

称号及び氏名 博士(理学) 細川 朋佳

学位授与の日付 2021年3月31日

論文名 Pd-Catalyzed Cyclotrimerization of Helicenyl Arynes:
Synthesis, Structures, Properties, and Theoretical Study
of Multiple Helicenes

パラジウム触媒を用いたヘリセニルアラインの環化三量化反応

による多重ヘリセンの合成、構造、物性、および理論化学的考察

論文審査委員 主査 神川 憲
副査 大橋 理人
副査 藤原 秀紀
副査 松坂 裕之

論文要旨

ヘリセンは、末端ベンゼン環の分子内立体反発によって引き起こされるねじれ構造を有する非平面多芳香族化合物の一種である。その興味深いらせん構造に加えて、高い旋光性、円偏光二色性などのユニークな光学的特性を示す。これらの特性を活用した様々な炭素材料や電子デバイスへの展開が期待されている。一方、最近、分子内に複数のヘリシティを持つ「多重ヘリセン」の化学が急速に成長し、魅力的な研究分野に発展している。らせん構造を分子内に集積することによって、高度に歪んだ構造を与える化合物群である。実際、多重ヘリセンのねじれ角は $[n]$ ヘリセンのそれよりも大きい ($n=5\sim 7$, ねじれ角: $13.7^\circ - 15.1^\circ$)。さらに、多重ヘリセンの特徴は、単一のらせん不斉をもつ化合物にはない審美的な構造に加えて分子間のパッキングや動的な挙動の発現といった魅力的な性質を有している。この博士論文では、アラインの Pd 触媒 [2+2+2] 環化三量化反応による新規多重ヘリセンの創製を行った。この研究の鍵となる中間体はヘリセニルアラインであり、一段階で分子中に多重らせん構造を構築できる可能性を有している。

第1章では、 $[5]$ ヘリセンサブユニットの3つの内側と3つの外側からなる六重ヘリセンの合成、構造、性質について述べている。そこで、ヘリセニルアラインの Pd 触媒 [2+2+2] 環化付加反応により合成を行った。X線結晶構造解析の結果、生成物の立体化学は C_2 対称の (P, M, P, P, M, P) 配置であることが分かった。 C_2 異性体の最大の特徴は、中心トリフェニレンコア部分のベンゼン環の変形であり、ベンゼン環の最大のねじれ角は 35.7° であった。更に、得られた異性体はトルエン (100°C , 3時間) 中での加熱により D_3 対称性を有する最も安定な異性体に定量的に変換できた。六重ヘリセンの相互変換経路を速度論的研究と DFT 計算により明らかにした。

第2章において、ヘリセニルアラインの Pd 触媒 [2+2+2] 環化三量化反応を経由する六重ヘリセンの立体選択的生成の理由を密度汎関数理論 (DFT) 計算により明らかにした。五員環パラダサイクル中間体への第三の $[5]$ ヘリセニルアラインの挿入反応を調査した。興味深いことに、計算した自由エネルギープロファイルは最も安定な D_3 異性体への高いエネルギー障壁を含むが、次の低位置の C_2 異性体への障壁は低かった。さらに、 D_3 対称構造への高エネルギー障壁を通過する代わりに C_2 対称構造の形成を導く分岐反応経路を見出した。この分岐反応経路は、 C_2 対称六重ヘリセンが選択的に生成する主な理由と考えられる。

第3章では、共役ヘリセンの合成と理論的研究について述べている。すでにヘリセニルアラインの Pd 触媒によるホモ環化三量化反応に成功し、アルキンとヘリセニルアラインとの Pd 触媒による交差環化三量化反応による三重ヘリセンのエナンチオ選択的合成についても報告した。この二つの反応の組合せることによる新しい多重ヘリセンの合成を検討した。3つの $[5]$ ヘリセン部分構造をもつ π 拡張ヘリセニルアライン前駆

体を、ヘリセニルアラインとビスアラインとの Pd 触媒交差環化三量化反応により合成した。さらに、得られた π 拡張ヘリセニルアライン前駆体のホモ環化三量化反応についても検討した。また、DFT 計算による安定な立体異性体とそれらのラセミ化過程を明らかにした。

学位論文審査結果の要旨

近年、フラレンやカーボンナノチューブに代表される曲がった π 共役分子の開発に多くの関心が集まっている。本来、平面構造を好むベンゼン環をオルト位で連結すると螺旋状に湾曲した分子であるヘリセンが得られる。さらに、分子内に複数のヘリセン構造を有する多重ヘリセンの開発が世界中で目覚ましい発展を遂げている。本論文では、これまでに報告された多重ヘリセンの中でも最も多重度の高いヘリセン類の合成、構造、および物性について検討している。論文の内容は以下の通りである。

(1) [5] ヘリセニルアラインの Pd 触媒 [2+2+2] 環化付加反応により分子内に 6 つのヘリセン部位を有する六重ヘリセンの合成を達成した。さらに、その構造を X 線解析により明らかにし、速度論支配生成物である C_2 対称性を有する六重ヘリセンが選択的に得られることを見出している。さらに、 C_2 対称性六重ヘリセンはトルエン中での加熱還流を行うことにより D_3 対称性を有する最も安定な異性体に定量的に変換できるとともに、この異性体の変換経路を DFT 計算により明らかにした。

(2) Pd 触媒 [2+2+2] 環化付加反応により、 C_2 対称性六重ヘリセンが立体選択的に得られる理由を密度汎関数理論 (DFT) 計算を検討している。立体選択性発現の鍵となる五員環パラダサイクル中間体に対する第三の [5] ヘリセニルアラインの挿入過程を詳細に検討し、 C_2 対称性六重ヘリセンの形成を導く反応経路を見出している。

(3) 上述の Pd 触媒によるホモ環化三量化、およびアルキンによるヘリセニルアラインの Pd 触媒による交差環状三量化による三重ヘリセンのエナンチオ選択的合成での成功を受けて、これらを組みあわせてさらに π 拡張された分子骨格を有する十五重ヘリセンの合成を検討している。反応により得られた環化体の $^1\text{H-NMR}$ より C_2 対称性を有する十五重ヘリセンが得られていることを見出した。また、DFT 計算より安定な立体異性体とそのラセミ化過程についても明らかにした。

以上のように本論文では、世界に先駆けて最多重度を有するヘリセン類の合成に成功し、その構造、物性、および反応機構を明らかにしていることから、基礎有機構造化学の観点からも大いに有意義であり、学位論文審査委員会では本成果が学位論文として十分な内容を有しているものと判断した。

学位論文審査委員会

委員長 神川 憲
大橋 理人
藤原 秀紀
松坂 裕之