

キラル非平面多環芳香族分子の不斉合成と材料化学への展開

	研究代表者	東京工業大学・物質理工学院・教授
	研究課題情報	田中 健 (たなか けん) 研究者番号：40359683 課題番号：24H00005 研究期間：2024年度～2030年度 キーワード：有機合成化学、不斉合成、芳香族化合物、材料化学

なぜこの研究を行おうと思ったのか（研究の背景・目的）

●研究の全体像

芳香族化合物は機能性有機材料の基本骨格であり、中でも芳香環が連なったπ共役分子は、次世代有機エレクトロニクス材料への応用が期待され、その合成法開発と機能創発が活発に研究されてきた。芳香環の配列や置換基により、π共役分子が平面性を失い非中心不斉が生じると、そのキラリティーに基づく化学的・物理的な新機能が期待されるが、「芳香族化合物の非中心不斉の制御」は「脂肪族化合物の中心不斉の制御」に比べ著しく遅れていた。この課題を克服する手法として研究代表者の田中は、触媒的不斉[2+2+2]付加環化反応を鍵とする芳香環構築による非中心不斉構築法を開発し、数多くの不斉合成例をこれまで報告してきた。そこで本研究では、この研究代表者独自の有機合成手法を武器に材料化学分野に切り込み、未踏の高次不斉構造構築を可能とする新方法論と新触媒を開発し、新奇な物性や機能が期待されるキラル非平面多環芳香族分子の触媒的不斉合成に挑戦する。そして、新しい機能性有機材料の創製に資する、平面から大きく歪んだキラルπ共役電子系に基づく「キラル物性」や「キラル認識」などの特異な新現象と新機能を開拓する。

●研究の背景・目的

触媒的不斉合成反応の開発は、有用光学活性物質の供給手段として重要であり、不斉炭素-水素結合生成による3置換不斉炭素構築に続き、不斉炭素-炭素結合生成による4置換不斉炭素構築が達成された。これらの反応はいずれも脂肪族化合物の中心不斉（図1）制御を目的とする触媒反応であるが、芳香族化合物の非中心不斉（軸不斉・らせん不斉・面不斉、図2）を誘起する汎用的触媒反応は未開拓であった。研究代表者の田中は、アルキンの[2+2+2]付加環化反応によるベンゼン環構築を用いると、芳香族化合物の非中心不斉を統一的に構築できることを数多く報告してきた。

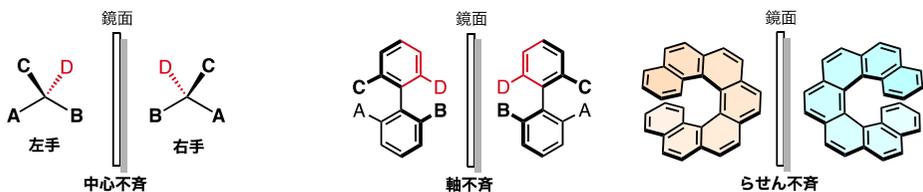


図1 中心不斉

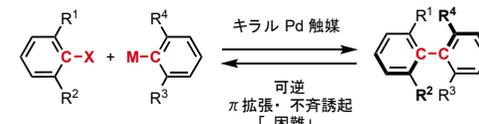
図2 非中心不斉（本研究）

グラフェンナリボンに代表される平面多環芳香族分子は、その「2次元構造」に依存する特異な物性から次世代ナノ炭素材料として注目されている。一方、非平面多環芳香族分子では、「3次元構造」の要素が加わり、平面分子とは異なる電子物性・超分子特性・動的挙動などに興味を持たれている。さらに、芳香環の配列や置換基によりπ共役分子が平面性を失い非中心不斉が生じると、その「キラリティー」に基づく化学的・物理的な新機能が期待される。しかし、キラル非平面多環芳香族分子の合成は、「歪み」の増大と共に「キラリティー」の制御が必要となるため極めて困難であり、ラセミ体ですら合成できない未踏キラル分子が数多く残されていた。

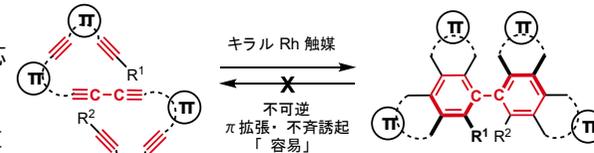
そこで本研究では、アルキンの[2+2+2]付加環化反応に代表される、研究代表者独自の有機合成手法を武器に材料化学分野に切り込み、未踏の高次不斉構造構築を可能とする新方法論・新触媒の開発により、新奇な物性や機能が期待されるキラル非平面多環芳香族分子の触媒的不斉合成を達成し、新奇骨格に基づく新現象と新機能を開拓することを目的とする。

●研究の手法

この目的の実現には、芳香族分子合成に汎用されてきたカップリング反応よりも、[2+2+2]付加環化反応の方が本質的に有利である。最も単純な系である軸不斉ビアリール合成と比較すると、カップリング反応は、立体障害が最大の炭素-炭素結合形成が必要かつ官能基導入・π拡張・不斉誘起が困難であり、高歪み分子では逆反応の結合開裂も進行する（図3上）。一方、[2+2+2]付加環化反応は、立体障害最小なアルキンをを用いたエネルギー的に有利かつ不可逆な反応であり、官能基導入・不斉誘起しながら複数のπ系を1段階で集約（π拡張）できる（図3下）。



「芳香環をつなぐ」有機合成 → 常識的な分子設計



「芳香環をつくる」有機合成 → 革新的な分子設計

図3 カップリング反応と[2+2+2]付加環化反応

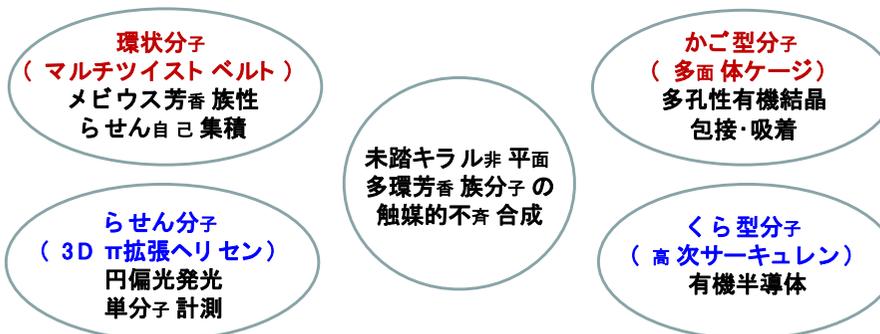
この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

本研究では、以下の3つの項目に焦点を当て、「芳香環をつなぐ有機合成」に代わる「芳香環をつくる有機合成」により、従来法では合成できない未踏の高次不斉構造をもつ革新的な分子ライブラリーを構築し、新奇骨格に基づく新現象と新機能を開拓する

- (1) sp³原子を含む柔軟なキラル芳香族分子の触媒的不斉合成：未踏の環状芳香族分子（マルチツイストベルトなど）やかご型芳香族分子（多面体ケージなど）の触媒的不斉合成法を開発する。
- (2) sp²原子のみで構成される剛直なキラル分子の触媒的不斉合成：未踏のらせん芳香族分子（3Dn拡張ヘリセンなど）やくら型芳香族分子（高次サーキュレンなど）の触媒的不斉合成法論を開発する。そして上記の(1)(2)で合成したキラル非平面多環芳香族分子群を用いて、平面から大きく歪んだキラルπ共役電子系に基づくキラル物質化学やキラル超分子化学などへと展開する。
- (3) 高難度[2+2+2]付加環化反応達成を指向した高活性新触媒の創製：上記(2)の高難度不斉触媒反応を可能とする新触媒として、光駆動キラルRh触媒や超電子不足キラルRh触媒などを開発する。

「新方法論と新触媒の開発」 → 「新奇骨格に基づく新現象と新機能の開拓」

(1) sp³原子を含む「柔軟な」キラル芳香族分子の触媒的不斉合成



(2) sp²原子のみで構成される「剛直な」キラル芳香族分子の触媒的不斉合成

(3) 高難度[2+2+2]付加環化反応達成を指向した「高活性新触媒」の創製

図4 本研究で取り組む主な研究課題