



Title	光学活性な三重ねじれメビウス共役系の選択的合成
Author(s)	杉寄, 晃将
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89494
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (杉 寄 晃 将)

論文題名 光学活性な三重ねじれメビウス共役系の選択的合成

論文内容の要旨

環状共役分子のうち、一周したときに π 電子の位相が反転するようにねじれて接続されたメビウス共役系は、 π 電子の数が $4n+2$ のときに安定となるヒュッケル則に反し、 $4n$ 個のときに安定となる。メビウス共役系の構造や物性の興味から、合成標的分子として注目を集めている。しかしながら、メビウス共役系のうち、三重ねじれメビウス共役系の不斉合成は達成されていない。

1,1'-ビナフチル骨格は軸性キラルティーターを有するキラルユニットである。二つのナフタレンの二面角が小さいとき π 軌道が重なり、共役することができるようになる。そこで私は、1,1'-ビナフチル骨格の間にフェニレンのようなリンカーを持たせた環状三量体は1,1'-ビナフチル骨格の二面角が小さくなり、その結果分子全体で共役してメビウス芳香族となるのではないかと考えた。さらに、1,1'-ビナフチル骨格の軸性キラルティーターを制御することで光学活性な三重ねじれメビウス共役系を合成できると考え、検討を行った。

鈴木・宮浦カップリングを利用した三重ねじれメビウス芳香族の合成 (第二章)

初めに標的分子を**1**に設定し、合成が容易なラセミ体の合成を検討した。ラセミ体の**2**とジアステレオマー混合物**3**の鈴木宮浦カップリングを検討したところ、得られた化合物の ^1H NMRチャートは複雑で解析が困難であったものの、質量分析の結果、想定される**1**の分子量に一致するピーク

が観測され、**1**が得られている

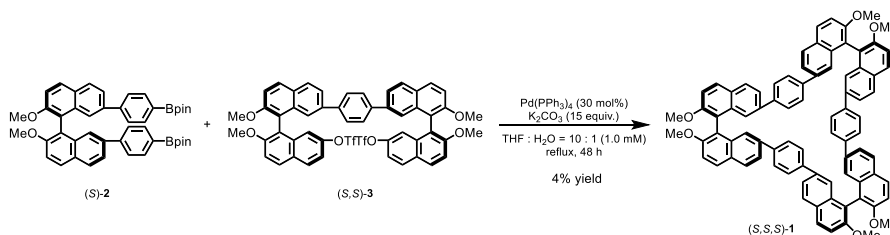
ことが示唆された。次に、光学

純粋な(S)-**2**と(S,S)-**3**を調製し鈴

木宮浦カップリングを行ったと

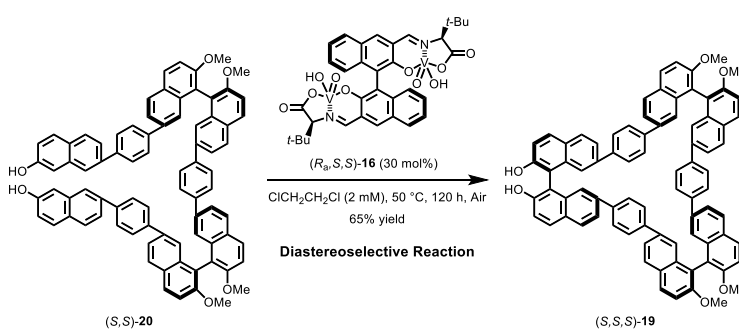
ころ、4%収率で (S,S,S)-**1**を合成

することに成功した。



バナジウム錯体触媒による分子内酸化カップリングを利用した三重ねじれメビウス芳香族の合成 (第三章)

第二章で光学純粋なメビウス共役系分子の合成に成功したものの、反応条件を変更しても収率の改善には至らなかった。そこで、収率改善の目的のもとに合成ルートの変更を行った。当研究室では2-ナフトール誘導体の不斉酸化カップリングによるBINOL誘導体のエナンチオ選択的合成に効果的な二核バナジウム錯体触媒(R_a,S,S)-**16**を開発している¹⁾。そこで、(R_a,S,S)-**16**による(S,S)-**20**の分子内酸化カップリングを鍵反応として利用することにした。



(S,S)-**20**に対し30 mol%の(R_a,S,S)-**16**を用い、空気雰囲気下、50°C、(S,S)-**20**に対し2 mMの濃度で120時間攪拌することで目的物**19**を65%収率で合成することに成功した。**19**の二つのヒドロキシ基のメチル化を行い、第二章で合成された(S,S,S)-**1**と比較したところ、 ^1H NMRチャートが一致した。よって、(R_a,S,S)-**16**による(S,S)-**20**の分子内酸化カップリングはジアステレオ選択的に(S,S,S)-**19**を与える反応であることがわかり、光学活性な三重ねじれメビウス芳香族の選択的合成に成功した。(S,S,S)-**1**の単結晶を調製してX線結晶解析を行い、1,1'-ビナフチルのキラルティーターが全てSであることを確認した。(S,S,S)-**1**の紫外可視吸収スペクトルとCDスペクトルを測定し、物性を評価した。

1) Takizawa, S.; Katayama, T.; Sasai, H. *Chem. Commun.* **2008**, 4113.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (杉 寄 晃 将)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	久保 孝史
	副 査	教授	鈴木 孝禎
	副 査	教授	中谷 和彦

論文審査の結果の要旨

環状共役分子のうち、一周したときに π 電子の位相が反転するようにねじれて接続されたメビウス共役系は、 π 電子の数が $4n+2$ のときに安定となるヒュッケル則に反し、 $4n$ 個のときに安定となる。メビウス共役系の構造や物性の興味から、合成標的分子として注目を集めている。しかしながら、メビウス共役系のうち、三重ねじれメビウス共役系の不斉合成は達成されていない。

1,1'-ビナフチル骨格は軸性キラリティを有するキラルユニットである。二つのナフタレンの二面角が小さいとき π 軌道が重なり、炭素炭素二重結合を形成できるようになるため、二つのナフタレンの間で共役することができる。そこで 1,1'-ピナフチル骨格の間にフェニレンのようなリンカーを持たせた環状三量体は 1,1'-ビナフチル骨格の二面角が小さくなり、その結果分子全体で共役してメビウス芳香族となるのではないかと考えた。さらに、1,1'-ビナフチル骨格の軸性キラリティを制御することで光学活性な三重ねじれメビウス共役系を合成できると考え、検討を行った。

初めに標的分子 **1** を設定し、合成が容易なラセミ体の合成を検討した。ラセミ体の **2** とジアステレオマー混合物 **3** の鈴木宮浦カップリングを検討したところ、得られた化合物の ^1H NMR チャートは複雑で解析が困難であったものの、質量分析の結果、想定される **1** の分子量に一致するピークが観測され、**1** が得られていることが示唆された。次に、光学純粋な (*S,S,S*)-**1** と (*S,S,S*)-**3** を調製し鈴木宮浦カップリングを行ったところ、4%収率で (*S,S,S*)-**1** を合成することに成功した。

さらに収率改善を目的として合成ルートの改善も行った。所属研究室では 2-ナフトール誘導体の不斉酸化カップリングによる BINOL 誘導体のエナンチオ選択的合成に効果的な二核バナジウム錯体触媒 (*R_a,S,S*)-**4** を開発している。そこで、(*R_a,S,S*)-**4** による分子内酸化カップリングを鍵反応として利用することにした。反応基質 (*S,S*)-**6** に対し 30mol%の (*R_a,S,S*)-**4** を用い、空気雰囲気下、 SO_2C 、(*SS*)-**20** に対し 2mM の濃度で 120 時間攪拌することで目的物 **5** を 65%収率で合成することに成功した。**5** の二つのヒドロキシ基のメチル化を行い、すでに合成している (*S,S,S*)-**1** と比較したところ、 ^1H NMR チャートが一致した。よって、(*R_a,S,S*)-**4** による (*S,S*)-**6** の分子内酸化カップリングはジアステレオ選択的に (*S,S,S*)-**7** を与える反応であることがわかり、光学活性な三重ねじれメビウス芳香族の選択的合成に成功した。(*S,S,S*)-**7** の単結晶を調製し、X 線結晶解析を行った。1,1'-ビナフチルのキラリティが全て *S*であることを確認した。(*S,S,S*)-**7** の紫外可視吸収スペクトルと CD スペクトルを測定し、物性を評価した。

このように、申請者はいまだに合成が困難な三重ねじれメビウス共役系の効率的な不斉合成の開発に成功し、その分子構造と物性を明らかにした。本論文の研究成果は、メビウス共役系をより深く理解するうえで重要な知見を与えるものである。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。