

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っている。

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22年度の研究においては、まずは21年度に引き続いて、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。また第二段階の分子レベルでの触媒機能発現を視野において、ゲスト分子包接能の向上を目指した研究にも着手した。また、高次構造体構築に向けた研究として、ホスト分子の分子変換反応に関してもその基盤となる検討を行った。その結果、ナフタレンビスボロン酸誘導体から自己組織化する大環状ボロン酸エステルが電子不足芳香族化合物に対して溶液中でも高い包接能を示すことを見出した。また 5-置換-1,3-ベンゼンビスボロン酸から自己組織化した大環状ボロン酸エステルを基質とした分子変換反応を実現することにも成功した。さらにゲスト分子脱離後のアポホストの構造を粉末結晶構造解析により初めて明らかにすることができた。構造比較より、アポホスト結晶でも1次元チャンネルが保たれ、ゲスト分子の脱離・吸着に伴いリング開口部の動的な開閉が起きることが明らかになった。これらの成果は、今後分子レベルでの触媒機能や高次構造のビルドアップ合成を実現する際の重要な知見となる成果である。

§ 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

§3. 研究実施内容

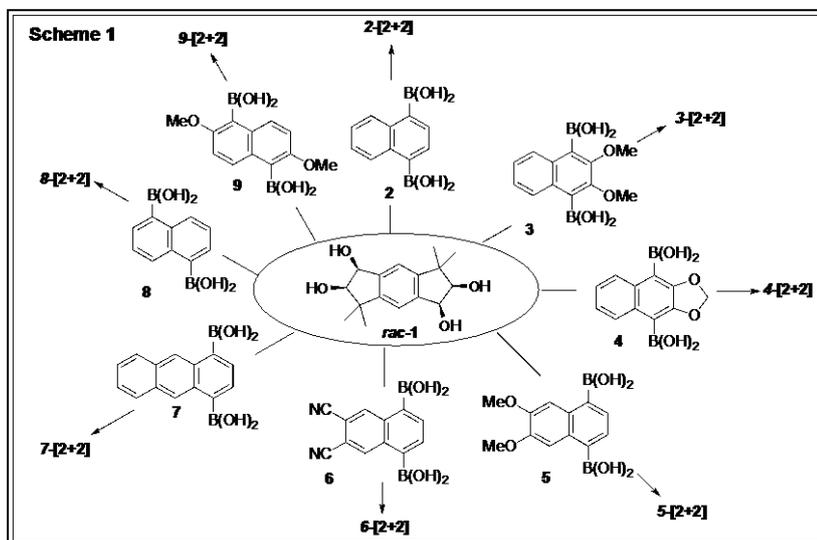
(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

前年度までの研究ですでに、インダセン骨格を有するラセミ体のテトラオールと 1,4-ベンゼンビスボロン酸とから、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動的自己組織化することを見出している。これらのホスト-ゲスト間には π - π 相互作用が働いていると考えられるが、その相互作用は弱いため、溶液中においては包接されたゲスト分子は完全に溶媒分子に置換されてしまう。しかし本研究の重要課題である、この環状ボロン酸エステルの触媒としての利用を考えると、溶液中でのゲスト分子包接能を大きく高める必要がある。そこで本年度はまず、このボロン酸エステル形成を利用する動的自己組織化の一般化として触媒機能発現を視野に置き、より π 共役系が広がったナフタレン骨格を有するビスボロン酸を用いることで、ゲスト分子との π - π 相互作用を増大させ、より包接能の高いホスト分子の構築を目的に検討を行った。それと同時に、環状ボロン酸エステルの分子変換反応の検討を行うため、5-置換-1,3-ベンゼンビスボロン酸を用いる反応についても検討を行った。

1. ナフタレンジボロン酸を用いた環状ボロン酸エステルの自己組織化とその分子包接能

各種のナフタレンビスボロン酸とラセミ体のテトラオール **1** とを用いて自己組織化の検討を行った

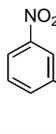
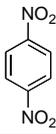
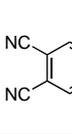
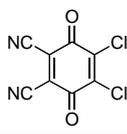
結果、適切なゲスト分子存在下両者を混合すると、2 分子のビスボロン酸と 2 分子のテトラオール **1** とが環化した大環状ボロン酸エステルが主生成物として得られる事を見出した。また、ナフタレン環に電子供与性基や電子求引性基を導入した 1,4-ビスボロン酸 **3-6** やホウ素の置換位置の異なるビスボロン



酸 **8,9** さらには 1,4-アントラセンビスボロン酸 **7** を合成しテトラオール **1** との反応を検討したところ、いずれの場合もほぼ同様の手法により 2 分子のビスボロン酸と 2 分子の **1** からなる大環状ボロン酸エステル[2+2]を構築することに成功した (Scheme 1)。

構築した種々の大環状ボロン酸エステルの溶液中における包接能を比較するため、重クロロホルム中、NMR スペクトル滴定によって様々なゲスト分子に対する会合定数を求めた結果、以前の 1,4-ベンゼンビスボロン酸から生成した[2+2]は溶液中においてゲスト包接能

Table 1. Association constants with various guest molecules.

host \ guest					
2-[2+2]	17	17	130	550	1000
4-[2+2]	26	9.4	83	830	2000
5-[2+2]	9.3	20	140	-	-
7-[2+2]	20	17	86	-	-
8-[2+2]	85	390	1200	99000	16000

をほとんど示さなかったのに対して、ナフタレン環を有する **2-[2+2]** は電子不足なゲスト分子に対して大きな会合定数を示し、ゲスト分子との相互作用が増大している事が明らかとなった (Table 1)。さらなる包接能の向上を期待して、電子供与性基を導入した **3-[2+2]**, **4-[2+2]**, **5-[2+2]**, **9-[2+2]**, およびアントラセン環を有する **7-[2+2]** に関して同様の検討を行ったが、その会合定数は無置換の **2-[2+2]** とほとんど変わらないか、むしろ低下する結果となった。続いてホウ素原子の置換位置の異なる 1,5-ナフタレンビスボロン酸から生成した **8-[2+2]** を用いたところ、電子不足なゲスト分子に対する会合定数がこれまでと比べて飛躍的に増大する事を見出した (Table 1)。一方、電子求引性基を導入した **6-[2+2]** では電子不足なゲスト分子を全く包接しなかったが、電子豊富なゲスト分

子に対して比較的大きな会合定数を有することを見出した。

X線結晶構造解析によって2-[2+2]と8-[2+2]の構造を比較したところ、2-[2+2]の2つのナフタレン環の2面角は14.11°と少し傾いているのに対し、8-[2+2]では、2つのナフタレン環はほとんど平行となっていることが分かった(Figure 1)。これによりゲス

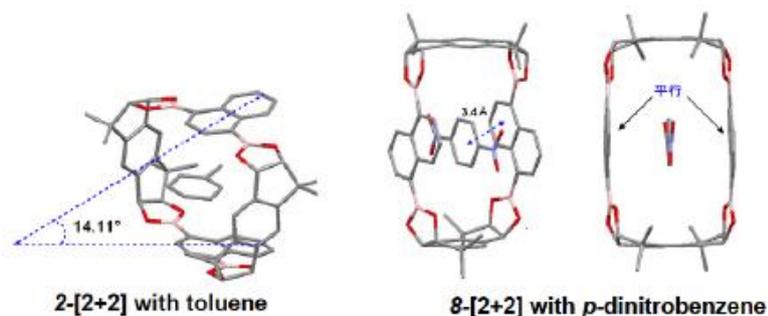


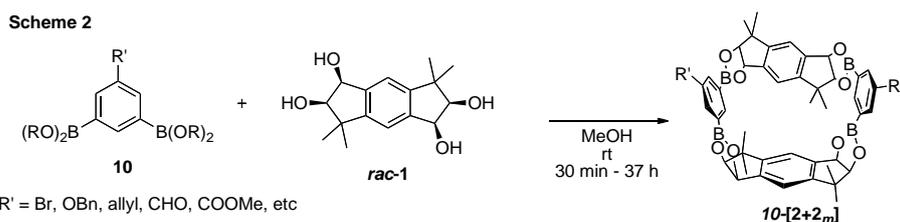
Figure 1. X-ray data of 2-[2+2] and 8-[2+2].

ト分子との π - π 相互作用が効果的に働き包接能が大きく増大したものと考えられる。

2. 5-置換-1,3-ベンゼンビスボロン酸誘導体を用いた自己組織化とその分子変換

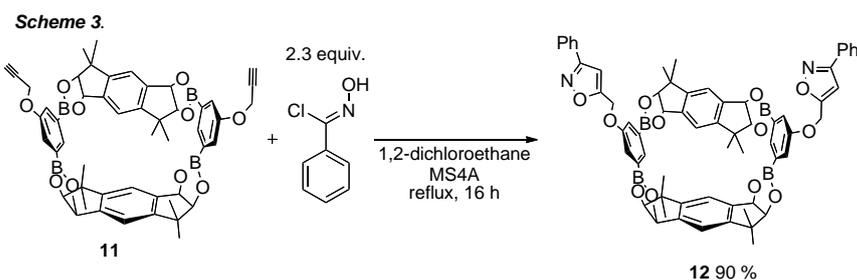
本研究での重要な目的の一つはビルドアップ型のボロン酸エステル巨大分子の構築である。そのための方法論の開発を目指し、本年度はまず、環状ボロン酸エステルの分子変換法を検討するに先立ち、5

位に各種の分子変換に利用可能な置換基を導入した1,3-ベンゼンビスボ



ロン酸を合成し、これを用いてテトラオール1との自己組織化を検討した。その結果、各種の5-置換-1,3-ベンゼンビスボロン酸10とテトラオール1とをメタノール中混合するだけで、ブロモ基やホルミル基、アル

キン部位などの多様な官能基をボウル型構造の縁に持った10-[2+2_m]が合成できることを



見出した。いずれの場合も環状ボロン酸エステルの構築はジアステレオ選択的に進行し、同一のテトラオールのエナンチオマーからなる単一の環化体を与えた。

次いで5位にプロパルギルオキシ基を有する大環状ボロン酸エステル11を基質として各種の反応剤との反応を検討した結果、ニトリルオキシドやアジドとの[3+2]付加環化反応がホスト構造を保持したまま位置選択的かつ定量的に進行し、環化体12を収率良く与えることを見出した(Scheme 3)。これらの成果は今後、熱力学的に構築した自己組織化体を用いて速度論的にビルドアップ型

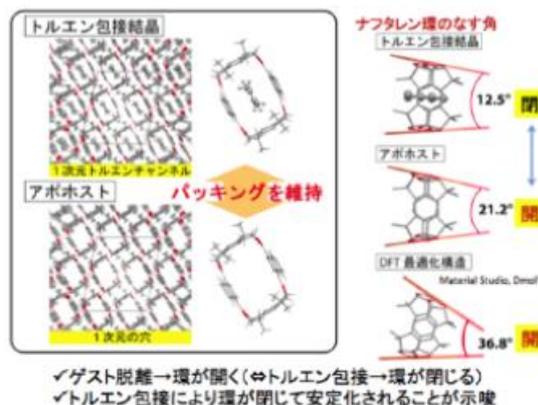
の分子構築を行う際の重要な知見となるものである。

3. 環状ボロン酸エステル結晶における動的なゲスト脱離・吸着過程の構造学的解明

ボロン酸エステルは様々なゲスト分子を取り込むことで環状分子が形成され、またゲスト分子との複合体として結晶化することが知られている。

従って、環状ボロン酸エステル分子とゲスト分子との相互作用を調べることで、さらにゲスト分子が関与する動的な過程(脱離・吸着)を調べることは、自己組織化の解明にとって重要である。

1,4-ナフタレンリングを持つボロン酸エステル分子はトルエン溶液からの再結晶により、トルエン分子をゲストとし、分子の開口部が1次元に並んだ特異的なチャンネル構造を取る結晶



であった。この結晶は可逆的なトルエン分子の脱離・吸着という重要な性質を示すが、この過程で単結晶が崩壊するため脱離後のアポホストの構造は粉末結晶構造解析により初めて明らかにすることができた。構造比較より、アポホスト結晶でも1次元チャンネルが保たれ、トルエン分子の脱離・吸着に伴いリング開口部の動的な開閉が起きることが明らかになった。さらに結晶格子エネルギー計算より、ホスト・ゲスト間の $\pi-\pi$ 相互作用により複合体が安定化されることが定量的に解明され、自己組織化の解明につながる知見であると期待される。また、一連の有機ホスト分子の吸着挙動を調べた結果、1次元チャンネルの大きさ・形状・静電ポテンシャルより選択的なゲスト吸着の解明が可能であり、チャンネル中でのゲスト分子の配列制御や反応制御も視野に入る。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ①. 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 1件):
- ②. 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文) 0件)

● 論文詳細情報

1. Hiroki Takahagi and Nobuharu Iwasawa, “Crystallization-Induced Dynamic Self-Assembly and an On/Off Switch for Equilibration Using Boronic Ester, Formation”,
Chem. Eur. J., **16**, 13680-13688 (2010), (DOI:10.1002/chem.201001013).