

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),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12738号,<br>授与年月日:2024年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>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),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12738号,<br>Conferred date:2024/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文   |
| Category(English) | Doctoral Thesis  |
| 種別(和文)            | 審査の要旨  |
| Type(English)     | Exam Summary   |

## 論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号        | 甲第  |       | 号   | 学位申請者氏名 | 野上 純太郎 |     |
|-------------|-----|-------|-----|---------|--------|-----|
| 論文審査<br>審査員 |     | 氏名    |     | 職名      | 氏名     | 職名  |
|             | 主査  | 田中 健  |     | 教授      | 中菌 和子  | 准教授 |
|             | 審査員 | 田中 克典 |     | 教授      |        |     |
|             |     | 吉沢 道人 |     | 教授      |        |     |
| 伊藤 繁和       |     |       | 准教授 |         |        |     |

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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  $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  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、面不斉やらせん不斉などの多様なキラリティを有する  $\pi$  共役分子のエナンチオ選択的合成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  $\pi$  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インの[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、前節の分子設計にナフタレン骨格を導入することで  $\pi$  拡張をおこない、ジグザグ型・キラル型・アームチェア型の網羅的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の高収率合成に成功した。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行い、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が明らかにした。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、 $\pi$  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 という高いエナンチオ選択性で合成することに成功した。マルチヘリセン含有 CPP は、良好な量子収率 (40~48%) とキロプティカル特性 ( $g_{\text{abs}} = 0.0095$ ) を示すことが分かった。このらせん不斉を有する CPP の初の合成と物性解明により、マルチヘリセン含有 CPP が大きな  $g$  値と高い蛍光量子収率の両方を実現し得る優れた分子設計であることを明らかにした。

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  $\pi$  共役分子の不斉合成を検討した。 $\pi$  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  $\pi$  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、ロジウム触媒を用いたアルキンの[2+2+2]付加環化反応により、多様なキラリティをもつベルト型  $\pi$  共役分子の不斉合成を達成した。本合成法は、キラル環状  $\pi$  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設計指針を提示した。本研究は、ベルト型分子のみならず幅広いキラル有機材料創製に向けた基盤研究となるため、工学的にも価値のある論文である。したがって本論文は、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。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。