

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大環状ボロン酸エステルへの包接を利用したゲスト分子の求電子の活性化包接を利用したゲスト分子の求電子の活性化
Title(English)	
著者(和文)	内倉達裕
Author(English)	Tatsuhiko Uchikura
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10722号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,後藤 敬,豊田 真司,江口 正
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10722号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

大環状ボロン酸エステルへの包接を利用したゲスト分子の求電子の活性化

内倉 達裕 (指導教員 岩澤 伸治・鷹谷 絢)

ホスト分子への包接を利用してゲスト分子の反応性を向上させる、あるいは選択性を制御する手法の開発が、超分子化学の観点からのみならず合成化学的にも非常に注目を集めており、多くの報告がなされるようになってきている。しかし、それらはホスト空間内における反応中間体の安定化や、反応点を近接させることによる反応活性化を利用したものであり、ホスト分子によって直接的にゲスト分子を活性化し、それを触媒反応へ利用した例は非常に限られている。このような背景のもと筆者は、当研究室で報告されたボロン酸エステル形成に基づく自己組織化を利用して電子不足な大環状ボロン酸エステルを構築し、包接された芳香族ゲスト分子を、その π 電子間に働くドナー・アクセプター相互作用によって求電子的に活性化し、ゲスト分子への求核付加反応を触媒的に促進することを目指し、検討を行った。

まず、ホスト分子を構成する電子不足な基質として、光電池や、低バンドギャップポリマー等へ利用されている、5,6-ジフルオロ[*c*][1,2,5]チアジアゾール部位を有するジボロン酸を合成し、ラセミ体のテトラオールとの自己組織化によって、大環状ボロン酸エステル[2+2]_{BTH-F} を構築することに成功した。また、[2+2]_{BTH-F} の各種芳香族化合物に対する会合定数を等温滴定カロリメトリ(ITC)によって測定したところ、ナフタレン誘導体、アントラセン、アズレンなどの π 平面の広い芳香族分子に対して良好な会合定数($\sim 100 \text{ M}^{-1}$)を示すことがわかった。さらに電子豊富なゲスト分子を添加した場合には、ホスト-ゲスト間のドナー・アクセプター相互作用により様々な呈色を示す包接体が見出された。

次に筆者はこの挙動を利用して、ゲスト分子を求電子的に活性化し触媒反応へ利用することを目指し、[2+2]_{BTH-F} を用いた芳香族アルデヒドに対する求核付加反応の検討を行った (Figure 1)。その結果、基質として 2-ナフトアルデヒドとケテンシリルアセタール **4** (20.2 mM) を混合し、触媒量の [2+2]_{BTH-F} の存在下、非存在下においてその反応速度定数 k_{obs} を算出し比較したところ、0.1 当量の [2+2]_{BTH-F} の存在下で約 3100 倍は能が加速されることを見出した。一般にアルデヒドに対する求核付加反応は、ルイス酸を用いたカルボニル基の活性化を利用する方法が一般的であるが、本超分子触媒を用いる方法は芳香族部位を求電子的に活性化するという新たな手法として興味深いものである。

次に、種々の対照実験を行い、この反応活性化効果が実際に [2+2]_{BTH-F} に包接されることによって生じていることを確認した。すなわち、同様の構造を有する単量体であるピナコールエステルを用いた場合には、ほとんど加速効果を示さず、2-ナフトアルデヒドとほぼ同等の会合定数を有するナフタレンを 1 当量添加した場合には、反応初速度が元の反応の約半分程度となった。これらの結果は、この反応活性化効果が、2-ナフトアルデヒドが [2+2]_{BTH-F} に包接されることに起因することを支持するものである。

さらに、種々のアルデヒドを用いて基質一般性の検討を行った。その結果、種々の電子豊富なアルデヒドおよびケトンを用いた場合に、反応加速効果が観測された。一方で、[2+2]_{BTH-F} に対し包接能を示さないベンズアルデヒドや 1-ヘプタナールを用いた場合には、ほとんど反応加速効果は見られなかった。

最後に、電子不足なアルデヒドであるヘプタフルオロ-2-ナフトアルデヒドと、2-ナフトアルデヒドを混合した条件において、[2+2]_{BTH-F} の存在下ケテンシリルアセタールを作用させると、より電子豊富な 2-ナフトアルデヒドのみが選択的に反応することがわかった。これはルイス酸を用いた反応とは逆の選択性であり、[2+2]_{BTH-F} の有無によって反応の選択性を逆転できることがわかった。このように、 π - π 相互作用によって包接されたゲスト分子を、その π 電子間に働くドナー・アクセプター相互作用によって活性化し、それを触媒反応へと利用した例はこれまでになく、芳香族分子の新しい活性化法となるものと考えている。

以上筆者は、電子不足な大環状ボロン酸エステル[2+2]_{BTH-F} の π - π 相互作用によるゲスト包接挙動を明らかにし、さらにゲスト分子を π 電子間のドナー・アクセプター相互作用を利用して求電子的に活性化するという、新しい芳香族化合物の活性化法を見出すことに成功した。