

「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

H24 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

- ・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」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

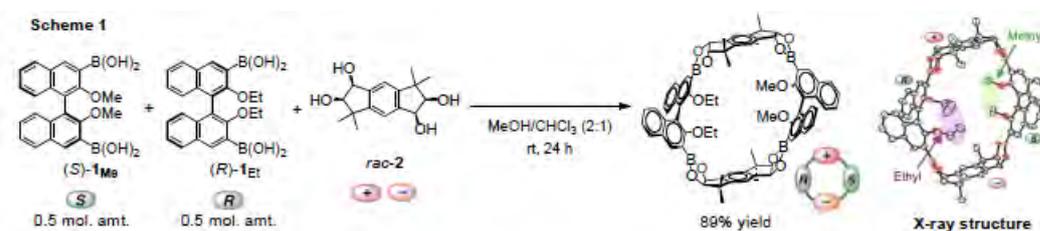
§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本年度は、これまでの研究成果を展開すると同時に、触媒反応への利用を指向し研究を行った。以下に具体的成果を述べる。

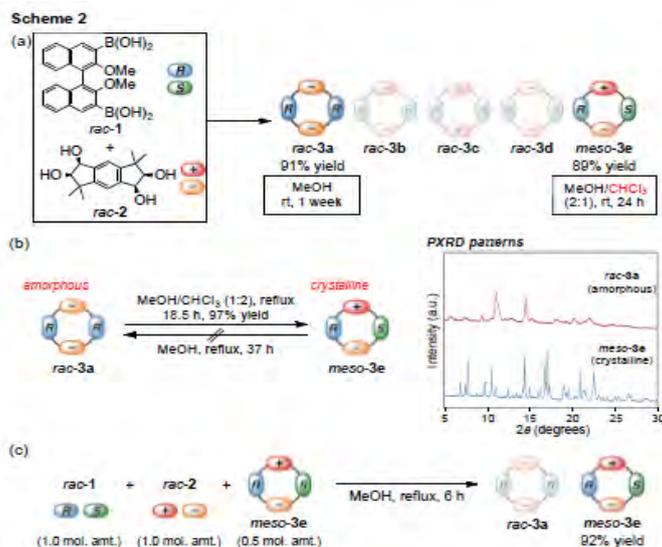
キラルなジボロン酸とテトラオールからの環状ボロン酸エステルの自在構築

前年度の研究で、軸不斉を有するビナフチルジボロン酸 **1** とテトラオール **2** との反応において、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5種類の **[2+2_{BINOL}]** のうち4種類をそれぞれ選択的に構築することに成功している。本年度の研究ではまず、この現象を基盤として、3種類の構成成分からの高選択的的自己組織化の検討を行った。すなわち、*meso* 体が得られる反応条件をもとに、ラセミ体のテトラオール **2** と(*S*)体のメキシビナフチルジボロン酸 **1_{Me}** 及び(*R*)体のエトキシビナフチルジボロン酸 **1_{Et}** とをメタノール-クロロホルム(2:1)中で混合すると沈殿が生成し、これを汙別するだけでこれら3成分から構成された環状ボロン酸エステルが89%と高収率で見出された。その構造は単結晶 X線構造解析により確認した(Scheme 1)。動的共有結合に基づいて多成分の自己組織化を効率的に実現した例はほとんどなく、この結果は本系の柔軟性を示す成果である²⁾。



このような動的自己組織化に基づく高度な分子変換を実現するためには、自己組織化体の動的挙動に関する基礎的性質を解明し、

これを自在に制御することが鍵となる。これまでの検討では、ラセミ体のテトラオール **2** とビナフチルジボロン酸 **1** との自己組織化において、クロロホルムの有無により2種類のジアステレオマー *rac-3a*、*meso-3e* がそれぞれ選択的に沈殿として得られることを見出している。そこで本年度の研究では、この2種類のジアステレオマーの相互変換(動的自己組織化)について検討を行

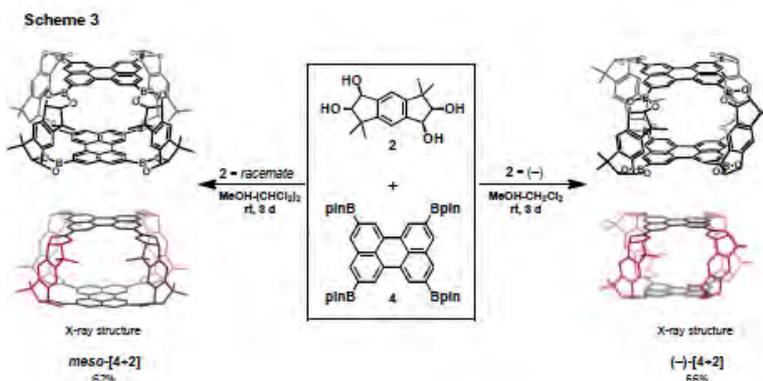


い、自己組織化過程におけるジアステレオ選択性および自己組織化体の動的挙動に関する重要な知見を得た。まず、*rac-3a*と*meso-3e*の相互変換を試みたところ、*rac-3a*は*meso-3e*へと変換されたが、興味深いことに、*meso-3e*は*rac-3a*に変換されなかった(Scheme 2(b))。両者の粉末X線を測定したところ、*rac-3a*はアモルファス固体、*meso-3e*は結晶性固体であった。このことから、①結晶生成が誘起されないクロロホルム非存在下では*rac-3a*が析出する、②クロロホルムの添加により*meso-3e*の結晶生成が誘起され選択性が変化する、③*meso-3e*がメタノール中で*rac-3a*に変換されないのは結晶性を有するためである、と考えることができる。そこで、ラセミ体の**1**と**2**との自己組織化を、メタノール中、*meso-3e*存在下で行ったところ、*meso-3e*非存在下の場合に得られた*rac-3a*は全く生成せず、*meso-3e*のみを高収率で得ることができた(Scheme 2(c))。このように、本系において自己組織化の過程や動的挙動を制御する上で、結晶性の誘起が重要であることを明らかとした。

触媒反応への利用を目指した巨大ホスト空間を持つボロン酸エステルの自己組織化

本研究の主要な目的の一つは、ホストボロン酸エステルを反応場として触媒反応に利用することである。この目的を実現するため、溶液中においても高いゲスト分子包接能を持つホスト分子の構築を目指し、広い π 骨格を有するペリレンテトラボロン酸**4**を用いてテトラオール**2**との自己組織化の検討を行った。その結果、4分子の**2**と2分子の**4**とから構成される2種類のかご型ボロン酸エステル[4+2]が生成することを見だし、適切な条件下でそれらを作り分けることに成功した(Scheme 3)。一方は平行に位置する二つのペリレンが4つの同一エナンチオマーの**2**で架橋されたキラル体(-)-[4+2]であり、もう一方は直交して位置する二つのペリレンが2分子ずつの両エナンチオマー**2**で架橋されたメソ体*meso*-[4+2]であることが明らかとなった。

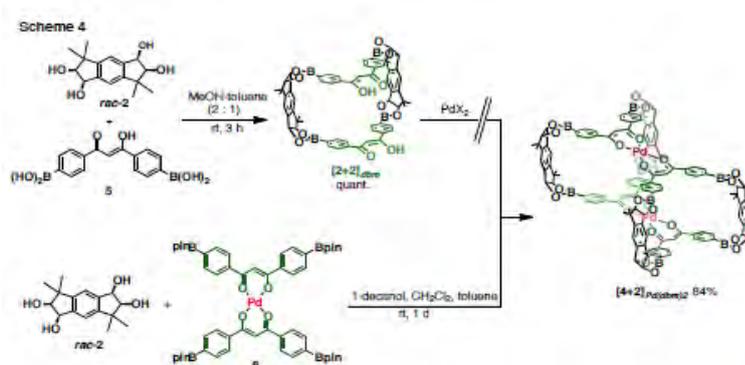
この違いにより二つの[4+2]は、内部空間の形状や間隙が大きく異なった構造をとっている。現在この骨格の相違に起因する異なったゲスト包接能や物性の発現について検討を行っている。



金属含有環状ボロン酸エステルの構築

触媒反応への利用、ならびに配位結合を利用したボロン酸エステル連結法の開発を目指し、金属含有環状ボロン酸エステル構築について検討を行った。まずは二つの中心金属が面の中央に位置するかご型ボロン酸エステルの構築を目指し、パラジウム等の平面4配位金属に対し2分子配位することのできるジベンゾイルメタンを配位部位として選択し検討を行った。まずジベンゾイルメ

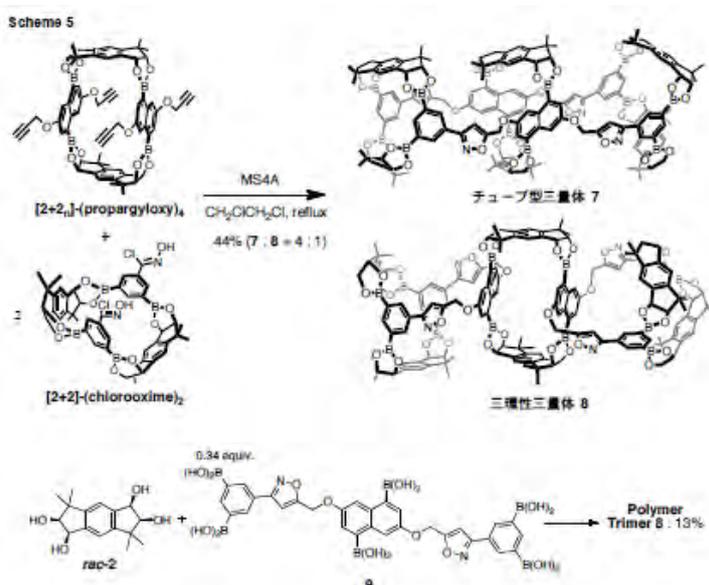
タン配位子を含むジボロン酸 **5** を用いてテトラオール **2** との自己組織化を行った結果、両基質をメタノール-トルエン溶媒中で混合すると、定量的に大環状ボロン酸エステル $[2+2]_{dbm}$ が沈殿として得られることを見出した。そこでこれを、平面四配位構造をとる2価のパラジウムや白金に配位させることにより、ボロン酸エステル分子の連結をさまざま試みたが、 $[2+2]_{dbm}$ の分解が進行してしまっただ。そこで予めジベンゾイルメタンパラジウム(II)錯体 **6** を合成し、テトラオール **2** との自己組織化の検討を行った結果、1-デカノール-塩化メチレン-トルエン (2 : 1 : 2) 混合溶媒を用いた場合に、錯体 **6** が2分子とテトラオール **2** が4分子で環化したかご型ボロン酸エステル $[4+2]_{Pd(dbm)_2}$ が収率 84% で得られることを見出した (Scheme 4)。今後、これらを利用した触媒反応や高次構造体の構築を目指す計画である。



環状ボロン酸エステルの連結による三量体の構築

前年度の研究で見出した、ボロン酸エステルの平衡を起こさない分子変換反応であるニトリルオキシドとアルキンとの $[3+2]$ 付加環化反応を利用して、環状ボロン酸エステル同士の連結による高次構造体の構築を検討した。その結果、5位にクロロオキシム部位を持つ1,3-ベンゼンジボロン酸エステルから構築した $[2+2]_{-}(\text{chlorooxime})_2$ と、3,7位にプロパルギルオキシ基を持つ1,5-ナフタレンジボロン酸から構築した $[2+2]_{-}(\text{propargyloxy})_4$ とを MS4A 存在下 1,2-ジクロロエタン中で加熱することにより、2種の三量体を得ることに成功した。ここで得られた3量体はチューブ型三量体 **7** と三環性三量体 **8** の2種類の異性体混合物であり、酢酸エチルに対する溶解度の違いを利用して、その分離に成功した。次いで三量体がテトラオール **2** とヘキサボロン酸 **9** との自己組織化で構築できるかを検証した結果、

様々なゲスト分子を添加しても、不溶性のポリマー以外には少量の三環性三量体 **8** のみが見られ、チューブ型三量体 **7** は全く得られなかった。従ってチューブ型三量体は自己組織化体の連結反応によって、はじめて構築できる構造体であった。このような自己組織化体どうしを連結する分子変換の例はほとんど



なく、自己組織化による高次構造体構築の新たな可能性を示すものと考えている。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Nobuharu Iwasawa, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, Kotaro Fujii, and Hidehiro Uekusa, “Guest-Induced Self-Assembly of Macrocyclic Boronic Ester Containing Diarylethene Units: Enhancement of Photoresponsivity”, *Chem. Commun.*, **48**, 7477-7479 (2012), (DOI: 10.1039/C2CC31989F).
2. Suguru Ito, Kosuke Ono and Nobuharu Iwasawa, “Controlled Self-Assembly of Multiple Diastereomeric Macrocyclic Boronic Esters Composed of Two Chiral Units”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 13962-13965 (2012), (DOI: 10.1021/ja306249f).
3. 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*, accepted for publication.