

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	内倉 達裕
論文審査 審査員		氏 名	職 名	
	主査	岩澤 伸治	教授	江口 正
	審査員	鷹谷 絢	准教授	
		後藤 敬	教授	
		豊田 真司	教授	

論文審査の要旨（2000 字程度）

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基づいて達成されていたことを述べ、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ている。

「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ている。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}** に対し種々のゲスト分子を添加し、その会合定数を測定した結果、ナフタレン誘導体などの芳香族ゲスト分子を良好に包接することを明らかにした。さらに、様々な電子性を有するゲスト分子に対する会合定数の値を比較し、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は、ホスト-ゲスト間に働く分散力が支配的であることを示唆する結果を得ている。

「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ている。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}** へと平衡が片寄るのに対し、ベンゼン等の芳香族溶媒中では、**homo-[2+2]_{BTH-F}** へと平衡が片寄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成果である。

「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き、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 5,6-ジフルオロベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾールでは観測されず、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唆する興味深い成果である。

「第二章」では、第一章で構築した **homo-[2+2]_{BTH-F}** を用いて、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ている。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ている。

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の検討を行い、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ている。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に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ている。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成果である。

「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ている。

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、求核付加反応を触媒的に行うことに成功した。これらの成果は、新たな超分子触媒を設計する上で重要な知見となり得るものであり、理學上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。