

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二分子包接可能な大環状ボロン酸エステルの構築、およびその反応場としての利用
Title(English)	
著者(和文)	菊池雄二
Author(English)	Yuuji Kikuchi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9677号, 授与年月日:2014年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,草間 博之,後藤 敬,大森 建,江口 正
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9677号, Conferred date:2014/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学	専攻	申請学位 (専攻分野)：	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	菊池 雄二		指導教員 (主)：	岩澤 伸治	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員 (副)：	草間 博之	
			Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「二分子包接可能な大環状ボロン酸エステルの構築、およびその反応場としての利用」と題し、「序論」、本論 4 章、および総括から構成されている。

「序論」では、ホスト分子を反応場として利用するこれまでの研究例を概説し、ゲスト分子の包接が行いやすい水溶液中での反応がほとんどであることを説明した。また、可逆的なボロン酸エステル形成を利用する大環状ボロン酸エステルのゲスト分子包接能について、研究室でこれまで得られた知見をまとめ、有機溶媒中で π スタッキング相互作用を利用して二分子包接し特異的な反応を開発することの意義を述べた。

「第一章」では、二分子のゲスト分子を包接可能な大環状ボロン酸エステルを構築するために、大環状ボロン酸エステルの構成要素であるテトラオール的设计および合成を行った。まず、当研究室でこれまで得られた各種大環状ボロン酸エステルの X 線結晶構造解析のデータおよび Gaussian 09 による配座計算に基づいて、新たにフルオレン骨格を有するテトラオールを設計した。次いでこのフルオレンテトラオール合成を検討し、9,9-ジメチル-2,7-ジブROMOフルオレンから 6 段階で目的物を得ることに成功した。

「第二章」では、合成したフルオレンテトラオールを用いて、様々なジボロン酸およびトリボロン酸とのボロン酸エステル形成反応の検討を行った。まず第一節では、従来のテトラオールを用いたときに自己組織化体の得られた、ベンゼン環およびナフタレン環を有する様々なジボロン酸およびトリボロン酸とフルオレンテトラオールとのボロン酸エステル形成反応を行い、各種の大環状ボロン酸エステルを得ることに成功した。また、2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゼンジボロン酸とフルオレンテトラオールとが二分子同士で環化した大環状ボロン酸エステルの X 線結晶構造解析に成功し、設計通り芳香族化合物を二分子包接するのに適切な空孔を有していることを明らかにした。第二節では、有機溶媒中での分子変換の反応場として利用することを視野に入れ、より π 平面の大きい様々な多環芳香族ジボロン酸およびトリボロン酸とのボロン酸エステル形成反応を検討し、適切な条件を用いることにより、検討した全てのボロン酸に対して目的の大環状ボロン酸エステルを得ることに成功した。

「第三章」では、大環状ボロン酸エステルを分子変換の反応場として利用する際に必要な知見を得るため、大環状ボロン酸エステルの有機溶媒中での分子包接挙動についての検討を行った。ベンゼン環およびナフタレン環を有するジボロン酸あるいはトリボロン酸から構築した様々な大環状ボロン酸エステルは、内部空間が大きく、また π 平面が小さいため十分な π スタッキング相

相互作用が働かず、重クロロホルム溶液中で電子不足な芳香族化合物を全く包接しなかったが、ピレン骨格を有する大環状ボロン酸エステルを用いることにより、クロロホルム溶液中で二分子の4,5-ピレンキノンが包接されることを見出した。さらに、非常に電子不足なジニトロナフタレンイミドをゲスト分子として用いると、これ自身は一分子しか包接されないが、そこに電子豊富なピレンを添加することで、これまでほとんど例のない有機溶媒中での π スタッキング相互作用による異種二分子包接を実現した。

「第四章」では、様々な大環状ボロン酸エステルをホスト分子に用い、基質を包接することでアルキンとニトリルオキシドの[3+2]付加環化反応の位置選択性を逆転させることを目指し検討を行った。その結果、末端アルキン部位を持つジニトロナフタレンイミドとクロロオキシム部位を持つフェナントレンを基質とし、2,7-ピレンジボロン酸から構築したホスト分子を用いることにより、通常の溶液中の反応とは位置選択性が逆転した3,4-二置換イソオキサゾールが生成することを見出した。さらに反応の選択性と収率の改善を目指し種々検討を行い、開口の一方を塞いだ、2,4,7-ピレントリボロン酸2分子とテトラオール3分子からなるホスト分子を用いることで、3,5-二置換イソオキサゾールの副生をほぼ完全に抑え、3,4-二置換イソオキサゾールを選択的に得ることに成功した。

「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、その意義について述べた。

以上、本論文は、二分子のゲスト分子を包接可能な大環状ボロンエステルの設計・合成を行い、それらが有機溶媒中での π スタッキング相互作用を利用して異種の二分子のゲスト分子を包接できることを見出し、これらを利用して包接したゲスト分子同士を有機溶媒中で連結させる反応を実現した。これらの成果は有機溶媒中でホスト分子空間を反応場として利用し特異的な反応を実現するための新たな方法論を提供した点で、超分子化学、ならびに有機反応化学において重要な知見であり、非常に価値のあるものと考えている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	菊池 雄二		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	岩澤 伸治
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	草間 博之

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, the construction of macrocyclic boronic esters capable of including two different aromatic molecules in organic solvent and utilization of them as a nanoscale vessel of an organic reaction were achieved.

In general, it is not necessarily easy to construct host molecules which can include two aromatic molecules utilizing π -stacking interactions in organic solvent. Based on the previous studies, rational design and synthesis of a novel tetrol with fluorene skeleton, which has longer framework than the previous tetrol, was carried out for the purpose of constructing macrocyclic boronic esters capable of including two aromatic molecules. Boronate formation with various diboronic acids was examined to give corresponding macrocyclic boronic esters in good yield by choosing appropriate conditions. Then the possibility of using these host molecules for inclusion of two aromatic molecules was examined. Job plot and ITC study revealed the macrocyclic boronic ester derived from 2,7-pyrenediboronic acid could include two molecules of 4,5-pyrenequinone in chloroform solution. Furthermore, it was found that only one molecule of dinitronaphthalimide, a very electron-deficient aromatic molecule, was included in the host molecule, and pyrene, an electron-rich aromatic molecule, could be included as the second guest molecule as judged by ITC and NMR study. Next, the possibility of using these host molecules as a nanoscale vessel was examined. In general, 3,5-disubstituted isoxazole was generated by the reaction of terminal alkynes and nitrile oxides, but it was expected that 3,4-disubstituted isoxazole would be generated if the substrates were included in host molecule. When the macrocyclic boronic ester derived from 2,7-pyrenediboronic acid and tetrol was used, 3,4-disubstituted isoxazole which was not generated without host molecule was obtained as a mixture with 3,5-disubstituted isoxazole. Furthermore, when the macrocyclic boronic ester derived from 2,4,7-pyrenetriboronic acid and tetrol was used, 3,5-disubstituted isoxazole was hardly generated and 3,4-disubstituted isoxazole was obtained selectively. This is the first example to utilize a macrocyclic boronic ester, which can include two different aromatic guest molecules by π -stacking interactions in organic solvent, as a nanoscale vessel. This knowledge would be useful for the design of various bimolecular reactions in micro-environments.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).