#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号: 14401 研究種目: 若手研究 研究期間: 2018~2019

課題番号: 18K14201

研究課題名(和文)反芳香族化合物の高対称化と縮退軌道の維持を指向した 骨格のトポロジー制御

研究課題名(英文)Topological Control of pi-Conjugated Networks for Keeping Antiaromatic Character with Degenerated Frontier Orbitals

#### 研究代表者

小西 彬仁 (Konishi, Akihito)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号:10756480

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文): 本課題では、[a,f]縮環ペンタレンについて、反芳香族化合物における 電子の高度非局在化、ならびに高対称構造の維持による基底状態制御を目的とした。まず、縮環のトポロジー制御による反芳香族性と開設性の相関解明を実施した。「高対称かつ等価なキノイド構造の存在」がそれぞれの性質を顕在化させることをはじめて見出した。続いて、ケクレ型基底三重項分子の合成とその設計指針の提案を行った。標的化合物の合成達成には至らなかったが、重要な前駆体の合成を達成することが出来た。以上のように、本課題の遂行を通じ、縮合多環共役系化合物における開設性と反芳香族性の相関を実験的に解明することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義 国内外で反芳香族性や開設性に着目した実験的・理論的研究は幅広く行われている。しかし、一方の性質解 明、応用的展開に特化したものに限られてきた。本研究課題の大切な点は、両者の両立した発現を目指した分子 設計の提案にある。その観点で、新規化合物であるジベンゾ[a,f]ペンタレンを基軸として得られた、反芳香族 性と開殻性の相関についての知見は、両性質の基礎的な理解の深化に大きく貢献したと考えられる。さらに、開 殻性や反芳香族性は小さなHOMO-LUMOギャップに由来した有機機能性材料に資する重要な性状をしめす。本研究 で得られた両性質の相関に関する知見は、機能性材料の新たな設計指針になると期待される。

研究成果の概要(英文): Antiaromaticity is one of the crucial concepts for understanding cyclic -conjugated systems. The pseudo-degenerated frontier orbitals of antiaromatic molecules would evoke the association with open-shell character. However, the systematic control of these characters in a series of molecular framework, i.e. actualizing one character and diminishing another character or enhancing both characters, remains unexplored. Toward clarifying this intriguing question, we have designed and synthesized the non-alternant hydrocarbons with an 4n -conjugated scaffold. Our pentalene (8)-based molecules serve as acceptable model molecules to control the balance between antiaromaticity and open-shell character. Experimental and theoretical studies clearly demonstrated the importance of topological design for the -electron networks in non-alternant polycyclic hydrocarbons.

研究分野: 構造有機化学

キーワード: 反芳香族 開殻性 共役系 ペンタレン

### 1. 研究開始当初の背景

4n 個の $\pi$ 電子から構成される反芳香族化合物は、機能性材料の構成要素として、近年再び脚光を浴びている。芳香族化合物よりも小さな HOMO-LUMO ギャップ・高い電子授受能力が注目されている。これらの性質は、擬縮退したフロンティア軌道の存在に由来するが、実際には、縮退軌道の電子的不安定性を回避するように $\pi$ 電子の強い局在化が誘発され、HOMO と LUMO の間にギャップが生じる。

たとえば、 $4\pi$  系であるシクロブタジエンの基底状態では、すべての C-C 結合が等価な高対称  $(D_{4h})$ 構造ではなく、結合交替が現れた低対称 $(D_{2h})$ 構造へと歪む。それに伴い、縮退していた軌道が分裂し、O と LUMO の分裂を生み出す。ペンタレン $(8\pi$  系)や O -インダセンO 12 O 類似の効果により、その基底状態は低対称構造をとる。一方、高対称構造は等価な構造変換の遷移状態であるとされている

この自発的なひずみは、4nπ電子系の分子が本質的に抱える大きな課題となってきた。

#### 2. 研究の目的

上述したように、反芳香族化合物の機能性材料としての展開を模索する上で、この自発的なひずみは、HOMO-LUMO ギャップの自在な調節を妨げる宿命的欠点である。本研究課題では、反芳香族化合物における  $\pi$  電子の局在化が分子修飾による抑制を目指した。  $\pi$  電子の局在化の抑制は、次のような反芳香族性に由来した性質が顕在化すると考えられた。

- ①大きな常磁性環電流の誘起:4n個のπ電子の高い非局在化。
- ②縮退軌道に伴う高スピン基底状態の発現:縮退を保ったままのフロンティア軌道の存在。
- ③HOMO-LUMO ギャップの自在調節: π電子の局在/非局在化を自在調節。

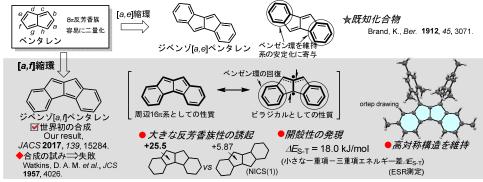
上記①,②の性質は反芳香族性を有する分子の真の性質を明らかにするもので、構造有機化学の根幹に関わり、大きな興味がもたれた。さらに、従来報告されていた性質と同様の性質に留まるのか、あるいはそれらを凌駕する性質を示すのか、学術的観点から魅力的であった。また③については、反芳香族化合物の電子状態を自在にコントロールできる分子設計の提案を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、反芳香族化合物が抱える低対称化と縮退軌道の喪失を、ベンゼン環の縮環(ベンゾ縮環)により抑制することとした。我々は近年、ジベンゾペンタレンに注目し研究を行ってきた。その中で、反芳香族化合物における $\pi$ 電子の局在化の抑制に、ベンゼン環の縮環様式のコントロールが効果的であることを見出しつつある。すなわち、ジベンゾペンタレンには2種類の構造異性体、[a,e]体と[a,f]体が存在する(図 1)。両者はベンゼン環の縮環方向が異なるだけだが、その基礎物性は劇的に異なる。[a,e]体は2つの6員環がその芳香族性を保つことで、5員環上での反芳香族性を大幅に弱める。実際、非常に安定な化合物として100年以上前にその合成と単離が報告された。一方、[a,f]体は申請者らが着目するまで、60年前にWatkins らによって、その合成が試みられたに過ぎなかった。これは、[a,e]体よりも圧倒的に大きな反芳香族性に由来する不安定性が原因であった。

我々は、嵩高い置換基を導入した誘導体を設計し、計6段階で、目的の[a,f]体の合成と単離に成功した $(JACS\,2017,I39,15284.)$ 。これは誘導体を含めて、世界初の合成例である(図 1)。得られた[a,f]体は非常に不安定で、大気下では 20 分程度ですべて分解してしまう。単結晶構造解析の結果、高い $\pi$ 電子の非局在化が示唆され、結合交替の小さな高対称構造を維持していた。磁気測定から、開設一重項性と反芳香族性が共存する系であることを見出した。これらは、従来の[a,e]体と決定的に異なる性質であり、本来 $\pi$ 電子の局在化を好む  $4n\pi$ 系 $(16\pi)$ の分子であるにも関わらず、その非局在性を維持した特異な構造・性質を有していることが明らかとなった。構造の低対称化の抑制と縮退軌道の維持に、[a,f]型のベンゾ縮環が有効であることが強く示唆された。

# 図1. [a,f]縮環の特異性:ジベンゾ[a,f]ペンタレンの構造と電子物性



この[a,f]縮環型ペンタレンの特性を活かし、以下の2点についての研究を計画した。

- ①縮環のトポロジー制御による反芳香族性と開殼性の相関解明
- ②ケクレ型基底三重項分子の合成とその設計指針

得られた結果について、以下に述べる。

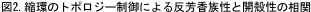
#### 4. 研究成果

### ①縮環のトポロジー制御による反芳香族性と開殻性の相関

ジベンゾ[a.f]ペンタレン1に対し、ベンゾ縮環のトポロジーを制御した2-4について、合成と 単離を行った(図 2)。合成に際し、申請者の研究室で見出されたインジウム塩を用いた C-C 結合 形成反応を用い、効率的な合成を確立した。

誘導体 2-4 は新たに縮環したベンゼン環の位置と数が異なるだけだが、その性質は大きく異 なった。2 および3 は閉殻化合物である一方、4 は開殻化合物であった。また、反芳香族性は対 称構造を持つ 2 で顕著に大きい一方、非対称構造を持つ 3 および 4 では抑制される結果となっ た。量子化学計算からも、これらの性質の差異について深く考察を行った。環電流密度計算から、 キノイド構造がπ電子の非局在化を促進していることが見出された。縮環様式の違い、とりわけ 対称的に導入されたキノイド構造の有無が、開殻性および反芳香族性の誘起に大きな役割を果 たしていることを明らかにした。

誘導体 2 および 3 については、学術論文として報告(JACS 2019, 141, 560.)することができた。 4については引き続き基礎物性の評価を継続している。

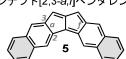




## ②ケクレ型基底三重項分子の合成とその性質解明

ジナフト[2,3-a,f]ペンタレン **5** の合成を目指した。量子化学計算か ら、5は、その構造がケクレ構造で記述できるにも関わらず、基底状態 は三重項であることが見積もられた。高い反応性が予測され、反応点 を嵩高い置換基で保護した誘導体の合成を試みた。前駆体の合成まで 達成し、その構造を X 線単結晶構造解析で決定した。最終化合物の合

ジナフト[2,3-a,f]ペンタレン5



成まで至っていないが、有用な前駆体の合成を行うことができた。引き続き、目的化合物の合成 達成と性状解明を追求する。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9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 2件)

[【雑誌論文】 計9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 2件)	
1.著者名	4 . 巻
Minami Yohei, Nishida Kento, Konishi Akihito, Yasuda Makoto	-
2 . 論文標題	5.発行年
Characterization of Highly Coordinated Allylgermanes: Pivotal Players for Enhanced Nucleophilicity and Stereoselectivity	2020年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry - An Asian Journal	-
onemistry - An Astan Journal	-
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	   査読の有無
10.1002/asia.202000392	有
オープンアクセス	国際共著
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	- -
1.著者名	4 . 巻
Konishi Akihito, Satake Shoya, Yasuda Makoto	49
2.論文標題	5 . 発行年
Catalytic Cycloisomerization of Conjugated Bisbutatrienes into Pentalene Skeletons: Synthesis and Properties of Bisbutatrienes with an Acenaphthene Backbone	2020年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry Letters	589 ~ 592
	000 002
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	
10.1246/cl.200121	有
10.1240/01.200121	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
1.著者名	4 . 巻
Minami Yohei, Konishi Akihito, Yasuda Makoto	21
2.論文標題	5 . 発行年
Synthesis of -Alkenyl , -Unsaturated Ketones via Dehydrogermylation of Oxagermacycles with	2019年
Regeneration of the Germanium(II) Species	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	9818 ~ 9823
担款会立のPOL / デッカルオブ・カー 禁ロフト	大芸の左位
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.orglett.9b03454	有
	ļ l
オープンアクセス	国際共著
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
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  1 . 著者名 Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Jun-	
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  1 . 著者名 Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Junichi、Kawase Takeshi	国際共著 - 4 . 巻 2
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  1 . 著者名 Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Jun-	国際共著 - 4.巻
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  1 . 著者名  Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Junichi、Kawase Takeshi  2 . 論文標題 Isolation and characterisation of a stable 2-azaphenalenyl azomethine ylide	国際共著 - 4 . 巻 2 5 . 発行年 2019年
オープンアクセス	国際共著 - 4 . 巻 2 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
オープンアクセス	国際共著 - 4 . 巻 2 5 . 発行年 2019年
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  1 . 著者名 Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Junichi、Kawase Takeshi 2 . 論文標題 Isolation and characterisation of a stable 2-azaphenalenyl azomethine ylide  3 . 雑誌名 Communications Chemistry	国際共著 - 4 . 巻 2 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 136~142
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  1 . 著者名 Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Junichi、Kawase Takeshi 2 . 論文標題 Isolation and characterisation of a stable 2-azaphenalenyl azomethine ylide  3 . 雑誌名 Communications Chemistry	国際共著 - 4 . 巻 2 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 136~142
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  1 . 著者名 Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Junichi、Kawase Takeshi 2 . 論文標題 Isolation and characterisation of a stable 2-azaphenalenyl azomethine ylide  3 . 雑誌名 Communications Chemistry	国際共著 - 4 . 巻 2 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 136~142
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  1 . 著者名 Katayama Koji、Konishi Akihito、Horii Koki、Yasuda Makoto、Kitamura Chitoshi、Nishida Junichi、Kawase Takeshi 2 . 論文標題 Isolation and characterisation of a stable 2-azaphenalenyl azomethine ylide  3 . 雑誌名 Communications Chemistry	国際共著 - 4 . 巻 2 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 136~142

1. 書書名 Franka Daiki, Kadonaga Yuichiro, Manabe Yoshiyuki, Fukase Koichi, Sasaya Shota, Maruyana Hikaru, Mishimura Sota, Yanagihara Mayu, Konishi Akhito, Yasuda Makoto 2. 第2年 Synthesis of Cage-Shaped Aluminum Aryloxides: Efficient Lesis Acid Catalyst for Stereosolactive 2. 第2年 Synthesis of Cage-Shaped Aluminum Aryloxides: Efficient Lesis Acid Catalyst for Stereosolactive 2. 第2年 Synthesis of Cage-Shaped Aluminum Aryloxides: Efficient Lesis Acid Catalyst for Stereosolactive 2. 第2年 Synthesis and Character Intervent by Flexible Shift of Four- to Five-Coordination 3. 第2年 Synthesis Acid Catalyst for Stereosolactive 2. 第2年 Synthesis Catalyst for Stereosolactive Acid Catalyst for Stereosolactive 2. 第2年 Synthesis of Triols Containing Four Asymatric Centers: Application of C.D. Chelated Caralyst Foolates to a Diasterosolactive Aidol Reaction 3. 第25年 Synthesis of Triols Containing Four Asymatric Centers: Application of C.D. Chelated Catalyst Foolates to a Diasterosolactive Aidol Reaction 3. 第25年 Synthesis of Triols Containing Four Asymatric Centers: Application of C.D. Chelated Catalyst Foolates to a Diasterosolactive Aidol Reaction 4. 4. 8 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 1		
2. 論文程語 Synthesis of Cage-Shaped Aluminum Aryloxides: Efficient Lewis Acid Catalyst for Stereoselective Citycosylation Driven by Flexible Shift of Four- to Five-Coordination 3. 制部名 Journal of the American Chemical Society	Tanaka Daiki、Kadonaga Yuichiro、Manabe Yoshiyuki、Fukase Koichi、Sasaya Shota、Maruyama	_
Glycosylation Driven by Flexible Shift of Four- to Five-Coordination 3 神談を 17466-17471  「精動減なの201(デジタルオブジェクト識別子)	2.論文標題	
超額論文の001(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9606875	Glycosylation Driven by Flexible Shift of Four- to Five-Coordination	
1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.	Journal of the American Chemical Society	
1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.	担新や中のDOL/デジカリナブジェクト禁ロフト	木生の左征
A - プンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難		
Konishi Akihito, Horii Koki, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Yasuda Makoto   141     2. 論文標題		
Konishi Akihito, Horii Koki, Shiomi Daisuke, Sato Kazunobu, Takui Takeji, Yasuda Makoto  2. 論文相類 Open-Shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Hoptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene  3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society    Bañaixondol (デジタルオブジェクト識別子)		
Open-Shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene  3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society  6. 最初と最後の頁 10165 - 10170    長載論文の201 (デジタルオブジェクト識別子)		_
Open-SheII and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene  3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society  6. 最初と最後の頁 10165 - 10170    掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	2 绘文#=5	5 発行年
Journal of the American Chemical Society  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b04080  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  1 著者名 Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda  1 著者名 Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda  1	Open-Shell and Antiaromatic Character Induced by the Highly Symmetric Geometry of the Planar Heptalene Structure: Synthesis and Characterization of a Nonalternant Isomer of Bisanthene	2019年
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	3.雑誌名	6.最初と最後の頁
10.1021/jacs.9b04080   有   オープンアクセス   国際共著   本 プンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   本 グープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   本 グープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   本 グープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   本 グープンアクセスではない。又はオープンアクセスが困難   本 グープンアクセス   本 グープンアクセス   本 グープンアクセス   本 グープンアクセス   本 グープンアクセス   本 グープンアクセス   国際共著	Journal of the American Chemical Society	10165 ~ 10170
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  1 . 著者名 Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda  2 . 論文標題 Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[a, f]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[a]naphtho[2,1-f]pentalene and Dinaphtho[2,1-a,f]pentalene  3 . 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.  6 . 最初と最後の頁 560-571  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11530  1 . 著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2 . 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3 . 雑誌名 Org. Lett.  掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  オープンアクセス 国際共著		
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  1 . 著者名 Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda  2 . 論文標題 Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[a, f]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[a]naphtho[2,1-f]pentalene and Dinaphtho[2,1-a,f]pentalene  3 . 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.  6 . 最初と最後の頁 560-571  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11530  1 . 著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2 . 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3 . 雑誌名 Org. Lett.  掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  オープンアクセス 国際共著	,	
Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda  2.論文標題 Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[a,f]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[a]naphtho[2,1-f]pentalene and Dinaphtho[2,1-a,f]pentalene  3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.  6. 最初と最後の頁 560-571  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11530  7ープンアクセス  1. 著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2. 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3. 雑誌名 Org. Lett.  日本・フンアクセス  日本・フェース・  1411  1411  141  141  141  141  141	· · · · · =· ·	
Akihito Konishi, Yui Okada, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Makoto Yasuda  2.論文標題 Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[a,f]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[a]naphtho[2,1-f]pentalene and Dinaphtho[2,1-a,f]pentalene  3.雑誌名 J. Am. Chem. Soc.  6.最初と最後の頁 560-571  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11530  7ープンアクセス  1.著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2.論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3.雑誌名 Org. Lett.  日本記述を表現します。 日本記述を表記述述述を表現します。 日本記述を表現しまする。 日本記述を表述を表現しまする。 日本記述を表現しまする。 日本記述を表現します		
Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[a,f]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[a]naphtho[2,1-f]pentalene and Dinaphtho[2,1-a,f]pentalene  3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b11530  オープンアクセス  1. 著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2. 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3. 雑誌名 Org. Lett.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  有  オープンアクセス  国際共著 有  オープンアクセス  国際共著 有		_
J. Am. Chem. Soc. 560-571 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	Enhancement of Antiaromatic Character via Additional Benzoannulation into Dibenzo[a,f]pentalene: Syntheses and Properties of Benzo[a]naphtho[2,1-f]pentalene and	
J. Am. Chem. Soc. 560-571 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)		
### 10.1021/jacs.8b11530 有		
10.1021/jacs.8b11530 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  1.著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2.論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3.雑誌名 Org. Lett.  「掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  有  国際共著		* ** * * * * * * * * * * * * * * * * *
*** 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 *** - ***  1 . 著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda *** 20  2 . 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction *** 2018年		_
1 . 著者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2 . 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3 . 雑誌名 Org. Lett.  掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  有  オープンアクセス  国際共著		国際共著
Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda  2 . 論文標題 Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3 . 雑誌名 Org. Lett.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  国際共著		
Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3.雑誌名 Org. Lett.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  国際共著		
Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,0-Chelated Germyl Enolates to a Diastereoselective Aldol Reaction  3 . 雑誌名 Org. Lett.  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b01778  国際共著	つ 冷立価時	E ※行生
0rg. Lett.       4148-4152         掲載論文のD0I (デジタルオブジェクト識別子)       査読の有無         10.1021/acs.orglett.8b01778       有         オープンアクセス       国際共著	Stereocontrolled Synthesis of Triols Containing Four Asymmetric Centers: Application of C,O-	_
10.1021/acs.orglett.8b01778 有 オープンアクセス 国際共著	3 . 雑誌名	
10.1021/acs.orglett.8b01778 有 オープンアクセス 国際共著		
	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 Akihito Konishi, Atsushi Morinaga, Makoto Yasuda	4.巻 24
2.論文標題	5 . 発行年
Construction of Polycyclic Conjugated Systems Incorporating an Azulene Unit Following the Oxidation of 1,8 Diphenyl 9,10 bis(phenylethynyl)phenanthrene	2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry - A European Journal	8548-8552
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/chem.201801915	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

## 〔学会発表〕 計45件(うち招待講演 7件/うち国際学会 13件)

1.発表者名

小西 彬仁・笹谷 祥大・田中 大貴・角永 悠一郎・真鍋 良幸・深瀬 浩一・柳原 茉由・安田 誠

2 . 発表標題

単核のカゴ型アルミニウム錯体の合成とルイス酸触媒としてのSN2グリコシル化反応への応用

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

TANAKA, Daiki; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto

2 . 発表標題

Mechanistic Study of the Recognition of the Aromatic Substrates Induced by Weak Intermolecular Interaction within Lewis Acid Catalyst

3 . 学会等名

The 100th CSJ Annual Meeting

4.発表年

2020年

1.発表者名

HORII, Koki; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto

2 . 発表標題

Synthesis and properties of polycyclic conjugated hydrocarbon embedding planar heptagon

3 . 学会等名

The 100th CSJ Annual Meeting

4.発表年

2020年

1.発表者名
小西 彬仁
가다 MVH
2、25年1毎日
2 . 発表標題
ルイス酸金属を用いた非交互炭化水素骨格の構築と特異な電子状態の解明
3.学会等名
日本化学会第100春季年会(招待講演)
4.発表年
2020年
:
1.発表者名
小西 彬仁・岩佐 春菜・安田 誠
2 . 発表標題
ナフタレンの2,3位で縮環した 拡張ペンタレンの合成と物性
3.学会等名
日本化学会第100春季年会
ᆸᆓᄔᆉᄌᅒᄓᅅᄫᄼᆠᄔᄌ
4 25 = C
4 . 発表年
2020年
1.発表者名
南 陽平・西田 健人・小西 彬仁・安田 誠
2.発表標題
アリルゲルマニウムの構造決定と配位構造が反応性に与える影響
3.学会等名
日本化学会第100春季年会
4 . 発表年
2020年
2020 T
1.発表者名
Koki Horii; Akihito Konishi; Makoto Yasuda
2.発表標題
Synthesis of Non-benzenoid Hydrocarbon Embedding of Seven-Membered Rings with High Symmetry
Cynthosis of non-penzenora nyarocarpon Limbeauring or seven-weimbered Krings with fight symmetry
- WATE
3 . 学会等名
International Joint Symposium on Synthetic Organic Chemistry jointly organized by ISONIS-12, ISMMS-5, ICAMS-2, and ICSFC(国
際学会 )
4.発表年
2019年

1.発表者名 小西 彬仁
2 . 発表標題 縮環がもたらす特異な4n 電子系の構築:反芳香族性と開殻性の調和を目指した分子の合成と物性
3.学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム(招待講演)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 小西彬仁,佐竹将弥,安田誠
2.発表標題 Lewis酸触媒によるビスプタトリエンの環化異性化を経由した[a,f]縮環ペンタレンの合成
3 . 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 小西彬仁,岩佐春菜,安田誠
2.発表標題 ナフタレンを2,3位で縮環した非対称な 拡張[a,f]ペンタレンの合成と物性
3 . 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 Akihito Konishi, Koki Horii, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Makoto Yasuda
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Difluorenoheptalene: Antiaromatic and Open-shell Singlet Ground State
3 . 学会等名 The 13th Japanese-Russian Workshop(招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2019年

1.発表者名 掘井康稀,小西彬仁,安田 誠
2 . 発表標題 開殻性と反芳香族性が共存した 拡張ヘプタレン誘導体の合成
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
南陽平,西田健人,小西彬仁,安田誠
2 . 発表標題
多様な配位形式を有するアリルゲルマニウムの構造決定とアルデヒドとのアリル化反応における機構解明
3 . 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4 %±r
4 . 発表年 2019年
4
1.発表者名 小西彬仁,笹谷祥大,田中大貴,角永悠一郎,真鍋良幸,深瀬浩一,丸山輝,西村聡汰,柳原茉由,安田誠
2.発表標題
カゴ型アルミニウム錯体を用いた 選択的グリコシル化反応
グラエンルペーング語中で170~ を3/107 ションルロスル
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
小西彬仁,岩佐春菜,安田誠
少一句叫人一,"可任日本, 太田晚
2 . 発表標題
ベンゾ[a]ナフト[2,3-f]ペンタレンの合成と物性
2. 出人 <b>然</b> 有
3 . 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4 . 発表年
2019年

小西彬仁,佐竹将弥,安田誠
2 . 発表標題 ビスブタトリエンの合成と性質および分子内架橋反応による 拡張ペンタレン類への誘導
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 田中大貴,角永悠一郎,真鍋良幸,深瀬浩一,笹谷祥大,丸山輝,西村聡汰,柳原茉由,小西彬仁,安田 誠
2 . 発表標題 カゴ型アルミニウム錯体の合成と 選択的 グリコシル化反応へのルイス酸触媒としての利用
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 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda
2 . 発表標題 Direct -Alkenylation of , -Unsaturated Ketones Using Germanium(II) Salt
3 . 学会等名 International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead(国際学会)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 南 陽平,小西彬仁,安田 誠
2 . 発表標題 2価ゲルマニウムの還元力を利用したゲルマサイクル形成と -アルケニル , -不飽和ケトンの合成
3.学会等名 第39回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」
4 . 発表年 2019年

1.発表者名

1 .	. 発表者名	7							
1	小西彬仁,	笹谷祥大,	田中大貴,	角永悠一郎	,真鍋良幸,	深瀬浩一,	柳原茉由,	安田	誠

## 2 . 発表標題

カゴ型アルミニウム錯体の合成と触媒的グリコシル化反応への展開

#### 3.学会等名

第39回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」

### 4.発表年

2019年

### 1.発表者名

Daiki Tanaka, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

### 2 . 発表標題

Investigation of the Recognition of the Aromatic Substrates Induced by Weak Intermolecular Interactions

## 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

Akihito Konishi, Yui Okada, Haruna Iwasa, Makoto Yasuda

## 2 . 発表標題

Synthesis and Characterization of -Extended Pentalenes with [a,f]-Type Ring Annulations: Collaboration of Open-shell Character and Antiaromaticity

## 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

Koki Horii, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

#### 2.発表標題

Synthesis and Properties of Bisfluorenoheptalene

## 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

Akihito Konishi, Yui Okada, Haruna Iwasa, Makoto Yasuda

## 2 . 発表標題

Effect of -Extension on Spin State and Aromaticity in Diareno[a,f]pentalenes: Synthesis and Characterization of Extended Pentalenes

#### 3.学会等名

the 6th Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications" (6th AWEST 2019)(招待講演)(国際学会)

4.発表年

2019年

### 1.発表者名

南 陽平・西田健人・小西彬仁・安田 誠

### 2 . 発表標題

アリルゲルマニウムを用いた高周期14族アリル金属化合物の構造決定とアリル化反応の機構解明

#### 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

TANAKA, Daiki; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto

#### 2 . 発表標題

Electronic and Steric Controls of Catalytic Activity of Cage-Shaped Borates by Various Aryl Groups Surrounding the Boron Center

#### 3.学会等名

The 99th CSJ Annual Meeting

### 4.発表年

2019年

### 1.発表者名

MINAMI, Yohei; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto

#### 2 . 発表標題

Functionalization of Organogermanium Compounds: Stereoselective Synthesis of Triols and Regioselective Synthesis of dienes

## 3 . 学会等名

The 99th CSJ Annual Meeting

## 4. 発表年

2019年

1.発表者名 HORII, Koki; KONISHI, Akihito; YASUDA, Makoto
2 . 発表標題 Synthesis and Properties of Bisfluorenoheptalene: Topological Control of Electronic Structure of PAH
3 . 学会等名 The 99th CSJ Annual Meeting
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 片山幸二・掘井康稀・小西彬仁・西田純一・北村千寿・安田 誠・川瀬 毅
2 . 発表標題 N-置換2-アザフェナレニルの合成と物性
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 小西彬仁・佐竹将弥・安田 誠
2 . 発表標題 クムレン構造が複数連結された分子の合成とその性質
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 KONISHI, Akihito; Morinaga, Atsushi; YASUDA, Makoto
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of -Extended Non-alternant Hydrocarbons
3 . 学会等名 the 14th Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019)(招待講演)(国際学会)
4.発表年 2019年

1.発表者名 
小西、彬仁
3 - 7V ± 15 H5
2 . 発表標題 縮環制御に基づいた非交互炭化水素類の合成と物性
組場的脚に参ういた非文互族化小系規の古成と物性
0 WAMP
3.学会等名 パイスター分子制御による未来型物質変換研究拠点 2018年度公開シンポジウム(招待講演)
ハイスター万丁制脚による木木至初員を探研九拠点 2010年度公用シフホンソム(指付調度)
4 . 発表年
2018年
1.発表者名 
南 陽平、西田健人、小西彬仁、安田 誠
2.発表標題
アリルゲルマニウムを用いた高周期14族アリル化合物の構造とアリル化反応の機構解明
3 . 学会等名
第45回有機典型元素化学討論会
2018年
·
1. 発表者名
Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda
2.発表標題
Diastereoselective Synthesis of Triols Bearing Four Stereocenters: Reactivity of Chelated Germyl Enolates from , -
Unsaturated Ketones and Ge(II) Salt
3 . 学会等名
The International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry 14 (IKCOC 14)(国際学会)
4 . 光衣牛 - 2018年
1 . 発表者名
KONISHI, Akihito; Morinaga, Atsushi; YASUDA, Makoto
2 . 発表標題
Synthesis and Characterization of a Polycyclic pi-Conjugated System Incorporating an Azulene Unit
3.学会等名
ICPAC Langkawi 2018(招待講演)(国際学会)
4.発表年
4.発表年

1 . 発表者名 Yohei Minami, Akihito Konishi, Makoto Yasuda
2 . 発表標題 Highly Diastereoselective Aldol Reaction by Chelated Germyl Enolates and Transformation into Functionalized Triols Bearing Multi-Stereocenters
3.学会等名 ICPAC Langkawi 2018(国際学会)
4.発表年
2018年
1.発表者名 小西彬仁・掘井康稀・安田 誠
2 . 発表標題 平面七員環構造を有するビスフルオレノヘプタレンの合成と物性
3 . 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ 2018
4 25 ± /r
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 南 陽平・小西 彬仁・安田 誠
2.発表標題 キレート型ゲルミルエノラートによる多点立体中心の構築:高ジアステレオ選択的アルドール反応と官能性化合物への変換
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 小西彬仁・田中大貴・安田 誠
2.発表標題 ルイス酸触媒の高機能化を指向したホウ素周囲の反応場制御:芳香族置換基の電子的および立体的効果
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 小西彬仁・佐竹将弥・安田 i誠
2 . 発表標題 ビスブタトリエン誘導体の合成とそのクムレン結合間の反応に関する研究
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 小西彬仁・富田和馬・安田 誠
2 . 発表標題
カゴ型ホスファイトの合成と不斉配位子への展開
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 小西彬仁・掘井康稀・安田 i誠
2.発表標題
平面なヘプタレン構造を持つ縮合多環炭化水素の合成と物性
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 Akihito Konishi, Koki Horii, Makoto Yasuda
O. DV-STARRES
2 . 発表標題 Synthesis and Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Planarized Seven Membered Rings
2
3 . 学会等名 JGP Workshop: Sustainability-Oriented Organic Synthesis (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1.発表者名 Akihito Konishi, Daiki Tanaka, and Makoto Yasuda	
2. 発表標題 The Electronic Effects of Aryl Groups around the Boron Atom on the Catalytic Activity of Cage-S	haped Borates
3 . 学会等名 International Symposium on Main Group Chemistry Directed towards Organic Synthesis (国際学会)	
4 . 発表年 2018年	
1.発表者名 南 陽平・西田健人・小西彬仁・安田 誠	
2.発表標題 アリルゲルマニウムの構造と反応性の解明	
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1件	
1.著者名 小西 彬仁(分担執筆);中筋 一弘、久保 孝史、鈴木 孝紀、豊田 真司(編)	4 . 発行年 2020年
2.出版社 東京化学同人	5.総ページ数 316
3.書名 構造有機化学	
〔産業財産権〕	
〔その他〕  大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 安田研究室	
http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~yasuda-lab/ 大阪大学 研究者総覧 http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=10002506&i=j9&kc=1&o=name-a&pp=50&oo=1000043&sm=name&sl=ja&sp=1	

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