

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01979

研究課題名(和文)機能性面不斉遷移金属錯体の不斉合成と応用

研究課題名(英文)Enantioselective Synthesis and Application of Functional Planar-Chiral Transition-Metal Complexes

研究代表者

小笠原 正道 (OGASAWARA, Masamichi)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号：70301231

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)：本研究では「立体選択的有機合成手法を駆使して『キラルな遷移金属錯体をエナンチオ選択的に合成する手法』の開発」を目指した。本研究で合成対象とするのは「不斉触媒/不斉配位子/不斉試薬として利用可能な遷移金属錯体」である。「遷移金属錯体の精密合成」には、均一系遷移金属触媒反応を主軸に、必要に応じて量論的な不斉合成プロセスも利用した。具体的には、以下の項目を検討した。面不斉フェロセンを基盤とする新規ホスフィン-オレフィン配位子の合成と応用、面不斉フェロセン縮環ホスホン酸のエナンチオ選択的合法の開発と応用、面不斉ビニルフェロセン類のホモメタセシス二量化/速度論分割反応の開発。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「立体選択的合法の開発」は有機合成化学における最重要課題の一つであり、多くの研究がなされている。一方、遷移金属原子を含む化合物では通常の有機化合物ではあり得ない多様な三次元構造が形成される。遷移金属錯体の複雑な立体化学を制御する試みは、ごく最近まで報告例は皆無であった。近年、キラルな遷移金属化合物が有機合成において有用であることが示されており、光学活性キラル遷移金属錯体を効率的に合成する手法の開発はこの分野の今後の発展のための急務である。本研究では、この問題への一つの解決を示すものである。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this research project is development of novel enantioselective synthetic methods of various chiral transition-metal complexes utilizing well-developed stereoselective organic transformations. The target transition-metal complexes in this study are potential chiral catalysts, chiral ligands, and chiral reagents. And thus, application of the products from the developed asymmetric transformations in the subsequent "second" asymmetric reactions as chiral catalysts/chiral ligands/chiral reagents was also examined. The three topics examined through this research projects are: (1) synthesis and applications of phosphine-olefin ligands having planar-chiral ferrocene scaffold, (2) enantioselective synthesis of planar-chiral ferrocene-fused cyclic phosphonic acids, (3) development of diastereo- and enantioselective metathesis dimerization/kinetic resolution of racemic planar-chiral vinylferrocenes.

研究分野：有機金属化学

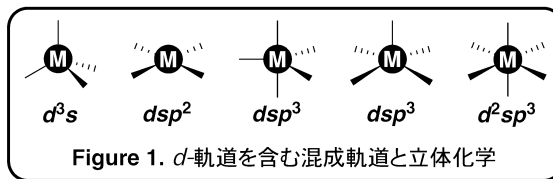
キーワード：面不斉 遷移金属錯体 不斉合成 均一系触媒 メタロセン オレフィン・メタセシス 速度論分割 非対称化

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「立体選択的合成手法の開発」は有機合成化学における最重要課題の一つであり、多くの研究がなされている。一方、遷移金属原子を含む化合物では *d*、*f* 軌道、およびそれらを含む混成軌道が結合に関与するため、通常の有機化合物ではあり得ない多様な三次元構造が形成される (Figure 1)。遷移金属錯体の複雑な立体化学を制御する試みは、19 世紀の Werner らによる古典的研究がわずかにあるのみで、「キラルな遷移金属錯体を『触媒的に不斉合成』する」試みは、ごく最近まで報告例は皆無であった。遷移金属錯体のキラリティは「 sp^3 -不斉炭素に基づく有機化合物のキラリティ」とは大きく異なるため、その立体制御には従来の精密有機合成とは異なる合成戦略が必要になる。



「遷移金属錯体のキラリティ制御」に関する研究例が乏しい理由としては、以下の点が挙げられる：(1) 独特の反応性を有する遷移金属化合物の精密合成はそもそも困難、(2) 遷移金属錯体は立体化学の反転 (ラセミ化) を伴う配位子の解離/再配位や pseudorotation による動的挙動を示すことが多々あり、金属由来する立体化学を制御することに化学的な意味が無い場合がある、(3) キラルな遷移金属化合物の合成的な応用例が限られていたため、それらを不斉合成することへの十分な動機づけがなかった。近年、金属中心不斉や面不斉を有する遷移金属錯体の不斉触媒/不斉試薬としての応用例が報告されているが、これらの「キラルな遷移金属錯体」はいずれも、「ラセミ体の光学分割」か「量論量の不斉試薬/補助基を用いるジアステレオ選択的反応」によって得られており、エナンチオ選択的な遷移金属錯体の合成には多くの制約があるのが現状である。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では「立体選択的有機合成手法を駆使して『キラルな遷移金属錯体をエナンチオ選択に合成する手法』の開発」を目指した。本研究で合成対象とするのは「不斉触媒/不斉配位子/不斉試薬として利用可能な遷移金属錯体」であり、その不斉合成が達成された後には、不斉反応への応用も検討する。「遷移金属錯体の精密合成」に利用する手法は、均一系遷移金属触媒反応を軸に、必要に応じて量論的な不斉合成プロセスも用いる。具体的には、以下の点を検討課題とする。(1) 面不斉フェロセンを基盤とする新規ホスフィン-オレフィン配位子の合成と応用、(2) 面不斉フェロセン縮環ホスホン酸のエナンチオ選択的合成法の開発と応用、(3) 面不斉ビニルフェロセン類のホモメタセシス二量化/速度論分割反応の開発。

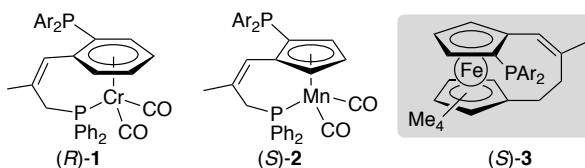
3. 研究の方法

研究代表者は従来において、Schrock Mo-触媒、Grubbs Ru-触媒によるオレフィン・メタセシス反応が様々な遷移金属化合物に対しても適応可能なことを示し、閉環メタセシスによる架橋メタロセン類の合成を報告している (JACS, 2002, 124, 9068, 他)。この反応を拡張し、キラルなメタセシス触媒を用いて「面不斉フェロセン類の速度論分割」や「プロキラルなフェロセン類の不斉非対称化」を実現し、様々な面不斉フェロセン類を 99%ee を越える非常に高いエナンチオ選択性で得ることに成功している (JACS, 2010, 132, 2136, 他)。「さらには、不斉メタセシスによる反応系を面不斉 (π -アレーン)クロム錯体の触媒的不斉合成にも拡張した (ACIE, 2012, 51, 2951)。この反応により得られた面不斉クロム錯体を適宜誘導化して得られるホスフィン類が、種々のロジウム触媒反応において優れた不斉配位子となることを見出している (JACS, 2014, 136, 9377)。これらの手法は、面不斉マンガン・ハーフメタロセン類の触媒的不斉合成にも応用可能である。本研究では、研究代表者によるこれらの知見をベースとして、キラルな錯体の不斉合成に関するさらなる展開を試みた。

4. 研究成果

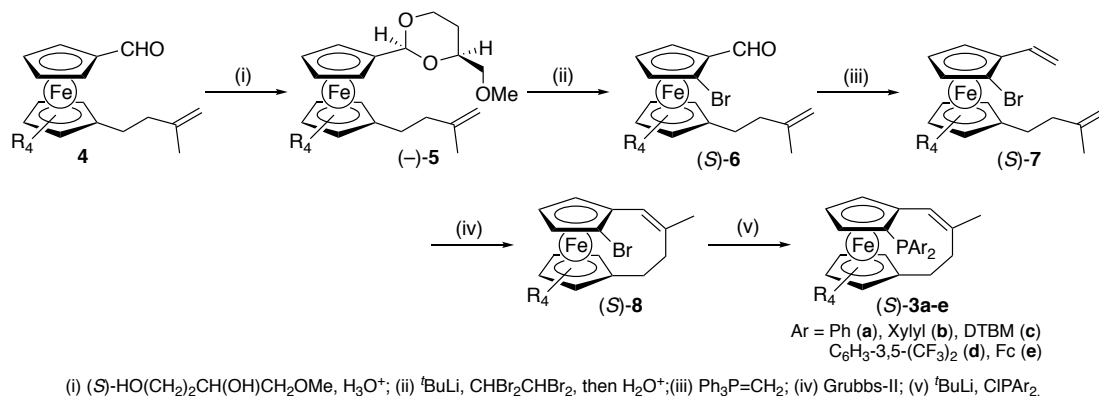
(1) 面不斉フェロセンを基盤とする新規ホスフィン-オレフィン配位子の合成と応用

当研究室では、これまで様々な面不斉遷移金属錯体の触媒的不斉合成法を開発し報告してきた。その過程で、面不斉クロム・アレーン錯体 (*R*-1)、面不斉マンガン・ハーフメタロセン (*S*-2) を基盤とするホスフィン-オレフィン配位子が、種々の「ロジウム触媒不斉炭素-炭素結合形成反応」において高活性・高エナンチオ選択性を示すユニークな不斉配位子として作用することを見出している。しかしながらクロム・アレーン錯体、マンガン・ハーフメタロセンは空気により酸化分解されやすいため、それらを応用する際の取り扱いに難があった。不斉配位子としての高い性能を維持したまま取り扱いが容易な類似の不斉ホスフィン-オレフィン配位子の開発を目指した。この目的を達成すべく、今回我々は空気/水に安定な「面不斉フェロセン」を基盤とするホスフィン-オレフィン配位子 (*S*-3) を設計し、そのエナンチオ選択的な合成および不斉反応への応用を検討した (Figure 2)。



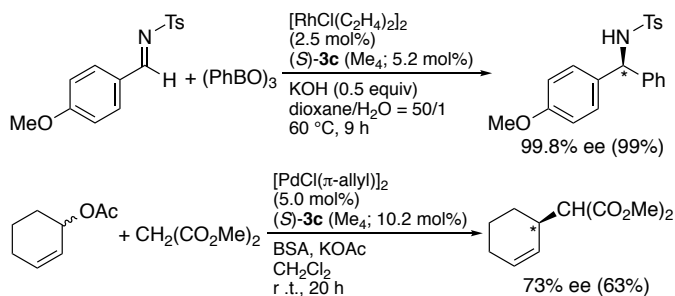
この目的を達成すべく、今回我々は空気/水に安定な「面不斉フェロセン」を基盤とするホスフィン-オレフィン配位子 (*S*-3) を設計し、そのエナンチオ選択的な合成および不斉反応への応用を検討した (Figure 2)。

設計したフェロセニルホスフィン-オレフィン配位子 (*S*)-**3** は、Scheme 1 に示すルートで単一のエナンチオマーとして合成できた。アルデヒド **4** をキラルなメトキシブタンジオールでアセタール保護し、そのキラルアセタールを配向基とするジアステレオ選択的オルトリチオ化/ブロモ化/加水分解により、面不斉アルデヒド (*S*)-**6** が単一のエナンチオマーとして得られた。ホルミル基をビニル基へ変換したのち、閉環メタセシス反応により (*S*)-**8** とし、ブロモ基部位に常法によりホスフィノ基を導入することにより、ホスフィン-オレフィン配位子 (*S*)-**3** が得られた。フェロセン上の置換基 R としては、R = H, Me, Ph の 3 種類を用いた。いずれの場合も、同様の手法により目的とした配位子を良好な収率で得ることができた。



Scheme 1. Preparation of Ferrocene-Based Planar-Chiral Phosphine-Olefin Ligands

新たに合成した面不斉フェロセニルホスフィン-オレフィン配位子 (R = Me; **3a-d**) は、ロジウム触媒・パラジウム触媒による不斉反応において高いエナンチオ選択性を示した。一方、類似の骨格を有する H₄-フェロセン誘導体 (R = H) では、ロジウム触媒反応の活性/エナンチオ選択性ともに大幅に低下した。この結果は、「面不斉の基となるシクロペンタジエニル基と反対側の Cp 配位子上の嵩高さ」がホスフィン-オレフィン配位子の性能に大きく寄与していることを示している。類似の骨格を有する Ph₄-フェロセン誘導体 (R = Ph) は、良好なエナンチオ選択性を示したが、Me₄-フェロセン誘導体に比べて選択性の若干の低下が見られ、過度の立体修飾は性能低下に繋がることを示唆された (Scheme 2)。



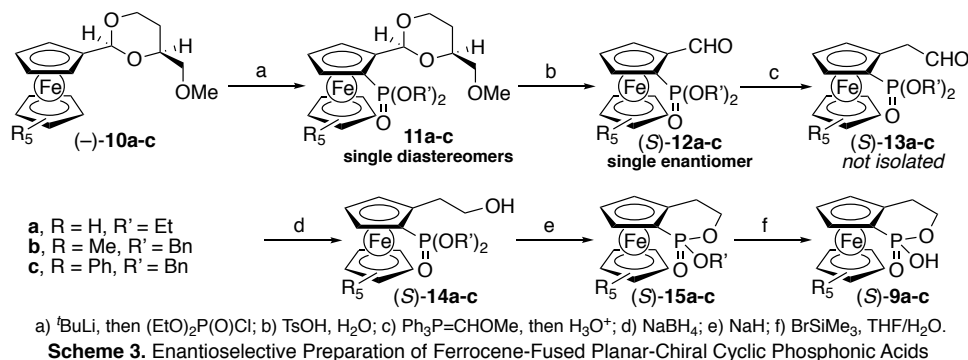
Scheme 2. Applications of Planar-Chiral Phosphine-Olefin Ligand **3c**

(2) 面不斉フェロセン縮環ホスホン酸のエナンチオ選択的合成法の開発と応用

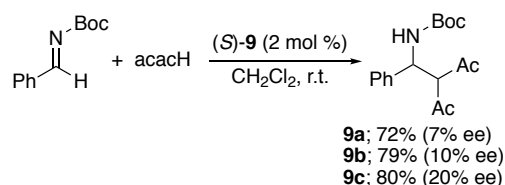
これまでに当研究室では、種々の「面不斉フェロセン縮環ヘテロ環化合物」のエナンチオ選択的合成について報告している。我々の合成戦略は、「(i) 面性キラリティを制御しながらフェロセンの 1 位および 2 位に適切な置換基を導入、(ii) 2 つの置換を適切に誘導化したのち、置換基間の閉環反応によりヘテロ環化合物を構築する」ことである。この合成戦略に基づき、G. C. Fu らが開発した「面不斉フェロセン縮環ジメチルアミノピリジン誘導体」のエナンチオ選択的合成にも成功している。本研究では、有用な不斉有機分子触媒として知られている秋山・寺田触媒のリン酸部位と類似した構造を持ち、面不斉フェロセンを不斉源とする新たな不斉 Brønsted 酸触媒のエナンチオ選択的合成法の開発と応用について検討した。

設計した面不斉フェロセン縮環ホスホン酸 (*S*)-**9** は、Scheme 3 に示すルートで単一のエナンチオマーとして合成できた。Kagan らにより開発された (-)-**10a-c** のキラル・アセタール部分を配向基としたジアステレオ選択的リチオ化はほぼ完全な立体選択性で進行し、この反応を利用してホスホン酸エステル置換基を導入した後、アセタール部位を加水分解反応することにより面不斉アルデヒド (-)-**12a-c** を単一のエナンチオマーとして得た。(-)-**12a-c** のホルミル基を Wittig 反応により一炭素分増炭した後、ヒドリド還元により面不斉アルコール (-)-**14a-c** を合成した。塩基性条件下で分子内エステル交換により環化させ、得られた環状エステル (-)-**15a-c** の *exo*-ホスホン酸エステル部位を選択的に加水分解することで目的とする面不斉フェロセン縮環ホスホン酸 (*S*)-**9** が単一のエナンチオマーとして得られた。環状ホスホン酸エステル (-)-**15a-c** の位置選択的加水分解においては、*exo*-エステル部位の置換基の選択が重要である。C₅H₅ 誘導体 (-)-**15a** (R = H) においては、環状エステル部位よりも *exo*-エステル部位の方が塩基による加水分解を受けやすいため、容易に対応する (*S*)-**9a** が得られた。一方、C₅Me₅ 誘導体 (-)-**15b** (R = Me) と C₅Ph₅ 誘導体 (-)-**15c** (R = Ph) においては、塩基条件下で環状エステル部位が優先的に加水分解してしまうため開環体得られてしまうことがわかった。この問題を解決すべく、C₅Me₅ 誘導体と C₅Ph₅ 誘導体では *exo*-ホスホン酸エステル部位をベンジルエステル

として合成し、パラジウム触媒加水素分解によりベンジルエステル部位を選択的に除去することにより目的とする面不斉フェロセン縮環ホスホン酸 (*S*-**9**) を単離することができた。



得られた面不斉フェロセン縮環ホスホン酸 (*S*-**9a-c**) を不斉有機分子触媒として、*N*-Boc イミンとアセチルアセトンとの直接的な不斉マンニッヒ反応に応用したところ、マンニッヒ付加体が高い収率で最高 20% ee のエナンチオ選択性で得られた。この反応では、キラル・ホスホン酸触媒 (*S*-**9a-c**) のシクロペンタジエニル基上の R 置換基が高いほどエナンチオ選択性の向上が認められた (Scheme 4)。

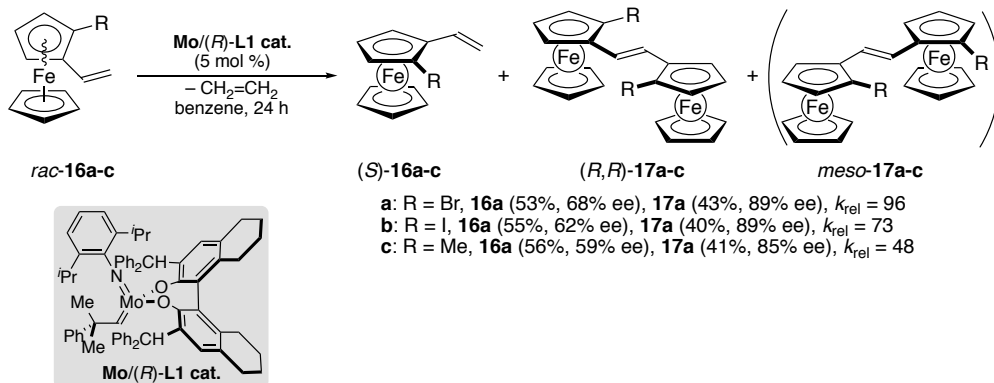


Scheme 4. Application of Planar-Chiral Phosphonic Acids **9**

(3) 面不斉ビニルフェロセン類のホモメタセシス二量化/速度論分割反応の開発

当研究室ではこれまでに、面不斉フェロセン類を単一のエナンチオマーとして効率よく得る合成手法を種々開発しており、そのうちの1つとして「不斉閉環メタセシス反応」を利用した面不斉フェロセン類の速度論分割法を報告している。これは2つのアシル基を「上下の Cp 環にそれぞれ」または、「どちらかの Cp 環上の隣接位」に導入したラセミ体の面不斉フェロセン類を基質として、不斉モリブデン触媒存在下で不斉メタセシス反応を行うと閉環生成物と未反応の回収原料がそれぞれ光学活性体で得られる手法である。その研究の過程で、ビニル基とブテニル基をそれぞれの Cp 環に導入したラセミ体のフェロセン類を基質として用いて同様の反応を行うと、「閉環メタセシスによる架橋反応」と「ビニル基での二分子間メタセシス二量化反応」が競合することが認められた。そこで本研究では、ビニルフェロセン類のメタセシス二量体生成物が得られる反応系を確立するとともに、そのエナンチオ選択的反応への拡張を検討した。

ビニル基の隣接位に置換基 ($\text{R} = \text{Br}, \text{I}, \text{Me}$) を有するラセミ体の面不斉ビニルフェロセン **16a-c** を合成し、下図に示す反応条件下で速度論分割を伴ったメタセシス反応による二量化を検討した。いずれの基質においても、キラル・モリブデン触媒 **Mo/(R)-L1** 触媒存在下で非常に高いエナンチオ選択性で速度論分割を伴ったメタセシスホモ二量化反応が進行する。その際、ジアステレオ選択性も非常に高く、対応するメソ二量体はほとんど生じない。*rac*-**16a** を用いた反応においては、43%の収率で二量体生成物 (*R,R*-**17a**) が 89% ee で得られ、同時に (*S*-**16a**) が 68% ee で回収された。この二量化反応におけるエナンチオマー間での相対速度定数 (k_{rel}) の値は、96 であった (反応基質に対して二次の反応速度式を用いて算出; Scheme 5)。



Scheme 5. Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Metathesis Dimerization of Planar-Chiral Vinylferrocenes

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Chen Yen-Chou, Ogasawara Masamichi	4. 巻 84
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Sequential Twofold Nucleophilic Substitution on 3-Bromopenta-2,4-dienyl Phosphate: Preparation of C1- and C2-Symmetric Doubly Functionalized Allenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12463 ~ 12470
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b01933	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 Sawano Eri, Ogasawara Masamichi	4. 巻 4
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Three-Component Coupling of 1,1-Dibromoalkenes, Vinylzinc Chloride, and Soft Nucleophiles: One-Pot Synthesis of 1,3-Disubstituted Allenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 19499 ~ 19504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b03444	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 Yoshida Kazuhiro, Liu Qiang, Yasue Risa, Wada Shiro, Kimura Ryosuke, Konishi Takuma, Ogasawara Masamichi	4. 巻 10
2. 論文標題 Versatile and Enantioselective Preparation of Planar-Chiral Metallocene-Fused 4-Dialkylaminopyridines and Their Application in Asymmetric Organocatalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 292 ~ 301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b04438	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 Hu Hao, Ichiryu Hiroki, Seki Naoki, Nakajima Kiyohiko, Ohki Yasuhiro, Ogasawara Masamichi	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis, Characterization, and Application of Segphos Derivative Having Diferrocenylphosphino-Donor Moieties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 788 ~ 792
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00865	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 Ueda Jun-ichi, Enomoto Yuuki, Seki Mizuki, Konishi Takuma, Ogasawara Masamichi, Yoshida Kazuhiro	4. 巻 85
2. 論文標題 Oxidative Cyclization of (1-Hydroxy-2-alkynyl)-N-tosylanilides for the Synthesis of 4-Quinolones	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6420 ~ 6428
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00245	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 Kotani, S.; Yoshiwara, Y.; Ogasawara, M.; Sugiura, M.; Nakajima, M.	4. 巻 57
2. 論文標題 Catalytic Enantioselective Aldol Reaction of Unprotected Carboxylic Acids under Phosphine Oxide Catalysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 15877-15881
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201810599; 10.1002/ange.201810599	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, K.; Sato, T.; Ogasawara, M.; Kamikawa, K.; Mori, S.	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 2019年
3. 雑誌名 J. Comput. Chem.	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) 10.1002/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 Ogasawara, M.; Enomoto, Y.; Uryu, M.; Yang, X.; Kataoka, A.; Ohnishi, A.	4. 巻 38
2. 論文標題 Application of Polysaccharide-Based Chiral HPLC Columns for Separation of Non-Enantiomeric Isomeric Mixtures of Organometallic Compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 512-518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00819	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 Hu Hao, Ichiryu Hiroki, Nakajima Kiyohiko, Ogasawara Masamichi	4. 巻 6
2. 論文標題 Estimating Effective Steric and Electronic Impacts of a Ferrocenyl Group in Organophosphines	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5981 ~ 5989
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c00307	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 Enomoto Yuuki, Ichiryu Hiroki, Hu Hao, Ura Yasuyuki, Ogasawara Masamichi	4. 巻 40
2. 論文標題 <i>C</i>-Symmetric Binap Derivative Featuring Single Diferrocenylphosphino-Donor Moiety	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1020 ~ 1024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00132	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 Segura Lucas, Massad Itai, Ogasawara Masamichi, Marek Ilan	4. 巻 23
2. 論文標題 Stereodivergent Access to Trisubstituted Alkenylboronate Esters through Alkene Isomerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 9194 ~ 9198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c03513	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29件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Ogasawara, M.
2. 発表標題 RCM-Synthesis of Highly Enantioselective Phosphine-Olefin Ligands Based on Planar-Chiral Alkenylene-Bridged Transition-Metal Complexes
3. 学会等名 The 23rd International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM 23) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榎本 裕貴、大路 健仁、瓜生 瑞穂、ヤン シーチェン、片岡 綾美、大西 敦、小笠原 正道
2. 発表標題 多糖類を固定相に有するキラルHPLCカラムによる非鏡像関係にある異性体の分離
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 小西 卓磨、一尾 裕章、小笠原 正道
2. 発表標題 求核部位を有する2-プロモ-1,3-ジエン類のパラジウム触媒分子内環化における異常な選択性
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 陳 彦洲、岩本 啓汰、宋 志毅、中野 環、小笠原 正道
2. 発表標題 ビス(2-プロモ1,3-ジエン)をモノマーとするパラジウム触媒による軸不斉アレン・ポリマーの合成
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 Ogasawara, M.
2. 発表標題 Palladium-Catalyzed Synthesis of Optically Active Axially Chiral Allenic Polymers
3. 学会等名 The 14th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-14) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大路 健仁、榎本 裕貴、大西 敦、小笠原 正道
2. 発表標題 多糖類ベースのキラルHPLCカラムによる非エナンチオマー異性体混合物の分離
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 榎本 裕貴、瓜生 瑞穂、浦 康之、小笠原 正道
2. 発表標題 面不斉フェロセンを基盤とする新規ホスフィン - オレフィン配位子の合成と応用
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小西 卓磨、一尾 裕章、小笠原 正道
2. 発表標題 -位に求核部位を有する3-プロモ-1,3-アルカジエン類のパラジウム触媒環化反応における異常な選択性
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田上 遥、西本 昂司、小笠原 正道
2. 発表標題 ビニルフェロセン類のホモメタセシスによる1,2-ジフェロセニルエチレン類の合成
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西本 昂司、田上 遥、小笠原 正道
2. 発表標題 面不斉ビニルフェロセン類のホモメタセシス速度論分割
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩本 啓汰、陳 彦洲、宋 志毅、中野 環、小笠原 正道
2. 発表標題 ジシロキサン架橋ビス(2-プロモ-1,3-ジエン)のパラジウム触媒反応による軸不斉アレン・ポリマーの合成
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷 有香里、澤野 恵理、小笠原 正道
2. 発表標題 高い置換基を有する新規Segphos誘導体の合成と遷移金属触媒不斉反応への応用
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ogasawara, M.
2. 発表標題 Catalytic Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Transition-Metal Complexes and Their Application in Organic Transformations
3. 学会等名 Chiral India 2019: 8th International Conference & Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ogasawara, M.
2. 発表標題 Palladium-Catalyzed Synthesis of Optically Active Axially Chiral Allenic Polymers
3. 学会等名 The 18th Asian Chemical Congress (ACC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 一柳 浩輝、胡 淩、浦 康之、小笠原 正道
2. 発表標題 ジフェロセニルホスフィノ基を有する非対称不斉二座ホスフィン配位子の開発と応用
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 小西 卓磨、一尾 裕章、小笠原 正道
2. 発表標題 求核部位を有する2-プロモ-1,3ジエン類のパラジウム触媒分子内環化における異常な選択性
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 Ichiryu, H.; Hu, H.; Ura, Y.; Ogasawara, M.
2. 発表標題 Synthesis and Application of C1-Symmetric Bisphosphine Ligand Having Diferrocenylphosphino-Donor Moiety
3. 学会等名 The Fifth International Forum on Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Konishi, T.; Ichio, H.; Ogasawara, M.
2. 発表標題 Unusual Regioselectivity in Palladium-Catalyzed Cyclization of Nucleophile-Tethered 2-Bromo-1,3-dienes
3. 学会等名 The Fifth International Forum on Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Okazaki, A.; Liu, Q.; Yasue, R.; Yoshida, K.; Ogasawara, M.
2. 発表標題 Enantioselective Synthesis of Planar-Chiral Ferrocene-Fused Cyclic Phosphonic Acids
3. 学会等名 The Fifth International Forum on Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ogasawara, M.; Chen, Y.-C.; Wang, Y.; Nakano, T.
2. 発表標題 Pd-Catalyzed Synthesis of Axially Chiral Allenic Polymers
3. 学会等名 The Fifth International Forum on Advanced Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小笠原 正道
2. 発表標題 キラルな遷移金属錯体の触媒的不斉合成
3. 学会等名 理研セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 陳 彦洲、王 ヤン、中野 環、小笠原 正道
2. 発表標題 パラジウム触媒による主鎖に軸不斉アレン構造を有するポリマーの合成
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 劉 強、安江 里紗、岡崎 願之晋、吉田 和弘、小笠原 正道
2. 発表標題 フェロセン縮環した面不斉環状ホスホン酸類の不斉合成
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 瓜生 瑞穂、片岡 綾美、小笠原 正道
2. 発表標題 面不斉フェロセンを基盤とするホスフィン-オレフィン配位子の開発と不斉触媒反応への応用
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 小笠原 正道
2. 発表標題 パラジウム触媒による主鎖に軸不斉アレン構造を有する光学活性ポリマーの合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田上 遥、西本 昂司、大路 健仁、大木 靖弘、小笠原 正道
2. 発表標題 面不斉ビニルフェロセン類の立体選択的メタセシス不斉二量化反応
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 榎本 裕貴、一柳 浩輝、胡 八才、浦 康之、小笠原 正道
2. 発表標題 単一のジフェロセニルホスフィノ基を有するC1対称Binap誘導体の合成と応用
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 胡 八才、一柳 浩輝、中島 清彦、小笠原 正道
2. 発表標題 有機ホスフィン類におけるフェロセニル基の立体的 / 電子的影響の定量化
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 大路 健仁、岡崎 願之晋、劉 強、安江 里紗、吉田 和弘、小笠原 正道
2. 発表標題 面不斉フェロセン縮環ホスホン酸のエナンチオ選択的合成法の開発と応用
3. 学会等名 2021年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021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
---------	---------