

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)	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		志茂 俊輔	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	岩澤 伸治	教授	審査員	福原 学	准教授	
	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、「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認識 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ている。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認識新規 CD プローブ分子を構築することの意義について述べている。

「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ている。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ている。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ている。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ている。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、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ている。

「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ている。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ている。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ている。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ている。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、さまざまな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ている。

「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η₆-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 Cr(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。これらの成果は分子認識化学に関連する研究分野に大きなインパクトを与えるものであり、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。

