

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	野上 純太郎		審査員主査： Chief Examiner	田中 健

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「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」と題し、5章から成り立っている。

第1章「序論」では、はじめにキラル環状 π 共役分子の合成例や応用可能性について俯瞰的に説明し、従来の合成戦略では不斉合成が困難であることや、ベルト型 π 共役分子の合成例が極めて少数に限られている現状を述べた。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、歪んだ多置換芳香環を簡便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、極めて優れたエナンチオ制御が可能であることを説明した。このような背景のもと、キラルロジウム触媒を環状ポリリンの分子内[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着想し、本研究の目的と意義を述べた。

第2章第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、「面不斉」と「ジグザグ型骨格」の両方の構造要素をもつベルト分子の不斉合成を目指し、カチオン性ロジウム触媒を用いた非対称トリリンの[2+2+2]付加環化反応を検討した。その結果、98% ee という極めて高いエナンチオ選択性でジグザグ型ベルトの不斉合成に成功した。不斉発現メカニズムを実験的に示すことにも成功し、キラルカチオン性ロジウム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章第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を検討した。前半部では、シクロフェナセン型ベルト分子を良好な収率で合成することに成功した。20枚の6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]付加環化反応について DFT 計算を用いた反応機構解析をおこなったところ、分子歪みが律速段階となる酸化的環化段階の遷移状態を不安定化させ、反応の進行を妨げることを明らかにした。続いて後半部では、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 の高いエナンチオ選択性で合成することに成功した。前節のジグザグ型ベルト分子に比べて ECD や CPL の g 値を2倍近く向上させることに成功し、 π 拡張がキロプティカル特性の向上に有効であることを見出した。

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、大きな g 値と高い蛍光量子収率を兼ね備えたキラル発光分子の創製を検討した。その結果、マルチヘリセン含有 CPP を>99% ee という非常に高いエナン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セン含有 CPP は強い蛍光を示し、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、ECD および CPL 測定の結果、 $g_{\text{abs}} = 0.0095$ 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、らせん不斉を有する CPP の初の合成例であり、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、複数のトポロジカルツイストを分子内に有する環状 π 共役分子の不斉合成を検討した。 π 骨格のねじれから生じる分子歪みを緩和するための戦略として、本章では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であることを見出した。

以上のように本論文では、キラル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 共役分子の不斉合成を達成した。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した。したがって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、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を1部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	野上 純太郎		審査員主査： Chief Examiner	田中 健	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled "Asymmetric Synthesis of Chiral Cyclic π -Conjugated Molecules via Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Alkynes" and consists of five chapters.

In Chapter 1, "Introduction", I gave an overview of the synthetic examples of chiral cyclic π -conjugated molecules and their potential applications, and then I described the difficulties of asymmetric synthesis of belt-shaped π -conjugated molecules using conventional synthetic strategies. I further explained that such high hurdles can be overcome with cationic rhodium/chiral phosphine-catalyzed [2+2+2] cycloaddition reactions. On the basis of these backgrounds, I reviewed the purpose and results of this research and summarized them.

In Chapter 2, Section 1, "Asymmetric Synthesis of Planar-Chiral Zigzag-Belt Molecules", I developed cationic rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of unsymmetric triynes, which resulted in the synthesis of zigzag-type belt molecules with excellent enantioselectivity of 98% ee. The enantioselection mechanism was also demonstrated experimentally, clarifying that chiral cationic rhodium catalysts are superior in controlling planar chiralities.

In Chapter 2, Section 2, "Asymmetric Synthesis of Naphthalene-Embedded Armchair and Chiral Cyclophenylene Belts," I introduced a naphthalene-skeleton into the molecular design established in Section 2-1 and achieved the comprehensive synthesis of zigzag/chiral/armchair type-belts. The reaction mechanism analysis using DFT calculations revealed that molecular strain destabilizes the transition state of the oxidative cyclization step of the [2+2+2] cycloaddition reaction. Furthermore, I found that the π -extension is effective in improving the chiroptical properties.

In Chapter 3, "Asymmetric Synthesis of Cycloparaphenylenes with Helical Chirality," I have succeeded in the synthesis of multihelicene-containing CPPs with very high enantioselectivity of >99% ee. The thus obtained CPPs showed good quantum yields of 40-48% and good chiroptical properties with $g_{\text{abs}} = 0.0095$. These results demonstrate that this molecular design is excellent for achieving both large g values and high fluorescence quantum yields.

In Chapter 4, "Asymmetric Synthesis of Multiply Twisted Aromatic Belt," I designed a hybrid molecular design consisting of curved metaphenylene units and linear paraphenylene units, resulting in the synthesis of highly twisted aromatic belts with high enantioselectivity of up to 95% ee. Their 3D structures and topologies were studied in detail using X-ray structural analysis and DFT calculations, indicating that the triply twisted Möbius belt has the largest amount of twists among the belt-shaped π -conjugated molecules.

Chapter 5, "Conclusion", summarizes the results obtained in this study.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).