

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
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)	論文要旨
Type(English)	Summary

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：	内倉 達裕		指導教員 (主)：	岩澤 伸治	
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員 (副)：	鷹谷 絢	
			Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「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的活性化」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、ホスト分子の内部空間を利用した反応、特に π - π 相互作用を利用したゲスト分子の包接を利用する反応についてこれまでの研究例を紹介し、従来の研究例では内部空間での反応の促進が、反応の遷移状態の安定化や、包接による高基質濃度の実現により達成されていたのに対し、ホスト分子内において π - π 相互作用によって直接的にゲスト分子を活性化し分子変換反応を行うことの意義について述べた。

「第一章 第一節」では、電子不足な π 平面である、5,6-ジフルオロベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール部位を有する大環状ボロン酸エステル **homo-[2+2]_{BTH-F}** の構築、およびそのゲスト分子包接挙動について検討を行った結果について述べた。種々の溶媒中において対応するジボロン酸とテトラオールを等モル量混合する検討を行った結果、*tert*-ブチルアルコール-トルエン (9:1) 中において、**homo-[2+2]_{BTH-F}** を選択的に得ることに成功した。また、**homo-[2+2]_{BTH-F}** に対し様々なゲスト分子に対する会合定数を測定したところ、ナフタレン誘導体などの芳香族分子を良好に包接することがわかった。さらに種々の電子性の異なるゲスト分子に対する会合定数を比較した結果、本系における π - π 相互作用に基づいたゲスト分子包接挙動においては、ホスト-ゲスト間に働く分散力が支配的であることが示唆された。「第一章 第二節」では、各種非プロトン性溶媒中における、**homo-[2+2]_{BTH-F}** と **[3+3]_{BTH-F}** との変換挙動について述べた。種々の溶媒を検討し、ジクロロメタン、THF 等の非芳香族溶媒中においては **[3+3]_{BTH-F}** へと平衡が偏るのに対し、ベンゼン等の芳香族溶媒中では、**homo-[2+2]_{BTH-F}** へと平衡が偏るという相互変換挙動を観測することに成功した。このように、溶液状態において大環状ボロン酸エステルの構造変換を達成したのはこれが初めてであり、二種類以上の構造体の機能を同一系内で発現させるための足がかりとなると期待できる。「第一章 第三節」では、自己組織化条件を制御することによって、二種の構造体 **homo-[2+2]_{BTH-F}** と **hetero-[2+2]_{BTH-F}** を作り分けることに成功し、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-ゲスト間に働くドナー・アクセプター相互作用に基づいた、様々な着色を示す **[2+2]_{BTH-F}** のゲスト分子包接体が得られることを明らかにした。この挙動は、単量体のピナコールエステルを用いた場合には観測されず、ゲストとして包接されることが、ドナー・アクセプター相互作用の発現に重要であることを示す興味深い結果である。

「第二章」では、第一章で構築した **homo-[2+2]_{BTH-F}** を利用した、ドナー・アクセプター相互作用に基づいたゲスト分子の求電子的活性化に基づく反応開発を行った結果について述べた。第一節では、**homo-[2+2]_{BTH-F}** に対して良好な包接能を示した 2-ナフトアルデヒドに対する、ケテンシリルアセタールの求核付加反応の検討を行い、ジクロロメタン中 0.1 当量の **homo-[2+2]_{BTH-F}** を添加することによって、その反応が約 3100 倍加速されることを見出した。第二節では、本反応加速効果に関する知見を得ることを目的に種々検討を行い、単量体であるピナコールエステルを用いた場合には、ほとんど反応加速効果は見られなかったこと、および **homo-[2+2]_{BTH-F}** に対し、2-ナフトアルデヒドとほぼ同等の包接能を示すナフタレンを添加することによる反応阻害効果が観測されたことから、本反応加速効果が **homo-[2+2]_{BTH-F}** の内部空間に包接されることによって起きていることを明らかにした。本系は、 π - π 相互作用によって包接されたゲスト分子を、その π 平面間に働くドナー・アクセプター相互作用により求電子的に活性化し、芳香族カルボニル化合物への求核付加反応へ利用した初めての例として特筆すべきものである。第三節では、基質一般性および基質選択的な反応への利用の検討を行った。その結果、脂肪族アルデヒド存在下電子豊富な芳香族アルデヒドを選択的に活性化し、反応させることに成功した。この選択性は、一般的なルイス酸を用いた場合には実現困難であり、合成化学的にも非常に有用な結果である。

「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、ホスト-ゲストの π -平面間に働くドナー・アクセプター相互作用によってゲスト分子を求電子的に活性化し、触媒反応を行うことの意義について述べた。

以上、本論文では、電子不足な芳香環部位を有する大環状ボロン酸エステルに対するゲスト包接挙動の解明、および包接されたゲスト分子を、その π 平面間に働くドナー・アクセプター相互作用により求電子的に活性化し、その求核付加反応を触媒的に行うことに成功した。

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).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

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 Doctor of	(理学)
学生氏名 : Student's Name	内倉 達裕		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	岩澤 伸治	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	鷹谷 絢	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled "Electrophilic activation of guest molecules using inclusion in macrocyclic boronate esters" and consists of introduction, 2 main chapters, and summary.

To realize a new mode of the electrophilic activation, the aromatic donor-acceptor interaction between host and guest was utilized, and the macrocyclic boronic ester which has electron-deficient aromatic moieties was employed as a host molecule. As a diboronic acid component, 5,6-difluorobenzo-[c][1,2,5]thiadiazole unit was chosen, which has often been used as a π electron acceptor for photovoltaic molecules and low band-gap polymers. The desired electron-deficient macrocyclic boronic ester **[2+2]_{BTH-F}** was obtained in high yield simply by mixing equimolar amounts of the corresponding diboronic acid and racemic indacene tetrol in a 9:1 mixture of *tert*-butyl alcohol and toluene at room temperature.

The association constant for various aromatic compounds with **[2+2]_{BTH-F}** was measured by isothermal titration calorimetry (ITC), and it was found to be large for aromatic molecules having wide π -plane such as naphthalene derivatives, anthracene and azulene, and donor-acceptor interaction was observed in case of electron-rich guest molecules.

Utilizing this behavior, the catalytic acceleration of the nucleophilic addition to aromatic guest aldehydes using **[2+2]_{BTH-F}** was investigated. A 19.2 mM dichloromethane-*d*₂ solution of 2-naphthaldehyde was treated with 1.05 equivalent of ketene silyl acetal in the presence of 0.1 equivalent of **[2+2]_{BTH-F}**. To evaluate the acceleration rate, observed initial rates k_{obs} of reactions with or without **[2+2]_{BTH-F}** were measured, and it was revealed that the reaction was accelerated by the factor of about 3100. Several control experiments were carried out to confirm that the reaction is truly accelerated by the inclusion of the aldehyde between two electron-deficient aromatic moieties.

Furthermore, this method was applied to various electron-rich aldehydes and ketones, and the substrate selective reaction of the aromatic aldehyde versus aliphatic aldehydes were also achieved.

In summary, a conceptually new method for the catalytic electrophilic activation of aromatic carbonyl substrates by utilizing donor-acceptor interaction between an electron-deficient macrocyclic boronic ester host (**[2+2]_{BTH-F}**) and aromatic carbonyl guest substrates was realized.

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).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).