

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属または配位子間相互作用を鍵とする環状 π 共役系分子合成法の開発
Title(English)	
著者(和文)	阿部 諒太
Author(English)	Ryota Abe
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12414号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,田中 克典,吉沢 道人,田中 浩士,伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12414号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

令和 4 年博士論文 要約

金属または配位子間相互作用を鍵とする

環状 π 共役系分子合成法の開発

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

田中(健)研究室 阿部 諒太

第 1 章

本論文では、金属錯体の金属または配位子間相互作用を用いた環状 π 共役系分子合成法の開発を主題としている。

第 1 章「序論」では、はじめにシクロパラフェニレン (CPP) の利用例や合成戦略について俯瞰的に説明し、その後、実際の合成例を具体的に説明している。また、非共有結合性相互作用についてその概要や反応に用いた例を説明している。そして、これらの背景をもとに、本研究の経緯と目的と研究成果を概観し、CPP を合成するための問題点である 1) 歪んだ共役系と 2) エントロピー的に不利な環構造を構築するという 2 点に対し、それぞれ非共有結合性相互作用を利用することで解決できる手法を提案し、総括している。

第 2 章

第 2 章「環状 Au(I)錯体の合成と酸化反応による [6]CPP の合成法の開発」では、

環状金(I)錯体を合成後、続く酸化剤を用いた還元的脱離反応により、CPP が生成する手法を開発した。まず、ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)アルカン配位子 $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCy}_2$ ($n = 1, 2, 3, 4$) を配位子として有する二核金クロリド錯体と 4,4'-ビフェニルジボロン酸とのトランスメタル化反応を行った。その結果、 $n = 1$ 、 $n = 3$ のときにのみ選択的に環状構造が得られた。 $n = 1$ のときは、 d^{10} - d^{10} 相互作用により三角形の構造を有する環状六核金(I)錯体が得られ、 $n = 3$ のときは環状四核錯体が得られた。生成する錯体の選択性は、ホスフィン配位子の柔軟性に依存していることが明らかになった。そして、酸化剤 PhICl_2 との反応を行うことで [6]CPP を高収率かつ簡便に合成することに成功した。

第 2 章の内容の一部は、Wiley-VCH 社が発行する *Angewandte Chemie International Edition* 誌に学術論文として掲載されている。Tsuchido, Y.; Abe, R.; Ide, T.; Osakada, K. A Macrocyclic Gold(I)-biphenylene Complex: Triangular Molecular Structure with Twisted Au_2 (diphosphine) Corners and Reductive Elimination of [6]Cycloparaphenylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22928–22932.

第 3 章

第 3 章「カチオン性ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応を鍵とするフルオランテン誘導体合成法の開発」では、カチオン性ロジウム(I)/ H_8 -BINAP 錯体触媒を用いた 1,8-ジアルキニルナフタレンの[2+2+2]付加環化反応による、フルオランテン誘導体およびアザフルオランテンの合成法の開発と、反応機構解析について述べている。まず、カチオン性 Rh(I) /BINAP 錯体触媒存在下、室温中、1,8-ビス(フェニルエチニル)ナフタレンとジフェニルアセチレンとの反応を行った。[2+2+2]付加環化反応が進行し、テトラフェニルフルオランテンを得ることに成功した。次に、配位子の検討を行ったところ、 H_8 -BINAP を用いた時に最も高収率で目的とするフルオランテン誘導体が見出された。この反応は、1,8-ジアルキニルナフタレンと種々のアルキン、ニトリル、イソシアネート、アセナフチレンとの反応に用いることができ、対応するフルオランテン誘導体の合成に成功した。また、フルオランテン誘導体の位置および立体選択的合成にも成功している。検討した 1,8-ジアルキニルナフタレンのうち、1,8-ビス(フェニルエチニル)ナフタレンが最も高い反応性を示し、対応するフルオランテン誘導体を高い収率で与えた。反応機構の研究から、1,8-ビス(フェニルエチニル)ナフタレンとビアリールビスホスフィン配位子との間の芳香環の π - π 非共有結合性相互作用による遷移状態の安定化が反応を加速することが示された。さらに、この反応を用いてフルオランテン含有シクロフェニレンの合成を試みた。具

体的には、1,8-ビス(フェニルエチニル)ナフタレンと環状トリインとの反応を行った。その結果、室温という温和な条件において環状トリインの 1 か所のみが反応し、1 つのフルオランテンと 2 つのアルキンを含むシクロフェニルアセチレン誘導体が生成した。

第 3 章の内容の一部は、アメリカ化学会が発行する ACS Catalysis 誌に学術論文として掲載されている。**Abe, R.;** Nagashima, Y.; Tanaka J.; Tanaka, K.

Room Temperature Fluoranthene Synthesis through Cationic Rh(I)/H₈-BINAP-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition: Unexpected Acceleration due to Noncovalent Interactions. *ACS Catal.* **2022**, *13*, 1604–1613.

第 4 章

第 4 章「結論」では、本論文を総括するとともに本研究の意義を述べた。第 2 章では、これまで報告された Pt(II)を用いた手法では、中間錯体の C-Pt-C の角度が約 90°に固定化されているため、合成可能なシクロパラフェニレンの構造には制限があったが、本研究で開発した二座ホスフィン配位子で架橋した二核金(I)を用いた手法では、d¹⁰-d¹⁰相互作用により 60°以下の角度をとることができるため、より環員数の少ないシクロパラフェニレンに簡便にアクセスすることができるようになった。本研究の手法を用いることで、さまざまな置換基を含む新規[6]シクロパラフェニレン誘導体の合成が期待される。第 3 章では、カチオン性ロジウム(I)/H₈-BINAP 錯体を触媒として用いることで、1,8-ジアルキニルナフタレンの[2+2+2]付加環化反応によるフルオランテン誘導体およびアザフルオランテンの合成が室温で可能となった。さらに、これまで効率的な触媒系が報告されていなかった、末端にアリール基を含むジインとジアリールアセチレンとの反応に対し、カチオン性 Rh(I)/ビアリールビスホスフィン錯体が極めて有効な触媒となることを見出した。そして、実験および計算による反応機構解析により、配位子と基質の π - π 非共有結合性相互作用が反応中間体と遷移状態を安定化し反応を促進していることを明らかにした。本触媒系は環状 π 共役分子合成に有用であり、1 つのフルオランテンと 2 つのアルキンを含むシクロフェニルアセチレン誘導体合成に成功した。本触媒系は容易に不斉合成にも展開できることから、キラル分子を含む多彩な π 共役分子合成に広く適用可能と考えられる。