

「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

H23 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

- ・かご型ボロン酸エステルの自己組織化とそのゲスト分子包接能
- ・光機能性ボロン酸エステルの自己組織化とその機能
- ・大環状ボロン酸エステルの溶液中でのゲスト分子包接能
- ・大環状ボロン酸エステルの分子変換

(2) 植草グループ

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. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

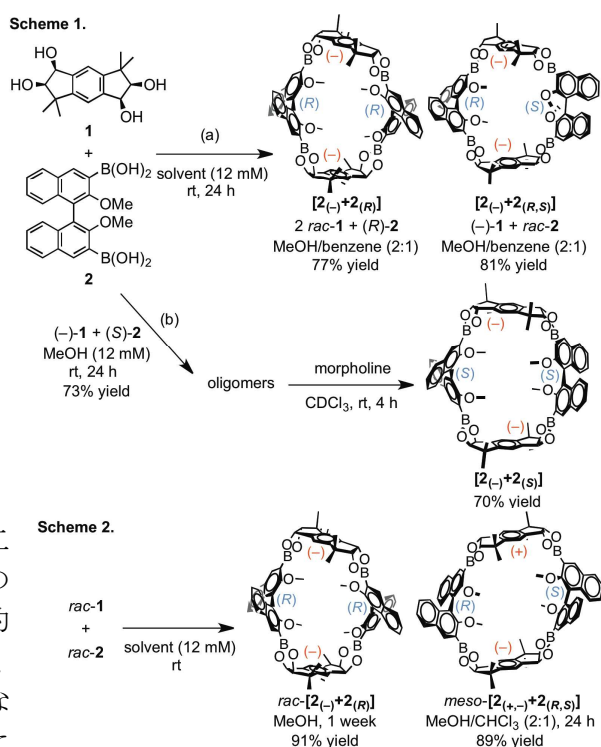
平成23年度の研究においては、1. ホウ酸エステル形成に基づく多様な動的自己組織化の実現、2. ホウ酸エステル結合の動的性質と速度論的な安定性を利用した高次構造体の構築、3. ホウ素原子の特性に基づく分子包接機能の制御、4. 基質となるボロン酸エステル合成法の開発、の四点を中心に検討を行った。

1. キラルなジボロン酸とビス(1,2-ジオール)からの大環状ボロン酸エステルの自在構築

これまでの検討では、1,4-ベンゼンジボロン酸等のアキラルなジボロン酸を用いてラセミ体のテトラオール **1** との自己組織化について検討を行い、ジアステレオ選択的に自己組織化体が見出されてきた。今年度の研究で、不斉触媒反応への展開を視野に置き、軸不斉を有するビナフチルジボロン酸 **2** とテトラオール **1** との反応の検討を行ったところ、用いる基質のキラリティーに依存して反応条件を適宜選択することにより、生成可能なジアステレオマー五種類の **[2+2]** のうち四種類をそれぞれ選択的に構築することに成功した。

まず、メタノール/ベンゼン混合溶媒中で二倍モル量の *rac*-**1** と (*R*)-**2** とを混合すると、**1** の光学分割が起こり、**[2(-)+2(*R*)]** のみが選択的に沈殿として得られた。また、同じ条件下、(-)-**1** と *rac*-**2** を混合した場合は、これとは異なるジアステレオマーの **[2(-)+2(*R,S*)]** が析出した

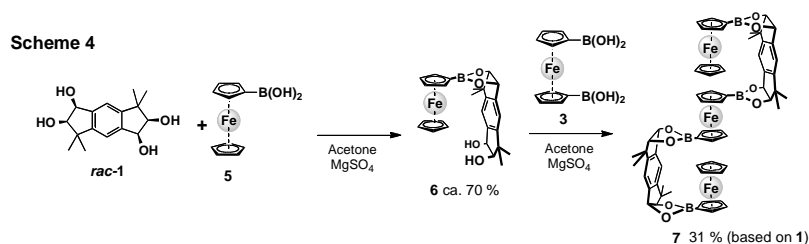
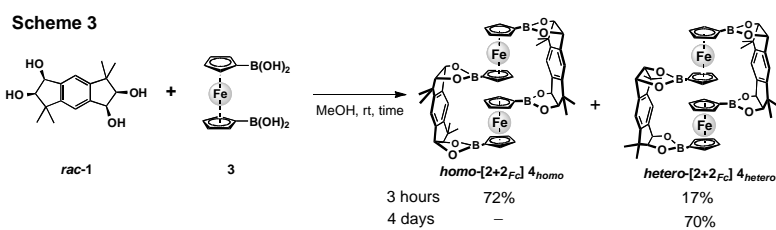
(Scheme 1a)。一方、(-)-**1** と (*S*)-**2** を混合し得られたオリゴマー混合物の重クロロホルム溶液にモルホリンを添加すると、選択的に **[2(-)+2(*S*)]** を得ることができた(Scheme 1b)。さらに、それぞれラセミ体の **1** と **2** を用いると、ゲスト分子の有無により *rac*-**[2(-)+2(*R*)]** 及び *meso*-**[2(+,-)+2(*R,S*)]** をそれぞれ高ジアステレオ選択的に得ることに成功した(Scheme 2)。このようなキラリティーを持つ分子同士自己組織化を利用して多数のジアステレオマーの作り分けに成功した例はなく、非常に興味深い現象である。



2. ボロン酸エステル形成の可逆性制御に基づくフェロセン二量体、三量体の構築

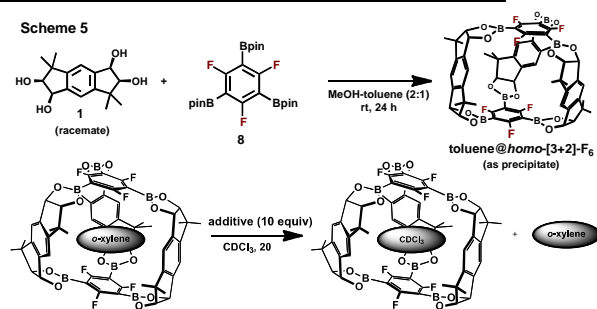
次に、ボロン酸エステル形成の可逆性を制御した高次構造体構築を目指し、フェロセンボロン酸エステルの二量体および三量体それぞれの選択的合成を行った。まず、可逆的なホウ酸エステル形成が起こるプロトン性溶媒であるメタノール中にてラセミ体のテトラオール **1** とフェロセンジボロン酸 **3** を混合したところ、短時間では可溶性成分である *homo*-[2+2]体 **4_{homo}** が主成分として得られるが、時間経過に伴い不溶性生成物の割合が増えていくことがわかった。この不溶性生成物は粉末 X 線からの結晶構造解析によってそのジアステレオマーである *hetero*-[2+2]体 **4_{hetero}** であることが明らかとなった。構造のよく似た異性体の結晶で、溶解度が大きく異なることは興味深い(Scheme 3)。またその X 線結晶構造解析からいずれも二つのフェロセンがスタックした構造であることが明らかになった。一方、可逆性が抑制される非プロトン性溶媒のアセトン中で、等モル量の

テトラオール **1** とフェロセンモノボロン酸 **5** を反応させ **6** を構築し、続いてフェロセンジボロン酸 **3** との反応を行うことで、メタノール中の反応では合成できないフェロセン三量体 **7** を得ることに成功した (Scheme 4)。この三量体 **7** はメタノール中では速やかに分解してしまう。このようにボロン酸エステル形成をプロトン性あるいは非プロトン性溶媒中で行うことにより、その可逆性を制御し独自の高次構造体を構築できることが分かった。



3. フッ素置換トリボロン酸を用いるかご型ボロン酸エステルの構築とその分子包接能制御

ベンゼン環上にフッ素原子を導入した 1,3,5-ベンゼントリボロン酸誘導体 **8** とテトラオール **1** とを用いて、メタノール中トルエンをゲスト分子として両者を混合する事により、2 分子の **8** と 3 分子の同一のエナンチオマーの **1** とが自己組織化したかご型ボロン酸エステル $homo-[3+2_t]-F_6$ が、トルエン 1 分子を包接した形で析出する事を見出した (Scheme 5)。また、*o*-キシレンをゲスト分子として添加した時に得られる包接体 $o\text{-xylene}@[3+2_t]-F_6$ は重クロロホルム中におけるゲスト置換が非常に遅く、その過程が NMR で観測可能であった。そこで、ホウ素



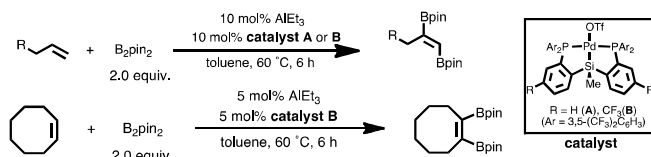
additive	none	MeOH	NMe ₂			
rate constant of dissociation	$6.79 \sim 10^{-6}$	$1.32 \sim 10^{-5}$ (1.94)	$2.07 \sim 10^{-3}$ (305)	$4.83 \sim 10^{-4}$ (71.1)	- ^a	$4.37 \sim 10^{-5}$ (6.44)

^a Rate constant was too large to be measured

の特徴であるボラート形成を利用するゲスト分子包接能の制御を期待し、各種ルイス塩基存在下での置換反応速度を測定したところ、アミンを用いた時に大きな置換反応加速効果が見られ、D MAPやピペリジンを用いると、ゲスト分子置換反応が 300 倍にも加速される事が分かった。

4. アルケンからのボロン酸エステル合成法

本研究の遂行には基質となるさまざまなボロン酸エステルの合成法の確立が必要である。今年度我々は、新たに設計した PSiP ピンサー型パラジウム錯体を用いるアルケン類の脱水素ボリル化反応の開発に成功した。特に本反応は二倍モル量のジボロンを用いることによりジボリル化体を収率良く得ることができ、この方法を活用することにより、アルケンからさまざまなジボロン酸エステルが合成でき、動的自己組織化に利用可能である 1)。



§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Jun Takaya, Naohiro Kirai, and Nobuharu Iwasawa, “*PSiP*-Pincer Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes: Efficient Route to Mono- and Diborylalkenes From Alkenes and Diboron”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12980-12983 (2011), (DOI: 10.1021/ja205186k).