

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. 研究実施の概要

本研究は次の三段階にて研究の展開を図る。

第一段階:ホウ酸エステル形成に基づく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法の開拓、ならびにその動的挙動の解明

第二段階:ホウ酸エステル形成に基づく動的自己組織化を活用する分子レベルでの機能の発現

第三段階:ホウ酸エステル形成に基づく動的自己組織化を活用する物質レベルでの機能の発現

平成21年度の研究においては、まずは第一段階の、ホウ酸エステル形成に基づく動的自己組織化に関する基礎的な知見を得るため、各種のボロン酸エステルを用いてその自己組織化挙動について検討を行った。また第二段階の検討として、機能性部位を含んだボロン酸誘導体を用いた自己組織化とその分子機能についての研究にも着手した。

具体的な研究成果としては、1,3,5-ベンゼントリスボロン酸を用いることにより、かご形ボロン酸エステルの動的自己組織化の実現と、これを用いる二置換ベンゼンの識別、ならびにゲスト分子包接挙動の観測に成功した。またジアリールエテン部位を含むボロン酸を用いた自己組織化体の構築とその光異性化反応の挙動についても検討を行い、大環状ボロン酸エステルの構築に成功すると共に、その光異性化反応の量子収率の大幅な増大に成功した。

今後は、これらの研究を継続的に展開すると共に、ボロン酸エステル化合物のビルドアップ合成法の開拓、および触媒機能の発現をめざし、溶液中でのホスト-ゲスト包接能の増大を目指した検討を行う予定である。

### § 2. 研究実施体制

(1)「岩澤伸治」グループ

① 研究分担グループ長:岩澤 伸治(東京工業大学、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)「植草秀裕」グループ

① 研究分担グループ長: 植草 秀裕 (東京工業大学、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

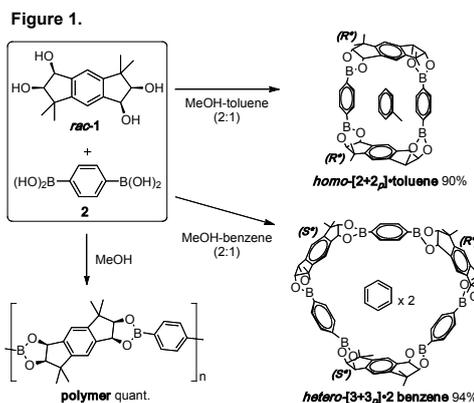
結晶中のゲスト分子包接様式の検討

ゲスト分子放出・吸着挙動の熱測定についての検討

## § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

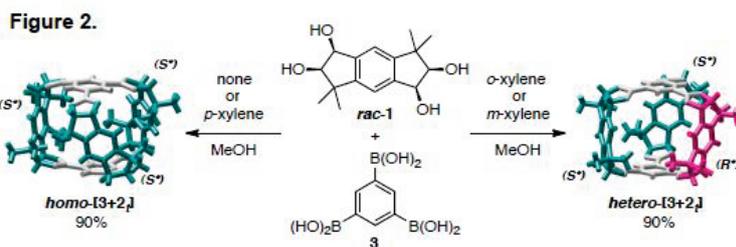
ホウ酸とアルコールとを混合すると平衡的にボロン酸エステルが生じ、特に 1,2-または 1,3-ジオールとからは対応する環状ボロン酸エステルが室温で速やかに、かつ高収率で生成する。本研究ではこの可逆的なホウ酸エステル形成を利用した動的自己組織化の確立、ならびにその自己組織化体を活用した独自の機能発現を目的に研究を行っている。すでに我々は、この可逆的なホウ酸エステル形成を利用してインダセン骨格を有するラセミ体のテトラオール **1** と 1,4-ベンゼンビスボロン酸 **2** とから、ゲスト分子の種類により 2 種の異なる大環状ボロン酸エステルがジアステレオ選択的に自己組織化することを見出している (Figure 1)。そこで本自己組織化反応の一般化の一つの方向性として、より精緻な分子認識能の発現を目指し、1,4-ベンゼンビスボロン酸 **2** に代えて 1,3,5-ベンゼントリスボロン酸を用いた自己組織化の実現を目的として検討を行った。また、光機能性分子の創出を目指し、ジアリールエテンを導入したビスボロン酸からの自己組織化体の構築とその光異性化について検討を行った。



### 1. 1,3,5-ベンゼントリスボロン酸を用いるかご型ホスト分子の自己組織化とそのゲスト包接挙動

まず、ラセミ体のテトラオール **1** と 1,3,5-ベンゼントリスボロン酸 **3** とを用いて、メタノール溶媒中で両者を混合したところ、ゲスト分子を積極的に添加せずとも想定したかご型ボロン酸エステルの自己組織化が進行することを見出した。更に、X線結晶構造解析の結果から、生成物の3つのテトラ

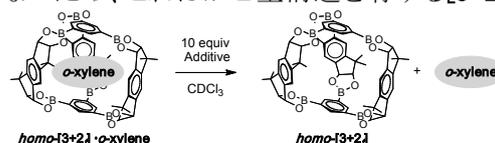
オール部位が全て同じエナンチオマーで構成されたものが単一のジアステレオマーとして得られていることが明らかになった (*homo*-[3+2]<sub>2</sub>)と表す、Figure 2 左)。また驚くべきことに、*o*-または *m*-キシレンを添加したメタノール溶媒中で同様の自己組織化を試みると、この場合には3つのテトラオール部位のうち1つが異なるエナンチオマーからなるジアステレオマーが高選択的に生成することが明らかとなった (*hetero*-[3+2]<sub>2</sub>)と表す、Figure 2 右)。同様の *hetero* 選択性は、*o*-および *m*-ジシアノベンゼンを添加した場合にも発現したが、*p*-キシレンや *p*-ジシアノベンゼンには、こうした効果は見られなかった。このことは、添加した二置換ベンゼンの置換様式を認識することで[3+2]<sub>2</sub>の両ジアステレオマーがそれぞれ選択的に自己組織化していることを示しており、ホウ酸エステル形成に基づく自己組織化の持つ高度な分子認識能を示す結果である<sup>1)</sup>。



また、得られた *homo*-[3+2]<sub>2</sub> および *hetero*-[3+2]<sub>2</sub> のゲスト分子に対する包接挙動を調べたところ、*o*-キシレンを包接した *homo*-[3+2]<sub>2</sub> の場合に、包接されていた *o*-キシレンが[3+2]<sub>2</sub>外部へ解離していく過程を <sup>1</sup>H NMR によって、重クロロホルム中室温下でも観測することができた。これまでの1,4-ベンゼンビスボロン酸を用いた系では、包接されていたゲスト分子の重クロロホルムによる置換が素早く進行し、上記の解離過程を観測することはできないため、これはかご型構造を有する[3+2]<sub>2</sub>に特徴的な現象である。この解離過程について速度論解析を行ったところ、適切なアミンを添加すると *o*-キシレンの解離が促進されることが分かった (Table 1)。この加速効果はアミンのホウ素原子への配位に伴う、ホスト分子の構造変化に起因していると考えられ、ホウ素原子の持つルイス酸性性をゲスト分子の包接現象に連動させた興味深い結果である。

**2. ジアリールエテン部位を有する大環状ボロン酸エステルの構築とその光異性化反応**

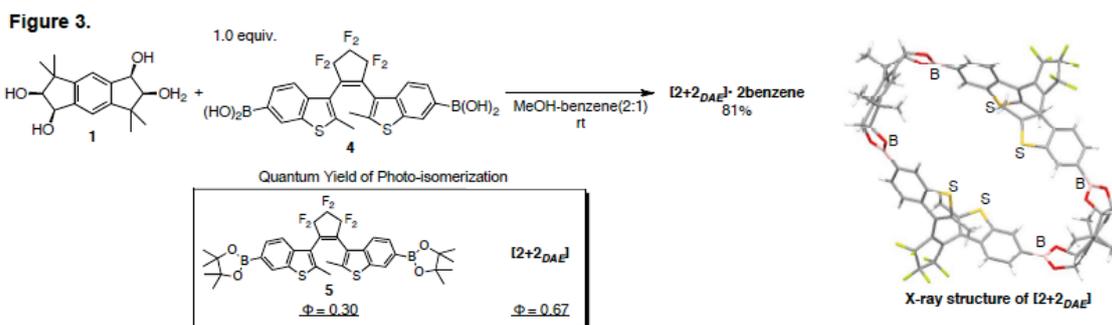
ジアリールエテンは、一般に無色である開環体と有色である閉環体との間を照射する光の波長によってスイッチすることができるフォトクロミック分子である。これまでに様々なジアリールエテン誘導体が合成されているが、複数のジアリールエテンを安定な共有結合で連結し、内部空孔を持つ大環状またはカプセル構造を構築した例はほとんど報告されていない。そこで、本研究ではジアリールエテンを導入したボロン酸化合物を用いて光応答部位を有するボロン酸エステル超分子を構築すること、及び、構築した超分子構造の与える光異性化反応への影響を明らかにすることを目的に検討を行った。



**Table 1.**

Additive	none			
$k / s^{-1}$ (20 °C)	$3.82 \times 10^{-4}$	$9.93 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-3}$

まずは、テトラオール **1** とジアリールエテン含有ビスボロン酸 **4** を基質分子とし、大環状ボロン酸



エステルの自己組織化に関して検討を行った。その結果、様々な芳香族系ゲスト分子を添加しても、メタノール溶媒中での反応と同様にオリゴマーのみを与えたが、その中でベンゼンを添加した場合のみ特異的にテトラオール **1** とビスボロン酸 **4** が 2 分子同士で環化した[2+2<sub>DAB</sub>]を与えることが明らかになった (Figure 3)。得られた[2+2<sub>DAB</sub>]の重塩化メチレン中における <sup>1</sup>H NMR を測定したところ、>95:<5 と一方的にアンチパラレル配座に片寄っていることが分かった。このことは対応する単量体のピナコラートエステル **5** の場合にはアンチパラレル:パラレル=57:43 であることを考えると、特筆すべき結果である。

次に、[2+2<sub>DAB</sub>]およびピナコラートエステル **5** の光異性を検討し、閉環反応の量子収率を算出することとした。それぞれの試料の塩化メチレン溶液に 313 nm の単色光を照射し、初速度法によって反応速度定数を求めた。そこから閉環反応の量子収率  $\Phi$  を算出したところ、Figure 3 に示すようにピナコラートエステル **5** に比べ、[2+2<sub>DAB</sub>]は 2 倍以上の量子収率を持つことが明らかとなり、大環状構造構築により、その光反応効率を大幅に向上させることに成功した。以上、ホウ酸エステル形成を利用することで、かご型および大環状分子の構築に成功し、それぞれの機能について興味深い知見を得ることができた。

一方、植草チームでは、ボロン酸エステルホスト分子を含む結晶の結晶構造解析/熱測定を行い、その構造的な特性や機能性を実現するための分子設計、結晶設計について検討を行った。複数の結晶構造解析の結果、ホスト分子の中央にある空間には、ホスト分子のベンゼン環と面を平行にして、芳香環を持つ分子が取り込まれる事、さらに、結晶中のパッキングの要請からホスト分子とホスト分子の間に結晶溶媒分子が取り込まれることがあることがわかった。結晶溶媒を第二のゲスト分子と考えれば、この結晶は二種類のゲスト分子を取り込むことが可能であるということを示している。さらに、結晶溶媒(第二ゲスト)が、より早く脱離することが結晶構造の検討から期待され、機能性結晶という観点からは、温度や湿度等の環境変化に応じて性質の異なる二種類の分子を異なるタイミングで徐放するという特異な性質が期待される。このようなゲスト徐放性材料は医薬、農薬、高分子材料など多くの分野への応用が考えられるため、これらの結晶の特性を結晶構造および熱分析(TG/DTA, DSC)によっても解析を開始している。ゲスト分子脱離による結晶構造の動的変化がゲスト徐放性を変化させる可能性があり、広く包接結晶固体からのゲスト分子脱離メカニズムと比較することにより、ボロン酸エステルホスト結晶のゲスト分子脱離挙動特性を検討している。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

・論文詳細情報

1. H. Takahagi, S. Fujibe, and N. Iwasawa, "Guest-Induced Dynamic Self-Assembly of Two Diastereomeric Cage-Like Boronic Esters", *Chem. Eur. J.*, **15**, 13327-13330 (2009). DOI 10.1002/chem.200902564