2012)

㉞ 向 智里, アレンと炭素-炭素多重結合の分子内環化付加反応 [招待講演], 第 29 回有機合成化学セミナー, 9 月 5 日-7 日, 静岡 (2012)

㉟ C. Mukai, Rh-Catalyzed Ring-Closing between Allene and p-Component [invited lecture], Gordon Research Conferences, Organic Research & Processes, July 15-20, Bryant University in Smithfield RI, USA (2012)

㊱ C. Mukai, Total Syntheses of Natural Products Base on Pauson-Khand Reaction [invited lecture], 10th International Symposium on Pharmaceutical Sciences, June 26-29, Ankara, Turkey (2012)

[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]

ホームページ等

<http://www.p.kanazawa-u.ac.jp/~yakuzou/indexj.p.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

向 智里 (MUKAI, Chisato)

金沢大学・その他部局等・教授 (理事・副学長)

研究者番号 : 70143914