

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 26 日現在

機関番号： 14101  
 研究種目： 基盤研究 (C)  
 研究期間： 2010 ~ 2012  
 課題番号： 22550096  
 研究課題名(和文) アルキニルイミンを出発物質に用いる新規反応機構を基軸とする含窒素化合物の合成研究  
 研究課題名(英文) Synthetic Study of Nitrogen Containing Compounds Based on New Reaction Mechanisms Using Alkynyl Imines as Starting Materials  
 研究代表者  
 八谷 巖 (HACHIYA IWAO)  
 三重大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号： 50312038

研究成果の概要(和文)：アルキニルイミンから調製したイミノシクロブテノンのキラルリン酸を触媒に用いる不斉還元反応により、キラルなアミノシクロブテノンを高エンナンチオ選択的に得られることを見出した。また、得られたアミノシクロブテノンの熱的転位反応において、適切なアミンを用いることによって、キラルな *cis*-および *trans*- $\beta$ -ラクタムの選択的合成に成功した。さらに、イミノシクロブテノンの熱的転位反応により、4-キノロンが高収率で得られることも見出した。

研究成果の概要(英文)：Chiral phosphoric acid catalyzed enantioselective reduction of iminocyclobutenones prepared from alkynyl imines was carried out to give the chiral aminocyclobutenones with high enantioselectivities. Thermal rearrangement of chiral aminocyclobutenones in the presence of appropriate amines proceeded to afford the chiral *cis*- or *trans*- $\beta$ -lactams with high diastereo- and enantioselectivities, respectively. Moreover, thermal rearrangement of iminocyclobutenones gave the 4-quinolones in high yields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

 キーワード： $\beta$ -ラクタム、含窒素化合物、シクロブテノン、不斉還元、イミン、ケチミン、キラルリン酸、共役付加反応

## 1. 研究開始当初の背景

医薬品合成に欠くことのできない生理活性化合物の探索合成や、新規有機系材料創出のための新規含窒素化合物合成法の開発は強く望まれている。一方研究代表者らは、三重結合を有するアルキニルイミンを用い、新規反応機構を基軸とする含窒素ヘテロ環化合物合成法の開発を行い、多置換 2-ピリドン、

イミノピリジン、およびアミノピリジンの合成反応を見出し報告していた。市販の末端アルキンから容易に調製できるアルキナールと第一級アミンとの脱水縮合や、パラジウム触媒による末端アルキンとイミドイルクロリドとの菌頭型反応によって、様々な置換基を有するアルキニルイミンが簡便に合成できるという出発物質としての有用性は、イミ

ノ基への1,2-付加反応やケテンとのStaudinger[2+2]付加環化反応などイミノ基を活用した反応に限られ、二重結合を有するアルケニルイミンの二重結合を活かした反応に比べ、三重結合が十分に活かされた研究は行われていなかった。2000年代に入り、三重結合を活かした環化異性化反応による含窒素ヘテロ環化合物の合成が報告されるようになった。しかしながら、研究代表者らが報告したアルケニルイミンの三重結合への共役付加反応を鍵反応に使い、かつイミノ基も活用した含窒素化合物の合成例はなかった。本研究では、初めて合成単離に成功したイミノおよびアミノシクロブテノンの開環反応によって生成するイミノおよびアミノケテンを経るさらなる分子変換を検討することによって、効率的な含窒素化合物の新規合成反応への展開を行う。

## 2. 研究の目的

アルケニルイミンの三重結合を活かした新規含窒素化合物合成法の開発を行う。具体的には、アルケニルイミンを用い、医薬リード化合物の探索や新規有機系材料創出のための有用な合成中間体である多置換β-ラクタムなどの含窒素ヘテロ環化合物合成法の開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

ケテンシリルアセタールに様々な置換基を有するアルケニルケチミンへの共役付加反応により様々な置換基を有するイミノシクロブテノンを合成し、それらを出発物質に用いイミノおよびアミノケテンを経るさらなる分子変換を行った。

(1) エナンチオ選択的還元によるキラルなβ-ラクタムの合成

(R)-ビナフトールから文献既知の方法に従って調製したキラルリン酸触媒の存在下、ベンゾチアゾリンを還元剤に用いる、イミノシクロブテノンのイミノ基選択的の不斉還元によってキラルなアミノシクロブテノンの合成を検討した。さらに合成したキラルなアミノシクロブテノンの熱的開環-閉環反応により、*cis*-および *trans*-β-ラクタムの合成を検討した。

(2) フロー合成を用いたイミノシクロブテノンの合成

マイクロリアクターを用いジクロロメタン中、0.30 Mのアルケニルケチミンと0.60 Mのケテンシリルアセタールの混合溶液と様々なルイス酸を用いて、室温、リバースクエンチによるイミノシクロブテノンの合成を検討した。

(3) イミノシクロブテノンの熱的転位反応による4-キノロンの合成

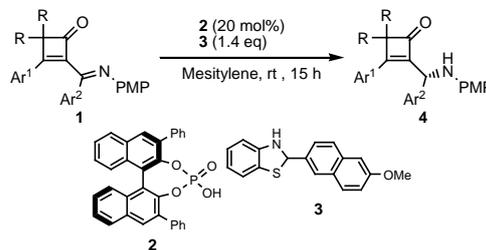
イミノシクロブテノンのトルエン溶媒中

の加熱還流下の熱的転位反応による、様々な置換基を有する4-キノロンの合成を検討した。

## 4. 研究成果

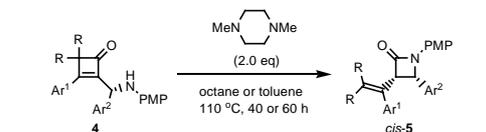
(1) エナンチオ選択的還元によるキラルなβ-ラクタムの合成

ケテンシリルアセタールと様々な置換基を有するアルケニルケチミンとの共役付加反応により調製した様々な置換基を有するイミノシクロブテノン **1** に対し、触媒としてキラルリン酸 **2**、還元剤として2-ナフトアルデヒド由来のベンゾチアゾリン **3** を用いることで、エナンチオ選択的還元反応が進行し、アミノシクロブテノン **4** が良好な収率および高エナンチオ選択的に得られることを見出した。



R	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Yield (%)	ee (%)
Me	Ph	Ph	79	97
Me	Ph	2-thienyl	61	97
Me	Ph	2-naphthyl	64	93
Me	Ph	2-furyl	60	83
Me	2-naphthyl	Ph	63	97
Et	Ph	2-thienyl	53	97

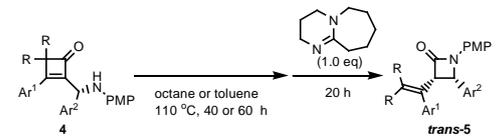
キラルなアミノシクロブテノン **4** に対し、溶媒としてトルエンもしくはオクタンを用い、1,4-ジメチルピペラジンをを用いることで、エナンチオ選択性を損なうことなくキラルな *cis*-β-ラクタム **5** を合成することに成功した。



R	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	ee (%)	Yield (%)	ee (%)	
					<i>cis:trans</i>	<i>cis/trans</i>
Me	Ph	Ph	97	71	>99:<1	94/-
Me	Ph	2-thienyl	97	67	93:7	96/96
Me	Ph	2-naphthyl	91	70	94:6	88/86
Me	Ph	2-furyl	83	82	84:16	81/83
Me	2-naphthyl	Ph	97	65	93:7	93/96
Et	Ph	2-thienyl	97	88	88:12	95/93

また DBU を用いた *trans* 選択的β-ラクタム合成においては、反応開始の際 DBU を共存させるとエナンチオ選択性が低下したが、熱

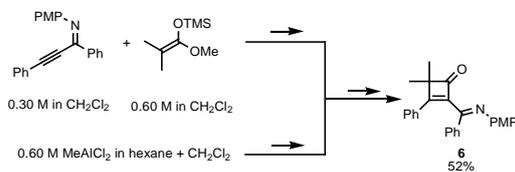
的開環—閉環反応を進行させた後、DBU を添加することでエナンチオ選択性を低下させることなくキラルな *trans*- $\beta$ -ラクタム **5** を合成することができた。



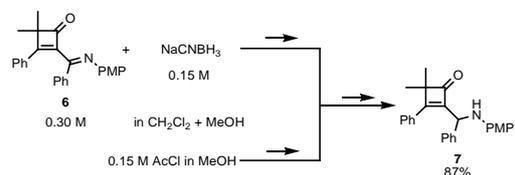
R	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	ee (%)	Yield (%)	ee (%)	
					<i>cis:trans</i>	<i>cis:trans</i>
Me	Ph	Ph	97	65	3:97	97/97
Me	Ph	2-thienyl	96	83	2:98	-/96
Me	Ph	2-naphthyl	93	84	10:90	92/92
Me	Ph	2-furyl	85	70	6:94	-/83
Me	2-naphthyl	Ph	97	65	2:98	96/97
Et	Ph	2-thienyl	93	79	7:93	89/90

(2) フロー合成を用いたイミノシクロブテノンの合成

ジクロロメタン溶媒中、0.30 M のアルキニルケチミンと 0.60 M のケテンシリルアセタールの混合溶液と 0.60 M のメチルアルミニウムクロリドのヘキサン-ジクロロメタン混合溶液を用い室温下、リバーサクエンチによるマイクロリアクターを用いたイミノシクロブテノン **6** の合成を行った。その結果、目的のイミノシクロブテノン **6** を収率 52% で得ることができた。



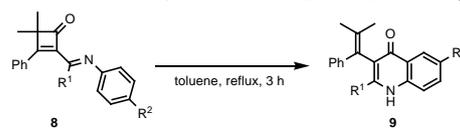
また、0.10 M のイミノシクロブテノン **6** と 0.15 M のシアノ水素化ホウ素ナトリウムのジクロロメタン-メタノール混合溶液と、塩化アセチルのメタノール溶液を用い室温下、マイクロリアクターを用いたアミノシクロブテノン **7** の合成を行った。その結果、目的のアミノシクロブテノン **7** を収率 87% で得ることができた。



(3) イミノシクロブテノンの熱的転位反応による 4-キノロンの合成

様々な置換基を有するイミノシクロブテノン **8** に対し、溶媒としてトルエンを加え加熱環流下、熱的転位反応を行ったところ、シクロブテノン部位が熱により開環することによって生じたイミドイルケテンの電子環

状反応が進行することで、対応する 4-キノロン **9** が高収率で得られることを見出した。



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Yield (%)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Yield (%)
Ph	OMe	95	2-thienyl	H	95
2-thienyl	OMe	94	2-thienyl	F	94
2-naphthyl	OMe	81	2-thienyl	Cl	81
2-furyl	OMe	91	2-thienyl	Br	91

## 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 10 件)

① Synthesis of  $\alpha$ -Amino Ketones and *O*-Alkyloximes by Titanium Tetrahalide Promoted Ring-Opening Reaction of 2-Mono-Substituted Azetidion-3-ones and Their *O*-Alkyloximes, Shizuka Ariga, Shingo Hata, Daisuke Fukuda, Takafumi Nishi, Iwao Hachiya, Makoto Shimizu, *Heterocycles*, **86** (2), 1187-1210 (2012). [査読有]  
DOI: 10.3987/COM-12-S(N)74

② Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles Using Conjugate Addition Reactions of Nucleophiles to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Imines, Iwao Hachiya, Isao Mizota, Makoto Shimizu, *Heterocycles*, **85** (5), 993-1016 (2012). [査読有]  
DOI: 10.3987/REV-12-726

③ Regioselective Ring-Opening Reaction of 2-Mono-Substituted Azetidion-3-ones Promoted by the Combined Use of Titanium Tetraiodide and Its Chloro or Bromo Counterpart, Shingo Hata, Daisuke Fukuda, Iwao Hachiya, Makoto Shimizu, *Heterocycles*, **84** (1), 301-307 (2012). [査読有]  
DOI: 10.3987/COM-11-S(P)26

④ Reductive Aminopropylation of Ketene Silyl (Thio)Acetals Leading to The Synthesis of  $\delta$ -Amino Esters, Isao Mizota, Shun Agatani, Iwao Hachiya, Makoto Shimizu, *Tetrahedron Lett.*, **52** (41), 5388-5391 (2011). [査読有]  
DOI: 10.1016/c.tetlet.2011.08.054

⑤ Double Nucleophilic Addition to Acrolein with Ketene Silyl Acetals and Allylborolanes Catalyzed by Proline, Makoto Shimizu, Mami Kawanishi, Akinori Itoh, Isao Mizota, Iwao Hachiya, *Chem. Lett.*, **40** (8), 862-863 (2011). [査読有]  
DOI: 10.1246/cl.2011.862

⑥ Titanium Tetraiodide-Promoted Reductive

Enolate Formation of  $\alpha$ -Tosyloxy Ketone Derivatives and Aldol Reaction with Aldehydes, Iwao Hachiya, Takao Inagaki, Yasuhisa Ishihara, Makoto Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84** (4), 419-421 (2011). [査読有]

DOI:10.1246/bcsj.20100363

⑦ Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) from (Z)-But-2-ene-1,4-diol or But-3-yne-1,4-diol, Iwao Hachiya, Tomohiro Matsumoto, Tatsuhiko Inagaki, Atsushi Takahashi, Makoto Shimizu, *Heterocycles*, **82** (1), 449-460 (2010). [査読有]

DOI: 10.3987/COM-10-S(E)16

⑧  $\alpha, \beta$ -不飽和イミンへの共役付加反応を用いる新規合成反応, 八谷 巖, 清水 真, *有機合成化学協会誌*, **68** (10), 1006-1016 (2010). [査読有]

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi/68/10/68\\_10\\_1006/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi/68/10/68_10_1006/_pdf)

⑨ Titanium Tetraiodide-promoted Tandem Prins Reaction of Alkynes with Acetals: Synthesis of (Z,Z)-1,5-Diiodo-1,3,5-triarylpenta-1,4-dienes, Makoto Shimizu, Kanako Okura, Takuya Arai, Iwao Hachiya, *Chem. Lett.*, **39** (10), 1052-1054 (2010). [査読有]

DOI: 10.1246/cl.2010.1052

⑩ Use of *N*-Allylidene-1,1-diphenylethanamine as a Latent Acrolein Synthon in the Double Nucleophilic Addition Reaction of Ketene Silyl (Thio)acetals and Allylborolanes, Makoto Shimizu, Mami Kawanishi, Isao Mizota, Iwao Hachiya, *Org. Lett.*, **12** (16), 3571-3573 (2010). [査読有]

DOI:10.1021/ol101061t

[学会発表] (計 40 件)

① 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、伊藤昭徳、横山敬一、八谷 巖、清水 真、イミノシクロブテノンの熱的転位反応による 4-キノロンの合成

② 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、伊藤昭徳、八谷 巖、清水 真、キラルなアミノシクロブテノンの熱的転位反応によるキラル  $\beta$ -ラクタムの合成

③ 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、八谷 巖、縣 亮介、釘崎直樹、清水 真、 $\beta$ -ケトエステルのアルキニルイミンへの共役付加反応による 2-ピリドンの合成を鍵反応とする (R)-(+)-ムスコピリジン類縁体の全合成研究

④ 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、釘崎直樹、

八谷 巖、清水 真、マロン酸ジメチルのアルキニルイミンへの共役付加反応による 2-ピリドンの合成を鍵反応とする (R)-(+)-ムスコピリジン類縁体の全合成研究

⑤ 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、山本敏寛、溝田 功、八谷 巖、清水 真、2,3-ジメトキシ-2,3-ジメチル-1,4-ジオキサソランから調製した 2,3-ジメチレン 1,4-ジオキサソランを用いたヘテロ環化合物の合成研究

⑥ 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、有賀静佳、森 亮太、八谷 巖、清水 真、ハロゲン化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オンの開環ハロゲン化反応

⑦ 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、有賀静佳、八谷 巖、清水 真、ハロゲン化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オン 0-アルキルオキシムの位置選択的開環ハロゲン化反応

⑧ 日本化学会第 93 春季年会 (2013 年 3 月 22 日-25 日) 立命館大学・草津市、栢木翔太、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進される  $\gamma$ -アルコキシアルキニルケトン誘導体のジアステレオ選択的ハロアルドール反応

⑨ The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (2012 年 11 月 12 日-16 日), Kyoto, Stereodivergent Synthesis of  $\beta$ -Lactams Using Thermal Rearrangement of Aminocyclobutenones, Iwao Hachiya, Akinori Ito, Makoto Shimizu

⑩ 第 59 回有機金属化学討論会 (2012 年 9 月 13 日-15 日)、大阪大学・吹田市、八谷 巖、有賀静佳、西 隆文、清水 真、ハロゲン化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オン 0-アルキルオキシムの開環ハロゲン化反応

⑪ 第 15 回ヨウ素学会シンポジウム (2012 年 9 月 11 日)、千葉大学・千葉市、八谷 巖、伊藤進悟、栢木翔太、溝田 功、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進される  $\gamma$ -アルコキシ- $\alpha, \beta$ -アルキニルケトン誘導体のハロアルドール反応、

⑫ 第 29 回有機合成化学セミナー (2012 年 9 月 5 日-6 日) 静岡コンベンションアーツセンター “グランシップ”・静岡市、伊藤昭徳、八谷 巖、清水 真、イミノシクロブテノンのエナンチオ選択的還元によるキラル  $\beta$ -ラクタムの合成

⑬ 第 29 回有機合成化学セミナー (2012 年 9 月 5 日-6 日) 静岡コンベンションアーツセンター “グランシップ”・静岡市、有賀静佳、八谷 巖、清水 真、ハロゲン化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オン 0-

- アルキルオキシムの開環ハロゲン化反応
- ⑭日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、伊藤昭徳、八谷 巖、清水 真、イミノシクロブテノンのエナンチオ選択的還元によるキラル  $\beta$ -ラクタムの合成
- ⑮日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、伊藤昭徳、佐藤駿一、八谷 巖、清水 真、フロー合成を用いたアルキニルケチミンに対するケテンシリルアセタールの共役付加反応によるイミノシクロブテノンの合成
- ⑯日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、松本向恵、八谷 巖、清水 真、 $\beta$ -ケトエステル及び環状  $\beta$ -ケトエステルのアルキニルイミンへの共役付加反応による 2-ピリドンの合成を鍵反応とする (*R*)-(+)-muscopyridine 類縁体の全合成研究
- ⑰日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、松本向恵、釘崎直樹、八谷 巖、清水 真、マロン酸エステルのアルキニルイミンへの共役付加反応による 2-ピリドンの合成とその応用
- ⑱日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、野田昌吾、八谷 巖、清水 真、2-アミノマロン酸エステル誘導体のアルキニルイミンへの共役付加による 3-アミノ-2-ピリドン誘導体の合成研究
- ⑲日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、溝田 功、山本敏寛、八谷 巖、清水 真、新規 3,4-エチレンジオキシチオフェンおよびその類縁体の合成研究
- ⑳日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、有賀静佳、八谷 巖、清水 真、ハロゲン化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オン *O*-アルキルオキシムの開環ハロゲン化反応
- ㉑日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、伊藤進悟、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進される  $\gamma$ -アルコキシアルキニルケトン誘導体の位置選択的 Prins 型反応
- ㉒日本化学会第 92 春季年会 (2012 年 3 月 25 日-28 日) 慶應義塾大学・横浜市、伊藤進悟、栢木翔太、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進される  $\gamma$ -アルコキシアルキニルケトン誘導体のヒドヨウ素化とその応用
- ㉓第 58 回有機金属化学討論会 (2011 年 9 月 13 日-15 日)、名古屋大学・名古屋市、八谷 巖、大倉加奈子、新井拓也、清水 真、四ハロゲン化チタンにより促進されるアルキンとアセタールとの Prins 型反応
- ㉔第 58 回有機金属化学討論会 (2011 年 9 月 13 日-15 日)、名古屋大学・名古屋市、波多慎吾、福田大祐、有賀静佳、八谷 巖、清水 真、四ハロゲン化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オンの位置選択的開環反応及還元的アルドール反応
- ㉕第 14 回ヨウ素学会シンポジウム (2011 年 9 月 11 日)、千葉大学・千葉市、八谷 巖、伊藤進悟、栢木翔太、溝田 功、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進される  $\gamma$ -アルコキシ- $\alpha$ ,  $\beta$ -アルキニルケトン誘導体のハロアルドール反応
- ㉖The 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 16) (2011年7月24日-28日), Shanghai, China, Iwao Hachiya, Takuya Yoshitomi, Yukari Yamaguchi, Makoto Shimizu, Aluminum Trichloride-Mediated Conjugate Addition Reaction of Ketene Silyl Acetals with Alkynyl Imines: Stereodivergent Synthesis of  $\beta$ -Lactams
- ㉗新学術領域研究反応集積化の合成化学—革新的手法の開拓と有機物質創成への展開 第 4 回若手シンポジウム (2011 年 6 月 11 日) 三重大学・津市、八谷 巖、マイクロリアクターを用いた含窒素ヘテロ環化合物合成法の開発
- ㉘日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日-29 日) 神奈川大学・横浜市、八谷 巖、野田昌吾、清水 真、2-アミノマロン酸エステル誘導体のアルキニルイミンへの共役付加による 3-アミノ-2-ピリドン誘導体の合成
- ㉙日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日-29 日) 神奈川大学・横浜市、松本向恵、八谷 巖、清水 真、 $\beta$ -ケトエステルのアルキニルイミンへの共役付加反応による 2-ピリドンの合成を鍵反応とする (*R*)-(+)-Muscopyridine 類縁体の全合成研究
- ㉚日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日-29 日) 神奈川大学・横浜市、川西麻未、伊藤昭徳、八谷 巖、清水 真、アクロレインに対する触媒的 1,4-1,2-二重求核付加反応の研究
- ㉛日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日-29 日) 神奈川大学・横浜市、伊藤進悟、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進される  $\gamma$ -アルコキシアルキニルケトン誘導体の Prins 型反応
- ㉜日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日-29 日) 神奈川大学・横浜市、英賀谷 俊、溝田 功、八谷 巖、清水 真、新規 *N*-アリリデンアミン合成の検討と 1,4-1,2-二重求核付加反応
- ㉝日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日-29 日) 神奈川大学・横浜市、福田大祐、八谷 巖、清水 真、ハロゲン化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オンの位置選択的開環を用いる還元的アルドール反

応

- ③④ 日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 26 日-29 日) 神奈川大学・横浜市、福田大祐、有賀静佳、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オンオキシムおよび *O*-アルキルオキシムの位置選択的開環反応
- ③⑤ 第 13 回ヨウ素学会シンポジウム (2010 年 11 月 9 日)、千葉大学・千葉市、八谷 巖、稲垣敬夫、清水 真、四ハロゲン化チタンにより促進されるアルコキシケトン誘導体の還元的エノラート生成とその反応
- ③⑥ 第 57 回有機金属化学討論会 (2010 年 9 月 16 日-18 日)、中央大学・八王子市、八谷 巖、稲垣敬夫、清水 真、四ハロゲン化チタンにより促進されるアルコキシケトン誘導体の還元的エノラート生成とその反応
- ③⑦ 第 57 回有機金属化学討論会 (2010 年 9 月 16 日-18 日)、中央大学・八王子市、波多慎吾、八谷 巖、清水 真、塩化ガリウムにより促進されるアゼチジン-3-オンの環拡大反応
- ③⑧ 第 27 回有機合成化学セミナー (2010 年 9 月 2 日-4 日) シーサイドホテル舞子ビラ神戸・神戸市、川西麻未、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オンの還元的アルドール反応
- ③⑨ 第 27 回有機合成化学セミナー (2010 年 9 月 2 日-4 日) シーサイドホテル舞子ビラ神戸・神戸市、波多慎吾、福田大祐、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進されるアゼチジン-3-オンの還元的アルドール

反応

- ④⑩ 第 27 回有機合成化学セミナー (2010 年 9 月 2 日-4 日) シーサイドホテル舞子ビラ神戸・神戸市、伊藤進悟、八谷 巖、清水 真、四ヨウ化チタンにより促進される  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和- $\gamma$  ジケトン誘導体の還元的エノラート生成その反応

[図書] (計 2 件)

- ① 清水 真、八谷 巖、他、サイエンス&テクノロジー、PEDOT の材料物性とデバイス応用、サイエンス&テクノロジー、2011、pp. 17-23.
- ② 清水 真、八谷 巖、シーエムシー出版、ヨウ素の化学と最新応用技術、2011、pp. 183-195.

[その他]

ホームページ等

<http://www.fine.chem.mie-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

八谷 巖 (HACHIYA IWAO)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50312038