

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01983

研究課題名(和文) 多重ヘリセンが拓く非平面共役分子の新展開

研究課題名(英文) New Developments in Non-Planar Conjugated Molecules Opened by Multiple Helicenes

研究代表者

神川 憲 (Kamikawa, Ken)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40316021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：[5]ヘリセニルアライン前駆体を合成し、アセチレンジカルボン酸ジメチルとのPd触媒を用いた交差 [2+2+2] 環化三量化反応による三重ヘリセンの触媒的不斉合成の検討を行った。様々な不斉配位子を用いて種々検討を行ったところ、(S)-QUINAP を用いたときに収率 49%、エナンチオ選択性 96% ee で三重ヘリセンを得ることができた。また、アザヘリセン前駆体を合成し、続いてPd触媒存在下、ダブル脱水素型 C-H カップリング反応を行った。その結果、目的とする S 字型ジアザ[10]ヘリセン を単一のジアステレオマーとして、収率 90% にて合成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、近年発展の目覚ましい多重ヘリセンの化学の進展に大いに寄与するものである。本研究で初めて合成が達成された光学活性三重ヘリセンやS字型ジアザヘリセンなどの合成法、構造、および物性など、新たに得られた基礎的知見が加わったことによる学術的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized [5]helicenyl arene precursors and investigated their catalytic asymmetric synthesis of triple helicenes by Pd-catalyzed cross [2+2+2] cyclotrimerization with dimethyl acetylenedicarboxylate. We investigated the catalytic asymmetric synthesis of triple helicenes by Pd-catalyzed crossed [2+2+2] trimerization with dimethyl azahelic acid. Among various asymmetric ligands, (S)-QUINAP gave triple helicenes in 49% yield and 96% enantioselectivity. We also synthesized azahelicene precursors and subsequently carried out a double dehydrogenative C-H coupling reaction in the presence of Pd catalyst. As a result, we succeeded in synthesizing the desired S-shaped diaza[10]helicene as a single diastereomer in 90% yield.

研究分野：有機合成化学

キーワード：ヘリセン

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボン・ナノチューブに代表される非平面 π 共役分子は、その特異な構造、および電子的特性により、多くの科学者の関心を集めている。本質的に平面構造を好む芳香族分子に非平面性を付与することは、多様な電子物性の発現や独特の動的挙動の獲得を促す。従って、多芳香族 π 共役分子に対して、いかに非平面性を付与するかは、構造化学的に興味ある課題の1つである。非平面性を導入する手法の1つとして、立体障害の活用が挙げられる。これにより π 平面のねじれを誘起した例としてヘリセンがよく知られている。ヘリセンは、その非平面構造に基づく特異な電子的・光学的特性、および、らせん不斉を内在する分子骨格などのユニークな特性を有することから、これまで合成化学のみならず、材料化学の観点からも多くの関心が持たれてきた。また、分子内にヘリセン構造を複数有する「多重ヘリセン」と呼ばれる分子の開発が、国内外で活発に展開され、現在大いに注目を集めている。この「多重ヘリセン」が注目されているのは、分子内の複数個のヘリセン構造に基づいて、通常よりも大きく湾曲した π 共役分子の合成が可能なる点である。これらは、「芳香環をどこまでねじることができるのか」という構造化学の本質的な「問い」への挑戦に繋がることから、指数関数的に報告例が伸びており、非平面 π 共役系化合物の開発のなかでもホットな研究分野の1つとして急成長している。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、ヘリセニルアライン前駆体（ヘリセン構造をもつアライン前駆体）を活用する非平面 π 共役分子の創製にある。これまでに、ヘリセニルアラインを活用した環化三量化により、これまでで最も大きく湾曲したベンゼン環を有する六重ヘリセンを合成し、報告した (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512)。この反応性の高いヘリセニルアラインの活用法は、環化三量化に止まらず、様々な遷移金属触媒反応に組み込むことが可能である。キラリティを持ったアラインを組み込み、触媒の炭素-炭素結合形成反応を行うことで多種多様なキラル非平面 π 共役分子の合成を行うことができる点において、これらの研究は学術的にも独創的なものであり、それらの研究を通じて、「多重ヘリセン」のさらなる進化を発信することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) [5]ヘリセニルアラインとジメチルアセレンジカルボン酸とのエナンチオ選択的交差三量化反応：

2 当量の[5]ヘリセニルアラインとジメチルアセチレンジカルボン酸とをキラル触媒を用いて交差三量化を行い、光学活性な三重ヘリセンの触媒的不斉合成を検討する。[5]ヘリセンは、室温においてもラセミ化が進行することが知られているが、交差三量化を起こした三重ヘリセンは十分なラセミ化障壁を有するため ($\Delta G^\ddagger = 34 \text{ kcal/mol}$, B3LYP/6-31G(d))、光学活性体として単離することが可能である。そこで、動的速度論的分割により、光学活性三重ヘリセンを触媒的不斉合成する。さらに、得られた生成物を官能基変換後、自己集合が可能かどうかを検討する。

(2) S字型ジアザヘリセンの合成：

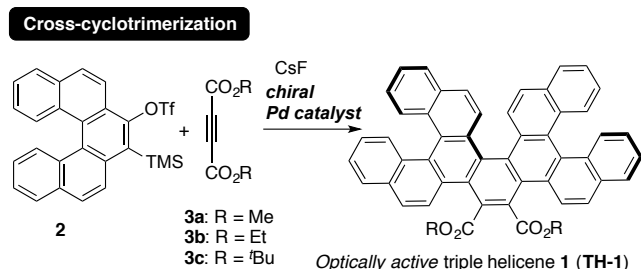
ヘリセン内に窒素原子を組み込んだアザヘリセンはキラルな有機分子触媒としての活用や遷移金属に対する配位子として機能することが期待される。キラル識別能を有するアザヘリセンを分子設計するにあたり、窒素原子はヘリセン骨格のもつ不斉環境を効率的に活用できる内縁部 (inner-edge) に導入する必要がある。そこで、Pd 触媒を用いた分子内での脱水素型ダブル C-H カップリング反応を行うことによりダブルヘリセンの1種である S字型ジアザヘリセンの合成を行う。

4. 研究成果

(1) [5]ヘリセニルアラインとジメチルアセレンジカルボン酸とのエナンチオ選択的交差三量化反応

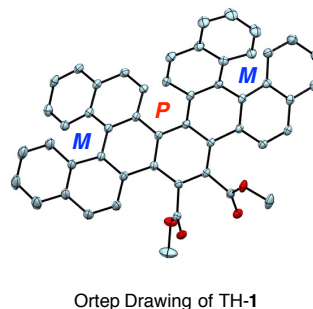
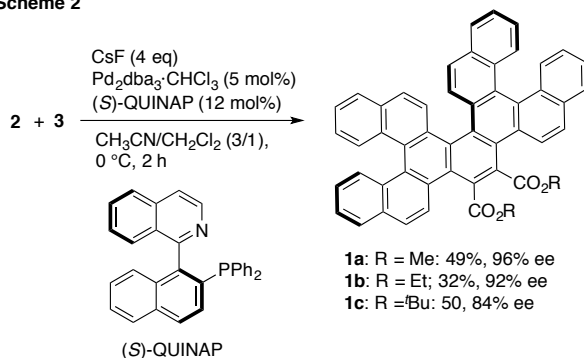
π 共役多環芳香族化合物の一種であるヘリセン類はその特徴的な電子・光学的特性から近年注目を集めている。中でも複数のヘリセン部位を有する多重ヘリセンは盛んに研究が行われて

Scheme 1



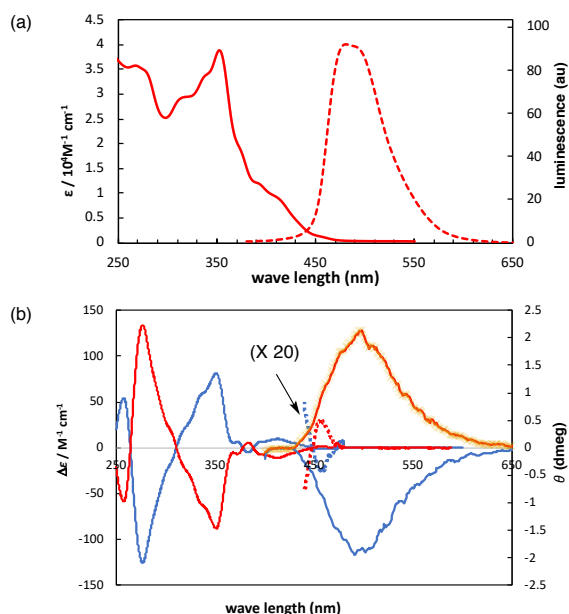
おり、その光学的特性にも興味が集まっている。一方で、これまでに報告された光学的に純粋な多重ヘリセンのほとんどは、Scholl 反応などの酸化的カップリング反応後に、キラル固定相を用いた光学分割によって調製されていた。したがって、特異な光学的特性を有する多重ヘリセン類を直接的に合成することが潜在的に可能な遷移金属触媒を用いた不斉合成法の開

Scheme 2



発は、さらなる光学特性を展開に必要不可欠にも関わらず、その報告例は依然として非常に限られていた。多重ヘリセンの触媒的不斉

Figure 1



合成の最初の例として、2014年に田中らはS字型ダブルヘリセンのエナンチオ選択的合成を報告している。一方で、その合成においては分子内の複数箇所における環化反応を達成するために、精巧に分子設計された基質を調製する必要があり、更に多重度の高いヘリセンへの展開は困難であることが予想された。これに対して、2017年に当研究室ではPd触媒を用いたヘリセニルアラインの[2+2+2]環化三量化により六重ヘリセンの合成を達成し、報告している。そこでヘリセニルアラインとアルキンとの交差[2+2+2]環化三量化により、より高い多重度を有する三重ヘリセン類の触媒的不斉合成が可能となるのではないかと考えた(Scheme 1)。

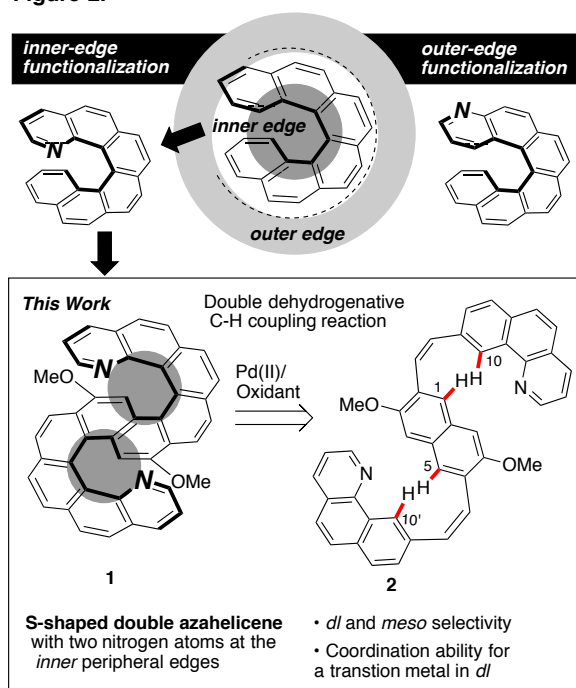
まず、2-メチルナフタレンより数段階を経て得られるヘリセニルアライン前駆体**2**を合成し、アセチレンジカルボン酸ジメチルとのPd触媒を用いた交差[2+2+2]環化三量化反応による三重ヘリセンの合成が可能であるかを検討した。反応条件を精査し

た結果、最高で収率63%で目的化合物のTH-1aを得ることに成功した。つぎに不斉合成を検討するに先立ち、上記で得られたラセミ体のTH-1aをChiralpak IAにより光学分割した後、熱的条件下におけるラセミ化速度を測定することで、TH-1aの活性化エネルギーを算出した。その結果、29 kcal/molのラセミ化障壁であることが判明し、TH-1aが室温以下では安定にそのキラリティーを保持することが明らかとなった。以上の結果をもとに、続いて触媒的不斉合成の検討を行った。様々な不斉配位子を用いて種々検討を行ったところ、(S)-QUINAPを用いたときに収率49%、エナンチオ選択性96% eeでTH-1aを得ることができた(Scheme 2)。また、実験的、理論的な考察を行った結果、本反応は動的速度論的分割を経て、立体選択的に進行していることが明らかとなった。さらに、単結晶X線結晶解析によって絶対立体配置が(M,P,M)であることを確認した。一方、得られたTH-1aのUV-Vis (Figure 1a)、およびCD、CPLスペクトル (Figure 1b)を測定し、光学的物性についても明らかにした。

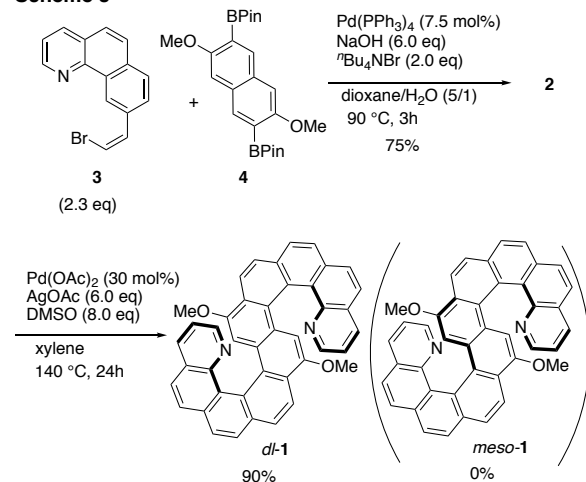
さらに、得られたTH-1は2つのエステル基を有しているため、このエステル官能基を足がかりにさらに有用な化合物への分子変換を検討した。そこで、不斉反応における配位子や有機触媒の基本骨格として活用されているキラル1,2-ジオールに変換することを目的として、アルキル、あるいはアリアルグリニヤール試薬のTH-1aへの付加反応を検討した。しかしながら、エステル基へのメチルグリニヤール試薬の付加が進行せず、興味深いことにメチル基が芳香環上の炭素にマイケル付加し、続いて酸素分子が求電子的に捕捉されることにより、軸不斉と連続する2つの第四級炭素不斉を有するダブルヘリセンが得られたことがわかった。生成物の構造はX線結晶構造解析にて確認した。次に、この芳香環への特異な反応性は芳香環が集積した分子の湾曲構造による由来しているのではないかと考え、フェナントレン、および[5]ヘリセンを母核に有するエステル誘導体を用いて同様の反応を行った。しかしながら、エステル基に対する官能基変換が進行するのみであり、芳香環へのマイケル付加反応は進行しないことを確認した。この結果は、多重ヘリセン構造に基づき、ねじれ集積による芳香族性の低下により、部分的に二重結合性が発現していることを実験化学的に示すことができた最初の例である。

(2) S 字型ジアザヘリセンの合成

Figure 2.

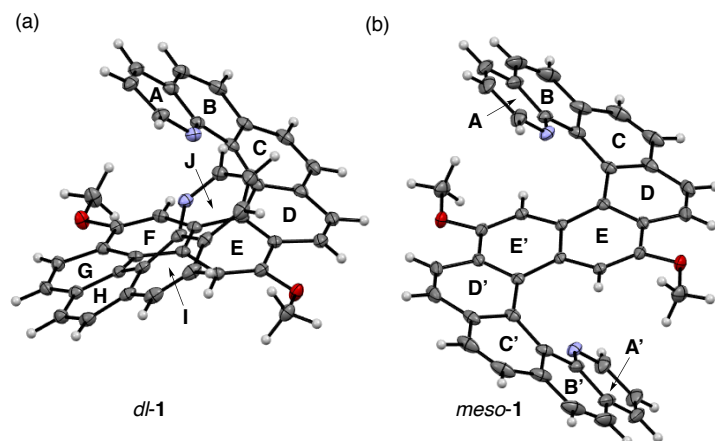


Scheme 3



先して生成しており、反応時間の経過と共に *meso*-1 は減少し、最終的に *dl*-1 が得られたことがわかった。DFT 計算 (B3LYP/6-31G(d) level) によりそれぞれの最安定構造を計算したところ *dl*-1 が *meso*-1 よりも 2.1 kcal/mol 熱力学的に安定であることが明らかになった。実際に、単離

Figure 3



を測定し、その光学的物性についても明らかにした。

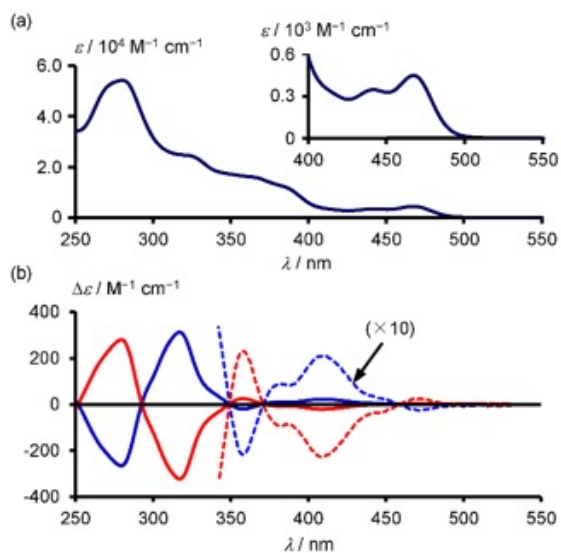
螺旋状にねじれた非平面型拡張 π 電子系化合物であるヘリセンは、その特異な電子的・光学的特性から多くの関心を集めている。特にヘリセン内に窒素原子を組み込んだアザヘリセンはキラルな有機分子触媒としての活用や遷移金属に対する配位子としての機能することが期待される。キラル識別能を有するアザヘリセンを分子設計するにあたり、窒素原子はヘリセン骨格のもつ不斉環境を効率的に活用できる内縁部 (inner-edge) に導入する必要がある。実際に、これまでに報告されたアザヘリセン有機触媒は、すべてヘリセン内縁部に窒素を有している。このような有機触媒としての利用に加えて、アザヘリセン類を不斉配位子として利用することを念頭においた場合、通常の 1-アザヘリセンを S 字型に連結した 1,1'-ジアザ[10]ヘリセン **1** を合成することができれば、新規なトランスキレート型配位子として活用できることが期待される (Figure 2)。そこで、このような **1** を合成するにあたり、2 つのベンゾキノリンとアレーンとを互いに (Z)-オレフィンで連結した **2** に対して、Pd 触媒を用いた分子内での脱水素型ダブル C-H カップリング反応を行うことにより **1** の合成を計画した。

そこで、Z-プロモビニル基を有するベンゾキノリン **3** とナフチルボロン酸エステル **4** とのダブル鈴木・宮浦クロスカップリング反応によりアザヘリセン前駆体 **2** を合成し、続いて Pd 触媒存在下、ダブル脱水素型 C-H カップリング反応を行った (Scheme 3)。その結果、目的とする S 字型ジアザ[10]ヘリセン **1** を単一のジアステレオマーとして、収率 90% にて合成することに成功した。また、生成物の立体化学は X 線結晶構造解析にて確認し、2 つのヘリセン部位が互いに同じ側を向いている *dl*-1 が立体選択的に得られていることが明らかとなった。一方、反応の経時変化を ¹H-NMR にて追跡したところ、反応初期においては *meso*-1 が優

ったところ、反応初期においては *meso*-1 が優

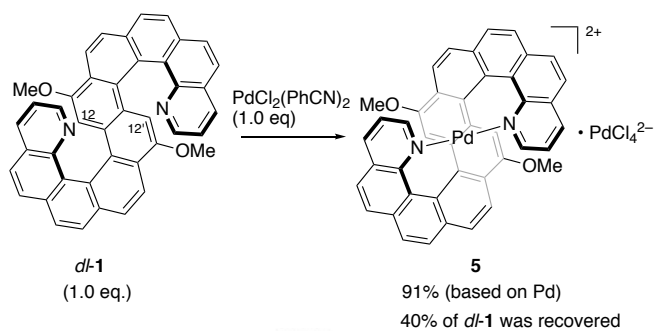
した *meso*-1 を重 σ -キシレン溶媒中、反応条件と同じ 140 °C で加熱したところ、*dl*-1 へと熱異性化することが ¹H-NMR にて確認された。また、*dl*-1、および *meso*-1 はいずれも X 線結晶構造解析により構造を確認することができた (Figure 3)。*dl*-1 ではアザ[6]ヘリセン部位の末端環 (A/F および E/J 環) 同士がなす二面角は、それぞれ 45.5、40.0° であり、*meso*-1 の対応する末端環 (A/E 環) における二面角は 51.2°であった。一方、*dl*-1 の UV-Vis (Figure 4a)、および (P,P)、(M,M)-1 の CD (Figure 4b)

Figure 4.



さらに、得られた *dI-1* はお互いに向かい合う二つの窒素原子を有し、遷移金属に対してトランス配位することが期待される。そこで適切な遷移金属と *dI-1* の錯形成について検討を行った。ジクロロメタン溶媒中、S字型ジアザヘリセンに対して1.0 eqの $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ を加えたところ、瞬時にジクロロメタン溶媒に難溶な錯体を形成した。得られた錯体の構造は、元素分析、ICP-MS、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)、X-ray absorption fine structure (XAFS)、diffuse reflectance (DR) UV-vis、far-infrared (FIR) 吸収分光測定の結果から、Scheme 4 に示すPd二核錯体 **5** であることがわかった。

Scheme 4



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsurusaki, A.; Shimatani, H.; Kamikawa, K.	4. 巻 10
2. 論文標題 Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation of o-Ethynylarylphosphonium Salt Leading to the Formation of Seven- and Six-membered Phosphacycles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Aisan. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 154-159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202000669	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 Hosokawa, T.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K.	4. 巻 78
2. 論文標題 Assembly of [5]Helicene Subunits by Palladium-Catalyzed Reactions: Synthesis, Structures, and Theoretical Study of Multiple Helicenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Synth. Org. Chem. Jpn.	6. 最初と最後の頁 1013-1020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaiishi.78.1013	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 Kawashima, T.; Matsumoto, Y.; Sato, T.; Yamada, Y. M. A.; Kono, C.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K.	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Complexation of an S-Shaped Double Azahelicene with Inner-Edge Nitrogen Atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 13170-13176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002405	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 Yubuta, A.; Hosokawa, T.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y.; Tsurusaki, A.; Kamikawa, K.	4. 巻 141
2. 論文標題 Enantioselective Synthesis of Triple Helicenes by Cross-Cyclotrimerization of a Helicenyl Aryne and Alkynes via Dynamic Kinetic Resolution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 10025-10033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c01723	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 Hosokawa, T.; Asadaa, T.; Kamikawa, K.	4. 巻 124
2. 論文標題 Theoretical Examination of the Plausible Reaction Process for Stereoselective Synthesis of Hexapole Helicene via a Palladium-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cyclootrimerization of [5]Helicenyly Aryne	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 652-661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b09533	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 Tsurusaki, A.; Ura, R.; Kamikawa, K.	4. 巻 39
2. 論文標題 A Gold(I) Complex with a 1,1'-Binaphthyl-Substituted Diphosphene: Synthesis, Structure, and Catalytic Application to Intramolecular Hydroarylation Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 87-92
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00665	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 Tsurusaki, A.; Matsumoto, H.; Kamikawa, K.	4. 巻 55
2. 論文標題 Dibenzo[b,e]phosphindolizines synthesized by a ring-closing metathesis of benzo[b]phospholes with two vinyl tethers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 4909-4912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC00463G	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 Kawashima Kyohei, Sato Takehiro, Ogasawara Masamichi, Kamikawa Ken, Mori Seiji	4. 巻 40
2. 論文標題 Theoretical investigations of Rh-catalyzed asymmetric 1,4-addition to enones using planar-chiral phosphine-olefin ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 113 ~ 118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC00463G	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 Kamikawa Ken, Den Hiroakira, Tsurusaki Akihiro, Nagata Tomoya, Miura Masahiro	4. 巻 91
2. 論文標題 Synthesis of Substituted Helicenes by Ir-Catalyzed Annulative Coupling of Biarylcarboxylic Acid Chlorides with Alkynes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1069 ~ 1074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25550	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 Tsurusaki Akihiro, Ura Rikako, Kamikawa Ken	4. 巻 47
2. 論文標題 1,1'-Binaphthyl-substituted diphosphene: synthesis, structures, and chiral optical properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4437 ~ 4441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180081	査読の有無 無
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 Tsurusaki Akihiro, Ura Rikako, Kamikawa Ken	4. 巻 47
2. 論文標題 1,1'-Binaphthyl-substituted diphosphene: synthesis, structures, and chiral optical properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4437 ~ 4441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT00441B	査読の有無 無
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58件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 湯蓋 彩加・権 正行・田中 一生・中條 善樹・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 Pd触媒を用いたエナンチオ選択的交差三量化による光学活性三重ヘリセンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会秋季事業－第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 慎太郎・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 拡張ヘリセン類の合成研究
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 浦 里華子・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 1,1'-ピナフチル基を有する架橋型ビスジホスフェン二座配位子の合成
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 湯蓋 彩加・細川 朋佳・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ヘリセニルアラインとアルキンの交差環化三量化による三重ヘリセンのエナンチオ選択的合成
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 山口 大貴・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ヘリセニルアライン重合によるポリヘリセンの合成と物性
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 武智 紳吾・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ジホスフェン-ホスフィンボラン配位子の合成と錯形成
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 田原 紗奈・松本 啓世・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ナフタレン縮環ホスフィンドリジン誘導体の合成と性質
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 HOSOKAWA, Tomoka; ASADA, Toshio; TSURUSAKI, Akihiro; KAMIKAWA, Ken
2. 発表標題 Synthesis, Structures, and Theoretical Studies of Hexapole Helicene Bearing Six [5]Helicene Substructures
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 武智 紳吾・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ジホスフェンを有する二座配位子の合成
3. 学会等名 第46回典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Kamikawa, Yubuta Ayaka, Tomoka Hosokawa, Akihiro Tsurusaki
2. 発表標題 Catalytic Enantioselective Synthesis of Triple Helicene by Crossed-Cyclotrimerization
3. 学会等名 The 19th Tateshina Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神川 憲
2. 発表標題 非中心不斉を有する分子を基盤とする有機合成
3. 学会等名 有機合成化学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川島 孝洋、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 Pd触媒を用いたダブル脱水素型C-Hカップリング反応によるS字型ジアザ[10]ヘリセンの合成
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 紗奈、松本 啓世、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 共役拡張ホスフィンドリジン誘導体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋本 涼祐、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 面不斉ハーフメタロセン錯体を基盤とするホスフィン - オレフィン配位子の合成と不斉触媒反応への応用
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋谷 洋輝、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 金(I)触媒の分子内ヒドロアリール化反応を活用したジアリールホスフェビン誘導体の合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 大貴、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 ヘリセニルアライン重合によるポリ[5]ヘリセンの合成と物性
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細川 朋佳、麻田 俊雄、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 6つの[5]ヘリセン構造を有する六重ヘリセンの合成、構造、および理論化学的考察
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 磯田 隆夢、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 Rh触媒不斉開環反応による面不斉フェロセン錯体の触媒的不斉合成
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浦 里華子、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 1,1'-ピナフチル置換ジホスフェン-金(I)錯体による分子内ヒドロアリール化反応
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯蓋 彩加・細川 朋佳・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 Pd触媒を用いたエナンチオ選択的交差三量化による光学活性三重ヘリセンの合成と物性
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋本 涼祐・大矢 直輝・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 面不斉P-Olefin配位子を用いたRh触媒不斉アリール化反応
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武智 紳吾・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ジホスフェン-ホスフィン二座配位子の合成
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 紗奈・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ジベンゾ[b,g]ホスフィンドリジン-P-オキシドの合成、構造、性質
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 大貴・高橋 裕輔・津留崎 陽大・神川 憲
2. 発表標題 ヘリセニルアライン重合によるポリ[5]ヘリセンの合成と物性
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細川 朋佳、麻田 俊雄、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 [5]および[7]ヘリセン構造を有する六重ヘリセンに関する合成、および理論化学的考察
3. 学会等名 第39回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Kamikawa, Tomoka Hosokawa, Ayaka Yubuta, Akihiro Tsurusaki
2. 発表標題 Synthesis and Structures of Double and Hexapole Helicenes
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ayaka Yubuta, Tomoka Hosokawa, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa
2. 発表標題 Synthesis and Structures of Triple Helicenes
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoka Hosokawa, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa
2. 発表標題 Synthesis and Theoretical Studies of Hexapole Helicene bearing [5] and [7]Helicene Substructures
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Kamikawa
2. 発表標題 Synthesis and Structure of S-Shaped Double Azahelicene with Inner Edges' Nitrogen Atoms
3. 学会等名 The 47th Naito Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神川 憲
2. 発表標題 非中心不斉を有する分子を基盤とする精密有機合成
3. 学会等名 セミナー”化学千一夜”「明日の化学への夢を語ろう」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神川 憲
2. 発表標題 オレフィンメタセシス反応
3. 学会等名 第46回有機金属化学セミナー 講習会：ものづくりに使える触媒反応
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 湯蓋彩加・細川朋佳・津留崎陽大・神川憲
2. 発表標題 交差三量化による三重ヘリセンに関する合成、および物性
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 山口大貴、高橋裕輔、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ヘリセニルアライン重合によるポリ[5]ヘリセンの合成と物性
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 田原紗奈、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ジベンゾ[b.g]ホスフィンドリジン-P-オキシドの合成と性質
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 磯田隆夢、大矢直輝、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 Rh触媒不斉開環反応による面不斉フェロセニル錯体の触媒的不斉合成
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 浦里華子、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ジホスフェン-金(I)錯体を用いた触媒的ヒドロアリアル化反応
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 松本啓世、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 縮環ホスフィンドリジン誘導体の合成
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 武智紳吾、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ジホスフェン-ホスフィン二座配位子の合成研究
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 嶋本涼祐、大矢直輝、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 面不斉CpMn錯体を基盤とするホスフィン オレフィン配位子の合成と不斉触媒反応への応用
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 川西紘輝、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ヘリセニルトリプチセンの合成研究
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 川島孝洋、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 Pd触媒によるダブル脱水素型C-H活性化反応を活用したS字型ジアザ[10]ヘリセンの合成
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 神川憲
2. 発表標題 非中心不斉化合物を基盤とする精密有機合成
3. 学会等名 千葉大学キラリティーネットワーク研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津留崎陽大、松本啓世、神川憲
2. 発表標題 ジベンゾホスフィンドリジン誘導体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Kamikawa
2. 発表標題 Synthesis, Structures, and Properties of Hexapole Helicene: Assembling Six [5]Helicene Substructures into Highly Twisted Aromatic Systems
3. 学会等名 The 13th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-13) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 磯田隆夢、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 Rh触媒不斉開環反応による面不斉遷移金属錯体の触媒的不斉合成
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川島孝洋、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 Pd触媒を用いたダブル脱水素型C-Hカップリング反応によるS字型ジアザ[10]ヘリセンの合成
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浦里華子、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 ジホスフェンを配位子とする後周期遷移金属錯体の合成と触媒反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ken Kamikawa
2. 発表標題 Synthesis, Structure and Application of Non-Centro Chiral Molecules
3. 学会等名 The 10th Asian-European Symposium on Metal-Mediated Efficient Organic Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 細川朋佳、麻田俊雄、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 [5]および[7]ヘリセン構造を有する六重ヘリセンに関する合成、および理論化学的考察
3. 学会等名 第65回有機金属討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大矢直輝、チェンヤーイー、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 アリールホウ酸のイサチン誘導体に対するロジウム触媒不斉1,2-付加反応
3. 学会等名 第65回有機金属討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 神川憲
2. 発表標題 非中心不斉化合物を基盤とする精密有機合成
3. 学会等名 平成30年度有機合成化学北陸セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川西 紘輝、津留崎 陽大、神川 憲
2. 発表標題 ヘリセニルトリプチセン類の合成、および構造
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本啓世、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ジベンゾ[b,e]ホスフィンドリジン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川島孝洋、松本裕貴、河野兆治、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 Pd触媒を用いたダブル脱水素型C-Hカップリング反応によるS字型ジアザ[10]ヘリセンの合成
3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川西紘輝、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ヘリセニルトリプチセン類の合成、および構造
3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 磯田隆夢、大矢直輝、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 Rh触媒不斉開環反応による面不斉遷移金属錯体の触媒の不斉合成
3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本啓世、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 ジベンゾ[b,e]ホスフィンドリジン誘導体の合成と性質
3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嶋谷洋輝、津留崎陽大、神川憲
2. 発表標題 オルト位にビニル基を有するアリールホスフィンの閉環メタセシス反応
3. 学会等名 第38回有機合成若手セミナー
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
研究分担者	宮原 郁子 (Miyahara Ikuko) (40271176)	大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授 (24402)	
研究分担者	津留崎 陽大 (Tsurusaki Akihiro) (40623848)	大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・助教 (24403)	

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
---------	---------