



Title	Enantioselective Synthesis of Hetero[9]helicenes via Oxidative Coupling/Dehydrative Cyclization Sequence of Arenols Using a Chiral Dinuclear Vanadium(V) Catalyst
Author(s)	Kumar, Ankit
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/87712
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

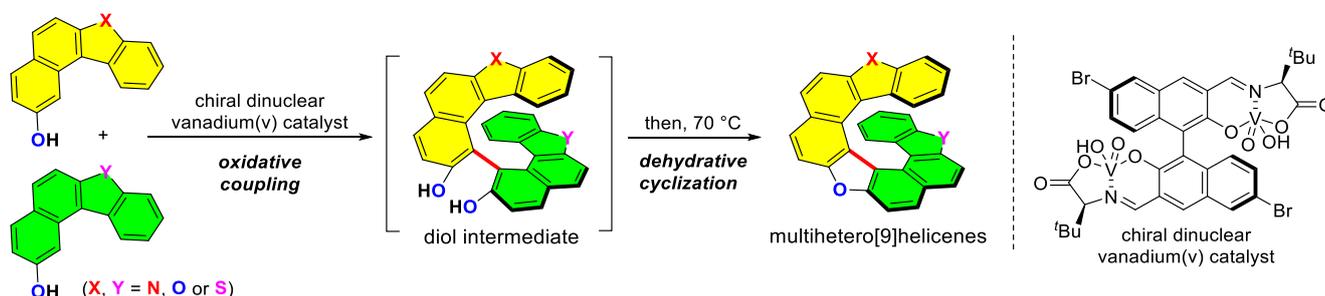
Name (Ankit Kumar)

Title

Enantioselective Synthesis of Hetero[9]helicenes via Oxidative Coupling/Dehydrative Cyclization Sequence of Arenols Using a Chiral Dinuclear Vanadium(V) Catalyst
(二核バナジウム(V)触媒を用いるアレノール類の酸化カップリングと脱水環化を経由するヘテロ[9]ヘリセン類のエナンチオ選択的合成)

Abstract of Thesis

Heterohelicenes are a class of *ortho*-condensed polycyclic helical aromatic compounds that exhibit high optical stability and high optical rotational values. These π -conjugated polyheterocyclic compounds are also expected to work as high-performance optoelectronics materials such as organic light emitting diodes (OLEDs), organic electroluminescences (OELs) and organic solar cells (OSCs). Since Stará and Starý reported a synthesis of helicene-like molecules through transition-metal-catalyzed cycloaddition, these methodologies have principally been utilized for the construction of optically riched helicene derivatives. However, catalytic and enantioselective syntheses of multiheterohelicenes which contain two or more heteroaromatic ring in the helical chain are still scarce because of their synthetic difficulties. Herein, I demonstrate the facile enantioselective synthesis of multihetero[9]helicene scaffolds *via* chiral dinuclear vanadium(v) catalyzed oxidative coupling¹ of polyaromatic arenols having pyrrole, furan and thiophene ring, followed by dehydrative cyclization of the diol intermediate. I found that the present one-pot sequential process involves kinetic resolution of the intermediate, leading to the formation of multihetero[9]helicenes in up to 68% yield and 83% ee. The brominated chiral dinuclear vanadium(v) catalyst was prepared in one-pot *via* condensation of (*R*)-6,6'-bromo-1,1'-binaphthol and (*S*)-*tert*-lucine, followed by complexation between the generating Schiff base² with VOSO₄ under air. In this work, I also analyzed and investigated the chiroptical properties and X-ray structures of the obtained multiheterohelicenes.



References

1. Sako, M.; Higashida, K.; Kamble, G. T.; Kaut, K.; Kumar, A.; Hirose, Y.; Zhou, D.; Suzuki, T.; Rueping, M.; Maegawa, T.; Takizawa, S.; Sasai, H. *Org. Chem. Front.*, 2021, DOI: 10.1039/d1qo00783a.
2. Salem, M. S. H.; Kumar, A.; Sako, M.; Abe, T.; Takizawa, S.; Sasai, H. *Heterocycles*, 2021, 103, 225.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Ankit Kumar)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 笹井 宏明
	副 査	教授 久保 孝史
	副 査	教授 中谷 和彦
	副 査	准教授 鈴木 健之
	副 査	准教授 滝澤 忍
論文審査の結果の要旨		
<p>Ankit Kumar 氏は、キラルな二核バナジウム錯体を触媒とする多環式フェノール類の酸化カップリング反応と、これに引き続く脱水環化によるエナンチオ選択的なヘテロヘリセン類の合成を検討した。ヘテロヘリセン誘導体は、円偏光発光材料として有望視されており、短段階での大量合成が望まれている。Kumar 氏は、触媒骨格のビナフチル部位にハロゲンを導入したバナジウム錯体が高い触媒活性を有することを見だし、酸化カップリング過程と脱水環化過程、それぞれのステップの反応条件を最適化することで、one pot で効率よくヘテロヘリセン類を合成することに成功している。酸素原子のほか、硫黄原子や窒素原子を含むヘテロヘリセンを合成し、その構造は単結晶 X 線結晶構造解析により確認している。反応機構の解明についても取り組み、二核バナジウム触媒による二分子の反応基質間のラジカル-ラジカルカップリング反応が、触媒の二重活性化機構によって促進されることも明らかとしている。合成した多くのヘテロヘリセン類の物性測定も行い、良好な円偏光発光特性を示すことも見出している。合成したヘテロヘリセン類のラセミ化障壁が非常に大きく、室温では安定に存在することを Eyring プロットにより示している。これらの成果は、学術的な新規性が高いばかりでなく、新規なヘテロヘリセン類の実践的な合成法として、産業応用への道を拓くものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。</p>		