

プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出  
平成 21年度採択研究代表者

H25 年度  
実績報告

岩澤伸治

東京工業大学大学院理工学研究科  
教授

ホウ酸エステルの動的自己組織化に基づく高次機能の開拓

## §1. 研究実施体制

### (1)「岩澤伸治」グループ

① 研究代表者:岩澤伸治 (東京工業大学大学院理工学研究科、教授)

#### ② 研究項目

- ・キラル環状ボロン酸の自在構築
- ・高いゲスト分子包接能を持つ大環状ボロン酸エステルの構築
- ・金属錯体含有大環状ボロン酸エステルの構築
- ・大環状ボロン酸エステルの分子変換

### (2)「植草秀裕」グループ

① 主たる共同研究者:植草秀裕 (東京工業大学大学院理工学研究科、准教授)

#### ② 研究項目

- ・ボロン酸エステルホスト分子の構造研究
- ・結晶中のホスト分子の動的変化の検討
- ・結晶中のゲスト分子包接様式の検討
- ・ゲスト分子放出・吸着挙動の熱測定についての検討

## § 2. 研究実施の概要

我々は動的な性質を持つ共有結合としてボロン酸エステル結合に着目し、これを利用する動的自己組織化の確立、ボロン酸エステル化合物のビルドアップ合成、さらには分子レベルでの触媒機能開拓や機能性材料への利用を目指し、研究を行っている。本年度の研究では、分子触媒への利用を目指した異種二分子の包接が行える新たな大環状ボロン酸エステルの構築とその包接挙動、クラウンエーテル部位を含む大環状ボロン酸エステル構築とその包接挙動、自己組織化体の連結による高次構造体の構築、そして、ゲスト分子の放出・回収機能を持つボラートゲルの開発について研究を行った。ここでは特に、さまざまな利用が期待されるボラートゲルの開発について紹介する。

自己組織体の動的な性質を利用して外部刺激に応答してゲル化するスマートゲルの創製が注目を集めている。ボロン酸エステルに基づく自己組織化体の他の自己組織化体とは異なる重要な特徴として、適切な塩基の添加により容易にボラートを形成し構造変化すると同時にエステル結合の可逆的が発現することが挙げられる。今回、ボロン酸エステルへのアミンの配位(ボラート形成)を利用することで、ゲスト分子含有ボロン酸エステルをゲル化剤として活用し、かつその可逆性を利用してゲスト分子を回収することに成功した。

ゲル化剤として用いる *rac*-[2+2]-azulene は、フッ素原子を導入したベンゼンジボロン酸とインダセン骨格を持つテトラオールを、azulene 存在下混合するだけで収率良く青色の沈殿として得ることができた。これを 5% 含むメタノール/テトラヒドロフラン懸濁液(Figure 1, a)に 1,3-ジアミノプロパンを二倍モル量添加したところ、室温で速やかにゲル化が進行した(Figure 1, b)。これはボロン酸エステルがジアミンの

配位により架橋された構造のボラートとなることで起きたものと考えられる。

NMR等による解析により、1,3-ジアミノプロパンの添加により[2+2]構造は大部分がオリゴマー構造に

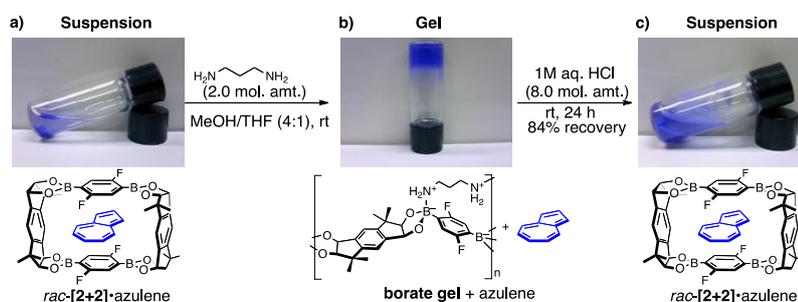


Figure 1. Release and recovery of the guest molecule during the reversible borate gel formation.

変換されていることが示唆され、その際ゲル全体が青色に着色したことからゲスト分子はゲル中に放出されたものと考えられる。このボラートゲルに対し、1M 塩酸溶液を加えると、ゲル状態から青色沈殿の懸濁状態となり(Figure 1, c)、この沈殿を分別すると、[2+2]-toluene が収率良く回収されることがわかった。Figure 1 に示すように、ゲスト分子の青色の着色によりゲストの放出と回収の過程が良く見て取れる。

このように、ボロン酸エステル形成とボラート形成の動的性質を巧みに利用することで、可逆的なボラートゲルの形成とそれに伴うゲスト分子の放出、回収を実現した。このようにゲスト分子の放出だけでなく回収まで可能な例は少なく、さまざまな利用が可能と考えられる。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報

1. Naohiro Kirai, Shoichiro Iguchi, Tatsuyoshi Ito, Jun Takaya and Nobuharu Iwasawa, “PSiP-Pincer Type Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes and 1,3-Dienes”, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **86**, 784-799 (2013). (DOI: 10.1246/bcsj.20130004)
2. Suguru Ito, Hisatsugu Takata, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, “Release and Recovery of Guest Molecules During the Reversible Borate Gel Formation of Guest-Included Macrocyclic Boronic Esters”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11045-11048 (2013). (DOI:10.1002/anie.201303870)
3. Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, “Enhancement of Host-Guest Interaction Using Rationally Designed Macrocyclic Boronic Esters with Naphthalene Core”, *Chem. Asian J.*, (in press).