

機関番号：13601

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008年度～2010年度

課題番号：20200052

研究課題名(和文) キラルルイス酸を触媒とする汎用性不斉双極性付加環化の開発と合成化学的応用

研究課題名(英文) Development of wide scope asymmetric dipolar cycloaddition reactions 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において、ジアゾ基質一般性に関する汎用性を大きく広げ、例えば、ピロリジン環を有するジアゾ基質を用いる不斉付加環化に成功し、合成的応用として(+)-Tashirominineの不斉全合成を達成した。ジアゾイミン誘導体から発生させた環状アゾメチンイリドの不斉付加環化反応においても、高いレベルの不斉誘起を可能にした。また、研究室で独自に開発したキラルNi(II)錯体がニトリルオキシド、ジアゾエステル、環状イリドの不斉付加環化に効果的に働く汎用性の高い触媒であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A generality for diazo substrates was widely expanded in the Lewis acid catalyzed asymmetric cycloaddition reactions of cyclic carbonyl ylides generated from diazo carbonyl compounds. For example, highly enantioselective cycloadditions of a cyclic carbonyl ylide generated from a diazo compound containing a pyrrolidine ring could be successfully applied to an asymmetric total synthesis of (+)-Tashiromine. High levels of asymmetric induction were also found to obtain in the similar asymmetric cycloaddition reactions of cyclic azomethine ylides generated from diazo imine derivatives. The chiral Ni(II) complexes originally developed in our laboratory was also found to be effective catalysts for a wide scope of use in asymmetric cycloaddition reactions of nitrile oxides, diazo esters, and cyclic ylides.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2009年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2010年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
年度			
年度			
総計	23,700,000	7,110,000	30,810,000

研究分野：化学，医歯薬学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学，薬学・創薬化学

キーワード：不斉合成・反応，生物活性物質，1,3-双極子，付加環化，キラルルイス酸

1. 研究開始当初の背景

モルヒネなどのアルカロイドに代表されるように光学活性なヘテロ環化合物は、生理活性を示すものが多く、医薬品や農薬として広く用いられている。また、光学活性なヘテロ環化合物は、それ自身が生体機能分子とし

て働くことが期待されるばかりではなく、環開裂反応などにより、種々の生理活性物質を合成するためのビルディング・ブロックとして用いられる有用な化合物群である。1,3-双極性付加環化反応は、このようなヘテロ五員環化合物を一段階で合成できる有用な反応

である。それにもかかわらず、キラルなルイス酸触媒を用いて、立体化学制御を行おうとする試みは約 10 年前まではほとんど行われていなかった。ここ 10 年間で、ニトロン、ニトオキシド、ニトリルイミン、ジアゾ化合物などいくつかの 1,3-双極子の反応において、キラルルイス酸を触媒として用いる研究が活発に行われるようになり、高いレベルの不斉誘起が可能であることが明らかにされた。しかし、その研究数は、ニトロンのような単離可能な 1,3-双極子に関する例が圧倒的に多く、個々の 1,3-双極子に対しての基質一般性に制限があり、特に不安定な 1,3-双極性化学種については、いまだ一般化にはほど遠い。我々のグループでは、ニトロン類と比べるとはるかに不安定なカルボニリドの付加環化反応にキラルルイス酸が利用できることを明らかにしており、希土類金属を含む触媒を用いると、特異的に高い不斉誘起が観測されることを見出している。例えば、*o*-(メトキシカルボニル)- α -ジアゾアセトフェノン を前駆体として発生させたカルボニリドとベンジルオキシアセトアルデヒドや α -ケトエステルおよび 3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンなど二座配位型の親双極子剤との反応において、Sc(OTf)₃あるいはYb(OTf)₃とキラルな 2,6-ビス(2-オキサゾリン-2-イル)ピリジン(Pybox)の錯体(10 mol%)をキラルルイス酸として用いると、付加体のエナンチオ選択性は、90% ee 以上に達することを見出した。また、独自に開発したキラルなビナフチルジイミン(BINIM)-Ni(II)錯体がニトロン類 (up to 95% ee (*exo*))およびアゾメチンイミン(up to 96%ee)の不斉付加環化に極めて有効に働くことも明らかにしている。

2. 研究の目的

1,3-双極子は、窒素、酸素および硫黄などの含むものがほとんどであるため、金属を含むキラルなルイス酸を触媒とする 1,3-双極子-HOMO/親双極子剤-LUMO の相互作用に基づく不斉双極性付加環化反応においては、望む親双極子剤への配位による活性化のみならず、1,3-双極子への配位が少なからず起こり、それによる不活性化が問題となる。この問題点の解決法としては、親双極子剤へ選択的に配位する金属の使用や配位子交換の速い金属の使用あるいはルイス酸への配位を立体的に妨げる 1,3-双極子の設計が考えられ、上記研究成果から得た知見をもとに的確な解決を実現できると考えている。さらに、LUMO のエネルギー順位の比較的低い 1,3-双極子の反応は、1,3-双極子-HOMO/親双極子剤-LUMO の相互作用に基づく付加環化反応を行うことが出来、このような望まない基質への配位による不活性化の問題を排除することが出来ると期待される。

本研究は、1,3-双極性付加環化反応の合成

化学的有用性を応用として、「合成化学」および「創薬化学」の双方の分野において挑戦的かつ革新的な研究となることが期待され、上記の背景と概念に基づき、Pybox-希土類金属触媒および BINIM-金属錯体をより効果的なキラルなルイス酸触媒として改良することにより、1,3-双極性付加環化反応を用いた光学活性ヘテロ 5 員環化合物の汎用性合成法を確立するとともに薬理活性化化合物の効率的合成へ応用することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) *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リドと 3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノン類との反応の検討
予備的な研究として、*N*-ジアゾアセチルピロリジン-2-オン(NDAP)を前駆体として発生させたカルボニリドと 3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンとの付加環化における再現性や開環体の立体配置が決定されていないなどの問題点があり、その解決とともに以下の方法により検討を行う。

①種々の希土類金属トリフラートとキラルな Pybox より調製した類似の触媒を用い、金属のイオン半径やオキサゾリン環状上の置換基の種類がエナンチオ選択性およびジアステレオ選択性に及ぼす効果を系統的に調べる。

②さらに高い選択性を示す最適な条件を確立するために反応温度、溶媒および触媒調製法等の条件検討を行う。

③開発した反応の応用として、生理活性をもつ光学活性インドリジン誘導体の合成を検討する。

(2) ジアゾイミン誘導体から発生させたアゾメチンイリドと 2-(アクリロイル)-3-ピラゾリジノン誘導体との反応

分子内にイミノ基を有するジアゾ化合物を Rh₂(OAc)₄を用いて分解すると、上述したカルベノイド-カルボニル環化と同様な反応により、環状のアゾメチンイリドが生成することが知られており、2-ジアゾアセチルベンズアルデヒド-*O*-メチルオキシムをジアゾ基質として、BINIM-NI(II)触媒存在下、2-(アクリロイル)-3-ピラゾリジノン誘導体との反応を行うと、中程度のエナンチオ選択性(61% ee (*exo*))で不斉誘起が可能であることを見出している。そこで、以下の計画に従い、更に高い選択性を目指した検討を行う。

①キラルな BINIM 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。

②親双極子剤のピラゾリン環上の置換基が選択性に及ぼす効果を検討する。

(3) ニトリルオキシドの不斉付加環化反応と合成化学的応用

すでに、当研究室で開発した BINIM-NI(II)触媒がベンズニトリルオキシドなどの

ニトリルオキシドと 2-(2-アルケノイル)-3-ピラゾリジノン誘導体の付加環化反応において、効果的な働き高いレベルのエナンチオ選択性が得られることを明らかにしており、ニトリルオキシドおよびオレフィン親双極子剤に関する基質一般性を検討するとともに、イミン部位の還元および還元的な N-O 結合の開裂による立体選択的な変換反応を利用した合成化学的応用を検討する。

① TBS 保護した水酸基を有する脂肪族のニトリルオキシドなどの官能基を有するニトリルオキシドも含め、2-(2-アルケノイル)-3-ピラゾリジノン誘導体との付加環化反応をの基質一般性の確立を目指す。

② 2-イソキサゾリン体の 4 位への水酸基やアミノ基の導入や 4 位のエトキシカルボニル基の水酸基やアミノ基への誘導を検討する。

(4) ジアゾエステル誘導体を 1,3-双極子とする BINIM-Ni(II) 触媒不斉付加環化反応

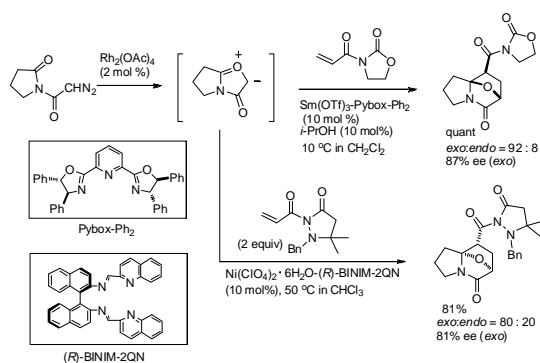
① ジアゾ酢酸エステルを 1,3-双極子として、3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノンおよび 2-(2-アルケノイル)-3-ピラゾリジノン誘導体を親双極子剤とする反応の不斉誘起を検討する。

② キラルな BINIM 配位子のキノリン環上の置換基がエナンチオ選択性に及ぼす効果や Ni(II) 錯体の対アニオンが選択性に及ぼす効果を検討する。

③ α -置換- α -ジアゾエステルを 1,3-双極子とする反応の不斉誘起について検討する。

4. 研究成果

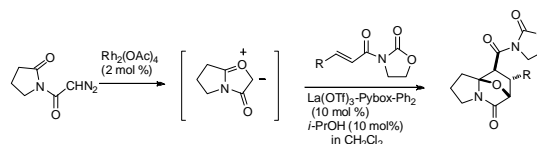
(1) *N*-ジアゾアセチル-2-ピロリジノンより発生させたカルボニルイリドと 3-(2-アルケノイル)-2-オキサゾリジノン類との反応の検討



Scheme 1

N-ジアゾアセチル-2-ピロリジノンをジアゾ基質として、本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)₃ 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 1, 表 1, 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)₃-Pybox-Ph₂ 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 2, 表 1, entry 2-6)。

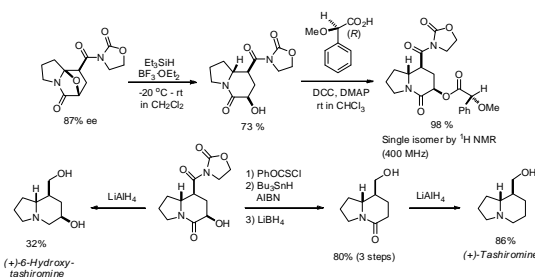


Scheme 2

Table 1. Reactions of *N*-diazoacetyl-2-pyrrolidinone with 3-(2-alkenoyl)-2-oxazolidinones^{a)}

Entry	R	Temp (°C)	Yield (%)	<i>exo:endo</i>	% ee
1 ^{b)}	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

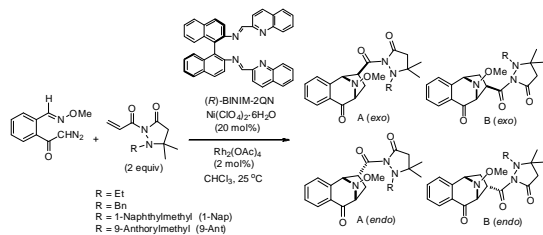
a) The reaction was carried out by adding a solution of *N*-diazoacetyl-2-pyrrolidinone to a suspension of 3-(2-alkenoyl)-2-oxazolidinones, Rh₂(OAc)₄ (2 mol %), MS 4 Å, La(OTf)₃-Pybox complex (10 mol %), and over a period of 6 h at in CH₂Cl₂. b) Sm(OTf)₃-Pybox-Ph₂ complex was used.



Scheme 3

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、天然のインドリジジナ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 3)。

(2) ジアゾイミン誘導体から発生させたアゾメチンイリドと 2-(アクリロイル)-3-ピラゾリジノン誘導体との反応



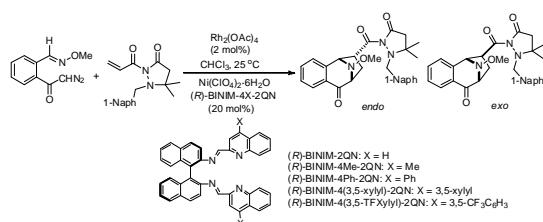
Scheme 4

Table 2. Reactions of 2-diazoacetyl-benzaldehyde-*O*-methylloxime with several pyrazolidinones in the presence of (*R*)-BINIM-2QN-Ni(II) complex^{a)}

Entry	R	Yield (%)	Product Ratio ^{b)}	%ee ^{c)}
1	Et	55	66 : 2 : 8 : 5	25
2	Bn	71	98 : 2 : 0 : 0	61
3	1-Nap	68	88 : 12 : 0 : 0	71
4	9-Ant	60	64 : 25 : 7 : 4	26

a) The reaction was carried out by adding a solution of 2-diazoacetyl-benzaldehyde-*O*-methylloxime to a suspension of 2-acryloyl-3-pyrazolidinones, Rh₂(OAc)₄ (2 mol %), MS 4 Å, and (*R*)-BINIM-2QN-Ni(II) complex (20 mol %) over a period of 3 h at rt in CHCl₃. b) **A** (*exo*) : **A** (*endo*) : **B** (*exo*) : **B** (*endo*). c) %ee of **A** (*exo*).

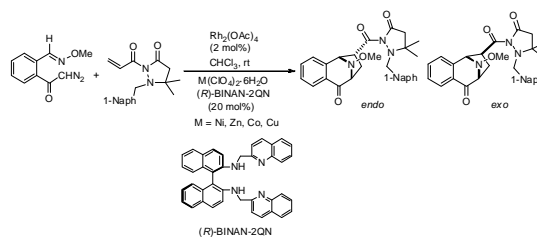
まず, (*R*)-BINIM-2QN-Ni(II)錯体 (20 mol%) 存在下, 2-ジアゾアセチルベンズアルデヒド-*O*-メチルオキシムより発生させたアゾメチンイリドと 2-アクリロイル-3-ピラゾリジノン誘導体との付加環化反応において, 親双極子剤のピラゾリジノン環 N 上の置換基が選択性に及ぼす効果について検討を行った (スキーム 4, 表 2). その結果, ナフチルメチル基(R = 1-Naphthylmethyl)において, 最も高いエナンチオ選択性(71% ee)が観測された (entry 3). 次に, ビナフチルジイミン配位子のキノリン環上の 4 位置換基 X が選択性に及ぼす効果について検討を行った (スキーム 5). その結果, キノリン環上の 4 位に置換基 X を有する配位子では選択性が低下する傾向が認められ, キノリン環上 4 位が無置換であるものを用いたときに最も高いエナンチオ選択性が得られることがわかった (entry 3).



Scheme 5

ジアステレオ選択性, 並びにエナンチオ選択性の改善を目指し, (*R*)-BINIM-2QN 配位子

を還元することにより合成したビナフチルジイミン配位子((*R*)-BINAN-2QN)を用い, 種々の過塩素酸塩との組み合わせにより調製した錯体をキラルルイス酸として用いる検討を行った (スキーム 6, 表 3). その結果, Zn(ClO₄)₂·6H₂O を用いたときに, *exo* 体のみが生成し, そのエナンチオ選択性は 93 %ee と極めて高い値を示すことが明らかとなった(entry 3). また, Cu(ClO₄)₂·6H₂O より調製した触媒では, さらに高いエナンチオ選択性を示す場合があるものの, 再現性に問題があった(entry 4).

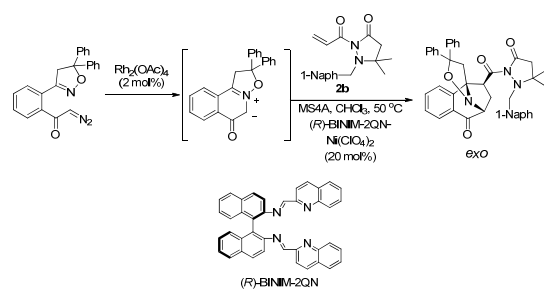


Scheme 6

Table 3. Reactions of 2-diazoacetyl-benzaldehyde-*O*-methylloxime with a pyrazolidinone in the presence of several (*R*)-BINAN-2QN-M(II) complexes^{a)}

Entry	M	Yield (%)	<i>exo:endo</i>	%ee (<i>exo</i>)
1	Ni	82	84:16	-33
2	Co	76	96:4	64
3	Zn	72	> 99:1	93
4	Cu	53 – 81	85:15 – 98:2	3 – 98

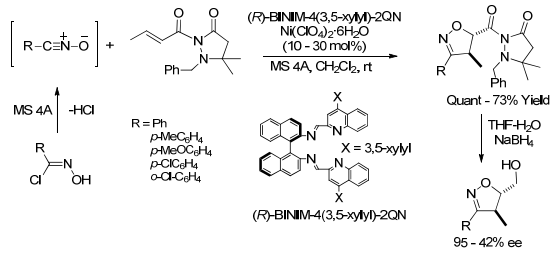
a) The reaction was carried out by adding a solution of 2-diazoacetyl-benzaldehyde-*O*-methylloxime to a suspension of 2-acryloyl-3-pyrazolidinone, Rh₂(OAc)₄ (2 mol %), MS 4 Å, and (*R*)-BINAN-2QN-M(II) complexes (20 mol %) over a period of 3 h at rt in CHCl₃.



Scheme 7

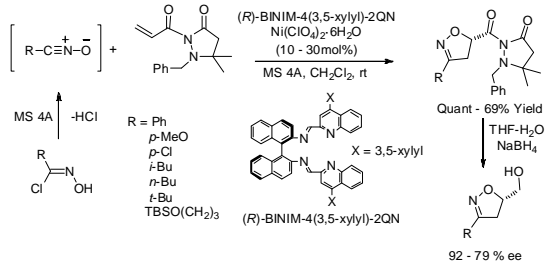
一方, アゾメチンイリド生成に必要なイミン部として 2-イソオキサズリン環を導入した下記のジアゾ基質の反応においては, (*R*)-BINIM-2QN-Ni(II)錯体(20 mol%)をキラルルイス酸触媒として用いた場合に最も高いエナンチオ選択性(88% ee)が得られ, *exo*-付加体のみが収率 72%で生成した (スキーム 7).

(3) ニトリルオキシドの不斉付加環化反応と合成化学的応用



Scheme 8

まず, (*R*)-BINIM-4(3,5-xylyl)-2QN および $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ より調製した (*R*)-BINIM-4(3,5-xylyl)-2QN-Ni(II)錯体(10-30 mol%)存在下, ニトリルオキシドの基質一般性の検討として, ベンズニトリルオキシドおよび種々の一置換ベンズニトリルオキシドと 1-ベンジル-2-クロトノイル-5,5-ジメチル-3-ピラゾリジノンとの反応について検討を行った(スキーム 8). ベンズニトリルオキシドおよび *p*-位にメチル基もしくはメトキシ基のような電子供与性の置換基を有するベンズニトリルオキシドとの反応の場合には, 10 mol%の触媒存在下においても高レギオ選択的(99:1)かつ高エナンチオ選択的(88-92% ee)に付加環化反応が進行することが明らかとなった. また, *p*-位もしくは *o*-位に電子吸引性の塩素原子を有するベンズニトリルオキシドとの反応においては, 触媒量 30 mol%を用いる場合に高いエナンチオ選択性(90-91% ee)を示した. 触媒量を 10 mol%に減少させた場合にはわずかにそのエナンチオ選択性(83-88% ee)は低下するものの, 比較的良好であった.

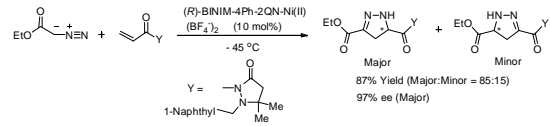


Scheme 9

次に, (*R*)-BINIM-4(3,5-xylyl)-2QN-Ni(II)錯体存在下, 2-アクリロイル-1-ベンジル-5,5-ジメチル-3-ピラゾリジノンとの反応におけるニトリルオキシドの基質一般性について検討を行った(スキーム 9). 30 mol%の触媒を用いる条件に比べ, 触媒量を 10 mol%に低減する条件では, 2-アクリロイル-1-ベンジル-5,5-ジメチル-3-ピラゾリジノンの反応性が高く, 恐らく触媒非存在下でも速やかに反応が進行するため, エナンチオ選択性の低下が認められた. そこで, ニトリルオキシドの前駆体であるヒドロキシモイルクロリドおよ

び親双極子剤を 6 時間かけて滴下する条件下で反応させると, エナンチオ選択性の低下を最小限に抑えることができた. 30 mol%: 滴下をしない条件および 10 mol%: 6 時間滴下の条件におけるエナンチオ選択性はスキーム 9 に示すように良好であった.

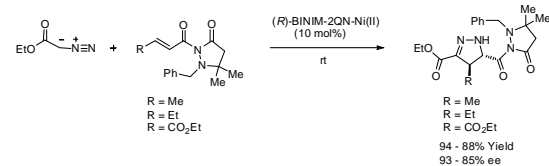
(4) ジアゾエステル誘導体を 1,3-双極子とする BINIM-Ni(II)触媒不斉付加環化反応



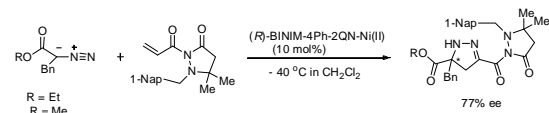
Scheme 10

ジアゾ酢酸エステルは, 電子不足アルケンと 1,3-双極性付加環化を起こし, 初期の付加環化体として 1-ピラゾリンを生成するが, 1,3-プロトン移動を起こして, 2-ピラゾリンへ異性化することが知られている. そこで, BINIM-Ni(II)触媒(10 mol%)を用いるジアゾ酢酸エチルと 3-アクリロイル-2-オキサゾリジノンおよび 2-アクリロイル-5,5-ジメチル-3-ピラゾリジノン誘導体との反応による 2-ピラゾリン体の不斉合成を検討した. 生成する 2 種類の 2-ピラゾリンの生成比やエナンチオ選択性は, キラルな BINIM 配位子のキノリン環上の置換基や Ni(II)錯体の対アニオンあるいは, ピラゾリジノン型親双極子剤のピラゾリジノン環 N 上の置換基により変化し, 最適化した条件では, 極めて高い不斉誘起(97% ee)が認められた(スキーム 10).

また, 親双極子剤の基質一般性を検討する目的で, いくつかのピラゾリジノン誘導体との反応を検討したところ, これらの場合には, キラルな BINIM 配位子としてはキノリン環上には置換基を持たないものが最も高いエナンチオ選択性(85-93% ee)を示し, いずれの場合も 1 種類の 2-ピラゾリン体のみが得られることが明らかとなった(スキーム 11).



Scheme 11



Scheme 12

2-ジアゾ-3-フェニルプロパン酸エステル(エチルおよびメチルエステル)と 2-アクリロイル-5,5-ジメチル-1-ナフチルメチル-3-ピラゾリジノンとの反応を(*R*)-BINIM-4Ph-2QN

および $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ より調製した錯体(10 mol%)を触媒として -40°C で行うと、中程度のエナンチオ選択性(77% ee)で対応する2-ピラゾリン体が得られることも明らかにした(スキーム 12, 収率 86%および 83%)。

以上のように、本研究において、Pybox-希土類金属触媒、BINIM-Ni(II)錯体およびBINAN-金属錯体が触媒的不斉 1,3-双極性付加環化反応を行う上で、極めて効果的で汎用性のあるキラルルイス酸触媒であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[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, ピナフチジルイミン-Ni(II)触媒を用いる α -置換- α -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

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