

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288057

研究課題名(和文) 触媒的環化付加反応を基盤とする新しい精密重合反応の開発

研究課題名(英文) Development of Controlled Polymerization Based on Catalytic Cycloaddition 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,800,000円

研究成果の概要(和文)：例のなかった環化付加反応を重合反応とする連鎖型重合を開発した。CoCl₂/dipimp/Znを触媒とするアルキン[2+2+2]環化付加反応が連鎖的に進行し、分子量分布の小さい高分子が得られる事、モノマーの反応性を制御することで二種モノマー混合物でのblock, random, gradient型の高分子をそれぞれ合成できる事、共役系高分子の合成も可能であることを見いだした。重合は触媒移動型であり、配位能の比較的配位子を用いる事が重要である。触媒的アルキン/ニトリル[2+2+2]およびジエン-エン[4+2]環化付加によるABモノマーの重合は効率良く進行したが、分子量分散が大きく連鎖性は低かった。

研究成果の概要(英文)：Unprecedented chain-growth polymerizations based on catalytic cycloaddition reactions were developed. Polymerizations of diyne-alkyne AB monomers by catalysis in the presence of CoCl₂/dipimp/Zn underwent in a chain-growth fashion to give polymers with narrow polydispersity. By control the reactivity of monomers, one-shot spontaneous block, random, or gradient polymerizations of two different monomers were realized. The method is also applicable to prepare conjugated polymers. The polymerization reaction proceeds through a catalyst-transfer mechanism, in which selection of a ligand for the catalyst complex is important. In addition, alkyne/nitrile [2+2+2] cycloaddition polymerization and diyne/ene [4+2] cycloaddition polymerization were investigated. These polymerization proceeded smoothly to afford the corresponding linear polymers but with wider polydispersity.

研究分野：有機合成化学 合成有機金属化学

キーワード：重合触媒 高分子合成 機能性高分子 触媒設計・反応

1. 研究開始当初の背景

本研究では、これまでに精密高分子合成法として利用されてこなかった環化付加型反応による新しい高分子合成法の開発を目的とする。これまでに当研究室では、置換ベンゼンを与えるアルキンの[2+2+2]環化付加反応や置換ピリジンを生じるアルキンとニトリルの[2+2+2]環化付加反応の触媒系を開発している(引用文献[1]~[8])。本研究では、これらの知見を基に、これらの触媒的環化付加反応を重合反応とする新しい精密重合法の開発を行うことを目的とする。重合反応として利用できる分子間アルキン[2+2+2]環化付加反応は分子間環化三量化反応および一部分子内型交差環化付加反応であり、これらを基盤とする高分子合成には、幾つかの可能性はある。即ち、(1)ジイン化合物(A₂型)のホモ環化付加三量化による多分岐高分子生成、(2)イン-ジイン型モノマーの選択的な交差環化付加による直鎖高分子生成、(3)ジインモノマー(A₂型)に対してB₂型モノマーとして機能するアルキンとの選択的な交差環化付加による直鎖高分子生成、(4)異なる反応性の2つのアルキンからなるジインモノマー(AB₂型として反応)の選択的な交差環化付加による分岐度100%の多分岐高分子の生成反応である。この内、ホモ環化三量化反応による多分岐高分子合成は、Tangらによって報告されているが(引用文献[9],[10])、この反応は典型的な逐次反応であり、分子量、分子量分散および分岐度は制御されていない。直鎖高分子や分岐度100%多分岐高分子を与える反応の報告例は無い。また、これ以外の[4+2]型(Diels-Alder型)あるいは[3+2](Click反応等)などの環化付加重合は広く利用されているが、逐次型重合であり、分子量や分子量分散を制御した連鎖型環化付加重合の例はない。

我々が開発しているアルキン環化付加触媒系[2-(2,6-diisopropylphanyl)iminomethyl-pyridine (dipimp)/CoCl₂·6H₂O/Zn]を用いる重合性分子(モノマー)の多様・迅速合成法開発の研究の途上で、この触媒系でのアルキンの構造と反応性に関する多くの知見を得た(引用文献[11])。加えて、種々のモデル実験によってアルキンの反応性を精査し、直鎖高分子生成に必要な選択的な交差環化付加を可能にするモノアルキンと α,ω -ジイン構造の理解に至り、これらを組み合わせたモノマーを設計するに至った。さらに、触媒系の高速活性化を実現する活性化剤として、分子内環化付加を高速に起こすトリイン化合物を見いだした。

以上の知見を基に、このモノマーに対して前述の触媒(5 mol%)および活性化剤(15 mol%)を用いて反応を行ったところ、反応はスムーズかつ選択的な交差環化付加を経由して進行し、直鎖高分子のみを与えた。得られた高分子は狭い分子量分散($M_n = 6.3 \times 10^3$, PDI = 1.26)を示し、重合挙動の詳細な検討から、この重合が連鎖機構で進行していることを見いだした(引用文献[12])。この結果は、アルキン[2+2+2]環化付加反応による直鎖高分子生成の初めての例であるだけでなく、初めての連鎖環化付加重合(Chain-growth Cycloaddition Polymerization)の例となった点で大きな意味を持っていると考えている。

2. 研究の目的

近年、高分子の精密合成は大きな注目を浴び、発展中の分野である。我々は、最近、逐次重合でしか進行しないとされてきた環化付加重合に触媒的な反応を設定する事によって、「触媒移動型連鎖」環化付加重合が進行する事を見いだした(引用文献[12])。本研究では、これを基盤に、(i)連鎖重合の基盤となっている反応機構の解明、(ii)開始剤の導入や触媒当量による分子量制御の確立、(iii)官能基を有するモノマーの適用範囲の明確化、(iv)自発的な勾配型高分子(gradient polymer)合成への適用検討、(v) π 共役系高分子合成への展開を行い、新しい重合の方法論として基礎的にも応用的にも確立していくこと、さらに、他の触媒的な付加型反応の(連鎖)重合反応として適用を調査し、新しい精密重合法および新しい構造の高分子の合成法を開発することを目的とする。

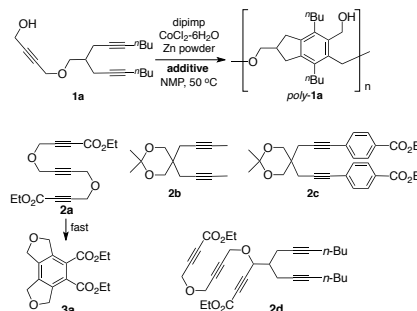
3. 研究の方法

全く新しい精密重合反応を開発する事を目的に、以下の計画に従って研究を進めた。(i)本重合法について、反応性の異なるモノマー混合物のrandom, gradient, block 共重合の実現、(ii)末端構造の解明と修飾反応、(iii)開始剤の開発、(iv)反応の官能基選択性の明確化と機能性高分子合成への展開、(v)以上の研究を通じた反応機構の明確化について検討した。(vi)本環化付加重合に依る π 共役系高分子の合成法開発、(vii)他の触媒的付加型反応の重合反応への適用検討と触媒移動型連鎖重合の可能性の探索を行った。

4. 研究成果

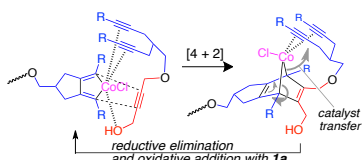
(1) AB型モノマー連鎖環化付加重合

トリインモノマー**1a**のpoly-**1a**への環化付加重合反応において、トリイン**2a**を触媒の活性化剤として加える(15 mol%)と重合は連鎖的に進行した。**2a**はこの触媒系で高速に分子内環化付加を起こし、置換ベンゼン**3a**に変換されるが、この事によって触媒が高速に活性化される。従って、**2a**は生成高分子中には含まれず、活性化剤として働いている事を明らかにした。触媒の活性化と同時に高分子開始末端となるよう設計した開始剤分子**2b**~**2d**について反応を検討した。いずれの場合も比較的に狭い分子量分散を伴って高分子が得られたが、生

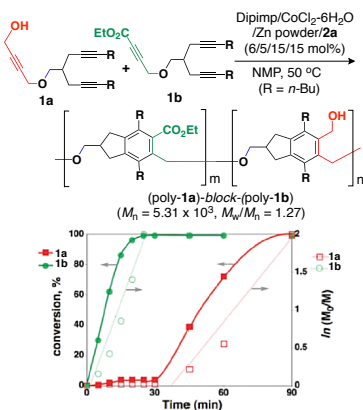


成高分子には開始剤部位は部分的にしか含まれておらず、有効な開始剤としては機能しない事が明らかとなった。これらの事と、この環化付加触媒系についての以前の考察から、**2a**を活性化剤とする**1a**の環化付加重合では、成長末端であるコバルタシクロペンタジエン中間体とモノマーとはトリイン構造で配位構造をとっており、環化付加の進

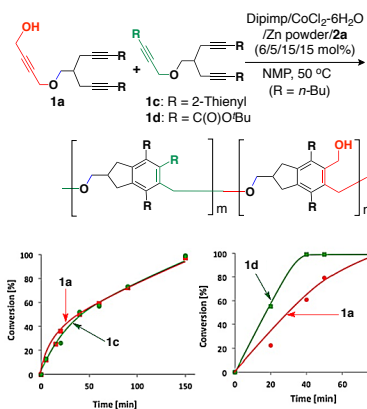
行とともにコバルトが還元脱離する際に、ジエン部分に配位しながら触媒の分子内移動が進行することによって、連鎖的な重合が進行するものと考えられた。この時、Co 上で上述の配位場を確保するには、配位子 (dipimp) は存在していないという事になる。口述する dppe を用いる触媒系で連鎖性があまり見られないことと合わせて考察すると、この環化付加重合では比較的 Lewis 塩基性 (配位性) の低い dipimp を配位子として用いていることが極めて重要である事が明らかになった (発表論文⑤および⑭)。



連鎖重合では、2つの異なるモノマー混合物の重合では、モノマーの重合反応性の相違によって、生成高分子中のモノマーの配列制御が可能である。本環化付加重合についてもこれらを検討した。モノマー**1a**とエステル基



を有するモノマー**1b**の混合物の重合を検討した結果、30分以内に**1b**が選択的に重合に消費された後、**1a**が続いて重合に消費された。従って、**1a**+**1b**ではブロック共重合体(*poly-1b*)-block-(*poly-1a*)が得られることが明らかとなった (発表論文⑭)。

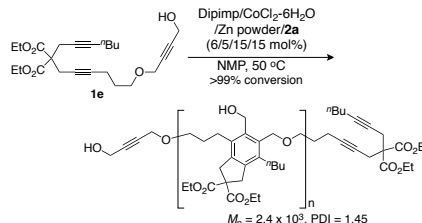


1aとチエニル基を有するモノマー**1c**の混合物の重合では、反応性に大きな差がなく両モノマーが同様に反応に供され、ランダム共重合体(*poly-1a*)-random-(*poly-1c*)が得られた。一方、*t*-Buエステル基を有する**1d**と**1a**の混合物では、何れ

も同時に消費されるものの**1d**の反応が速く、結果として勾配型(*gradient*型)の共重合体が生成する事が分かった。

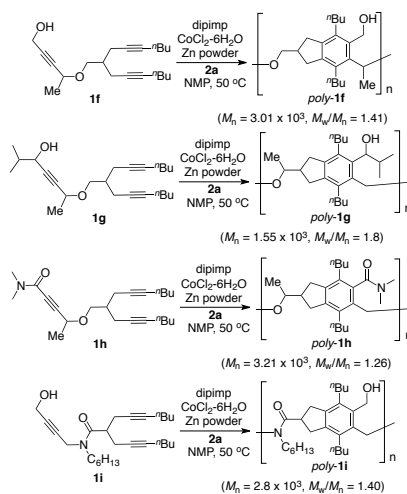
以上のように、本重合系は環化付加重合では初めての連鎖型重合であり、それゆえ、モノマーの反応性を利用する事によって *block*, *random*, *gradient* 型の共重合体をモノマー混合物の one-shot 反応で合成できる事が明らかとなった。

直鎖型トリイン**1e**についても重合を検討した。反応は容易に進行し、対応する高分子が得られたが、PDIは比較的大きく、連鎖性は低かった。



種々の構造を有するモノマー**1f**~**1i**についても、反応は容易に進行し、対応する高分子が得られた。アルキン廻りの立体障害が大きい**1f**や**1g**ではPDIが大きくなった。

この重合に用いているコバルト環化付加触媒系は官能基選択性が高く、以上の結果にも見られるように、水酸基、エステル基、アミド基などの官能基の存在下で問題なく反応が進行する事が明らかとなった。

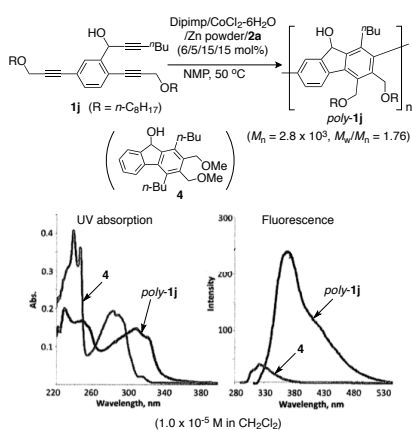


(2) 環化付加重合によるπ共役系高分子合成

本触媒的環化付加重合系において、適当なアルキン基質を設定する事によって、生成するベンゼン環を含む共役系高分子の合成が可能であると考えられた。

実際、トリイン**1j**をモノマーとする重合を検討した。反応はスムーズに進行し対応する共役系高分子 *poly-1j* が得られた。

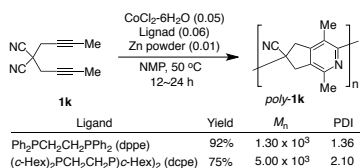
しかし、このモノマーでは、前述したような触媒移動は構造上難しく、実際、生成高分子の PDI は大きい。得られた高分子 *poly-1j* とモデル化合物**4**の紫外吸収スペクトルでは、*poly-1j* は**4**に比べて、共役による大幅な吸収波長の長波長シフトが見られた。蛍光発光スペクトルでも長波長化し、さらに、モデル**4**に比べて大幅に大きい発光強度が観測された。



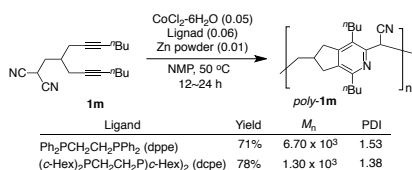
(3) 他の環化付加反応による新規連鎖重合の探索

① ジエン-ニトリルモノマーの重合

既に、CoCl₂/diphosphine/Zn 触媒系がジエンとニトリルとの環化付加反応を進行させ、対応する置換ピリジン生成する事を見いだしている。この触媒系を用い、ジエン-ニトリルモノマー**1k**の環化付加重合を検討した(発表論文⑤)。dppeを配位子として反応を行ったところ、反応は進行し、比較的小さいPDIで高分子が得られたが分子量が小さかった。より反応性が高い電子豊富なホスフィン配位子としてdcpeを用いたところ、5000程度の分子量の高分子が容易に得られた。しかし、PDIは2.10であり分子量の分散は広がった。速度論解析および転化率に対するPDIの変化を調査したところ、この重合は典型的な逐次重合である事が分かった。



同様にジエン-ニトリルモノマー**1m**の反応を行った。この場合も反応は逐次重合として進行し対応するピリジン環を主鎖に含む高分子poly-**1m**が得られた。この場合、dppeの方が反応性が高く、高分子量体を与えた。モノマーのBu基とdcpeの間での立体障害が影響しているものと思われる。

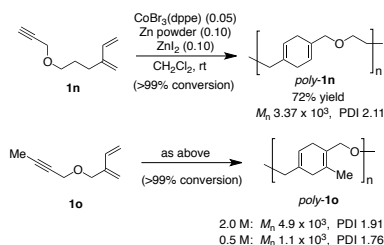


この重合では、トリインの場合と異なり比較的低Lewis塩基性の高い(配位性の高い)ジホスフィン配位子として用いており、配位子が強固に中心金属(Co)に配位していることから成長末端での触媒移動に必要な配位場が確保されない事が要因であると結論できる。

② 触媒的[4+2]型環化付加重合の試み

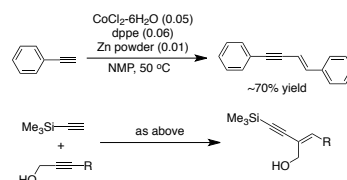
Hiltらは、CoBr₂(dppe)/Zn/ZnI₂触媒系が1,3-ジエンとアルキンとの[4+2]環化付加を進行させることを報告している(引用文献[13])。そこで、ジエン-アルキンモノマー**1n**および**1o**を設計し、これらの重合反応への適用を検討した。いずれの場合も環化付加による重合反応が容易に進行し、対

応する高分子が収率良く生成した。トリインの重合反応のような成長末端での触媒移動が期待されたが、PDIは大きく連鎖重合性は低いものと思われる。この場合も配位性の高いジホスフィン配位子が必須である点が成長末端での触媒移動には好ましくないものと思われる。**1o**の反応で、濃度を低くして行い得られた高分子の分析から、生成高分子が環状高分子である事が示唆された。

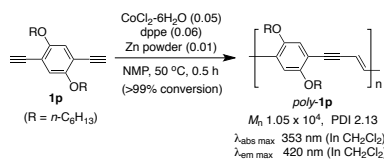


③ アルキンのヒドロアルキン化反応による重合反応の試み

本研究に於いて、アルキンの分子間環化三量化反応による重合反応を開発する目的で、末端アルキンの反応性を検討する過程で、芳香族アルキンの付加二量化反応およびシリルアセチレンのアルキンへの付加反応を見いだした(引用文献[14])。

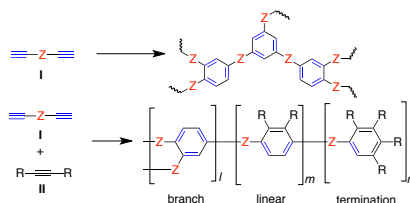


前者の反応を芳香族ジエンモノマー**1p**に適用する事を検討した。反応は30分以内に終了し、可視領域に蛍光発光波長を有する分子量10000程度の高分子量体を与えたが、PDIが大きく連鎖性は低いものと考えられた。



(4) アルキン環化付加重合による多分岐高分子合成の検討

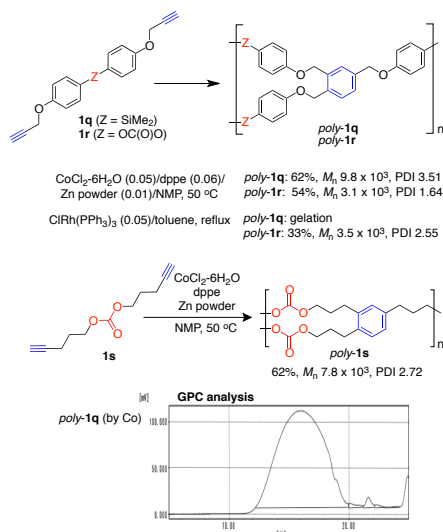
末端アルキンの環化三量化反応を基盤としてジエンモノマー**I**を反応させると、反応点が必ず分岐構造となる高分子が生成する事になる。これに対して、**I**とアルキン**II**との混合物を反応させた場合、分岐構造、直鎖構造および停止反応構造の3つの構造を含む高分子が生成する可能性がある。この内、二分子の**I**と一分子の**II**が選択的に反応すれば直鎖構造が選択的に形成されることにな



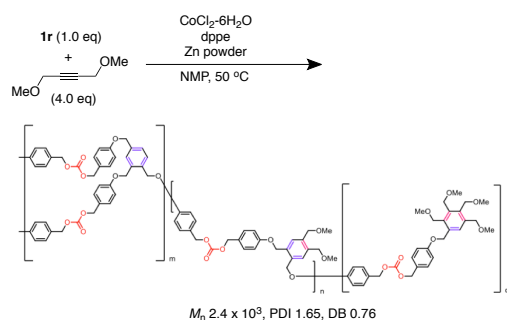
る。従って、アルキン**I**や**II**の反応性およびそれらの仕込み比によって分岐度を制御できる可能性

がある。

まず、ジインモノマー**1q** および **1r** の単独重合について検討した。リンカー**Z** は生成高分子の解析において、高分子をリンカー部位で分解切断出来るよう設計した。コバルト触媒系では、モノマーは迅速に消費され分子量 3000~9800 程度の高分子が得られた。10~30 量体が中心であり、いずれの場合も重合は逐次的で生成物の GPC から PDI は大きい、単峰性の分布となった。



1q や **1r** よりも分子の柔軟性が高いモノマー**1s** の単独重合ではより重合度が高い (40 量体中心) の高分子が生成した。比較として行った Wilkinson 触媒 ($\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$) を用いた反応では、重合は進行したが転化率が低く、**1q** ではゲル化し、**1r** では若干低収率となった。



次に、ジインモノマー**1r** (1 当量) とジメトキシブチン (4 当量) の混合物の反応を検討した。**1r** は全て消費し、得られた高分子量体の NMR 解析から、比較的分岐度の高い (およそ分岐度 0.76) の高分子が得られていることが分かった。

(5) 総括と展望

これまでに例のなかった環化付加反応を重合反応とする連鎖型重合を開発した。 $\text{CoCl}_2/\text{dipimp}/\text{Zn}$ を触媒とするアルキン[2+2]環化付加反応が連鎖的に進行し、分子量分布の小さい高分子が得られる事、モノマーの反応性を制御することで二種モノマー混合物での block, random, gradient 型の高分子をそれぞれ合成できる事を見いだした。この連鎖重合は、触媒移動型重合であり、それには配位能の比較的配位子を用いる事が重要である事を明らかにした。この重合による共役系高分子の合成も可能であった。触媒的なアルキン/ニトリル

[2+2]およびジエン-エン[4+2]環化付加による AB モノマーの重合は効率良く進行したが、分子量分散が大きく連鎖性は低かった。

今後も触媒系を制御する事で環化付加などの付加型反応で、触媒移動型連鎖重合系の構築が可能であると考えられる。

<引用文献>

- [1] N. Saino, F. Amemiya, E. Tanabe, K. Kase, S. Okamoto, *Org. Lett.* Vol. 8, No. 7, 2006, 1439—1442.
- [2] K. Kase, A. Goswami, K. Ohtaki, E. Tanabe, N. Saino, S. Okamoto, Vol. 9, No. 5, *Org. Lett.* 2007, 931—934.
- [3] A. Goswami, T. Ito, S. Okamoto, Vol. 349, No. 14-15, *Adv. Synth. Catal.* 2007, 2368—2374.
- [4] A. Goswami, K. Ohtaki, K. Kase, T. Ito, S. Okamoto, Vol. 350, No. 1, *Adv. Synth. Catal.* 2008, 143—152.
- [5] N. Saino, T. Kawaji, T. Ito, Y. Matsushita, S. Okamoto, Vol. 51, No. 9, *Tetrahedron Lett.* 2010, 1313—1316.
- [6] Y. Sugiyama, S. Okamoto, *Synthesis*, No. 14, 2011, 2247—2254.
- [7] S. Okamoto, *Heterocycles* Vol. 85, No. 7, 2012, 1579—1602.
- [8] Y. Sugiyama, T. Kariwa, T. Sakurada, S. Okamoto, Vol. 23, No. 17, *SYNLETT* 2012, 23, 2549—2553.
- [9] Z. Li, J. W. Y. Lam, Y. Dong, Y. Dong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, B. Z. Tang, *Macromolecules*, Vol. 39, No. 19, 2006, 6458—6466.
- [10] M. Häussler, J. Liu, R. Zheng, J. W. Y. Lam, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromolecules*, Vol. 40, No. 6, 2007, 1914—1925.
- [11] J. Watanabe, Y. Sugiyama, A. Nomura, S. Azumatei, A. Goswami, N. Saino, S. Okamoto, *Macromolecules*, Vol. 43, No. 5, 2010, 2213—2218.
- [12] Y. Sugiyama, R. Kato, T. Sakurada, S. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, No. 25, 2011, 9712—9715.
- [13] G. Hilt, J. Janikowski, W. Hess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 45, No. 31, 2006, 5204—5206.
- [14] T. Sakurada, Y. Sugiyama, S. Okamoto, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 3583—3591.

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 15 件)

- ① Sentarō Okamoto, Masaru Kudo, Ryosuke Nomura, Ryota Moriai, Yusuke Naito, Shigeaki Funyu, Ken-ich Ishitsuka, Naoki Asano, "Synthesis and properties of folded π -stacking polymers having *J*-aggregative, alternative, and staggered assembling structures", *Polymer*, 査読有り, 2016, in press. DOI:10.1016/j.polymer.2016.05.075
- ② Yu-ki Sugiyama, Shiori Heigozono, Kazuhiro Tamura, Sentarō Okamoto, "Iron-Catalyzed Reductive Metalation-Allylation and Metalative Cyclization of 2,3-Disubstituted Oxetanes and Their Stereoselectivity", *Synthesis*, 査読有り, 2016, in press. DOI: 10.1055/s-0035-1561627
- ③ Sentarō Okamoto, "Synthetic Reactions Using Low-Valent Titanium Reagents Derived from $\text{Ti}(\text{OR})_4$ or CpTiX_3 ($\text{X} = \text{O}$ -*i*-Pr or Cl) in the Presence of Me_3SiCl and Mg", *The Chemical Record*, 査読有り, 2016, Vol. 16, No. 2, 2016, pp. 857—872. DOI: 10.1002/tcr.201500277
- ④ Suchithra Madhavan, Hiromasa Takagi, Shunpei Fukuda, Sentarō Okamoto, "Low-valent titanium-catalyzed deprotection of allyl- and propargyl-carbamates to amines", *Tetrahedron Letters*, 査読有り, Vol. 57, No. 19, 2016, pp. 2074—2077. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.03.093
- ⑤ Yu-ki Sugiyama, Sentarō Okamoto, "Catalytic [2 + 2] Cycloaddition Polymerization of Diene-Nitrile Monomers in the Presence of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Diphosphine/Zn", *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 査読有り, Vol. 54, No. 3, 2016, pp. 345—351. DOI: 10.1002/pola.27780
- ⑥ Kouta Ibe, Haruko Aoki, Hiromasa Takagi, Kiyohide Ken-mochi, Yu-suke Hasegawa, Naoto Hayashi, Sentarō Okamoto, "Preparation of 2-hydroxy A-ring precursors for synthesis of vitamin D₃ analogues from lyxose", *Tetrahedron Letters*, 査読有り, Vol. 56, No. 18, 2015, pp. 2315—2318. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.03.064
- ⑦ Yu-ki, Sugiyama, Shiori Heigozono, Sentarō Okamoto, "Iron-Catalyzed Reductive Magnesianation of Oxetanes to Generate (3-Oxidopropyl)magnesium Reagents", *Organic Letters*, 査読有り, Vol. 16, No. 24, 2014, pp. 6278—6281. DOI: 10.1021/ol503191w
- ⑧ Kohta Ibe, Yu-suke Hasegawa, Misuzu Shibuno, Tsukasa Shishido, Yuzo Sakai, Yu Kosaki, Keisuke Susa, Sentarō Okamoto, "Simple and practical method for selective acylation of

- primary hydroxy group catalyzed by *N*-methyl-2-phenylimidazole (Ph-NMI) or 2-phenylimidazo[2,1-*b*]benzothiazoles (Ph-IBT)”, *Tetrahedron Letters*, 査読有り, Vol. 55, No. 51, 2014, pp. 7039—7042.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.10.130
- ⑨ Ryota Moriai, Yu-suke Naito, Ryosuke Nomura, Shigeaki Funyu, Ken-ichi Ishitsuka, Naoki Asano, Sentaro Okamoto, “Design and synthesis of 2-(1,3-dialkoxy-2-methylpropan-2-yl)-1,3-diarylpiperanes as tethering units for folded *H*-stacking polymers”, *Tetrahedron Letters*, 査読有り, Vol. 55, No. 16, 2014, pp. 2649—2653.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.03.020
- ⑩ Sentaro Okamoto, Yuzo Sakai, Saki Watanabe, Shohei Nishi, Aya Yoneyama, Hitomi Katsumata, Yu Kosaki, Rumi Sato, Megumi Shiratori, Misuzu Shibuno, Tsukasa Shishido, “Structure–activity relationship of dihydroimidazo-, dihydropyrimido-, tetrahydrodiazepino-[2,1-*b*]-thiazoles and -benzothiazoles as an acylation catalyst”, *Tetrahedron Letters*, 査読有り, Vol. 55, No. 11, 2014, pp. 1909—1912.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.01.135
- ⑪ 岡本専太郎, “高分子科学最近の進歩:有機金属触媒反応による重合反応”, 高分子, 査読有り, Vol. 63, No. 9, 2014, pp. 654—657.
<http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2014/1409.html>
- ⑫ 岡本専太郎, “低原子価チタン反応剤 Ti(OR)₄/Me₃SiCl/Mg の開発と反応”, 有機合成化学協会誌, 査読有り, Vol. 72, No. 4, 2014, pp. 382—392.
<http://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaisi.72.382>
- ⑬ Naoto Takekoshi, Kenji Miyashita, Noriaki Shoji, Sentaro Okamoto, “Generation of A Low-Valent Titanium from Titanatran and Its Catalytic Reactions: Radical Ring Opening of Oxetanes”, *Adv. Synth. Catal.* 査読有り, Vol. 355, No. 11-12, 2013, pp. 2151—2157.
DOI: 10.1002/adsc.201300368
- ⑭ Sentaro Okamoto, Yu-ki Sugiyama, “From Development of Catalysts for Alkyne and Alkyne/Nitrile [2 + 2] Cycloaddition Reactions to Their Use in Polymerization Reactions,” *SYNLETT*, 査読有り, Vol. 24, No. 9, 2013, pp. 1044—1060.
DOI: 10.1055/s-0032-1316913
- ⑮ Ryosuke Nomura, Ryota Moriai, Masaru Kudo, Tohru Hoshino, Jun-ichi Watanabe, Shigeaki Funyu, Ken-ichi Ishitsuka, Sentaro Okamoto, “Synthesis and Properties of Through-Space Conjugated Polymers Based on π - π Stacked 1,3-Biarylpiperane Tethering Units”, *J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 査読有り, Vol. 51, No. 16, 2013, pp. 3412—3419.
DOI: 10.1002/pola.26738
- [学会発表] (計 22 件)
- (1) Takahiro SHINDO, Yusuke NAITO, Ayuri NISHIZAWA, Chikashi MTSUNO, Sentaro OKAMOTO, “Synthesis and Hole-Mobility of Folded π -Stacking Polymers”, 日本化学会第 96 春季年会, 3PC-124 (2016 年 3 月 26 日, 同志社大学 (京都)).
- (2) Yu-ki SUGIYAMA, Yukihiro ENDO, Miki IKARASHI, Chikashi MTSUNO, Sentaro OKAMOTO, “Extensive Application of Cobalt-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Alkynes and Nitriles”, 日本化学会第 96 春季年会, 3PC-081 (2016 年 3 月 26 日, 同志社大学 (京都)).
- (3) Yuhma UMEHARA, Shunosuke ITO, Tomomi SAWADA, Chikashi MTSUNO, Sentaro OKAMOTO, “Low-valent Titanium-Mediated Biscyclization of Enynes and Ethyl Formate”, 日本化学会第 96 春季年会, 3PC-075 (2016 年 3 月 26 日, 同志社大学 (京都)).
- (4) Yukihiro ENDO, Yusuke NAITO, Ryouhei SHIGEMATSU, Chikashi MTSUNO, Sentaro OKAMOTO, “Low-valent Titanium Alkoxide-Mediated McMurry Coupling Polymerization”, 日本化学会第 96 春季年会, 3PC-074 (2016 年 3 月 26 日, 同志社大学 (京都)).
- (5) Suchithra MADHAVAN, Hiromasa TAKAGI, Shupei FUKUDA, Chikashi MTSUNO, Sentaro OKAMOTO, “Low-valent Titanium-Promoted Deprotection of Amino-Protecting Groups”, 日本化学会第 96 春季年会, 3PC-073 (2016 年 3 月 26 日, 同志社大学 (京都)).
- (6) Yuhki Tanabe, Yu-ki Sugiyama, Shiori Heigozono, Kazuhiro Tamura, Sentaro Okamoto, “Iron-catalyzed reductive magnesiumation of oxetanes and metalative cyclization of alkynyl oxetanes”, *PacificChem 2016*, INOR 1290, Hawaii (2015 年 12 月 18 日).
- (7) Yuhsuke Naito, Chikashi Matsuno, Sentaro Okamoto, “Synthesis and properties of folded π -stacking polymers and their utilization to organic photovoltaic cell”, *PacificChem 2016*, MACR 512, Hawaii (2015 年 12 月 16 日).
- (8) Suchithra Madhavan, Hiromasa Takagi, Chikashi Matsuno, Sentaro Okamoto, “Low-valent titanium catalyzed deprotection of alloc- and poc-amides”, *PacificChem 2016*, INOR 1213, Hawaii (2015 年 12 月 18 日).
- (9) 清水めぐ, 杉山雄樹, 田村和太, 松野千加士, 岡本専太郎, “鉄触媒によるアルキニルオキセタンの分子内カルボメタル化反応”, 日本化学会第 95 春季年会, 3PC-133 (2015 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部 (千葉)).
- (10) 田邊雄己, 高木啓允, 松野千加士, 岡本専太郎, “低原子価チタンによる Alloc の脱保護法”, 日本化学会第 95 春季年会, 3PC-160 (2015 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部 (千葉)).
- (11) 内藤佑輔, 浅野直紀, 舟生重昭, 岡本専太郎, “折り畳み π スタック高分子の光電変換素子への応用”, 日本化学会第 95 春季年会, 2PA-201 (2015 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部 (千葉)).
- (12) 杉山雄樹, 藤本貴大, 岡本専太郎, “鉄触媒 3-オキシンドプロピルマグネシウム反応剤の発生とその反応性”, 第 61 回有機金属化学討論会, P2A-32 (2014 年 9 月 24 日, 九州大学).
- (13) 藤本貴大, 杉山雄樹, 平後園菜, 岡本専太郎, “鉄触媒還元マグネシウム化による 3-オキシンドプロピルマグネシウム反応剤の発生”, 第 61 回有機金属化学討論会, P2A-33 (2014 年 9 月 24 日, 九州大学).
- (14) 岡本専太郎, 杉山雄樹, 藤本貴大, 平後園菜, “鉄触媒還元マグネシウム化による 3-オキシンドプロピルマグネシウム反応剤の発生”, 第 26 回有機金属化学国際会議, 3P096 (2014 年 7 月 17 日, 札幌).
- (15) 内藤佑輔, 森合亮太, 舟生重昭, 石塚健一, 浅野直紀, 岡本専太郎, “エーテル結合型折り畳み *H*-スタッキング高分子の合成”, 日本化学会第 94 春季年会, 2PC-089 (2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学).
- (16) 伊部公太, 高木啓允, 岡本専太郎, “19-*nor* ビタミン D 誘導体 A 環部の合成法”, 日本化学会第 94 春季年会, 3PC-030 (2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学).
- (17) 高木啓允, 田邊雄己, 松野千加士, 岡本専太郎, “低原子価アルコキシチタンによる脱アリル化・脱プロバルギル化反応”, 日本化学会第 94 春季年会, 1PC-184 (2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学).
- (18) 田邊雄己, 竹腰直人, 松野千加士, 岡本専太郎, “種々の低原子価アルコキシチタンの発生と反応”, 日本化学会第 94 春季年会, 1PC-183 (2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学).
- (19) 藤本貴大, 杉山雄樹, 平後園菜, 岡本専太郎, “鉄触媒によるオキセタン類の還元反応”, 日本化学会第 94 春季年会, 1PC-159 (2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学).
- (20) 森合亮太, 内藤佑輔, 舟生重昭, 石塚健一, 浅野直紀, 岡本専太郎, “折り畳み型 π 積層高分子の合成と物性”, 第 62 回高分子討論会, 1Pe091 (2013 年 9 月 11 日, 金沢大学).
- (21) 杉山雄樹, 桜田哲哉, 岡本専太郎, “コバルト触媒シリルアセチレンの内部アルキンへの付加反応”, 第 60 回有機金属化学討論会, P1B-25 (2013 年 9 月 12 日, 学習院大学).
- (22) 竹腰直人, 宮下賢司, 正路則明, 松野千加士, 岡本専太郎, “チタナトランからの低原子価チタン種の発生とその触媒反応”, 第 60 回有機金属化学討論会, P1A-05 (2013 年 9 月 12 日, 学習院大学).
- [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://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