

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒を用いたアルキンの[2+2+2]付加環化反応によるキラル環状 共役分子の不斉合成
Title(English)	
著者(和文)	野上純太郎
Author(English)	Juntaro Nogami
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12738号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,吉沢 道人,田中 克典,中園 和子,伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12738号, Conferred date:2024/3/26, 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

博士論文題目「ロジウム触媒を用いたアルキンの[2+2+2]付加環化反応によるキラル環状 π 共役分子の不斉合成」

本論文は、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いたアルキンの分子内[2+2+2]付加環化反応による、面不斉/らせん不斉/トポロジカル不斉シクロフェニレン誘導体の不斉合成と、単結晶 X 線構造解析を用いた構造解析、光学特性およびキロプティカル特性などの物性評価について述べたものである。

キラル環状 π 共役分子は特異な分子トポロジーの創出につながることや、レアメタルを必要としない高強度円偏光発光 (CPL)材料への応用可能性が期待されており、合成法の開発と物性解明が強く望まれている。しかしながら従来の芳香環同士を「つなぐ」合成戦略(芳香族カップリングや Scholl 反応)では不斉合成が困難であり、高エンタチオ選択的な合成は達成されていなかった。また、キラルなベルト型 π 共役分子の合成例も極めて少数に限られていた。一方、カチオン性ロジウム/キラルホスフィン触媒による[2+2+2]付加環化反応は、アルキンからキラルな芳香環を「つくる」合成手法であり、歪んだ多置換芳香環を簡単に構築できることが大きな強みである。また、面不斉やらせん不斉などの多様なキラリティを有する π 共役分子の合成において、極めて優れたエンタチオ制御が可能である。そこで著者は、キラルロジウム触媒を環状ポリインの分子内[2+2+2]付加環化反応に適用できれば、多様なキラル環状 π 共役分子の不斉合成が可能になるのではないかと考え、①多様なキラリティを有する環状 π 共役分子の不斉合成、②キラルなベルト型 π 共役分子の不斉合成、③キロプティカル特性の向上の3点を目的とし、以下の研究に着手した。

第2章「面不斉を有するシクロフェニレンベルトの触媒的不斉合成」では、キラルカチオン性ロジウム触媒を用いた面不斉芳香族ベルト分子の不斉合成をめざし、不斉反応の開発を検討した。第1節「カチオン性ロジウム触媒を用いた分子内[2+2+2]付加環化反応による面不斉ジグザグ型ベルト分子の不斉合成」では、本研究の目的である「面不斉」と「ジグザグ型骨格」の両方の構造要素をもつ面不斉ジグザグ型ベルト分子を設計し、カチオン性ロジウム(I)/キラルビスホスフィン錯体触媒を用いた非対称トリインの[2+2+2]付加環化反応を検討した。キラルな軸不斉ビスホスフィン配位子を検討することでエンタチオ選択性の向上をはかり、その結果、最大 98% ee という極めて高いエンタチオ選択性でジグザグ型 CP ベルトの不斉合成に成功した。エンタチオ選択性の発現メカニズムを実験的に示すことにも成功し、キラルカチオン性(I)ロジウム錯体触媒が面不斉制御に極めて優れていることを明らかにした。

第2節「カチオン性ロジウム触媒を用いた分子内[2+2+2]付加環化反応によるナフタレン含有アームチェア型およびキラル型シクロフェニレンベルトの不斉合成」では、前節で見出した分子設計にナフタレン骨格を導入することで π 拡張をおこない、ジグザグ型/キラル型/アームチェア型の3種類の網羅的な合成法の確立および、キロプティカル特性の向上を目指した。前半部では、著者の所属研究室で過去に報告されているベルト型[8]CPPを土台として π 拡張をおこない、その結果シクロフェナセン型[20]CPNを57%という良好な収率で合成することに成功した。20枚の六角形が交互に縮環した「シクロフェナセン」はアームチェア型の未踏分子であり、本成果はシクロフェナセン類縁体の初のボトムアップ合成である。[2+2+2]付加環化反応の反応性に対して分子構造が与える影響をDFT計算によって調査したところ、分子の歪みが大きいほど律速段階となる酸化的環化段階の遷移状態が不安定化し、反応が進行しにくくなることを明らかにした。続いて合成後半では、第2章第1節のジグザグ型ベルト分子に対しても同様にナフタレン拡張を検討した。その結果、ナフタレンの連結位置や環サイズの異なる4種類のキラル型ベルト分子を、最大>99% eeの高いエンタチオ選択性で合成することに成功した(Figure 5.3)。得られたキラル型ベルト分子についてキロプティカル特性を調査した結果、 π 拡張前のジグザグ型ベルト分子よりも g_{abs} 値を2倍近く向上させることに成功した。

第3章「カチオン性ロジウム触媒を用いた分子内[2+2+2]付加環化反応によるらせん不斉を有するシクロパラフェニレンの不斉合成」では、第2章の面不斉に続いてらせん不斉の導入をおこない、さらに優れたキロプティカル特性の発現を目指した。著者は、らせん不斉を有する「ヘリセン」をCPPと組み合わせることができれば、大きな異方性因子 g 値と高い蛍光量子収率 Φ_F を兼ね備えたキラル発光分子になるのではないかと考えた。そこで、環状ポリインに対してカチオン性ロジウム(I)/(S)-Segphos錯体を作用させ分子内[2+2+2]付加環化反応を検討した結果、マルチヘリセン含有[8]CPPを>99% eeという非常に高いエンタチオ選択性で合成するこ

とに成功した。合成したマルチヘリカル CPP は黄緑色～青緑色の強い蛍光を示し、40~48%と良好な量子収率を有していることが明らかとなった。また、円二色性(ECD)および円偏光発光(CPL)の測定の結果、 $g_{\text{abs}} = 0.0095$ 、 $g_{\text{lum}} = 0.0049$ と良好なキロプティカル特性を示すことが分かった。本成果は、これまでに報告のなかった「らせん不斉を有する CPP」の初の合成例であり、面不斉/軸不斉/ツイスト不斉に続く第 4 のキラル CPP である。また、らせん不斉と CPP を組みあわせる分子設計が、大きな g 値と高い蛍光量子収率を両方実現するための優れたデザインであることを初めて明らかにした。

第 4 章「カチオン性ロジウム触媒を用いた分子内[2+2+2]付加環化反応によるマルチツイスト芳香族ベルトの不斉合成」では、トポロジカルなツイストを環状 π 共役分子に導入することで、メビウス構造などの新たな分子トポロジーの創出や、優れたキロプティカル特性の創出を目指した。複数のねじれの導入にともなって生じる分子歪みを緩和するための戦略として、湾曲状のメタフェニレン骨格と直線状のパラフェニレン骨格からなるハイブリッドな分子設計を考案し、分子内[2+2+2]付加環化反応の検討をおこなった。その結果、2 重~4 重のねじれを有するマルチツイスト芳香族ベルトを最大 95% ee という高いエナンチオ選択性で合成することに成功した。単結晶 X 線構造解析や DFT 計算を用いて 3 次元構造やトポロジーの詳細な解析をおこない、トリプルツイストメビウスベルトがこれまでのベルト型 π 共役分子の中で最大のねじれ量($Lk=3$, $Tw=2.45$)であることを見出した。また、紫外可視収集スペクトル/蛍光スペクトル/ECD/CPL スペクトルによる物性評価や、DFT 計算を用いた電子構造・芳香族性についての議論もおこなった。

以上のように本論文では、キラルカチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた分子内[2+2+2]付加環化反応を軸に、多様なキラリティ(面不斉/らせん不斉/トポロジカル不斉)を有するベルト型 π 共役分子の高エナンチオ選択的合成を達成した。本合成法は、キラル環状 π 共役分子の触媒的不斉合成を可能とする現状唯一の手法である。また、キロプティカル特性と分子構造との相関を調査することで、優れた g 値の発現に必要な分子の条件を見出すことができた。本研究で確立した合成指針や分子設計は、ベルト型分子に限らず幅広いキラル有機分子材料の創製に向けた基盤研究となると期待される。