

令和 3 年 8 月 19 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05109

研究課題名(和文)ジヒドロフラン-クリップ反応を用いたスーパーファン類の合成に関する研究

研究課題名(英文) Study on the synthesis of superphanes using dihydrofuran-clipping reaction

研究代表者

西野 宏 (Nishino, Hiroshi)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・教授

研究者番号：50145281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：鎖状末端1,3-ジケトエステルが1-6個置換したベンゼン誘導体と末端アルケニルアルキル基が1-6個置換したベンゼン誘導体をそれぞれ合成し、我々が開発したジヒドロフラン-クリッピング反応にかけることで、1-6個のそれぞれの側鎖でジヒドロフラン環を介して繋がれたカゴ型スーパーファン分子を一段階で合成することを目指した。その結果、1-3個のそれぞれの側鎖でジヒドロフラン環を介して繋がったカゴ型シクロファン分子の一段階合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2個のベンゼンを長い鎖状置換基で繋いでいくと、シクロファンという環状化合物が合成できる。ベンゼンには6個の置換基が導入できるので、2個のベンゼンに2個-6個の置換基を導入してそれぞれの置換基を繋いでいくと、最終的にカゴ型化合物が合成できるのではないかと考えた。それぞれの置換基を結ぶにあたり、我々が開発したジヒドロフラン-クリッピング反応を使い、1つのフラスコで一気に合成することを目指した。カゴ型化合物が合成できると、カゴの中に色々な別の化合物を包接できる可能性があり、ドラッグデリバリー等の用途が期待される。今回の研究では3本の鎖状置換基で結ばれたベンゼンコアクリプタン類の合成まで成功した。

研究成果の概要(英文)：Polysubstituted benzenes bearing alkylchain-tethered terminal 1,3-diketoester and polysubstituted benzenes bearing alkylchain-tethered terminal alkenyl group were prepared, and the both substrates were subjected to the Nishino Dihydrofuran-Clipping Reaction in the hope of the synthesis of superphane-type macrocyclic compounds via dihydrofuran-ring formation in one-pot. As a result, we succeeded the synthesis of cyclophane-type compounds connected with three sets of alkyl-tethered dihydrofurans in one-pot.

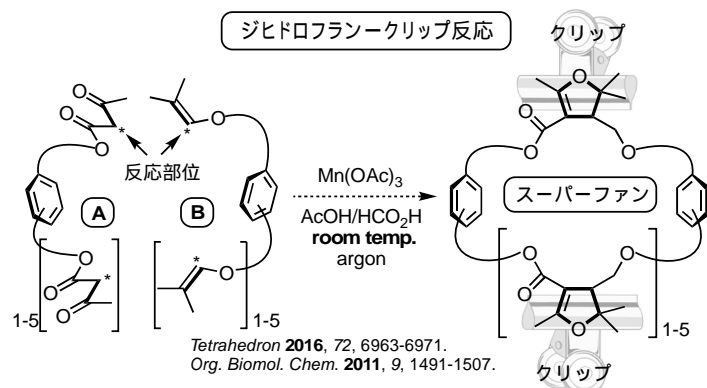
研究分野：有機化学

キーワード：ジヒドロフラン-クリッピング反応、大環状化合物、シクロファン類、酸化的ラジカル環化反応、スーパーファン、クリプタン型大環状化合物、トリポダンド型化合物、ジオキサン-クリッピング反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

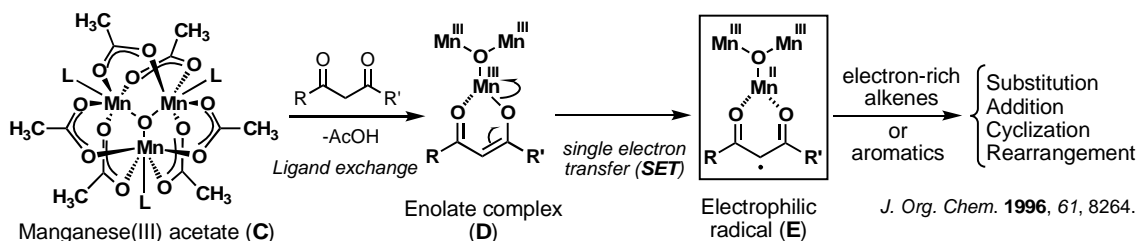
1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環側鎖として鎖状末端 1,3-ジケトエステルが 1~6 個置換した化合物 A と末端アルケンが 1~6 個置換した化合物 B を合成し、我々が報告したジヒドロフラン-クリッピング反応 (鎖状 1,3-ジケトエステルとアルケンが反応し、ジヒドロフラン環形成を伴って繋がる反応) (dihydrofuran-clipping reaction) (*Tet*, 2016, 72, 6963; *OBC*, 2011, 9, 1491) を用いて 6 個の側鎖で繋がれたカゴ型のスーパーファン分子の合成をこれまで目指してきた。研究に先立ち、置換基側鎖をそれぞれ 2 個持つ化合物 A と化合物 B のジヒドロフラン-クリッピング反応による大環状化合物合成反応を、温和な条件下で進行するように最適化した。その後、3 個から 6 個と側鎖を増やし、最終的に 6 個の側鎖で繋がれたカゴ型のスーパーファン分子の合成に挑戦することを目指した。

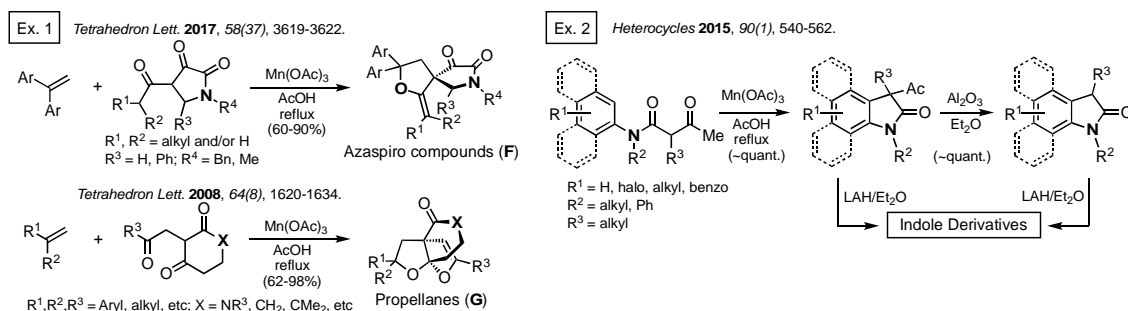


金属酸化剤を用いる炭素ラジカル生成法で、簡便かつ安全・温和な条件下で炭素ラジカルを生成する方法として Mn(III) 化合物の使用は有効な方法の一つである。特に、空気下で容易に取り扱うことのできる粉末状の酢酸マンガンの(III)(C)は酸素中心三核錯体で、1,3-ジカルボニル化合物と反応系中で容易に配位子交換反応を起こしてエノラート錯体(D)を生成する。新たに生成したエノラート錯体(D)は極性溶媒中で配位子の一電子酸化を容易に起こし、求電子的な炭素ラジカル(E)を生成する (*JOC*, 1996, 61, 8264)。

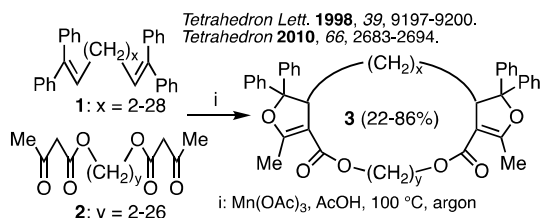
生成する方法として Mn(III) 化合物の使用は有効な方法の一つである。特に、空気下で容易に取り扱うことのできる粉末状の酢酸マンガンの(III)(C)は酸素中心三核錯体で、1,3-ジカルボニル化合物と反応系中で容易に配位子交換反応を起こしてエノラート錯体(D)を生成する。新たに生成したエノラート錯体(D)は極性溶媒中で配位子の一電子酸化を容易に起こし、求電子的な炭素ラジカル(E)を生成する (*JOC*, 1996, 61, 8264)。



我々はこのことにいち早く着目し、様々な 1,3-ジカルボニル化合物と電子豊富なアルケン類や芳香族化合物との反応を研究してきた。最近の研究例を Ex. 1: 新奇化合物 F や G の合成 (*TL*, 2017, 58, 3619; *Tet*, 2008, 64, 1620) と Ex. 2: 反応の開発 (*Hetero*, 2015, 90, 540) に示す (総説: Nishino, H. *Bioactive Hetero-cycles I*, Springer: Berlin, 2006, pp 39-76)。



このような背景のもと、末端アルカジエン類 1 とビス(-ケトエステル)類 2 の反応からジヒドロフラン環形成を伴って大環状化合物 3 が生成することを見出した (*TL*, 1998, 39, 9197; *Tet*, 2010, 66, 2683)。また、ベンゼン環を介した同様の反応から、[n.n]シクロファン類 4 の合成にも成功した (*OBC*, 2011, 9, 1491)。この環化反応は酢酸マンガンの(III)特有の酸化的ラジカル反応により、ジヒドロフラン環形成を経由して簡単に大環状化合物が合成できる。この環化反応を「ジヒドロフラン-クリッピング反応」と命名して最近報告した (*Tet*, 2016, 72, 6963)。大環状化合物の合成には閉環メタセシスやクリック反応がよく使われるが、高価な Grubbs 触媒の使用や不安定アジド化合物を合成せねばならず、大量合成には不向きである。そこで、大量合成が可能なジヒドロフラン-クリッピング反応を用いて大環状化合物の合成がどこまでできるかを調べるために、1,4-二置換、1,3,5-三置換、1,2,4,5-四置換、最終的に 1,2,3,4,5,6-六置換化合物との反応を



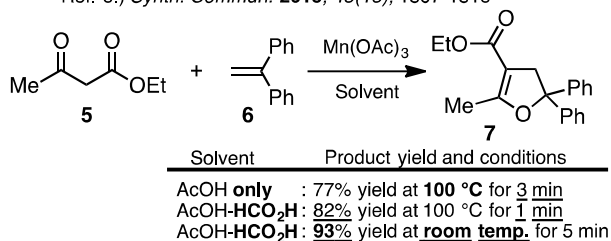
が、高価な Grubbs 触媒の使用や不安定アジド化合物を合成せねばならず、大量合成には不向きである。そこで、大量合成が可能なジヒドロフラン-クリッピング反応を用いて大環状化合物の合成がどこまでできるかを調べるために、1,4-二置換、1,3,5-三置換、1,2,4,5-四置換、最終的に 1,2,3,4,5,6-六置換化合物との反応を

行ない、カゴ型スーパーファン分子の合成を目指したいという発想に至った。この研究で合成できるシクロファン型大環状化合物には有機分子を分子内空孔に取り込む包接現象が期待でき、ドラッグデリバリーとして使われる「オプラート」の用途が期待される。一方で、分子内空孔を分子フラスコに見立てて、高効率型有機化学反応を行わせることができるかもしれないという期待もあった。

2. 研究の目的

ジヒドロフラン-クリッピング反応は 70 以上で行なうため、基質のベンジル位やアリル位も酸化されやすい。そのため、基質の酸化分解が起こり、生成物収率の低下を招くことがこの反応の欠点である。最近、 α -ケトエステル 5 とアルケン 6 の酸化反応にギ酸を添加すると、反応速度が極端に加速され、ジヒドロフラン 7 の収率が向上することを発見した (*Synth. Com.* 2015, 45, 1807)。また、このギ酸を添加した反応条件では、反応が室温で効率よく

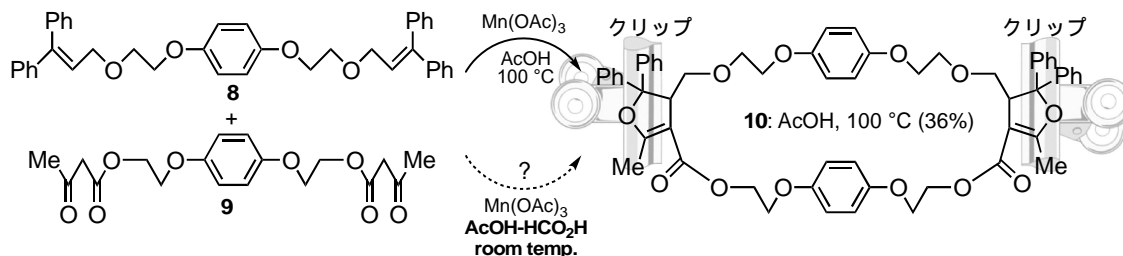
Ref. 6.) *Synth. Commun.* 2015, 45(15), 1807-1816



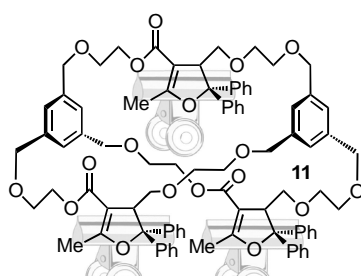
進行することもわかった。そこで、70 以上で起こりやすい基質側鎖の酸化的開裂を防ぎ、生成物の収率改善を図るために、1,4-二置換化合物 8 と 9 を用いてギ酸を添加する室温条件におけるジヒドロフラン-クリッピング反応を調べ、大環状化合物 10 の生成を最適化することを第一の目的とした (*OBC*, 2011, 9, 1491)。

次に、1,3,5-三置換化合物を用いてカ

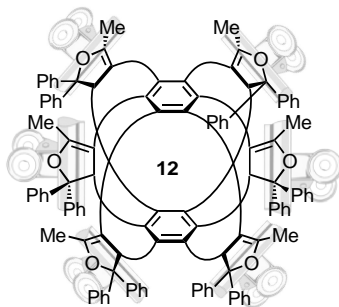
Org. Biomol. Chem. 2011, 9, 1491-1507.



ゴ状のクリプタンド型大環状化合物(11)の合成を試みることを第二の目的とした。最終的に1,2,3,4,5,6-六置換化合物を用いてスーパーファン分子(12)の合成に挑戦する。カゴ型大環状化合物の合成はアミン系配位子による金属錯体を利用したイオン反応が主流であり、ここで提案した酸化的ラジカル反応を用いた例はこれまでにない。また、このジヒドロフラン-クリッ



クリプタンド型大環状化合物(11)

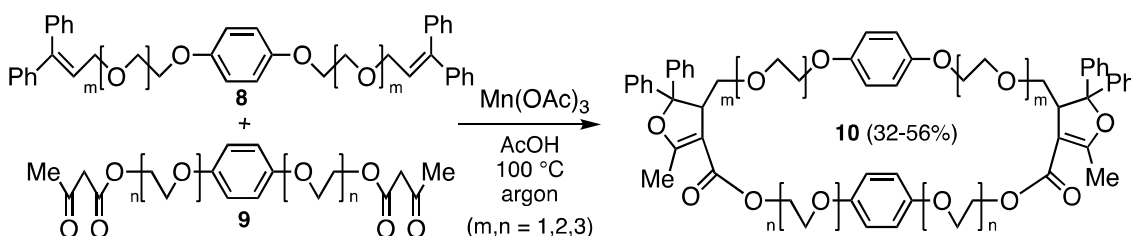


スーパーファン分子(12)

ピング反応で得られるカゴ型大環状化合物にはラジカル反応を制御するためにジヒドロフラン環にフェニル基を置換している。そのため、フェニル基同士の立体反発が予想されたので、どこまでアルキル側鎖を短くできるかにも興味があった。さらに、この反応で得られるカゴ型化合物は比較的剛直な骨格と予想されたので、有機化合物をゲスト分子として包接させてその包接構造が観察できるかも期待した。

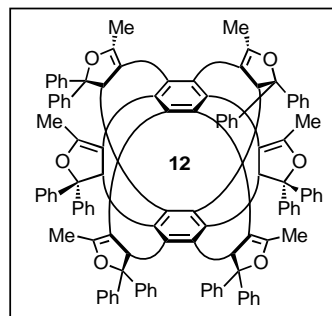
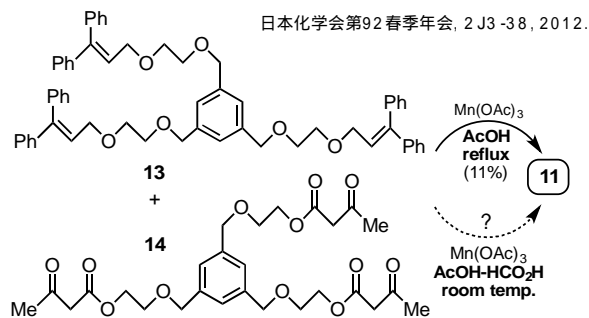
3. 研究の方法

最初に、分子内に 2 か所の反応部位を持つ末端アルカジエン 8 (m = 1) とビス(1,3-ジケトエステル)9 (n = 1) の反応を酢酸中 100 で行なうとシクロファン型大環状化合物 10 (m = n = 1) が収率 36% で得られた (*OBC*, 2011, 9, 1491)。そこで、この反応を酢酸-ギ酸系室温条件下で調べ、最適化した。次に、側鎖を伸ばした化合物 8 (m = 2, 3) と 9 (n = 2, 3) の反応を同様に行ない、シ



クロファン型大環状化合物 **10** ($m = n = 2, 3$) の合成を評価した。また、化合物 **8** ($m = 2, 3$) と **9** ($n = 2, 3$) のベンゼンをビフェニルに変えた化合物のジヒドロフラン - クリッピング反応も調べた。

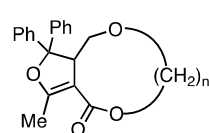
さらに、分子内に 3 か所の反応部位を持つ末端アルカジエン **13** とトリス(1,3-ジケトエステル)**14** を酢酸加熱還流条件下で反応すると、クリプタンド型大環状化合物 **11** が 11% の収率で得られることを報告していたので(日化第 92 春季年会, **2J3-38**, 2012)、この反応を最適化したジヒドロフラン - クリッピング反応にかけ、**11** の合成を評価した。同様に、分子内に 4 か所の反応部位を持つ末端アルカジエンとテトラキス(1,3-ジケトエステル)を合成し、同様のジヒドロフラン - クリッピング反応を調べる計画を立てた。最終的には、分子内に 6 か所の反応部位を持つそれぞれの反応基質を合成し、カゴ型のスーパーファン分子(**12**)の合成を最終目的とした。



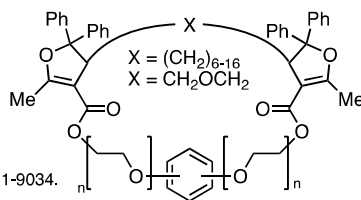
スーパーファン分子(**12**)

4. 研究成果

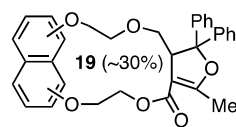
これまでの一連の酢酸マンガ(III)を用いた酸化反応に関する研究で、大環状化合物であるマクロリド類 **15** (*TL*, **2002**, *43*, 9031; *Synth*, **2011**, 1365)、マクロジオリド類 **16** (*Tet*, **2010**, *66*, 2683; *TL*, **1998**, *39*, 9197), [n]シクロファン類 **17**、[n.n]シクロファン類 **18** (*OBC*, **2011**, *9*, 1491)、ナフタレノファン類 **19** (*Tet*, **2009**, *65*, 9448) を合成した。末端アルカジエン類 **8** とビス(1,3-ジケトエステル)類 **9** のベンゼンをビフェニルに変えてジヒドロフラン - クリッピング反応にかけ、相当するシクロファン型大環状化合物 **10** ($m, n = 1-3$) を 40~64% の収率で得た。また、本研究でトリス(1,3-ジケトエステル)**14** と



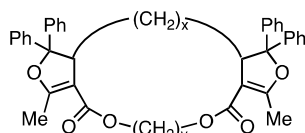
15: $n = 2-20$ (25-94%)
Tetrahedron Lett. **2002**, *43*, 9031-9034.
Synthesis **2011**, 1365-1374.



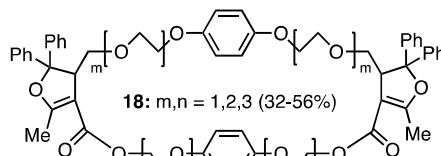
17: $n = 1-3$ (~64%)



Tetrahedron **2016**, *72*, 6963-6971.

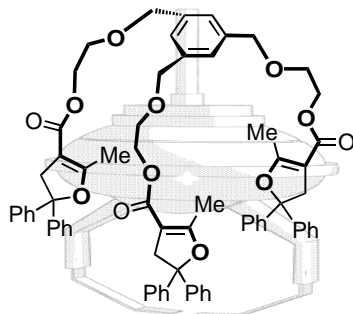


16: $x = 2-28, y = 2-26$ (22-86%)
Tetrahedron Lett. **1998**, *39*, 9197-9200.
Tetrahedron **2010**, *66*, 2683-2694.

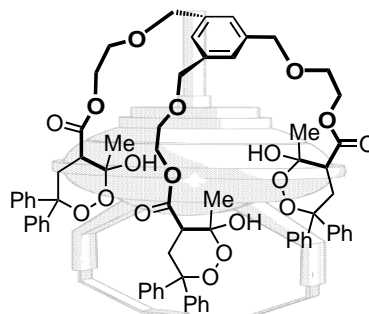


Org. Biomol. Chem. **2011**, *9*, 1491-1507.

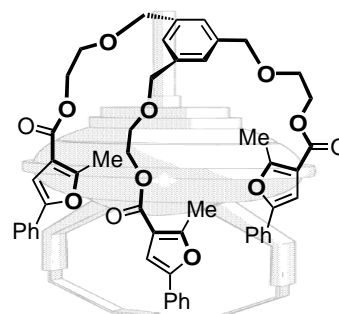
モノアルケンを反応させて UFO キャッチャー型トリポダンド分子(**20-22**)の合成も行なった。これまでに合成した大環状化合物 **16~18** や UFO キャッチャー型トリポダンド分子(**20-22**)の中には、水分子やアルカリ金属イオンを包接することができることも見出した。しかし、ナフタレンなどの有機化合物を包接することはできなかった(日本化学会第 92 春季年会, **2J3-38**, 2012)。



ジヒドロフラン型
UFOキャッチャー分子
20 (55%)

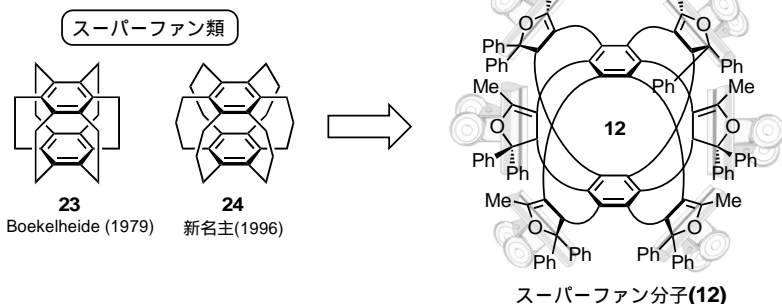


ジオキサン型
UFOキャッチャー分子
21 (67%)



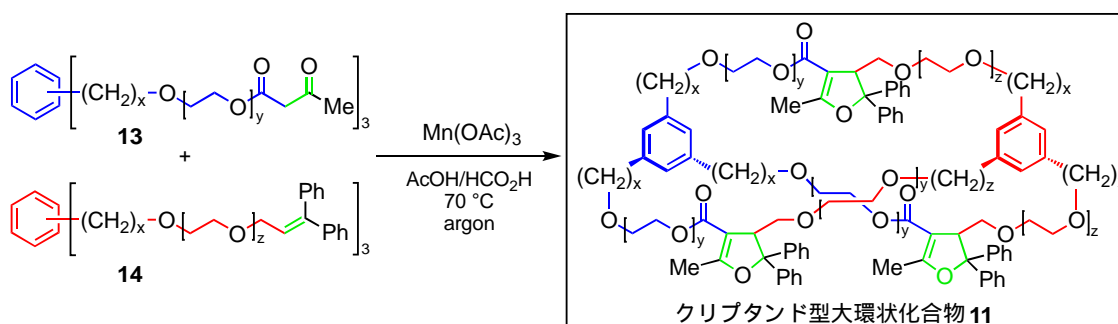
フラン型
UFOキャッチャー分子
22 (62%)

恐らく、包接⇔非包接の速度が速すぎるためと考えられる。そこで、網目状構造をもう少し剛直にして有機分子の包接能を高めたクリプタンド型大環状化合物 **11** やスーパーファン分子(**12**)を合成しようと考えた。[2.2]パラシクロファンから派生したベンゼン環を骨格とするスーパー



ファン類 **23** や **24** の合成は、1979年に Boekelheide ら、続いて 1996 年に新名主らによって達成された。しかし、スーパーファン類 **23** や **24** では大きな有機分子を包接することは不可能であり、有機分子の包接現象の観点からはもっとベンゼン環側鎖を伸ばしたスーパーファン類の合成が必要である。また、

単純なアルキル鎖やオキサメチレン鎖のみから成るスーパーファン類では、柔軟すぎて有機分子の包接現象が観察されない可能性もある。そこで、構造的にやや剛直なスーパーファン分子 (**12**) を、ジヒドロフラン環ブリッジが構築できるジヒドロフラン - クリッピング反応によって合成しようとした。このジヒドロフラン - クリッピング反応では大量合成が可能である。そのため、様々な有機分子との包接現象が十分に合成できたクリプタンド型大環状化合物 **11** やスーパーファン分子 (**12**) を使って観察できる。また、側鎖の長い **11** や **12** の内部は疎水的であり、効率良い Diels-Alder 反応などを起こさせる分子フラスコとしての機能も期待できる。

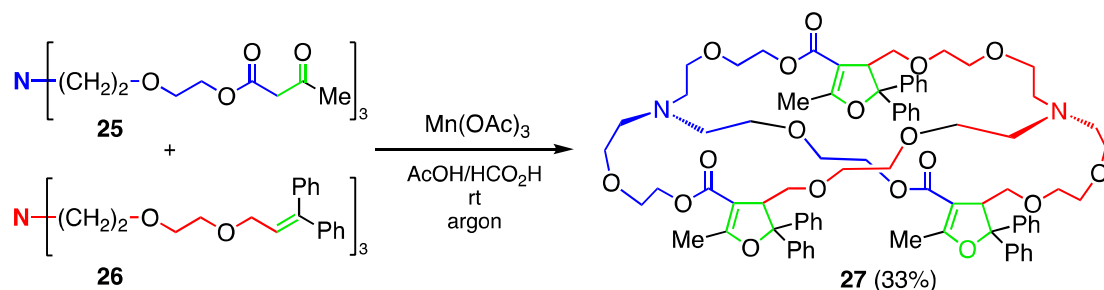


合成できたクリプタンド型大環状化合物 **11**

Entry	x	y	z	Yield/%
1	0	1	0	8
2	0	1	1	18
3	1	0	0	13
4	1	1	0	20
5	1	1	1	26
6	1	0	1	12
7	1	2	2	3

合成できた分子内に 3 か所の反応部位を持つ末端アルカジエン **13** とトリス(1,3-ジケトエステル)**14** につき、ジヒドロフラン - クリッピング反応にかけ、酢酸 - ギ酸系で最適化を行なった。その結果、one-pot で 7 種類のクリプタンド型大環状化合物 **11** の合成に成功した。ジヒドロフラン - クリッピング反応としてはギ酸存在下での反応の方が反応温度を 100 度から 70 度へ下げることができ、結果としてクリプタンド型大環状化合物 **11** の収率を上げることに成功した。得ら

れたクリプタンド型大環状化合物 **11** は全て分光学的手法と高分解能質量分析を用いた元素分析を行ない、全化合物の構造を決定した。残念ながら、研究期間内に分子内に 4 か所以上の反応部位を持つ末端アルカジエン類とテトラキス(1,3-ジケトエステル)類の合成には至らなかったため、これ以上のジヒドロフラン - クリッピング反応を用いたスーパーファン分子の合成はできなかった。また、トリエタノールアミンを原料としてアミン類 **25** と **26** を合成し、**25** とモノアルケンとの反応から **20** のようなジヒドロフラン型窒素コアトリポダンド分子の合成も行なった。さらに、酢酸 - ギ酸系室温条件下で **25** と **26** をジヒドロフラン - クリッピング反応にかけ、窒素コアクリプタンド **27** の合成にも成功した。残念ながら、クリプタンド型大環状化合物 **11** の合成研究だけに長時間を要し、**11** の各種包接現象の研究には至らなかった。また、合成したジヒドロフラン型窒素コアトリポダンド分子 **20** を用いたピクリン酸ナトリウムやカリウムとの包接現象は確認できなかった。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 10件）

1. 著者名 Sousuke Oka, Shintaro Hashimoto, Kazuki Hisano, and Hiroshi Nishino*	4. 巻 102(4)
2. 論文標題 Facile Access to Highly Substituted Dihydrofurans Using Resonated Vinylpentanedione Radicals Generated by Mn(III)-Based Oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/ COM-21-14450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Suzuka Yokote, Satomi Nishikawa, Keisuke Shibuya, Kazuki Hisano and Hiroshi Nishino*	4. 巻 76(20)
2. 論文標題 Selective synthesis of spiro and dispiro compounds using Mn(III)-based oxidation of tetracarbonyl compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 131165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2020.131165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takayuki Nagashimada, Masahiro Morikawa, Kengo Ohki, and Hiroshi Nishino*	4. 巻 100(1)
2. 論文標題 Mn(III)-Based Oxidative Cyclization of 2-((2-Arylamino)Ethyl)-Malonates: Synthesis of Quinolines via Tetrahydroquinolinedicarboxylates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/ COM-20-S(K)31	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Mohammad Mostafizur Rahman, Md. Din Islam, Zakia Islam, Samiron Kumar, Tahmina Akter Chowdhury, Hiroshi Nishino, and Md. Aminul Haque*	4. 巻 44(2)
2. 論文標題 Synthesis and characterization of new iminopyridazine butyronitrile hydrobromides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Bangladesh Acad. Sic.	6. 最初と最後の頁 131-138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3329/jbas.v44i2.51457	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Jun-ichi Sasaki, Makoto Kobayashi, Yusuke Ibe, and Hiroshi Nishino*	4. 巻 99
2. 論文標題 Mn(III)-BASED OXIDATIVE RADICAL RING-EXPANSION REACTION USING SQUARATE DERIVATIVES: SELECTIVE SYNTHESIS OF BIS(BUTENOLIDE)S AND THE ACETATE MONOMERS	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 958-988
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(F)62	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mehtap Ozgura*, Mehmet Yilmaz, Hiroshi Nishino, Eda Cinar Avar, Hakan Dal, A.Tarik Pekel and Tuncer Hokelek	4. 巻 43
2. 論文標題 Efficient Syntheses and Antimicrobial Activities of New Thiophene Containing Pyranone and Quinolinone Derivatives by Manganese(III) Acetate. The effect of Thiophene on Ring Closure-Opening Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New J. Chem.	6. 最初と最後の頁 5737-5751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NJ00054B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Shin-taro Katayama and Hiroshi Nishino*	4. 巻 25
2. 論文標題 Facile Synthesis of Spiro[cyclohexane-1,3'-indoline]-2,2'-diones	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heterocycl. Commun.	6. 最初と最後の頁 157-161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/hc-2019-0022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shin-taro Katayama and Hiroshi Nishino*	4. 巻 51
2. 論文標題 Mn(III)-Based Oxidative Cyclization of N-Aryl-2-oxocycloalkane-1-carboxamides: Synthesis of Spiroindolinones	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 3277-3286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0037-1611563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takeshi Inoue and Hiroshi Nishino	4. 巻 97
2. 論文標題 FACILE SYNTHESIS OF INDOLELACTONES USING Mn(III)-BASED OXIDATIVE SUBSTITUTION-CYCLIZATION REACTION	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 431-450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-18-S(T)31	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Thanh-Truc Huynh, Hiroyasu Yamakawa, Van-Ha Nguyen, and Hiroshi Nishino	4. 巻 3
2. 論文標題 Mn(III) Based Oxidative Cyclization of Alkenes Using Tricarbonyl System	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 6414-6420
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201801443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計25件(うち招待講演 0件/うち国際学会 13件)

1. 発表者名 渋谷 佳祐、近松 郁香、横手 鈴香、西川 里美、久野 和樹、西野 宏
2. 発表標題 テトラカルボニル化合物のMn(III)酸化反応を利用したスピロ、ジスピロ化合物やジオキサ[4.4.3]プロペラン類の合成
3. 学会等名 第30回記念万有福岡シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡 壮輔・西野 宏
2. 発表標題 3-ビニルペンタン-2,4-ジオン類を用いたMn(OAc) ₃ の反応と植物ホルモン合成への応用
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷佳佑・西野宏
2. 発表標題 テトラケトン類を用いたジオキサ[4.4.3]プロペラン化合物の合成
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷佳佑・西野宏
2. 発表標題 Mn(III)に基づく酸化的環化を用いたジオキサ[4.4.3]プロペラン化合物の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡壮輔・西野宏
2. 発表標題 3-(2,2-ジアリールビニル)ペンタン-2,4-ジオン類および類縁体を用いたMn(III)に基づく反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 立川裕基・西野宏
2. 発表標題 1,7-オクタジエン類とマロンアミド誘導体を用いたMn(III)に基づく酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森永浩司・西野宏
2. 発表標題 3-Acetyl-2-(2-methoxyaryl)-4,5-dihydrofuran類の多段階連続酸化反応を利用した benzofurochromenone 類の生成と反応機構
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下石龍太郎・西野宏
2. 発表標題 1,1-ジアリールエテン類とN,N'-二置換マロンアミド類を用いたMn(III)に基づく酸化 的環化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片山慎太郎・西野宏
2. 発表標題 スピロ(シクロアルカン-1,3'-インドリン)-2,2'-ジオン類の簡単な合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡壮輔・西野宏
2. 発表標題 3-(2,2-ジアリールビニル)ペンタン-2,4-ジオン類を用いたMn(III)に基づく酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渋谷佳佑・西野宏
2. 発表標題 メチレンビス(シクロヘキサンジオン)類を用いる[4.4.3]プロペラン類の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yu-uki Nakano and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Synthesis of 4-Acetyl-3-benzoyl-5-methyl-3H-spiro[furan-2,3'-indolin]-2'-ones Using Mn(III)-Based Oxidation of 3-Acetyl-2-(1H-indol-3-yl)-1-phenylpentane-1,4-diones
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of KCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sosuke Oka and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Reaction of 3-(2,2-Diarylvinyl)pentane-2,4-diones Using Manganese(III) Acetate: Synthesis of 4,5-Dihydrofurans and 1,2-Dioxin-3-ols
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of KCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Shibuya and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Synthesis of Dioxo[4.4.3]propellanes Using Mn(III)-Based Reaction of Methylenebis(cyclohexanedione)s with Alkenes
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of KCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野佑基・西野 宏
2. 発表標題 3-Acetyl-2-(1H-indol-3-yl)-1-phenylpentane-1,4-dione類を用いたMn(III)酸化：4,9-dihydropyrano[2,3-b]indole類の生成
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同大会 外国人研究者交流国際シンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高柳隼平・西野 宏
2. 発表標題 2,2'-Methylenebis(3-hydroxycyclopent-2-en-1-one)類Mn(III)に基づく酸化的 ラジカル環化反応：Spiro[cyclopentane-1,3'-cyclopenta[b]furan]類の合成
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同大会 外国人研究者交流国際シンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江口一輝・西野 宏
2. 発表標題 Mn(III)に基づくジヒドロフラン - クリップ反応を用いたトリポダンド型および クリプタンド型化合物の合成
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同大会 外国人研究者交流国際シンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Nishino,* Ryosei Wada, and Kazuki Eguchi
2. 発表標題 Synthesis of Tripodand- and Dicyptand-Type Compounds Using Mn(III)-Based Dihydrofuran-Clipping Reaction
3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuma Yasutake and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Study on the Mn(III)-Based Oxidative Cyclization of Curcumine Derivatives
3. 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Shibuya and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Synthesis of Dioxo[4.4.3]propellanes Using Mn(III)-Based Oxidative Cyclization
3. 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sosuke Oka and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Reaction of 3-(2,2-Diarylvinyl)pentane-2,4-diones and the Analogs with Mn(OAc) ₃ . Synthesis of 4,5-Dihydrofurans and 1,2-Dioxin-3-ols
3. 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 unpei Takayanagi and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Mn(III)-Based Oxidative Radical Cyclization of 2,2'-Methylenebis(3-hydroxycyclopent-2-en-1-one)s
3. 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuuki Nakano and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Synthesis of Spirolactams and Spirodiimines by Mn(III)-Based Oxidative Cyclization
3. 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Huynh Thanh Truc and Hiroshi Nishino
2. 発表標題 Synthesis of Spiro Tetrahydrofurans Using Mn(III)-based Oxidative Radical Cyclization of 4-Acylpyrrolidine-2,3-diones and 3-Acylbutyrolactones
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同大会 外国人研究者交流国際シンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野佑基・西野 宏
2. 発表標題 3-Acetyl-1-phenylpent-2-ene-1,4-dioneを用いたMichael付加体および複素環化合物の合成
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
バングラデシュ	Jagannath University	Department of Chemistry		
ベトナム	Dalat University	Department of Chemistry		
トルコ	Ankara University	Department of Chemistry		
エジプト	Tanta University	Department of Chemistry		