

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	1-hydroxy-2,3,1-benzodiazaborineのアルコールとのエステル形成を利用したキラルプロープ分子の開発
Title(English)	
著者(和文)	志茂俊輔
Author(English)	Shimo Shunsuke
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11048号, 授与年月日:2019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,福原 学
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11048号, Conferred date:2019/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	志茂 俊輔		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 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「1-hydroxy-2, 3, 1-benzodiazaborine のアルコールとのエステル形成を利用したキラルプローブ分子の開発」と題し、序論、本論三章、および総括から構成されている。

「序論」では、光学活性なゲスト分子との相互作用により円二色性 (CD) を発現するモノアルコールの CD プローブ分子、及びボロン酸エステル形成反応を利用したセンサー分子についてこれまでの研究例を紹介した。モノアルコールを認識するホスト分子の設計は一般に困難であり、例も限られており、特に穏やかな条件下選択的にヒドロキシ基を認識することのできる系はこれまで報告されていなかった。このような背景を踏まえ、中性で速やかにアルコール類と結合形成可能なボロン酸エステル形成反応に注目し、ホウ素含有ヘテロ環化合物とホウ素中心へ配位する塩基部位を組み合わせたモノアルコールの新規 CD プローブ分子を構築することの意義について述べた。

「第一章」では、アルコールの認識が可能な分子の設計・合成とそのエステル形成挙動について述べた。まず、ホウ素含有ヘテロ環化合物と塩基部位を組み合わせたアルコールの認識が可能な分子として、合成の簡便さと CD プローブとしての機能を踏まえ、1-ヒドロキシ-2, 3, 1-ベンゾジアザボリン (DAB) とアクリジン部位を組み合わせた分子設計について述べた。そしてこの新たに設計した分子の合成とその構造解析を行い、さらに合成した DAB 分子を用いてモノアルコールとのエステル形成挙動について検討を行った。その結果、想定通りモノアルコールとのエステル形成により縮環のボラート体を形成し、また溶液の色が緑から青へと変化することを見出した。種々の基質について検討を行い、DAB 分子はヒドロキシ化合物 ROH でのみボラート体を生成するという、高いヒドロキシ選択性を有することを明らかにし、これまでのモノアルコール認識の系とは異なる優れた特徴を有することを明らかにした。また、種々のアルコール分子と DAB 分子とのエステル形成挙動について検討を行い、添加するアルコール分子の種類により異なるエステル体を与え、その呈色の違いからアルコールの種類を区別可能であることを示した。

「第二章」では、第一章で合成した DAB 分子がモノアルコールの絶対立体配置を決定できる CD プローブ分子として利用できることを明らかにした。まず、各種のキラルなモノアルコールのラセミ体を添加した際に生じるジアステレオマーの生成比を ^1H NMR から算出し、モノアルコールの置換基が選択性に及ぼす影響について述べた。そして、アクリジンと π - π 相互作用する不飽和結合部位を有するモノアルコールが高いジアステレオ選択性でボラートを与えることを見出した。次いで、CD プローブ分子への応用について検討を行い、ボラート体のホウ素中心の絶対立体配置と CD スペクトルパターンの関係を明らかにし、不飽和部位を有するモノアルコールを添加した際に生成する主ジアステレオマーの予測と組み合わせ、600 nm 付近の Cotton 効果の符号を観測することで不飽和部位を有するモノアルコールの絶対立体配置を決定できることを示した。この DAB 分子のヒドロキシ基選択的な認識と組み合わせることで、不飽和結合部位を有するモノアルコールや複数の官能基を有するアルコールのヒドロキシ基の絶対立体配置を決定できることを示し、本系の広い基質適用範囲を明らかにした。

「第三章」では、ジアザボリン骨格部位に光学活性部位を導入した分子の合成とそのモノアルコールのキラル認識について述べている。まず、光学活性なクロム (η^6 -アレーン) トリカルボニル部位を有する DAB 分子の合成を行い、得られた二量体の構造を明らかにしている。次いでモノアルコールとのエステル形成挙動について検討を行い、嵩高い $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 部位により、生じるボラート体の立体化学の完全な制御が達成できることを示している。このホウ素中心の立体化学の制御と第二章で示したアクリジンとアルコールの不飽和部位との間の π - π 相互作用を利用することで不飽和部位を有するモノアルコールのキラル認識が行えることを見いだしている。

「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、ジアザボリンと塩基部位の組み合わせによる、ボロン酸エステル形成に基づくモノアルコールのプローブ分子の開発の意義と今後の展開について述べている。

以上本論文では、ボロン酸エステル形成反応に着目し、ホウ素含有ヘテロ環と塩基部位を組み合わせた独自の分子設計により、穏やかかつ選択的なアルコールの認識を実現し、CD プローブ分子として利用可能であることを示した。併せて、光学活性なジアザボリン分子を開発しアルコールのキラル認識が行えることも示した。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	化学	系
Department of, Graduate major in	化学	コース
学生氏名：	志茂 俊輔	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(理学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	岩澤 伸治	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：	鷹谷 絢	
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Development of a concise method for the determination of absolute configuration of mono-alcohols is a very important issue, because optically active mono-alcohols are widely found in biologically active molecules. However, it is generally difficult to design a receptor molecule which can recognize mono-alcohols under mild conditions. On the other hand, boronic ester formation with alcohols is known to proceed rapidly under neutral conditions, and this feature was considered to be suitable for mono-alcohol recognition. Then, a new CD probe molecule was designed by combining the 1-hydroxy-2,3,1-benzodiazaborin (DAB) which is one of boron-containing heterocycles, and the acridine moiety which has Lewis basicity and visible light absorption.

When a mono-alcohol was added to the DAB, the borate was formed by the formation of boronic ester followed by the coordination of the acridine, and the solution color changed to blue. This ester formation proceeded smoothly with hydroxy group, but not with amine or thiol group, and this is a characteristic feature compared to previously reported mono-alcohol recognition system. When chiral alcohols were mixed with the DAB molecule, two diastereomers derived from the chiral boron center and asymmetric center of the chiral alcohols were generated. And when alcohols containing an unsaturated moiety were employed as substrate, preferential formation of one of the two diastereomers was observed. From the relationship between the Cotton effect at 600 nm and the absolute configuration of boron center of the borate, it was found to be possible to determine the absolute configuration of alcohols having an unsaturated moiety based on the CD spectra due to π - π interaction with the acridine moiety. And an optically active Cr-arene moiety was introduced into this DAB molecule to recognize the enantiomer of mono-alcohols. As a result, the stereochemistry of the boron center in the borate formed by addition of mono-alcohols was controlled by steric bulkiness of the Cr(CO)₃ moiety. The difference of the stability of the two diastereomeric boronic esters formed from Cr-arene type DAB and racemic chiral mono-alcohols was observed, and the chiral recognition of mono-alcohols was achieved.

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).