

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20550094

研究課題名(和文) 架橋酸素多環式化合物の汎用性不斉合成法の開拓と合成化学的应用

研究課題名(英文) Development of wide scope asymmetric synthesis of oxygen-bridged polycyclic compounds and its synthetic applications

研究代表者 菅 博幸 (SUGA HIROYUKI)

信州大学・工学部・教授

研究者番号：60211299

研究成果の概要(和文)：ジアゾカルボニル化合物より発生させた環状カルボニルイリドのルイス酸触媒不斉付加環化反応が、通常の電子要請型のみならず、ビニルエーテル類および*N*-メチルインドールなどとの逆電子要請型反応においても高いレベルの不斉誘起をともなって進行することを明らかにし、架橋酸素多環式化合物を不斉合成する汎用的方法を開拓した。ジアゾカルボニル化合物の基質一般性に関しても、ベンゼン環を含むもののみならず、鎖状のジアゾジケトンやピロリジン環を含む基質にも適用できることを明らかにし、その合成化学的应用として(+)-Tashiromineの合成を達成した。

研究成果の概要(英文)：Lewis acid catalyzed asymmetric cycloaddition reactions of cyclic carbonyl ylides generated from diazo carbonyl compounds were found to proceed not only by a normal electron demand type but also by an inverse electron demand type such as in the reaction with vinyl ethers and *N*-methylindoles with high levels of asymmetric induction. Thus a wide scope procedure for asymmetric syntheses of oxygen-bridged polycyclic compounds has been developed. With regard to a generality of diazo carbonyl substrates, the procedure could be applied for not only diazo compounds containing a benzene ring but also acyclic diazo diketones and the substrates containing a pyrrolidine ring. For the synthetic application, the synthesis of (+)-Tashiromine has been achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：選択的合成・反応、錯体・有機金属触媒、不斉合成・反応、触媒設計・反応

## 1. 研究開始当初の背景

分子内カルベノイド-カルボニル環化反応によって発生させた環状カルボニルイリドは、多重結合を有する親双極子剤と1,3-双極性付加環化反応を行い、酸素架橋を有する2環式化合物を与えることが知られている。8-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン骨格などの酸

素架橋を有する生理活性物質には、マツクイムシのフェロモンである(+)-*exo*-Brevicomineをはじめとして、コレステロールの生成を抑える働きをする Zaragozic Acid など天然に数多く存在している。また、同骨格を有し、血液循環を改善する漢方薬や抗肝炎剤としての作用を示す Descurainin, Cartorimine

および Polygalloide など光学活性な天然物は、生合成過程においてカルボニルイリドと共鳴構造の関係にあるピリリウムオレート中間体を経て生成することが示唆されている。従って、これら一連の化合物の効率的な不斉合成という観点から、触媒的不斉反応の開発は重要な研究課題の一つである。すでに、我々は *o*-(メトキシカルボニル)- $\alpha$ -ジアゾアセトフェノンを基質として酢酸ロジウムにより発生させたカルボニルイリドと二座配位型の電子不足型親双極子剤であるベンジルオキシアセトアルデヒド、 $\beta$ -ケトエステル類、3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンなどとの反応において、希土類金属トリフラートとキラルな 2,6-ビス[2-オキサゾリン-2-イル]ピリジン(Pybox)より調製した錯体(10 mol%)をキラルルイス酸として用いると、極めて高いエナンチオ選択性(up to 96% ee)で付加環化反応が進行することを報告した。また、ごく最近、カルボニルイリド-LUMO/親双極子剤-HOMO の相互作用に基づく、ビニルエーテル類との逆電子要請型反応においても、キラルルイス酸を用いて、高いレベルの不斉誘起(up to 97% ee)が可能であることを見出した。この系においては、鎖状ジアゾ基質として 1-ジアゾ-2,5-ヘキサジオンをカルボニルイリド前駆体として用いた場合にも、中程度(67% ee)の不斉誘起が起こることを報告しており、極めて有望である。このように、カルボニルイリド-LUMO/親双極子剤-HOMO の相互作用に基づく系においては、ジアゾ基質の適応範囲はかなり広いことが期待できる。以上の研究経緯から、本研究では、ジアゾ基質の適応範囲を大きく広げ、さらに、電子過剰型親双極子剤に対する一般性をも広げるとともに、分子内付加環化の系に応用することにより、本手法を広く汎用性のある方法として確立することを目的としている。

## 2. 研究の目的

一般に、1,3-双極子は反応系中で発生させる不安定な化学種が多く、ルイス酸触媒を用いて反応を加速させ、立体化学制御を行おうとする試みは、10年前までは、ほとんど行なわれていなかった。ニトロソなどの特に単離可能な 1,3-双極子において、キラルルイス酸を触媒として用いると、エナンチオ選択性を制御できることが明らかにされて以来、この 10年間で、活発な研究が行われるようになった。しかし、反応系中で発生させる不安定な 1,3-双極子に関しては、キラルルイス酸触媒による不斉誘起の例はさほどなく、一般化にはほど遠い。

分子内カルベノイド-カルボニル環化によって発生した環状カルボニルイリドの触媒的不斉付加環化反応に関する研究としては、カルボニルイリド前駆体として用いるジアゾ基質の分解にキラルなロジウム触媒を用

いる方法が知られており、キラルなロジウム触媒が関与したカルボニルイリドの付加環化反応において、親双極子剤がエナンチオ面を区別することにより不斉誘起が起こるものと考えられている。しかし、カルボニルイリドの付加環化反応にキラルルイス酸を用いる方法は、我々の研究以外には報告例がなく、キラルなロジウム触媒を用いる手法とは全く異なるコンセプトに基づいている点で、研究の独創性を示している。1-ジアゾ-2,5-ヘキサジオンなどの鎖状のカルボニルイリド前駆体とビニルエーテル類との反応におけるエナンチオ選択性の実用レベルへの向上を図ると共に、ジアゾ基質のメチレン鎖の長さや種々の置換パターン等に対する基質一般性を確立することを第一番目の目標とする。第二番目に、電子供与性置換基の種類や置換パターンなどのオレフィン性電子過剰親双極子剤に対する基質一般性を調査し、改善する。*N*-ジアゾアセチルピロリジン-2-オンなどの含窒素ジアゾ基質をカルボニルイリド前駆体とする反応の不斉誘起について検討し、含窒素多環式化合物の新規不斉合成を開発することを第三番目の目標とする。第四番目には、得られた知見をもとに、上記方法論を天然物の不斉合成に応用することを目標とする。

## 3. 研究の方法

(1) 1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオン誘導体をカルボニルイリド前駆体とする反応

①種々のランタノイド金属のイオン半径が選択性に及ぼす効果を系統的に調べ、最適な触媒の検索を行う。

②ビニルエーテルの置換基の高さや種類が選択性に及ぼす効果を調べると共に、付加体においてアルコールへの脱保護可能な置換基の導入についても検討する。

③さらに高い選択性を示す最適な条件確立のために反応温度や溶媒等の条件検討を行う。

④種々のアルコキシ置換アルケンなどの電子過剰アルケン類に対する基質一般性を検討する。

(2)  $\alpha,\alpha',\delta$ -トリカルボニルジアゾアルカン誘導体をカルボニルイリド前駆体とする反応

①キラルなビナフチルジイミン(BINIM)型配位子とニッケル塩との錯体用いる反応条件での検討を行う。

②キラルなビナフチルジイミンのキノリン環状の置換基がエナンチオ選択性に及ぼす効果について検討する。

③ビニルエーテルの置換基の高さや種類が選択性に及ぼす効果を調べる。

(3) *o*-メトキシカルボニル- $\alpha$ -ジアゾアセトフェノンおよび 1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオン誘導体をカルボニルイリド前駆体とする反応のオレフィン基質一般性に関する検討を行

う。

(4) *N*-ジアゾアセチルピロリジン-2-オンをカルボニルイリド前駆体とする不斉付加環化反応と合成化学的応用

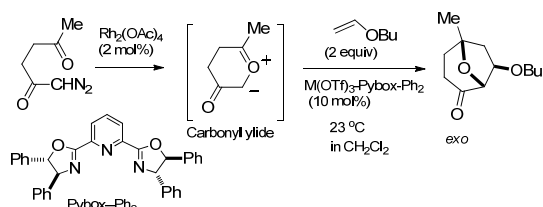
①3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンとの反応において、種々のランタノイド金属のイオン半径が選択性に及ぼす効果を系統的に調べ、最適な触媒の検索を行う。

②種々の3-(2-アルケノイル)-3-オキサゾリジノンとの反応を行い、オレフィン基質一般性の検討を行う。

③合成化学的応用として、エポキシ架橋開環の立体選択性を調べ、(+)-Tashiromineの合成を検討するとともに、他の変換反応を検討する。

#### 4. 研究成果

(1) 1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオン誘導体をカルボニルイリド前駆体とする反応



Scheme 1

まず、ジアゾ基質として1-ジアゾ-2,5-ヘキサジオンをカルボニルイリド前駆体として、ジクロロメタン中、23 °C でブチルビニルエーテルとの反応を種々のランタノイド金属トリフラートと Pybox-Ph<sub>2</sub> 配位子との錯体(10 mol%)を用い、金属のイオン半径がエナンチオ選択性に及ぼす効果を検討した (スキーム1, 図1)。収率に関しては金属の種類による影響はほとんどなかったが、ジアステレオ選択性に関しては、金属のイオン半径が0.93 Å付近の Tb(OTf)<sub>3</sub>, Gd(OTf)<sub>3</sub>を用いた時に最大となった。エナンチオ選択性に関してはイオン半径の最も小さい Lu(OTf)<sub>3</sub>を用いた場合に *exo*-体に関して最も高いエナンチオ選択性(77% ee)を示した。

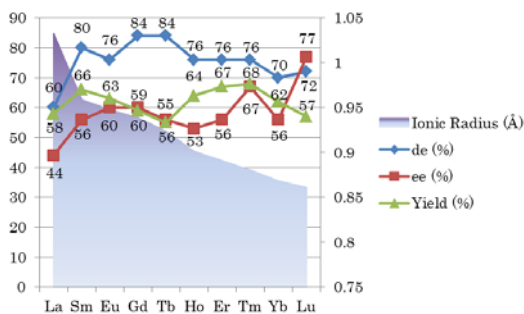
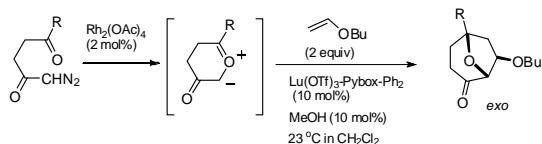


Fig. 1. Relationship between ionic radius and enantio- and diastereoselectivity and yield

上記の反応においては、ブチルビニルエーテルおよび触媒の溶液にジアゾ基質を1時間かけて滴下する条件で反応を行ったが、更に高い選択性を目指して、Lu(OTf)<sub>3</sub>より調製した触媒存在下、滴下方法と添加剤についての検討を行った。脱水精製したジクロロメタン中で10 mol%の MeOH を添加して、ジアゾ基質とブチルビニルエーテルの混合溶液を1時間かけて滴下する条件において、反応させると、エナンチオ選択性(82% ee)と *exo*-選択性(92:8)が更に向上することが明らかとなった (収率: 64%)。

次に、ジアゾ基質一般性の検討として、種々の R 置換基を有する1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオン誘導体を用いて、同条件下ブチルビニルエーテルとの反応を検討した (スキーム2, 表1)。いずれのジアゾ基質を用いた場合にも、高 *exo*-選択的(92:8 ->99:1)に反応が進行し、*exo*-付加体に関して比較的良好なエナンチオ選択性(75 - 84% ee)が観測された。



Scheme 2

Table 1. Reactions of diazodiketones with butyl vinyl ethers catalyzed by Lu(OTf)<sub>3</sub>-Pybox-Ph<sub>2</sub><sup>a)</sup>

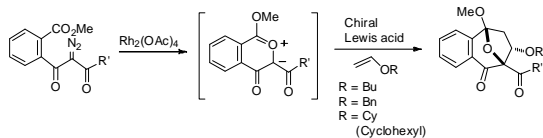
Entry	R	Yield (%)	<i>exo:endo</i>	% ee ( <i>exo</i> )
1	Me	64	92 : 8	82
2	Et	61	>99 : 1	79
3	<i>i</i> -Pr	76	>99 : 1	84
4	<i>t</i> -Bu	73	>99 : 1	82
5	Bn	71	92 : 8	75
6	Ph	75	>99 : 1	78

a) The reaction was carried out by adding a solution of diazodiketones and butyl vinyl ethers to a suspension of Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (2 mol %), MS 4 Å, Lu(OTf)<sub>3</sub>-Pybox complex (10 mol %), and MeOH (10 mol%) over a period of 1 h at 23 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

(2) α,α',δ'-トリカルボニルジアゾアルカン誘導体をカルボニルイリド前駆体とする反応

R'置換基として Pr 基を有する下記ジアゾ基質を用いて、3種類のピナフチルジイミン配位子 (図2, X = H, Me, 3,5-Xylyl) と Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O から調製した錯体(10 mol%)を触媒として、ジクロロメタン中、室温でジアゾ化合物を1時間かけて滴下する条件で反応を行ったところ、X = Meの配位子を用いた時に有望なエナンチオ選択性(73% ee)で *endo*-付加体のみが得られた (スキーム3, 表2, entry 3)。また、ジクロロメタン加熱還流の条件では、そのエナンチオ選択性は、92%

eeに達した。R = Bnのビニルエーテルとの反応のエナンチオ選択性は若干低下したが、R = Cyclohexylの場合にも高いエナンチオ選択性が観測された (entry 6)。更に、種々のR'置換基を有するジアゾ基質との反応においても高いエナンチオ選択性を示すことを明らかにした。



Scheme 3

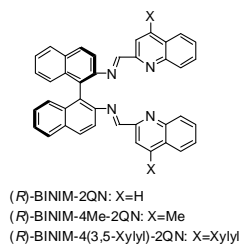


Fig. 2. BINIM ligands

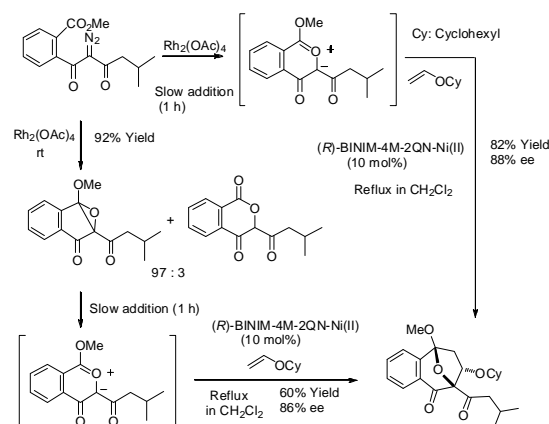
Table 2. Reactions of  $\alpha,\alpha'$ -dicarbonyl diazo compounds with vinyl ethers catalyzed by (*R*)-BINIM-Ni(II) complexes<sup>a)</sup>

Entry	X	R'	R	Temp	Yield (%)	% ee
1	H	Pr	Bu	rt	78	59
2	Xylyl	Pr	Bu	rt	86	42
3	Me	Pr	Bu	rt	86	73
4	Me	Pr	Bu	Reflux	99	92
5	Me	Pr	Bn	Reflux	76	79
6	Me	Pr	Cy	Reflux	96	93
7	Me	Et	Cy	Reflux	77	73
8	Me	<i>i</i> -Pr	Bn	Reflux	85	90
9	Me	<i>i</i> -Pr	Cy	Reflux	96	97
10	Me	Bu	Cy	Reflux	87	93
11	Me	<i>i</i> -Bu	Cy	Reflux	82	88
12	Me	Pentyl	Cy	Reflux	66	84
13	Me	Cy	Cy	Reflux	78	96
14	Me	Bn	Cy	Reflux	85	92
15	Me	PMM <sup>b)</sup>	Cy	Reflux	87	77

a) The reactions were carried out by adding a solution of diazo compounds in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (commercial grade without further purifications) to a suspension of vinyl ethers, Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (2 mol %), MS 4 Å, and BINIM-Ni(II) complexes (10 mol %) over a period of 1 h. b) PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

ジアゾ炭素上にアシル基を有する上記基質においては、親双極子剤非存在下に Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> を作用させるとカルボニリドが発生後、1,3-環化し、エポキシド体とし単離することができ、加熱によりカルボニリドを発生できることが知られている。カルベノイドを発生させる目的で用いる

Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> の不斉誘起に対する関与の有無を明らかにする目的で、下記に示す対応するエポキシドから発生させたカルボニリドとシクロヘキシルビニルエーテルとの BINIM 触媒を用いる不斉誘起についての検討を行った (スキーム4)。その結果、この条件は円滑なカルボニリドの生成が困難であるため収率は低いものの、Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> により発生させた場合と同程度の不斉誘起が可能であり、Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> は不斉誘起の関与していないことを明らかにした。



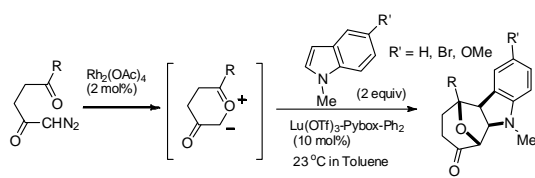
Scheme 4

(3) *o*-メトキシカルボニル- $\alpha$ -ジアゾアセトフェノンおよび1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオン誘導体をカルボニリド前駆体とする反応のオレフィン基質一般性に関する検討

種々のオレフィン性電子過剰親双極子剤との反応を検討し、*o*-メトキシカルボニル- $\alpha$ -ジアゾアセトフェノンをカルボニリド前駆体とする場合には、アリルアルコール、ブチル(*t*-ブチルジメチルシリル)ケテンアセタール、および2,3-ジヒドロフランとの反応において中程度の不斉誘起が認められた。ジアゾ炭素上にブタノイル基(R' = Pr)を有する*o*-メトキシカルボニル- $\alpha$ -ジアゾアセトフェノン誘導体の場合は、2,3-ジヒドロフランとの反応において中程度の不斉誘起が認められた。また、5-フェニル-1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオンと2,3-ジヒドロフランとの反応において、低収率ながら良好な不斉誘起が認められた。

一方、1-メチルインドールを親双極子剤とする反応においては、ビニルエーテル以外の上記の電子過剰オレフィン類と比べ、より有望な不斉誘起が認められた (スキーム5, 表3)。5-フェニル-1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオンをジアゾ基質として、Lu(OTf)<sub>3</sub>-Pybox-Ph<sub>2</sub> 錯体(10 mol%)存在下、トルエン中、23 °C でジアゾ基質と1-メチルインドールの溶液を1時間かけて滴下する条件で反応させると、対応する *exo*-付加体(*exo:endo* = 78:22)が 90% ee

のエナンチオ選択性で得られることを見出した (収率 77%, entry 1). R 置換基として, メチル基やイソプロピル基を有するジアゾ基質の選択性は高くなかったが, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基や *p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基などの芳香族置換基では, エナンチオ選択性は良好であった (entry 2 – 5). また, 5-フェニル-1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオンと 5-プロモおよび 5-メトキシ-1-メチルインドールとの反応のエナンチオ選択性も高かった (entry 6 – 7).



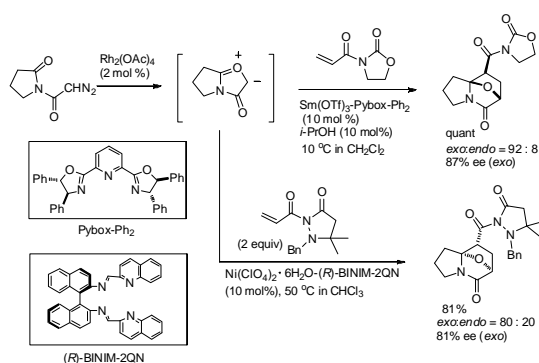
Scheme 5

Table 3. Reactions of diazodiketones with 1-methylindoles catalyzed by Lu(OTf)<sub>3</sub>-Pybox-Ph<sub>2</sub><sup>a)</sup>

Entry	R	R'	Yield (%)	<i>exo:endo</i>	% ee
1	Ph	H	77	78:22	90
2	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	85	64:36	83
3	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	73	72:28	84
4	Me	H	56	57:43	52
5	<i>i</i> -Pr	H	39	71:29	68
6	Ph	Br	69	89:11	98
7	Ph	OMe	77	90:10	88

a) The reaction was carried out by adding a solution of diazodiketones and 1-methylindoles to a suspension of Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (2 mol %), MS 4 Å, Lu(OTf)<sub>3</sub>-Pybox complex (10 mol %), and over a period of 1 h at 23 °C in toluene.

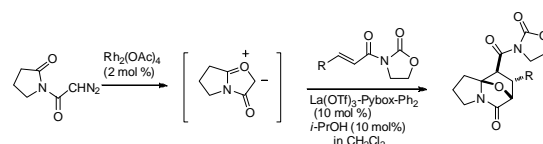
(4) *N*-ジアゾアセチルピロリジン-2-オンをカルボニリド前駆体とする不斉付加環化反応と合成化学的応用



Scheme 6

*N*-ジアゾアセチル-2-ピロリジンをジアゾ基質として, 3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンとの反応の再現性の確立およびオレフィン基質一般性の拡張を目的とした検

討を行った. 3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンとの反応の再現性を確立する種々の検討を行った結果, (1) 触媒調製時に *i*-PrOH (10 mol%) を添加し, Sm(OTf)<sub>3</sub> の溶解度を向上させる. (2) 10 °C で反応を行い副生成物の生成を抑える. (3) 反応終了後すぐに精製を行い未反応の親双極子剤の重合を抑える. などの条件を確立することにより, 再現性良く良好な収率と立体選択性 (収率: Quant., *exo:endo* = 92:8, 87% ee) で付加環化体が得られることを明らかにした (スキーム 6, 表 4, entry 1). 続いて, 種々の 3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノンとの反応を La(OTf)<sub>3</sub>-Pybox-Ph<sub>2</sub> 触媒 (10 mol%) 存在下に検討したところ, *exo*-選択的に極めて高いエナンチオ選択性 (*exo:endo* = up to >99/1, up to 95% ee) で付加体が得られることを見出した (スキーム 7, 表 4, entry 2 – 6).

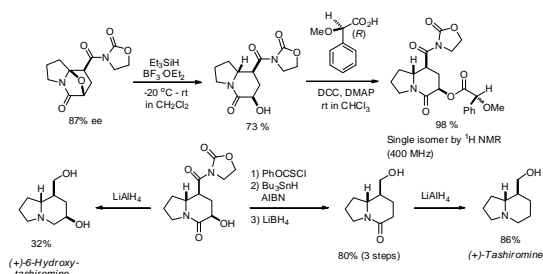


Scheme 7

Table 4. Reactions of *N*-diazaoacetyl-2-pyrrolidinone with 3-(2-alkenyl)-2-oxazolidinones<sup>a)</sup>

Entry	R	Temp (°C)	Yield (%)	<i>exo:endo</i>	% ee
1 <sup>b)</sup>	H	10	quant	92:8	87
2	Me	-20	quant	75:25	95
3	Et	0	84	64:36	92
4	Pr	0	65	77:23	92
5	<i>i</i> -Pr	0	44	95:5	93
6	OAc	0	23	>99:1	74

a) The reaction was carried out by adding a solution of *N*-diazaoacetyl-2-pyrrolidinone to a suspension of 3-(2-alkenyl)-2-oxazolidinones, Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (2 mol %), MS 4 Å, La(OTf)<sub>3</sub>-Pybox complex (10 mol %), and over a period of 6 h at in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. b) Sm(OTf)<sub>3</sub>-Pybox-Ph<sub>2</sub> complex was used.



Scheme 8

さらに, 3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンとの付加体の立体選択的エポキシ架橋開環反応を経て, 天然のインドリジンアルカ

ロイドとして知られる (+)-Tashiromine や (+)-6-Hydroxytashiromine の不斉全合成を達成した (スキーム 8)。

#### 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 3 件)

1) Hiroyuki SUGA, Tadashi ARIKAWA, Kennosuke ITOH, Yukihisa OKUMURA, Akikazu KAKEHI, Motoo SHIRO: Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azomethine Imines with Acrolein Catalyzed by L-Proline and Its Derivatives; *Heterocycles*, 81, (7), 1669-1688 (2010). 査読有

2) Hiroyuki SUGA, Satoshi HIGUCHI, Motoo OHTSUKA, Daisuke ISHIMOTO, Tadashi ARIKAWA, Yuta HASHIMOTO, Shunta MISAWA, Teruko TSUCHIDA, Akikazu KAKEHI, Toshihide BABA: Inverse Electron Demand Asymmetric Cycloadditions of Cyclic Carbonyl Ylides Catalyzed by Chiral Lewis Acids—Scope and Limitations of Diazo and Olefinic Substrates; *Tetrahedron*, 66, (16), 3070-3089, 2010. 査読有

3) Hiroyuki SUGA, Yuki ADACHI, Kouhei FUJIMOTO, Yasuhisa FURIHATA, Teruko TSUCHIDA, Akikazu KAKEHI, Toshihide BABA: Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Nitrile Oxides Catalyzed by Chiral Binaphthylidimine-Ni(II) Complexes; *J. Org. Chem.*, 74, (3), 1099-1113, (2009). 査読有

[学会発表] (計 12 件)

1) 菅 博幸, ビナフチジルイミン-Ni(II) 触媒を用いる  $\alpha$ -置換- $\alpha$ -ジアゾエステルとアルケン酸誘導体との不斉 1,3-双極性付加環化反応, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 29 日, 神奈川.

2) 菅 博幸, 非環状カルボニルイリドとキラル補助基を有する 3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノン類とのジアステレオ選択的ルイス酸触媒 1,3-双極性付加環化反応, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 29 日, 神奈川.

3) 菅 博幸, ジアゾカルボニル化合物より発生させた環状カルボニルイリドとインドール誘導体とのキラルルイス酸触媒不斉付加環化反応, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 29 日, 神奈川.

4) 菅 博幸, Asymmetric 1,3-dipolar cycloaddition reactions catalyzed by Pybox-, BINIM-, and BINAN-metal complexes, Pacificchem 2010 Congress, 2010 年 12 月 18 日, ホノルル (ハワイ).

5) 菅 博幸, ジアゾイミド誘導体より発生

させたカルボニルイリドの触媒的不斉付加環化と合成化学的応用, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2010 年 11 月 7 日, 豊橋.

6) 菅 博幸, ルイス酸触媒カルボニルイリド付加環化反応を経由する高立体選択的三成分連結反応の開発, 第 40 回複素環化学討論会, 2010 年 10 月 15 日, 仙台.

7) 菅 博幸, 1-ジアゾ-2,5-ペンタンジオン誘導体より発生させたカルボニルイリドの逆電子要請型不斉付加環化反応, 第 40 回複素環化学討論会, 2010 年 10 月 14 日, 仙台.

8) 菅 博幸,  $N$ -ジアゾアセチル-2-ピロリジノン前駆体とするカルボニルイリドのキラルルイス酸触媒不斉付加環化反応とその合成化学的応用, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 27 日, 大阪.

9) 菅 博幸,  $N$ -ジアゾアセチル-2-ピロリジノンより発生させたカルボニルイリドとアルケン酸誘導体とのキラルルイス酸触媒不斉付加環化反応, 第 39 回複素環化学討論会, 2009 年 10 月 15 日, 千葉.

10) 菅 博幸, Chiral Lewis acid catalyzed asymmetric cycloaddition reactions of cyclic ylides generated from diazocarbonyl compounds, 22nd International Congress on Heterocyclic Chemistry, 2009 年 8 月 3 日, St. Johns (Canada).

11) 菅 博幸, キラルルイス酸存在下における環状カルボニルイリドと種々のオレフィン類との不斉付加環化反応—オレフィン基質に対する適応範囲, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日, 船橋.

12) 菅 博幸, カルボニルイリドと電子過剰オレフィンとのキラルルイス酸触媒不斉付加環化反応—基質一般性の検討, 第 38 回複素環化学討論会, 2008 年 11 月 22 日, 福山.

[図書] (計 1 件)

Hiroyuki SUGA, その他 9 名, Springer, *Heterocyclic Supramolecules II Series: Topics in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 18, Matsumoto, Kiyoshi; Hayashi, Naoto (Eds.), 119-154, 2009 (全 157 p. のうち 36 p. 分担執筆).

[その他]

ホームページ等

[http://wwweng.cs.shinshu-u.ac.jp/CHEM/1ab\\_suga/framepage5.html](http://wwweng.cs.shinshu-u.ac.jp/CHEM/1ab_suga/framepage5.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

菅 博幸 (SUGA HIROYUKI)

信州大学・工学部・教授

研究者番号: 60211299