

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	生物活性化合物の構造解析に向けたアザフェナレニル配位子からなる機能性細孔の構築
Title(English)	Design of functional pores using azaphenalenyl ligands and their application for the structure determination of bioactive molecules
著者(和文)	和田雄貴
Author(English)	Yuki Wada
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12321号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:河野 正規,石谷 治,大森 建,吉沢 道人,小野 公輔
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12321号, Conferred date:2023/3/26, 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 (理) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	和田 雄貴		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 河野正規
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本博士学位論文は生物活性物質のような複雑な構造を有する分子を細孔性物質の中に包接することで取り込んだ分子の構造解析を行う手法の新たな固定化メカニズムと新規材料開発の指針についてまとめたものであり、全5章からなっている。構造解析標的分子を内包した多孔性錯体ネットワーク (PCN) の X 線解析は、包接化合物の構造だけでなく、ホスト-ゲスト間相互作用から内包分子の相互作用性や準安定な化学種や反応中間体などの重要な情報も得ることが可能である。しかし、これまでほんの数例の PCN しか幅広い種類の基質に適応しその包接分子の構造解析をする研究は行われてきていない。これは、ゲストの包接は、絶妙なホスト-ゲスト相互作用によって達成されるため、全ての基質に適応するような PCN を設計することは困難であるからである。本博士学位論文では、多様な標的分子に対応した基質適応性に富んだ新規包接機構を発見し、14 種類もの生物活性物質を原子分解能で分子構造を決定することに成功している。具体的には細孔内に水分子を固定化することでゲストの形状に合わせて変化する水素結合ネットワークが発現させた。このことにより、従来の PCN ではハロゲン相互作用や・・・相互作用のような疎水的な相互作用によりゲストが捕捉されている対して、本機構では強固で指向性を有する水素結合や配位結合のような親水的な相互作用によりゲストを固定化することで分子を細孔内に配列することが可能となり、結晶学的な束縛や拘束を必要とせず解析することに成功している。また、得られた知見からより高分子量へと本応用を適用できるように細孔の大きな相互作用性に富んだ PCN を合成するための新たな配位子の合成も併せて報告している。

第1章では PCN の研究基礎的な背景、結晶性スポンジ法、フェナレニル化合物、ヘキサアザフェナレニル (HAP) 化合物、HAP 骨格を有する配位子からなる PCN とその特徴について紹介した。特に HAP 骨格を有する配位子はその特異的な相互作用から PCN の準安定構造の安定化することや、溶液拡散法において添加する溶媒を少し変えることで9つもの異なる構造を速度論的に作り分けることが本博士学位論文の足掛かりになっている。

第2章では、HAP 骨格の特異的な相互作用性について詳細に検討した。HAP 骨格に 3-ピリジル基を導入した 3-TPHAP とそれを用いた PCN を合成することで PCN 形成後に置換基の回転を抑えることにより HAP 骨格の相互作用性を詳細に検討することを目的としている。合成した PCN (Co-3TPHAP) の細孔内にアントラセン、トリフェニレン、ヨウ素という種々のゲスト分子を組み込んだ。その結果、ゲストを包接した PCN の構造を単結晶 X 線回折により解明し、微妙な構造変化を伴う特異的なホスト-ゲスト相互作用が明らかになった。

第3章では第2章の結果を踏まえ包接分子の構造解析法への基盤としての応用が試された。14 種類の生物活性化合物を 3-TPHAP からなる PCN である Co-3TPHAP に包接させ、その精密構造解析を行った。構造解析の結果、ゲスト適応性のある水ネットワークを形成することで新たにホスト-溶媒-ゲストの相互作用が発現し、細孔内にゲスト適応性水素結合ネットワークが形成され、ゲストが捕捉されていた。量子計算の結果、全体のゲストの結合エネルギーのうち水素結合ネットワークのエネルギー的な寄与はそれほど大きくはなく分散力が支配的であることが明らかになった。一方で、水素結合と配位結合は指向性を有した結合であるため、ゲストを包接ではなく配列に大きな寄与があると示唆されている。

第4章では第3章で詳細に解析した PCN である Co-3TPHAP は細孔の大きさから包接出来る分子の大きさに制限があることが考えられる。そこでより例えば分子量 1000 を超えるような大きな分子量のゲストへの構造解析へと応用できるようにより大きな細孔を有した PCN を合成することが必須である。そこで中心骨格を拡張し、その相互作用性を強化した。電子的な相互作用性を強めるために中程度の電子供与性能を有する C3 対称性を有したトリアザフェナレニルを中心骨格とした。このことにより細孔表面でゲスト分子との電荷移動相互作用が期待され、ゲスト化合物を細孔表面に整列させることが期待される。既報の手法から Me₆HCTAP を合成した後、加水分解により6つのカルボン酸を有する HCTAP を合成した。その後、2段階の脱炭酸反応により、HCTAP から3つのカルボン酸を有する TCTAP と無置換 TAP が合成された。最後に、CITAP は HCTAP の無水物から、アミンとの縮合によって合成された。これらの新規の化合物は新たな魅力的な細孔を有する PCN を合成が可能であると予想される。

第5章では、研究成果の要約とその意義について考察し、本テーマの今後の方向性を概説している。本論文は、以上のようにアザフェナレン類の持つ特異な電子状態に着目し、それらを PCN に取り込ませることにより広範な分子を解像度良く解析できるという新たな材料設計への指針を提示しており、学術上、産業上の両面から結晶化学、超分子化学、錯体化学や有機化学など種々の分野に寄与するところが少なくない。

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 1copy 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： 和田 雄貴
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (理)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 河野 正規
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨(英文300語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

X-ray analysis of porous coordination networks (PCNs) encapsulating target compounds could not only reveal important information about the target structures and host-guest interactions but also observe chemical reactions including metastable species. However, to date, only a handful of MOFs have been identified to be compatible with a wide range of substrates since guest capture and stabilization are typically achieved by a series of finely balanced host-guest interactions, which are difficult to rationally design. In this study, a MOF with hexaazaphenalenyl based ligands was used for the encapsulation and structural characterization. The bioactive molecules were encapsulated by an adaptable water network with atomic resolution data quality. A novel C3 symmetric triazaphenalenyl molecular system was also developed to explore the unique properties of azaphenalenyl compounds.

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).