

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H03051

研究課題名(和文) 直截的 共役拡張反応による共役ポリエン分子の合成と応用

研究課題名(英文) Synthesis and Application of Conjugated Polyene Molecules by a Direct π -Expansion Reaction

研究代表者

平野 雅文(Hirano, Masafumi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70251585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,670,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではRu(0)錯体を触媒として共役ジエンとアルキンとの反応により共役トリエンや共役テトラエンが生成する新規触媒反応を確立し、合成的応用を目指した。特にホウ素置換基を有する共役ジエンやアルキンとの反応に引き続き、クロスカップリング反応を行うことで、海洋天然物Navenone Bの全合成や細胞死制御分子Bongkreikic acidの形式合成に成功した。また、イミノアルキンと共役ジエンの反応では窒素置換基を持つ共役トリエンが生成した後に芳香族化が進行する新規な多置換ピロールの合成法を発見した。また、本反応は有機半導体物質などの 共役拡張に有効であることも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は学術的には新規な共役ポリエン、非共役ポリエン分子の構築法を確立するとともにホウ素などの反応性置換基を導入してその合成的有用性を実現し、実際に天然物や電子材料などの合成に適用した。国際的学術誌に合計13報の論文発表をおこなった。また、2件の特許出願を行いJSTの支援によりいずれも各国移行を伴う国際特許となった。学生や一般社会人に向けた化学雑誌への掲載2件、化学ポータルサイトChem-Stationへの掲載2件、新聞報道4件、本研究に関わる企業との共同研究1件、国際共同研究3件など社会的、国際的にも意義ある研究を実施した。

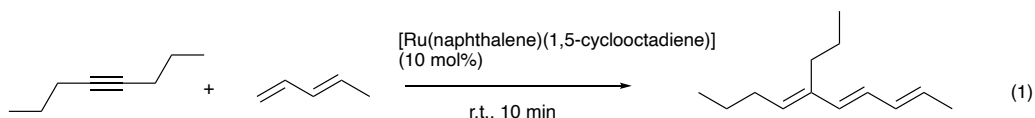
研究成果の概要(英文)：In this study, a novel catalytic reaction between conjugated dienes and alkynes catalyzed by Ru(0) complexes to form conjugated trienes and tetraenes was established. In particular, following reactions between the boron-substituted conjugated dienes and alkynes, cross-coupling reactions led to the total synthesis of the marine natural product Navenone B and the formal synthesis of the apoptosis control molecule Bongkreikic acid. In addition, a novel method for the synthesis of polysubstituted pyrroles was discovered, in which the reaction of an iminoalkyne with a conjugated diene leads to the formation of a conjugated triene with a nitrogen substituent followed by aromatization. The reaction was also found to be effective for the π -conjugation extension of organic semiconducting materials and other materials.

研究分野：分子触媒化学

キーワード：交差二量化 合成ビルディングブロック 天然物の合成 有機半導体物質

1. 研究開始当初の背景

鎖状共役ポリエン構造には生理活性物質をはじめ多くの有用化合物が知られている。しかし、その合成は、Wittig 反応や Horner-Wadsworth-Emmons 反応などや反復的クロスカップリング法などが用いられており、いずれの反応の場合も段階的なポリエン構築反応となる。我々のグループでは 2016 年に 0 価ルテニウム錯体を触媒とした内部アルキンと共役ジエンの反応により、形式的にはアルキンが共役ジエンの末端炭素—水素結合に *cis* 挿入する触媒反応を見出した。例えば [Ru(naphthalene)(1,5-cyclooctadiene)] (10 mol%) を触媒とした 4-オクチンと 1,3-ペンタジエンの反応では、室温で 10 分間の反応により (2*E*,4*E*,6*E*)-6-プロピルデカ-2,4,6-トリエンが収率 77% で生成した (式 1)。この反応はこれまでに類似反応のない新規反応であり、0 価ルテニウム以外の触媒では進行しない反応である。



2. 研究の目的

そこで本研究ではこの新規な共役ポリエン構築法を発展させて合成的応用に結実させるために以下の 5 項目の課題を実施することを目的とした。

- 【課題 1】直截的 π 共役拡張反応による共役ポリエン分子の構築
- 【課題 2】非対称内部アルキンを用いた位置選択性制御
- 【課題 3】側鎖のない共役ポリエン分子の合成
- 【課題 4】反応性ポリエン分子の合成
- 【課題 5】有機半導体を志向した分子性 π 共役芳香族化合物の合成と物性評価

3. 研究の方法

【課題 1】については、各種アルキンとジエンの反応による共役トリエンを合成する他、アルキンとジエンの反応では共役トリエンの生成に留まるため、2 当量のアルキンとブタジエンの反応によるテトラエンの合成やエンインとジエンの反応によるテトラエン合成を実施する。また非共役ジエンの合成についても検討を行う。【課題 2】については非対称内部アルキンが共役ジエンと反応する際の位置選択性の支配因子を解明する。【課題 3】については、末端アルキンを用いた反応ではアルキンの環化三量化生成物を含む複雑な混合物となるため、シリルアルキンと反応させた後にプロト脱シリル化などを検討する。【課題 4】についてはケイ素やホウ素置換基を有するポリエン分子を合成し、これらの反応性置換基を用いた合成ビルディングブロックとしての展開を行い、天然物や生理活性物質の合成を行う。【課題 5】についてはヘテロアセンなどの有機半導体分子に共役鎖を本方法により導入し、その物性評価を行うこととした。

4. 研究成果

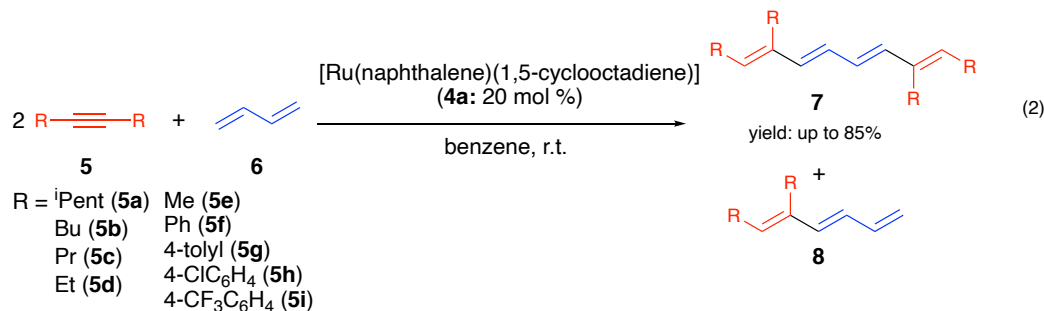
(1) 【課題 1】直截的 π 共役拡張反応による共役ポリエン分子の構築

はじめにアルキンとジエンの反応により共役トリエンが生成する反応において触媒の検討を行った (表 1)。その結果、類似のアルキンとアルケンの反応が進行することが知られている Ru(II)、Fe(II)、Rh(I) や Co(II) 錯体では共役トリエンは生成せず、Ru(0) 錯体もしくは Ru(0) を反応系で発生する Ru(II) 錯体のみが活性を示した (表 1)。ここで [Ru(naphthalene)(1,5-cyclooctadiene)] (**4a**) を触媒として、内部アルキンと共役ジエンとしてブタジエンを用いた反応を行ったところ、ブタジエンに対して 2 当量のアルキンが反応して共役テトラエンが生成することが明らかとなった。この反応の中間体は共役トリエン **8** である (式 2)。

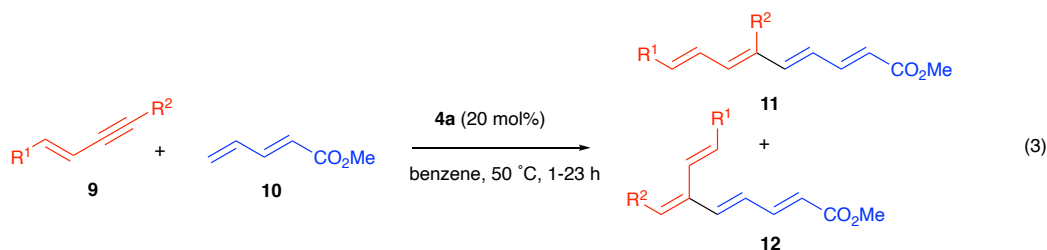
表 1. 共役トリエンの合成における触媒検討。^a

Entry	Catalyst	Solvent	Time (h)	Yield (%)
1	[Ru(naphthalene)(cod)]	benzene	0.5	89
2	[Ru(acac) ₂ (cod)]/BuLi	hexane	7	83
3	[Rh(cod) ₂]BF ₄ /BINAP	C ₂ H ₄ Cl ₂	24	0
4	[RuCp*(NCMe) ₃]PF ₆	acetone	20	trace
5	[FeCl ₂ L ₁]/active Mg ^b	Et ₂ O	23	trace
6	[CoBr ₂ (PPh ₃) ₂]/PPh ₃ /Zn	MeCN	24	4
7	[CoBr ₂ (dppp)]/Zn/ZnI ₂	CH ₂ Cl ₂	24	0
8	[Ru(naphthalene)(cod)]	toluene	0.5	87
9	[Ru(naphthalene)(cod)]	acetone	0.5	90
10	[Ru(naphthalene)(cod)]	hexane	0.5	60
11	[Ru(naphthalene)(cod)]	Et ₂ O	0.5	70
12	[Ru(naphthalene)(cod)]	dioxane	0.5	70

^aThese product yields were estimated by ¹H NMR based on an internal standard such as 1,4-dioxane. Cod stands for 1,5-cyclooctadiene. ^bL₁ = (1-phenyl-*N*-pyridine-2-ylmethylene)ethanamine.

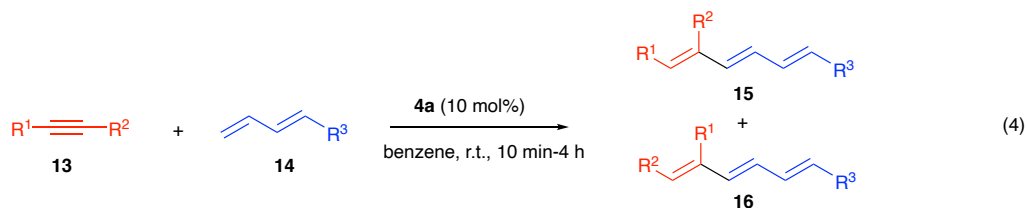


また、エンイン **9** はブタジエンとは反応しなかったが、置換共役ジエンとは反応して共役テトラエンを与えた (式 3)。異種置換エンインでは置換基 R¹ がアリール基やシリル基の場合には選択的に **11** が、R² がアリール基の場合には選択的に **12** が生成した。



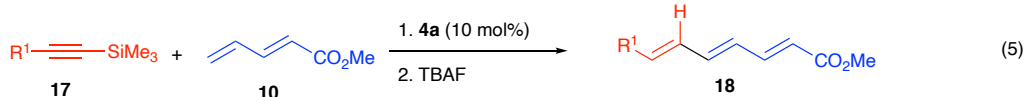
(2) 【課題 2】非対称内部アルキンを用いた位置選択性制御

非対称内部アルキンと共役ジエンとの反応ではアルキンが反応する際の位置選択性に由来した 2 種類の位置異性体が生成する (式 4)。置換基としてパラ位に異なる誘起効果を示す置換基を持つ非対称ジアリールアセチレンを用いて反応を行ったところ Hammett の置換基定数の差 $\Delta\sigma_p$ と **15/16** の生成比の対数値は良好な直線関係を示し、R¹ が電子求引性置換基の場合に **15** を与えること、Taft の立体置換基定数 ΔE_s には依存しないこと、R³ による影響は少ないことが分かった。また、これはルテナニクル中間体の α 位が電子豊富であるため電子求引基が好まれると考えられた。また、R¹ がアリール基、R² がアルキル基の場合には **15** が優先され、R² がシリル置換基の場合にも例外なく **15** が生成した。



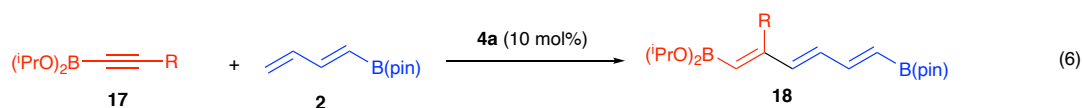
(3) 【課題 3】側鎖のない共役ポリエン分子の合成

シリルアルキンと共役ジエンとの反応ではシリル基が例外なく **internal** 側に位置した共役トリエンが生成することを利用し、反応後にフッ化物イオンを反応させることによりプロト脱シリル化が進行し、側鎖置換基のない共役トリエンが生成することが明らかとなった (式 5)。

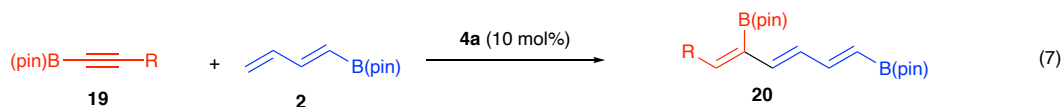


(4) 【課題 4】反応性ポリエン分子の合成

反応性ポリエン分子としてボロナト基を有するアルキン、共役ジエン、アルケンを用いてモノおよびジボロナトポリエン分子の構築に成功した (式 6)。



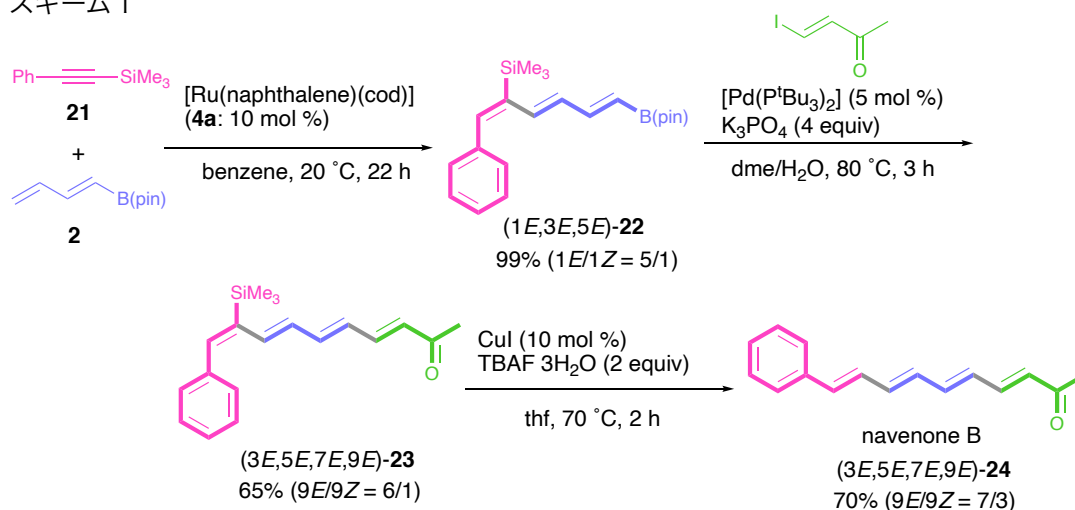
また、アルキニルボロン酸のボロナト基がピナコラトエステルである場合には、ボロナト基が **internal** となる位置選択性で反応が進行した (式 7)。



化合物**20**のボロナト基は同じマスクを持つが、末端ボロナト基は反応性が高く[Pd(PPh₃)₄]を触媒としたクロスカップリング反応が進行する。しかし、内部ボロナト基はこの条件では反応せず、Fu触媒 ([Pd(P^tBu₃)₂)]を用いることではじめてクロスカップリングが進行する。この反応性を利用して同じマスクを持つボロナト基に異種置換基を導入することも可能であった。

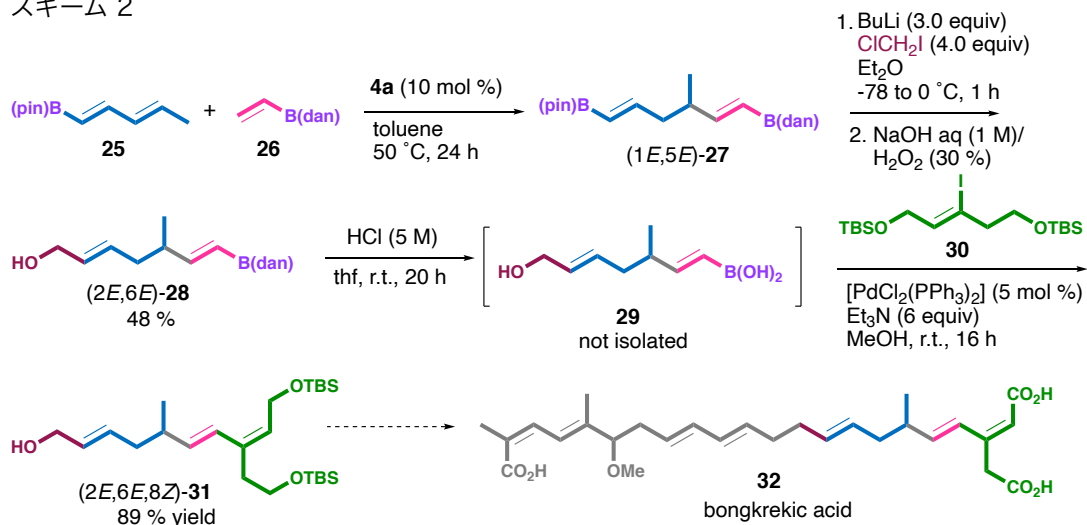
ボロナト基を有する共役ポリエンの合成を利用して海洋天然物Navenone Bの合成を行った(スキーム1)合成したNavenone B (**24**)はウミウシの警報フェロモンであり、実際にミスジウミウシに合成したNavenone Bを投与したところ回避行動が確認された。

スキーム1



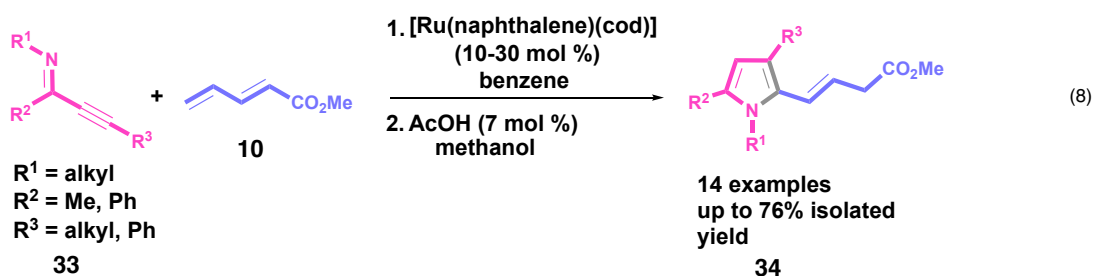
また、**4a**を触媒としたボロナト基を有するアルケンとボリル化-1,3-ペンタジエンの反応ではジボリル化1,5-ジエンが生成した。この反応をもとに1,3,7-トリエン**31**を合成した(スキーム2)。

スキーム2



31はアポトース制御分子として知られるボンクレキン酸**32**の合成中間体であり、ボンクレキン酸の形式合成となった。これらの反応はJSTの支援により特許出願し、2件の国際特許化と各国移行を行った。

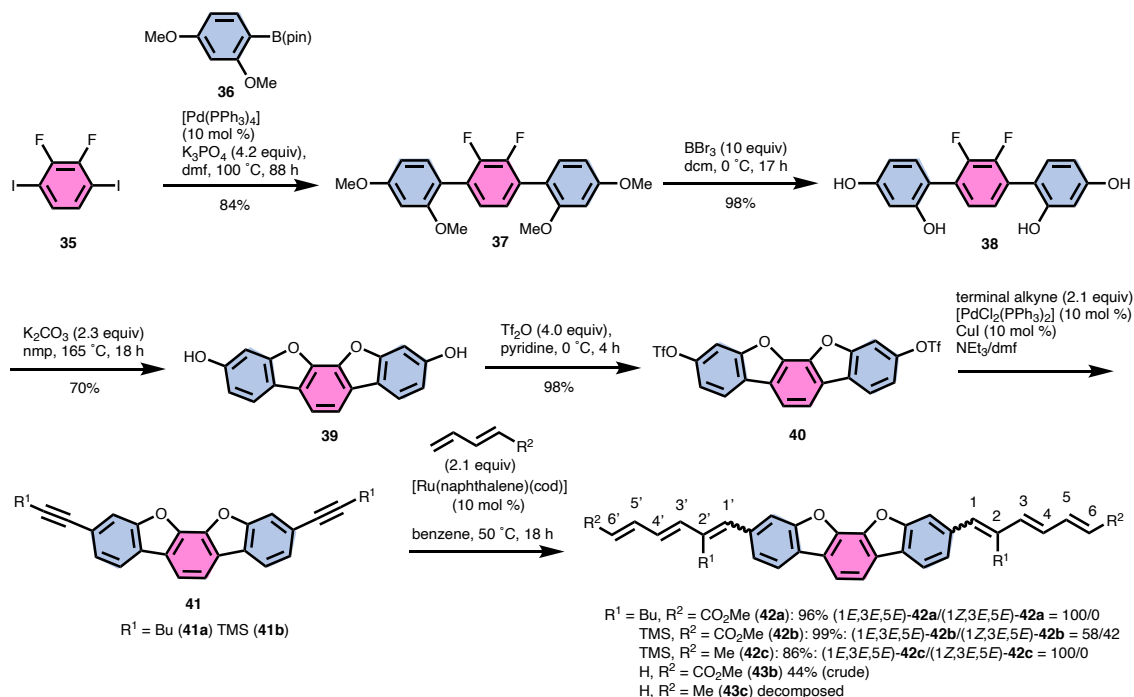
イミノアルキンとペンタジエン酸メチルとの反応では、イミノ共役トリエンを中間体として分子内環化と芳香族化が進行して多置換ピロール**34**が生成する新規な反応を発見した(式8)。この反応では最初にイミノ共役トリエンが生成し、メタノール中では加水分解することなしに環化芳香族化が進行してピロールとなる。この反応は環化が酸により促進されるが、メタノール中で交差二量化を行うことで、1工程でピロールを得ることも可能である。この反応では必ず2位に末端エステル基を有する多置換ピロールが生成するが、この構造はC型肝炎ウイルスの増殖を阻害する医薬品(HCV RdRp阻害剤)として研究が行われているため医薬品への応用が期待される。



(5) 【課題5】有機半導体を志向した分子性π共役芳香族化合物の合成と物性評価

この研究ではフェロセニルフェロセンによる共役ポリエンの電荷移動の評価をするとともにヘテロアセンの共役トリエン基の新規導入により、サイクリックボルタンメトリー、UV-VISや蛍光発光ならびにTD-DFT計算によりヘテロアセン分子のπ共役の拡張が確認された(スキーム3)。ただしこれらの化合物を用いたデバイス作成時の蒸着工程で熱安定性の不足により分解が確認され、トランジスタ特性の評価を行うことはできなかった。

スキーム3



以上のように本研究では、共役トリエンやテトラエンを合成する新規な触媒反応を発見・確立し、その位置選択性に関する支配因子を解明するとともに、反応性官能基を導入して天然物や電子材料への展開を実施した。これにより鎖状共役分子の合成における新しい学理展開が拓かれた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ayumi Kuramochi, Nobuyuki Komine, Sayori Kiyota, Masafumi Hirano	4. 巻 94
2. 論文標題 Ru(0)-Catalyzed Synthesis of Borylated-Conjugated Triene Building Blocks by Cross-Dimerization and Their Use in Cross-Coupling Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2113-2132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Asami Sawasaki, Nobuyuki Komine, Susumu Kawauchi, Masafumi Hirano	4. 巻 45
2. 論文標題 New Strategy for Synthesising Conjugated Hexatrienylferrocenes via Cross-Dimerisation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 14988-14998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nj05413e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masafumi Hirano, Shuhei Machida, Ryota Abe, Takuya Mishina, Nobuyuki Komine, Hsyueh-Liang Wu	4. 巻 40
2. 論文標題 Cross-Dimerization of 2,5-Dihydrofuran with Conjugated Dienes Catalyzed by (Chiral Diene)ruthenium(0) Complexes and Origins of the Enantioselectivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3370-3388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00368	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Masafumi Hirano, Harumi Okada, Chikara Hayasaka, Nobuyuki Komine, Sayori Kiyota, Koji Nakano	4. 巻 46
2. 論文標題 Dibenzo[d,d0]benzo[2,1-b:3,4-b0]difurans with Extended p-Conjugated Chains: Synthetic Approaches and Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 1003-1017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1nj04796e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shione Okazaki, Keita Shimada, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano	4. 巻 41
2. 論文標題 Ru(0)-Catalyzed Regioselective Synthesis of Borylated-1,4- and -1,5-Diene Building Blocks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 390-411
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00615	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinnosuke Kurita, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano	4. 巻 24
2. 論文標題 Ru(0)-Catalyzed Synthesis of Conjugated Iminotrienes and Subsequent Intramolecular Cyclization Giving Polysubstituted Pyrroles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2973-2977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.2c00773	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 平野雅文	4. 巻 72
2. 論文標題 生物活性物質の骨格多様化と合成工程短段階化に関する新技術 (特集: 創薬を支える独創的な技術開発)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 月刊「化学工業」	6. 最初と最後の頁 21-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kiyota Sayori, Hirano Masafumi	4. 巻 44
2. 論文標題 An insight into regioselectivity in the transformation through a ruthenacycle	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 2129 ~ 2145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NJ04880D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirano Masafumi, Kuramochi Ayumi, Shimada Keita, Komine Nobuyuki, Kiyota Sayori, Westcott Stephen A.	4. 巻 55
2. 論文標題 Catalytic cross-dimerisation giving reactive borolated polyenes toward cross-coupling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10527 ~ 10530
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC05930J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hirano Masafumi, Komine Nobuyuki, Arata Eri, Gridneva Tatiana, Hatori Atsuya, Kaizawa Naoki, Kamakura Kohei, Kuramochi Ayumi, Kurita Shinnosuke, Machida Shuhei, Okada Harumi, Sawasaki Asami, Uchino Takumi	4. 巻 60
2. 論文標題 Recent advances of achiral and chiral diene ligands in transition-metal catalyses	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 150924 ~ 150924
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.07.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirano Masafumi	4. 巻 9
2. 論文標題 Recent Advances in the Catalytic Linear Cross-Dimerizations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 1408 ~ 1430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b04676	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 Hirano Masafumi, Kobayashi Hideyuki, Ueda Takao, Hiroi Yuki, Abe Ryota, Komine Nobuyuki, Colebatch Annie L., Bennett Martin A.	4. 巻 37
2. 論文標題 In Situ Routes to Catalytically Active Ru(0) Species by Reduction of Readily Available, Air-Stable Precursors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1092 ~ 1102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00882	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 Hirano Masafumi、Tanaka Yukino、Komine Nobuyuki	4. 巻 37
2. 論文標題 Synthesis of and Catalytic Linear Cross-Dimerizations by an Electron-Deficient Cyclic Diene Complex of Ruthenium(0)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 4173 ~ 4176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00645	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kiyota Sayori、Hirano Masafumi	4. 巻 37
2. 論文標題 Ru(0)-Catalyzed Straightforward Synthesis of Conjugated Tetraenes: An Approach using Two Internal Alkynes with 1,3-Butadiene	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 227 ~ 234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 平野 雅文	4. 巻 73, Vol. 5
2. 論文標題 電子材料、医薬品の鍵構造をワンポット合成 - ブタジエンとアセチレン誘導体でつくる共役テトラエン	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 月刊「化学」	6. 最初と最後の頁 12-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計38件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 栗田 真之介、清田 小織、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 鎖状交差二量化反応による共役イミノトリエンの生成とそれらを中間体とする多置換ピロールの新規合成
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富田 雄介、原口 尚人、清田 小織、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 共役ジエンとアルキンとの分子間環化二量化によるピシクロ[3.1.0]ヘキセンの位置及びジアステロ選択的合成
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本 莉奈、清田 小織、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 位置およびエナンチオ選択的鎖状交差二量化反応によるキラルシリル化スキップジエンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平野 雅文
2. 発表標題 新規な鎖状交差二量化反応の創成と電子材料物質・天然物合成への展開
3. 学会等名 新化学推進協会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡崎 汐音、島田 恵太、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 非対称1,6-ジボリル-1,5-ジエンの直截的合成と 位置選択的クロスカップリングへの応用
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川 可南子、清田 小織、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 1,3-エンインと1,3-ジエンを用いた共役テトラエンの直截的合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清田 小織、鎌倉 光平、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 共役トリエンでクロスリンクされた芳香族分子の合成と物性評価
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鎌倉 光平、小峰 伸之、清田 小織、平野 雅文
2. 発表標題 鎖状交差三量化による芳香族複素環を含む共役ポリエン分子の合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒田 恵理、小峰 伸之、清田 小織、平野 雅文
2. 発表標題 交差二量化反応によるケイ素置換共役トリエンビルディングブロックの合成とクロスカップリング反応
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内野 匠、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 エナンチオ選択的交差二量化反応によるキラルポリル化スキップジエンの合成
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野 雅文、倉持 歩実、小峰 伸之、清田 小織
2. 発表標題 交差二量化によるホウ素化共役トリエンビルディングブロックの合成とクロスカップリング反応への応用
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masafumi Hirano
2. 発表標題 Enantioselective Synthesis of C3-Substituted Dihydrofurans by Cross-Dimerization
3. 学会等名 The 2nd International Electronic Conference on Catalysis and Sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内野 匠、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 エナンチオ選択的交差二量化反応によるポリル化スキップジエンの合成
3. 学会等名 JACI 第10回GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前川 可南子、小峰 伸之、清田 小織、平野 雅文
2. 発表標題 1,3-エンインと1,3-ジエンを用いた共役テトラエンの直截的合成
3. 学会等名 JACI 第10回GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡崎 汐音、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 ジボリル化非共役ジエンをビルディングブロックとする位置選択的構造導入
3. 学会等名 JACI 第10回GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒田 恵里、齋藤 諒、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 交差二量化反応によるシリル化共役トリエンの触媒的合成とクロスカップリングへの応用
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 沢崎 朝美、小峰 伸之、平野 雅文
2. 発表標題 フェロセニル共役トリエンの触媒的合成と物性
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 平野雅文、島田啓太、小峰伸之
2. 発表標題 鎖状交差二量化によるポリル化ジエンの触媒的合成と応用
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masafumi Hirano
2. 発表標題 Ru-Catalyzed Cross-Dimerizations: The Historical Background and the Future
3. 学会等名 SUSTech Symposium 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平野 雅文・齋藤 諒・小峰伸之・清田小織
2. 発表標題 シリル化共役トリエンの触媒的合成とプロト脱シリル化反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keita Shimada, Nobuyuki Komine, Sayori Kiyota, and Masafumi Hirano
2. 発表標題 Catalytic Synthesis of Reactive Skipped Dienylboronate Esters and Their Applications to Building Blocks
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ayumi Kuramochi, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, and Masafumi Hirano
2. 発表標題 Direct Synthesis of Conjugated Polyenes Having a Reactive Boronate and Their Synthetic Application
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masafumi Hirano
2. 発表標題 Ru(0)-Catalyzed Chemo-, Regio- and Enantioselective Linear Cross-Dimerization: From Mechanism to Applications
3. 学会等名 102nd Canadian Chemistry Conference and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清田 小織・平野 雅文
2. 発表標題 非対称内部アルキンと共役ジエンを用いた共役トリエンの触媒的合成：位置選択性に及ぼす電子的及び立体的置換基効果
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 島田 恵太・清田 小織・小峰 伸之・平野 雅文
2. 発表標題 反応活性なホウ素置換基を有するスキップジエンビルディングブロックの触媒的合成
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 倉持 歩実・清田 小織・小峰 伸之・平野 雅文
2. 発表標題 反応活性なホウ素置換基を有する共役トリエンビルディングブロックの触媒的合成
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 田中 雪乃・小峰 伸之・Hsyueh-Liang Wu・平野 雅文
2. 発表標題 キラルピシクロヘプタジエン)ルテニウム(0)錯体を触媒とする 共役ジエンとアクリル酸メチルとの触媒的不斉交差二量化反応
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 Ayumi Kuramochi, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Direct Coupling of Nonprotected Alkynylboronate with Conjugated Dienes
3. 学会等名 International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sayori Kiyota, Ryo Saito, Seoyoung In, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Direct Coupling of Conjugated Dienes with Unsymmetric Internal Alkynes and the Regioselectivity Control
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Saito, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Synthesis and Protodesilylation of Silyl-substituted Conjugated Trienes by Direct Coupling of Silylalkynes with Conjugated Dienes
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島田 恵太・小峰 伸之・平野 雅文
2. 発表標題 Ru(0)錯体触媒を用いた1,2-ジメチレンシクロヘキサンと置換アルケン間の 鎖状交差二量化反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Ru(0)-Catalyzed Direct Synthesis of Linear Conjugated Tetraenes
3. 学会等名 XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masafumi Hirano, Sayori Kiyota, Ryo Saito, Seonyoung In, Nobuyuki Komine
2. 発表標題 Direct Approach to Conjugated Polyenes and the Mechanistic Insights
3. 学会等名 XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sayori Kiyota, Seonyoung In, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Ru(0)-Catalyzed Synthesis of Conjugated Trienes and Tetraenes by Direct Coupling of Conjugated Dienes with Internal Alkynes
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 (英語講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤 諒、小峰伸之、平野雅文
2. 発表標題 共役ジエンとシリル置換アルキンの直接カップリングによる共役トリエンの合成とプロト脱シリル化反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masafumi Hirano
2. 発表標題 Recent Development on Ru(0)-Catalyzed Direct Synthesis of Conjugated Polyene Molecules
3. 学会等名 TMU-PetroMat Joint Mini-Symposium on Catalysis and Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平野雅文、齋藤 諒、清田小織、小峰伸之
2. 発表標題 Ru(0)錯体触媒によるベンゼン環結合型共役トリエン、ヘキサエンおよびノナエンの直截的合成
3. 学会等名 第120回触媒討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryo Saito, Sayori Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano
2. 発表標題 Ru(0)-Catalyzed Direct Coupling of Di- and Triynylbenzenes with Conjugated Dienes giving Benzene-fused Hexaenes and Nonaene
3. 学会等名 OMCOS 19 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Boron-containing conjugated polyene compound, method for producing same, and method for producing conjugated polyene compound	発明者 Masafumi Hirano et al.	権利者 東京農工大学
産業財産権の種類、番号 特許、WO 2020059824 A1 20200326	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計3件

産業財産権の名称 Boron-containing conjugated polyene compound, method for producing same, and method for producing conjugated polyene compound	発明者 Masafumi Hirano et al.	権利者 東京農工大学
産業財産権の種類、番号 特許、WO2020059824	取得年 2020年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 含ホウ素ポリエン化合物及びその製造方法	発明者 平野雅文、倉持歩実、小峰伸之、清田小織	権利者 東京農工大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-174979	取得年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 含ホウ素化合物及びその製造方法	発明者 平野雅文、島田恵太、小峰伸之、清田小織	権利者 東京農工大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-021791	取得年 2019年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

Research 研究概要 http://web.tuat.ac.jp/~hirano/kohrc/researchtutorial_frame.html#00

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			
カナダ	Mount Allison University	Ryerson University		
その他の国・地域（台湾）	国立台湾師範大学			
オーストラリア	The Australian National University			