

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年 3月

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)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究ではホウ酸エステル形成に基づく動的自己組織化に関し、その基礎科学的な側面の解明・確立を図るとともに、本システムに特徴的な動的機能発現を目指し研究を行った。すなわち、ホウ酸エステル形成に基づく動的自己組織化をさまざまな系に適用しその基本的な特質を明らかにし、またビルドアップ合成手法を確立すること(第一段階)、次いでそれを基盤として光機能、触媒機能などを分子レベルで実現すること(第二段階)、そして最終的には分子レベルで実現した各種機能をマクロな物質レベルでの機能発現へと展開すること(第三段階)を目的として研究を遂行した。

その結果、まず第一段階として、多様なポリボロン酸を用いてポリオール類との自己組織化に関する基礎的研究を行い、そのボロン酸エステル形成に基づく自己組織化の基盤を確立することができた。本系は非常に柔軟性が高く、さまざまな化合物を用いて簡便かつ高収率で自己組織化体を得ることができることを明らかにした。またその際、基質を混合するだけで高収率で自己組織化体が析出することが本系の特徴であり、汙別するだけで簡便にさまざまな構造体を得ることができた。特筆すべきは、キラルなジボロン酸とキラルなテトラオールの組み合わせによる自己組織化において、生成可能な5種のジアステレオマーのうち4種を選択的に構築することに成功しており、この成果はボロン酸エステル形成を利用する自己組織化の柔軟性を示す結果である。またそのゲスト分子包接能に関しても興味深い知見が得られ、同時にビルドアップ合成の基盤となる、ボロン酸エステル化合物の平衡を抑制した条件下での分子変換法の開発にも成功した。

続いて第二段階として、分子レベルでの機能発現を目指した研究を行い、例えばジアリールエテン誘導体の光異性化反応の量子収率を大環状ボロン酸エステルを形成することにより増大させることに成功した。また、さまざまなゲスト分子の形状選択的な包接、反応性部位として遷移金属錯体やクラウンエーテル部位を含む大環状ボロン酸エステルの構築とその特異なゲスト分子包接挙動、さらには有機溶媒中で π スタッキング相互作用を利用した異種二分子包接など、多様な分子レベルでの機能発現を実現した。

第三段階の成果として、カリウムカチオンを包接したクラウンエーテル含有大環状ボロン酸エステルが、Diels-Alder 反応に対する自己組織化する触媒として働くことを明らかにした。また、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。このようなゲスト分子の放出だけでなく回収まで可能な例は広くゲル化現象の研究において少なく、さまざまな利用が可能と考えられる。さらに本研究で開発した分子連結法を利用して、大環状ボロン酸エステル同士の連結に成功し、しかも結合生成反応の順序を変えるだけで、二種の巨大分子の選択的合成に成功した。また、個々のボロン酸エステルは比表面積が非常に小さいのに対し、これら連結体は比較的大きな比表面積を有することも明らかにした。

本研究で得られた大環状ボロン酸エステルの構造決定は基本的に植草グループによる X線構造解析に依存し、特に巨大連結体分子に関する研究はSpring 8の大型放射光施設での測定による構造決定が非常に重要であった。また植草グループは、大環状ボロン酸エステルの結晶状態での挙動に焦点を絞り研究を行った。例えば、ゲスト分子の着脱による構造変化を粉末X線回折データから直接結晶構造解析を行うことに成功した。また、大環状ボロン酸エステルのアポホスト結晶に多種のアセン類ゲストを包接させることで、波長制御可能な蛍光性結晶を作成し、さらに結晶相でのゲストの吸脱着により蛍光のスイッチングにも成功した。これらの成果は物質レベルでの機能発現に繋がる重要な成果である。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. “Controlled Self-Assembly of Multiple Diastereomeric Macrocyclic Boronic Esters Composed of Two Chiral Units”, Suguru Ito, Kosuke Ono and Nobuharu Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 13962-13965 (2012), (DOI: 10.1021/ja306249f).

概要:キラルなピナフチル骨格を有するジボロン酸とキラルなテトラオールを用いて自己組織化を検討したところ、構成成分のキラリティと混合条件を適切に選択することで、それぞれ二分子同士の構成成分からなる大環状ボロン酸エステルの生成可能な5種類のジアステレオマーのうち、4種類を選択的に得ることに成功した。このように自在な自己組織化を実現した例はこれまでなく、このホウ酸エステル形成に基づく自己組織化の柔軟性を示す成果である。

2. “Release and Recovery of Guest Molecules During the Reversible Borate Gel Formation of Guest-Included Macrocyclic Boronic Esters”, Suguru Ito, Hisatsugu Takata, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11045-11048 (2013). (DOI:10.1002/anie.201303870)

概要:ゲスト分子を包接した、フッ素置換ジボロン酸とテトラオールから生成する大環状ボロン酸エステルのメタノール/テトラヒドロフラン懸濁液に、ジアミンを添加すると、ボラート形成によりボロン酸エステルが架橋されることでゲル化し、同時にゲスト分子がゲル中へと放出される。このボラートゲルに塩酸を加えると、ボロン酸エステルが再構築するとともにゲストが回収された。このように、自己組織化体を、ゲスト分子の放出、回収が可能なゲル化剤として活用することに成功した。

3. “Guest-Induced Self-Assembly of Macrocyclic Boronic Ester Containing Diarylethene Units: Enhancement of Photoresponsivity”, Nobuharu Iwasawa, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, Kotaro Fujii, and Hidehiro Uekusa, *Chem. Commun.*, **48**, 7477-7479 (2012), (DOI: 10.1039/C2CC31989F).

概要:ジアリールエテン部位を導入したジボロン酸化合物を用いてテトラオールとの自己組織化を行い、光応答部位を有するボロン酸エステル超分子構造体を構築した。得られた構造体の閉環反応の量子収率を算出したところ、構成成分のピナコラートエステルに比べ、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。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. “Release and Recovery of Guest Molecules During the Reversible Borate Gel Formation of Guest-Included Macrocyclic Boronic Esters”, Suguru Ito, Hisatsugu Takata, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11045-11048 (2013). (DOI:10.1002/anie.201303870)

概要:ゲスト分子を包接した、フッ素置換ジボロン酸とテトラオールから生成する大環状ボロン酸エステルを用いて、ゲスト分子の放出、回収が可能なゲル化剤として活用することに成功した。この成果は、必要な時にゲスト分子を系中に放出し、不要になったらこれを回収できるという従来のゲル化剤にない特性を有しており、薬物輸送システム等さまざまな応用の可能性を持つと期待できる。

2. “Procedure-Dependent Construction of Two Kinds of Trimeric Self-Assembled Boronic Esters”, Kosuke Ono, Ryo Aizawa, Taiki Yamano, Suguru Ito, Nobuhiro Yasuda, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, and Nobuharu Iwasawa, *Chem. Commun.*, **50**, 13683-13686 (2014). (DOI:10.1039/c4cc05836d)

概要:自己組織化により得た二種の大環状ボロン酸エステルを用い、平衡を抑制した条件化でこれらを連結することにより、巨大なチューブ状化合物を得ることができた。また、連結順序を変えることにより、これとは異性体の三環性化合物を得ることも成功した。これら高次構造体は、それぞれの構成成分と比較して飛躍的に大きい比表面積を持つことがわかった。これらは軽量のガス吸着材料としての可能性を持つものである。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「岩澤伸治」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
岩澤 伸治	東京工業大学大学院理工学研究科	教授	H21.10～H27.3.
草間 博之	東京工業大学大学院理工学研究科	准教授	H21.10～H26.3
鷹谷 絢	東京工業大学大学院理工学研究科	助教	H21.10～H27.3
高萩 洋希	東京工業大学大学院理工学研究科	D3	H21.10～H22.3
小野 公輔	東京工業大学大学院理工学研究科	特任助教	H22.3～H27.3
喜来 直裕	東京工業大学大学院理工学研究科	D1～D3	H21.10～H24.6
菊池 雄二	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～D3	H21.10～H26.3
遠山 陽平	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～M2	H21.3～H23.3
高田 久嗣	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～D3	H21.10～H26.3
相澤 亮	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～M2	H22.4～H24.3
江田 優作	東京工業大学大学院理工学研究科	CREST研究員	H22.4～H23.2
塩田 昌大	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～M2	H22.4～H23.9
内倉 達裕	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～現 D2	H23.4～H27.3
伊藤 傑	東京工業大学大学院理工学研究科	CREST研究員	H23.4～H25.9
新部 森万	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～M2	H24.4～H26.3
山野 太幹	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～M2	H24.4～H26.3
佐藤 弘樹	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～現M2	H25.4～H27.3
高橋 講平	東京工業大学大学院理工学研究科	現CREST研究員	H25.11～H27.3
落合 淳一	東京工業大学大学院理工学研究科	現M1	H26.4～H27.3
志茂 俊輔	東京工業大学大学院理工学研究科	現M1	H26.4～H27.3
中所 亮輔	東京工業大学大学院理工学研究科	現M1	H26.4～H27.3

研究項目

- ・ホウ酸エステル形成に基づく動的自己組織化の一般化
- ・ホウ酸エステル分子変換法の開拓

- ・微視的挙動の解明
- ・触媒機能の開拓
- ・機能性ホウ酸エステルホスト分子の構築とその機能
- ・ボトムアップ合成手法の確立
- ・動的触媒反応の開拓
- ・貯蔵・分離機能材料
- ・高次組織化体の構築

②「植草秀裕」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
植草 秀裕	東京工業大学大学院理工学研究科	准教授	H21.10～H27.3
関根 あき子	東京工業大学大学院理工学研究科	助教	H22.4～H27.3
藤井 孝太郎	東京工業大学大学院理工学研究科	CREST研究員	H22.4～H24.3
上本 紘平	東京工業大学大学院理工学研究科	CREST研究員	H24.10～H27.3
上本 紘平	東京工業大学大学院理工学研究科	D1～D3	H21.10～H24.9
宮本 隆史	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～M2	H22.4～H24.3
佐近 彩	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～現 D2	H23.4～H27.3
豊島 良祐	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～現 D1	H24.4～H27.3
大島 詩穂	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～現M2	H25.4～H27.3
森 慎太郎	東京工業大学大学院理工学研究科	M1～現M2	H25.4～H27.3
杉山 晴紀	東京工業大学大学院理工学研究科	現 M2	H26.4～H27.3
玉利 翔	東京工業大学大学院理工学研究科	現 M2	H26.4～H27.3
太田 清志	東京工業大学大学院理工学研究科	現 M1	H26.4～H27.3
寺岡 浩太	東京工業大学大学院理工学研究科	現 M1	H26.4～H27.3

研究項目

- ・ 固体状態での挙動解明
- ・ 固体状態の物性解析
- ・ 固体状態の構造解析

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

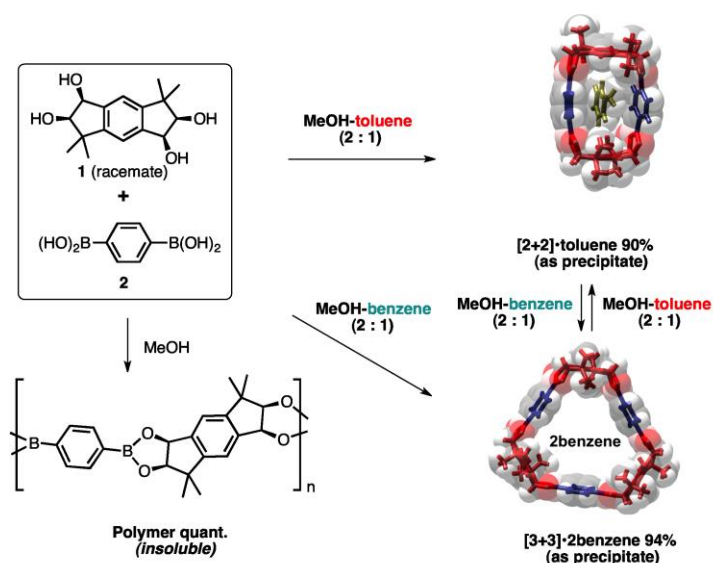
巨大構造体の構造決定のため、新たに Spring 8 大型放射光施設の研究者との共同研究を行い、新たなネットワークを形成した。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 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(東京工業大学 岩澤グループ)

(1)研究実施内容及び成果

ボロン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。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-ベンゼンジボロン酸 **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 (Scheme 1)。すなわち、テトラオール **1** と 1,4-ベンゼンジボロン酸 **2** をメタノール-トルエン (2:1) 中で混合すると、それぞれ二分子ずつの基質がホウ酸エステル形成しトルエン一分子を内部空間に包接した大環状ボロン酸エステル [**2+2**] が速やかに沈殿として高収率で析出することを見いだした。また、トルエンにかえベンゼンを用いて同様の反応を行うと、今度は、それぞれ三分子ずつの基質がホウ酸エステル形成しベンゼン二分子を包接した大環状ボロン酸エステル [**3+3**] が速やかに沈殿として析出することを見いだした。さらにこれら二種の大環状ボロン酸エステルは、それぞれの溶媒条件に付すと相互変換が容易に起こるのに対し、メタノールを添加しない場合には、ゲスト分子の交換のみが起こることを見だし、プロトン性溶媒の有無により相互変換の on/off が行えることも明らかとなった。



Scheme 1. Dynamic self-assembly utilizing boronic ester formation

これらの結果を踏まえ本研究では、次の3段階を想定し研究を行った。すなわちまず第一段階として、この我々が見出したホウ酸エステル形成を利用する動的自己組織化に関し、その一般性の拡大を図るとともに、その挙動に関する一般的な性質、特徴を把握し、動的自己組織化の手法として確立する。それとともに、ホウ酸エステル化合物の分子変換法についても検討を行う。次いで第二段階として、分子レベルでさまざまな機能を持つ環状ボロン酸エステルの自己組織化の実現を目指す。そして第三段階では、これら分子レベルでの機能を物質レベルでの機能発現に展開するとともに、自己組織化体の分子変換反応に基づくビルドアップ合成法の確立を目指す。以下、これらの順に従って、本研究で得た研究成果の概要を述べる。

第一段階:基礎科学として確立

①第一段階の目的

我々が見出したホウ酸エステル形成を利用する動的自己組織化に関し、その一般性の拡大を図るとともに、その挙動に関する一般的な性質、特徴を把握する。それとともに、ホウ酸エステル化合物の分子変換法についても検討を行う。これらによりこのホウ酸エステル形成を利用する動的自己組織化を基礎科学として確立するとともに、第二段階:分子レベルでの機能発現の基盤となる基礎的知見を得る。

②研究実施方法

各種ボロン酸エステルを設計・合成し、これらを用いてさまざまなゲスト分子存在下、自己組織化

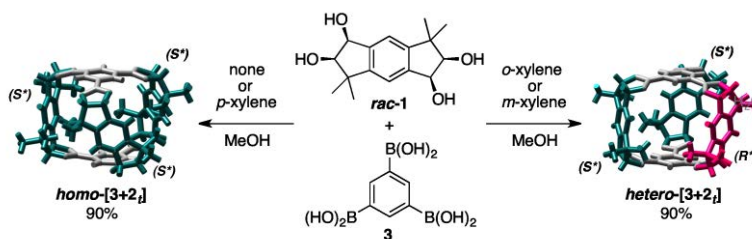
による環状ボロン酸エステル構築を検討した。それと同時に得られた自己組織化体の分子変換法について検討を行う。

③得られた研究成果

現在までに各種ボロン酸を合成し、その動的自己組織化に関し、さまざまな基礎的知見を得ることに成功した。またその分子変換法についてもいくつかの成果を得た。以下に、それらの成果について順次述べる。

1. 1,3,5-ベンゼントリ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、より精緻な分子認識能の発現を目指し、1,3,5-ベンゼントリ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。その結果、ラセミ体のテトラオール**1**と1,3,5-ベンゼントリボロン酸**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、速やかに沈殿の生成が起こり、ゲスト分子を積極的に添加せずとも想定した3分子のテトラオール**1**と二分子のトリボロン酸**3**からなるかご型ボロン酸エステル[**3+2**]_g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**]_g)と表す、Scheme 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、一分子のキシレン分子を包接した自己組織化体が析出し、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**]_g)と表す、Scheme 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。*p*-置換体は分子の形状からゲスト分子として働くことができなかったものと考えられる。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**]_g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。



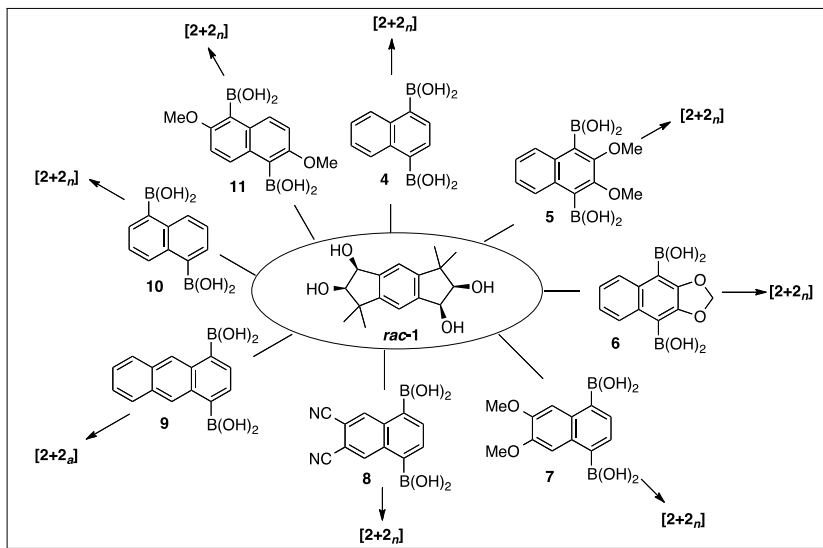
Scheme 2. Dynamic self-assembly utilizing 1,3,5-benzenetriboronic acid

また、得られた *homo*-[**3+2**]_g および *hetero*-[**3+2**]_g 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**]_g の場合に、包接されていた *o*-キシレンが[**3+2**]_g外部へ解離していく過程を ¹H 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-ベンゼンジ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速やかに進行し、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**]_gに特徴的な現象である。しかしこの系においても、最終的には包接されたゲスト分子は完全に溶媒分子により置換され、そのπスタッキング相互作用によるゲスト分子包接体の安定化効果は低いことがわかった。

2. 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

上述のように、ベンゼン環一つから構成されるジボロン酸**2**あるいはトリボロン酸**3**から構築された自己組織化体のゲスト分子包接能は低いことがわかった。しかし本研究の重要課題である、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。そこで次に、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スタッキング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。

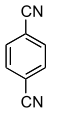
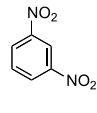
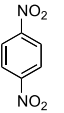
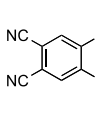
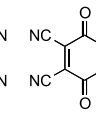
またナフタレンジボロン酸**4**とラセミ体のテトラオール**1**とを用いて自己組織化の検討を行った結果、ゲスト分子を添加しないと不溶性の重合体が得られたが、適切なゲスト分子存在下両者を混合すると、2分子のジボロン酸**4**と2分子のテトラオール**1**とが環化した大環状ボロン酸エステル**4-[2+2_n]**が主生成物として得られる事を見出した。また、ナフタレン環に電子供与性基や電子求引性基を導入した1,4-ジボロン酸**5-8**やホウ素の置換位置の異なるジボロン酸**10, 11**、さらには1,4-アントラセンジボロン酸**9**を合成しテトラオール**1**との反応を検討したところ、いずれの場合もほぼ同様の手法により2分子のジボロン酸と2分子の**1**からなる大環状ボロン酸エステル**[2+2_n]**を構築することに成功した (Scheme 3)。なお、1,5-ナフタレンジボロン酸**10**の場合のみ、ゲスト分子を添加せずともメタノール中で**10-[2+2_n]**が高収率で得られた。これらの自己組織化体はいずれも、ボロン酸とテトラオールをゲスト分子存在下、メタノール中で混合するだけでゲスト分子を包接して高収率で析出する。これは、このホウ酸エステル形成に基づく自己組織化の大きな特徴である。



Scheme 3. Self-assembly using various naphthalenediboric acids

次に、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芳香族ゲスト分子に対する会合定数を求めた。その結果、以前の1,4-ベンゼンジボロン酸**2**から生成した**[2+2]**は溶液中においてゲスト包接能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**4-[2+2_n]**は電子不足な芳香族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πスタッキング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、**6-[2+2_n]**、**7-[2+2_n]**、およびアントラセン環を有する**9-[2+2_n]**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**4-[2+2_n]**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-ナフタレンジボロン酸から生成した**10-[2+2_n]**を用いたところ、電子不足な芳香族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**8-[2+2_n]**では電子不足なゲスト分子を全く包接しなかったが、電子豊富な芳香族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。

Table 1. Association constants with various guest molecules.

host \ guest					
4-[2+2]	17	17	130	540	1000
6-[2+2]	26	9.4	83	830	2000
7-[2+2]	9.3	20	140	—	—
9-[2+2]	20	17	86	—	—
10-[2+2]	85	390	1200	93000	16000

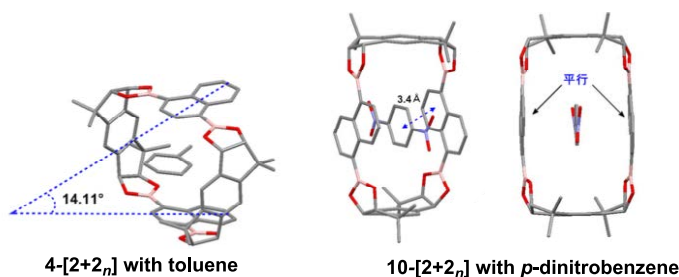


Figure 1. X-ray data of **4-[2+2_n]** and **10-[2+2_n]**.

X線結晶構造解析によって $4-[2+2_m]$ と $10-[2+2_m]$ の構造を比較したところ、 $4-[2+2_m]$ 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、 $10-[2+2_m]$ 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)。これによりゲスト分子との π スタッキング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。

以上、さまざまな π 平面を持つポリボロン酸を用いて多様な自己組織化体の構築を行った。これまでの結果から、鍵を握る化合物の一つが、堅固な構造で、平行に近い角度で二つのジオール部位を持つテトラオール **1** であることを改めて確認することができた。これを用いて芳香族ジボロン酸との反応を行うと、ゲスト分子についての若干の試行錯誤はあるものの、メタノール-ゲスト分子の溶媒系を用いることで、ほとんどすべての場合において、ゲスト分子を包接した大環状ボロン酸エステルを反応系中から析出させ、分別するだけで収率よく得ることができた。また、ほとんどの場合ラセミ体のテトラオールを用いているにもかかわらず、ジアステレオ選択的な自己組織化が進行し、単一の生成物が得られる、あるいはゲスト分子により異なるジアステレオマーを作り分けることもできる。これらは本系の大きな特徴である。さらに各種大環状ボロン酸エステルのゲスト分子包接能をまとめたものを Figure 2 に示す。包接体の熱力学的安定性、及び速度論的な安定性について、すべての組み合わせのホスト分子を構築することができた。

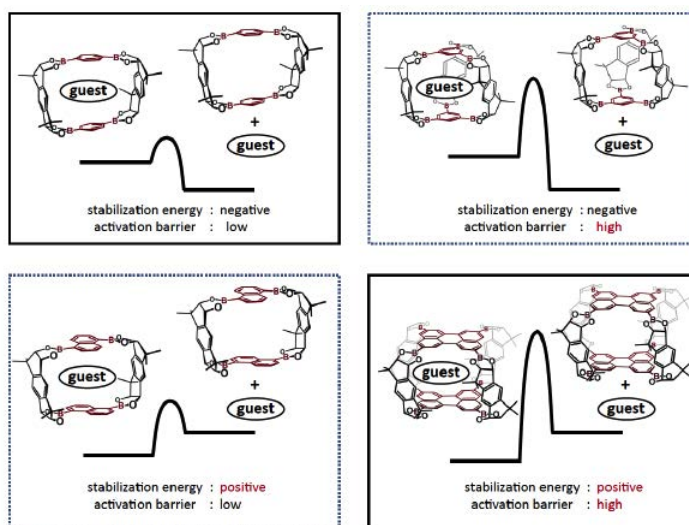


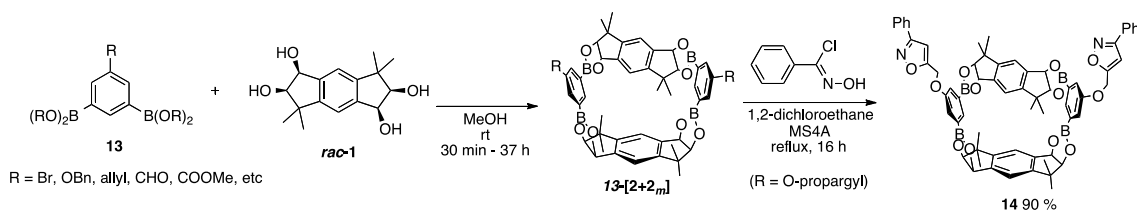
Figure 2. Guest binding ability of various macrocyclic boronic esters

次に、ビルドアップ合成による高次構造体の構築を目指した自己組織化体の連結手法の開発について検討を行った。

3. 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 **13** とテトラオール **1** とをメタノール中混合するだけで、プ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 $13-[2+2_m]$ が高収率で析出することを見出した。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 (Scheme 5)。

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 **13** 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



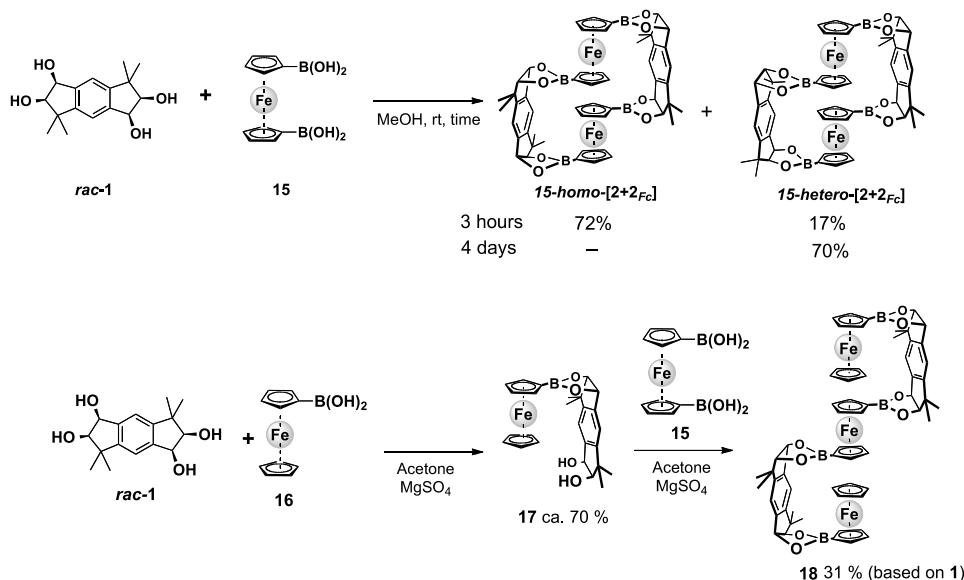
Scheme 5. Self-assembly using various 1,3-benzenediboronic acids
持したまま位置選択的かつ定量的に進行し、環化体 **14** を収率良く与えることを見出した (Scheme

5)。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(異性化の起こらない条件下で)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。

4. 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、ボロン酸エステル結合形成時の可逆性を制御した連結法の実現と、これを利用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**15**を混合したところ、短時間では可溶性成分である**15-homo-[2+2_{Fc}]**体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**15-hetero-[2+2_{Fc}]**体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 6、上式)。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**16**を反応させ**17**を構築し、続いてフェロセンジボロン酸**15**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**18**を得ることに成功した (Scheme 6、下式)。この三量体**18**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反応そのもの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することが分かった。

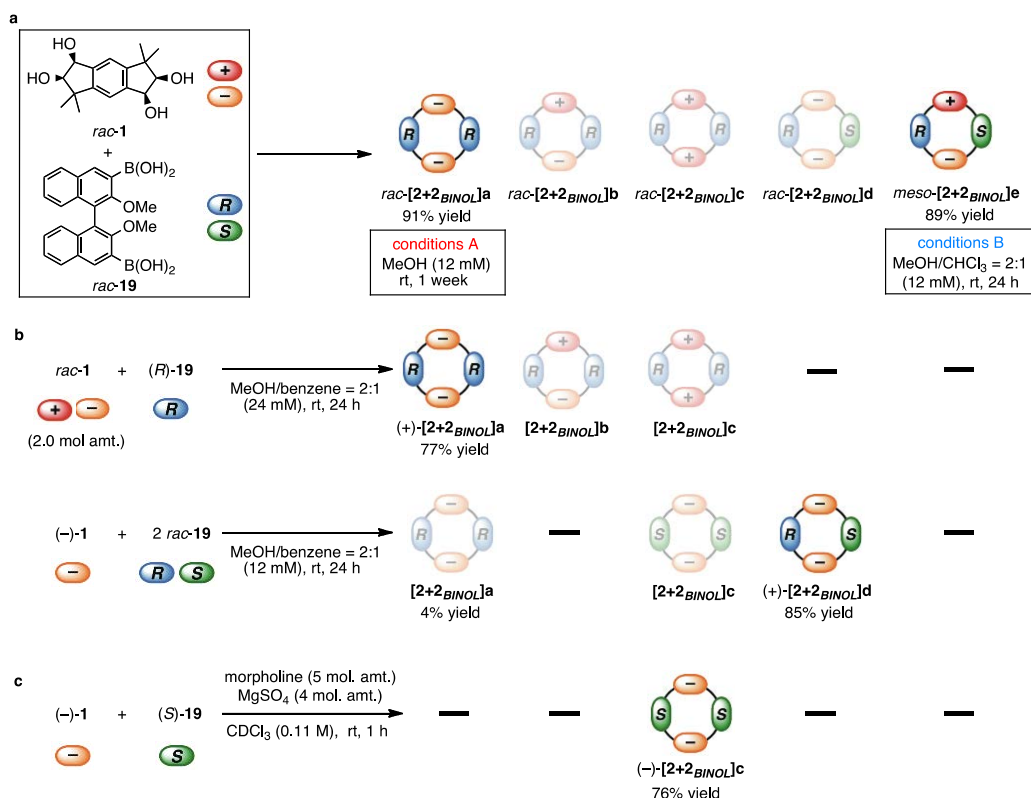


Scheme 6. Self-assembly using ferroceneboronic acids

5. キラルなジボロン酸とテトラオールからの大環状ボロン酸エステルの自在構築

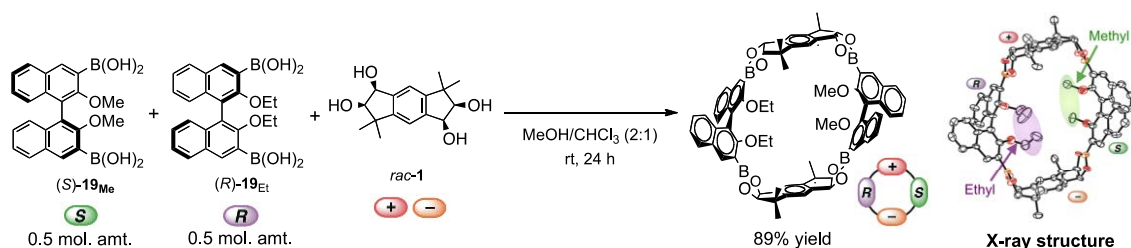
これまでの検討では、1,4-ベンゼンジボロン酸等のアキラルなジボロン酸を用いてラセミ体のテトラオール**1**との自己組織化について検討を行い、多様な自己組織化体がジアステレオ選択的に得られることを明らかにしてきた。そこで次に、軸不斉を有するピナフルルジボロン酸**19**とテトラオール**1**との反応の検討を行ったところ、用いる基質のキラルティーに依存して反応条件を適宜選択することにより、生成可能なジアステレオマー五種類の**[2+2]**のうち四種類をそれぞれ選択的に構築することに成功した。

まず、それぞれラセミ体の**1**と**19**を用いると、メタノール中でクロロホルムの添加の有無により *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 7a)。次にメタノール/ベンゼン混合溶媒中で二倍モル量の *rac*-**1**と(*R*)-**19**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*-**19**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 7b)。一方、(-)-**1**と(*S*)-**19**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、動的挙動がみられ1時間後に選択的に**[2₍₋₎+2_(S)]**を得ることができた (Scheme 7c)。このようなキラルティーを持つ分子同士の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。



Scheme 7. Formation of 4 out of 5 diastereoisomers of $[2+2]_{BINOL}$.

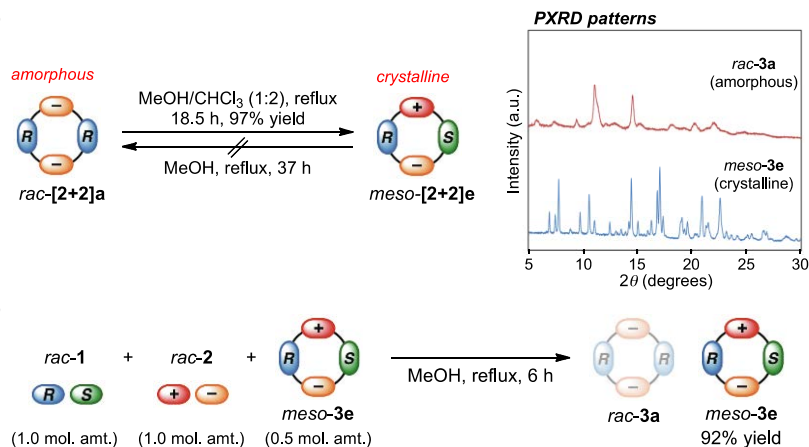
そこで次にこの現象を基盤として、3種類の構成成分からの高選択的的自己組織化の検討を行った。すなわち、*meso*体が得られる反応条件をもとに、ラセミ体のテトラオール**1**と(*S*)体のメキシビナフチルジボロン酸**19_{Me}**及び(*R*)体のエトキシビナフチルジボロン酸**19_{Et}**とをメタノール-クロロホルム(2:1)中で混合すると沈殿が生成し、これを汙別するだけでこれら3成分から構成された環状ボロン酸エステルが89%と高収率で得られることを見出した。その構造は単結晶 X線構造解析により確認した(Scheme 8)。動的共有結合に基づいて多成分の自己組織化を効率的に実現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。



Scheme 8. Self-assembly of three components

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**1**とビナフチルジボロン酸**19**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*- $[2+2]$ **a**、*meso*- $[2+2]$ **e** 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、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)についてさらに検討を行い、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。まずそれぞれの生成最適条件をもとに、*rac*- $[2+2]$ **a**と*meso*- $[2+2]$ **e**の相互変換を試みたところ、*rac*- $[2+2]$ **a**は*meso*- $[2+2]$ **e**へと変換されたが、興味深いことに、*meso*- $[2+2]$ **e**は*rac*- $[2+2]$ **a**に変換されなかった(Scheme 9(a))。両者の粉末X線を測定したところ、*rac*- $[2+2]$ **a**はアモルファス固体、*meso*- $[2+2]$ **e**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 (a)
 クロホルム非存在下では *rac*-[2+2]**a** が析出する、②クロホルムの添加により *meso*-[2+2]**e** の結晶生成が誘起され選択性が変化する、③ *meso*-[2+2]**e** がメタノール中で *rac*-[2+2]**a** 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**19**との自己組織化を、メタノール中、*meso*-[2+2]**e** 存在下で行ったところ、*meso*-[2+2]**e** 非存在下の場合に得られた *rac*-[2+2]**a** は全く生成せず、*meso*-[2+2]**e** のみを高収率で得ることができた(Scheme 9(b))。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にした。



Scheme 9. Interconversion of *rac*-[2+2]**a** and *meso*-[2+2]**e**

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にした。

6. 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。詳細は割愛するが、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。

以上、第一段階において、多様なポリボロン酸を用いてテトラオール**1**との自己組織化に関する基礎的研究を行い、その基盤を確立することができた。本系は非常に柔軟性の高く、さまざまな化合物を用いて簡便かつ高収率で自己組織化体を得ることができることを明らかにした。またそのゲスト分子包接能に関しても興味深い知見が得られ、同時にボロン酸エステル化合物の速度論的な安定性を利用した分子変換法の開発にも成功した。

第二段階:分子レベルでの機能発現

①第二段階の目的

第一段階で得られた成果を踏まえ、分子レベルでさまざまな機能(ゲスト分子の捕捉-放出機能、触媒機能、光機能など)を持つ環状ボロン酸エステルの自己組織化の実現を目指す。

②研究実施方法

第一段階で得られた成果を踏まえ、分子レベルでさまざまな機能を持つ環状ボロン酸エステルの自己組織化の実現を目指した。特に触媒機能発現を視野に入れた自己組織化体の構築を検討した。

③得られた研究成果

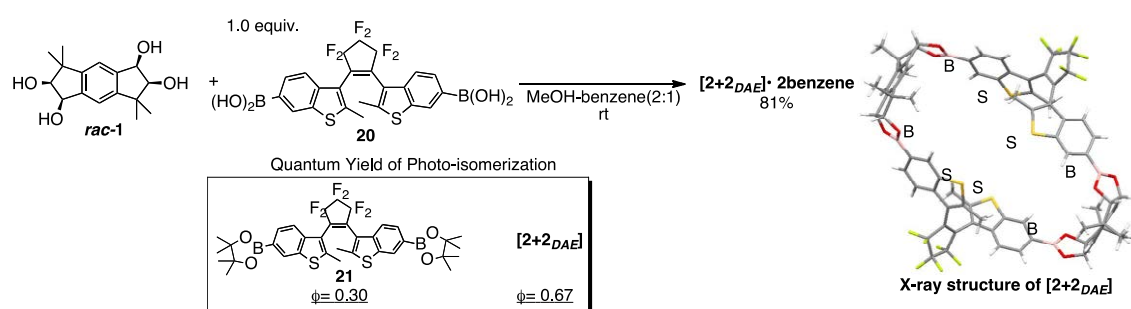
現在までにいくつかの機能を付与した自己組織化体の構築を実現し、その機能発現に関し基礎的知見を得ることに成功した。以下に、それらの成果について順次述べる。

1. ジアリア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

ジアリアルエテンは、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アルエテン誘導体が合成されているが、複数のジアリア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。

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 **20** 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ラセミ体のテトラオール **1** とビスボロン酸 **20** が 2 分子同士で環化した $[2+2_{DAB}]$ を収率良く析出することが明らかになった (Scheme 10)。この化合物の構造は各種スペクトル解析および最終的には X 線結晶構造解析によりテトラオール **1** とビスホウ酸 **20** が 2 分子同士で環化した $[2+2_{DAB}]$ であることが確認された。得られた $[2+2_{DAB}]$ の重塩化メチレン中における ^1H 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 **21** 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。



Scheme 10. Self-assembly of diarylethenediboric acid and quantum yield of photoisomerization

アンチパラレル配座は光反応活性な配座であるため、 $[2+2_{DAB}]$ の場合には単量体のピナコラートエステル **21** に比べ、その閉環反応の効率が向上することが期待される。そこで実際に、 $[2+2_{DAB}]$ およびピナコラートエステル **21** の光異性化を検討し、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 Φ を算出したところ、Scheme 10 に示すようにピナコラートエステル **21** に比べ、 $[2+2_{DAB}]$ 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。

2. 二分子包接可能な空孔を持つ大環状ボロン酸エステルの構築とその包接挙動

次に、ホスト分子を反応場として利用することを視野に入れ、有機溶媒中で 2 分子のゲスト分子が包接可能な大環状ボロン酸エステルの構築を目指し検討を行った。これまでもつぱら用いてきたテトラオール **1** は、一分子の芳香族化合物を包接するのに適切なサイズになっている。そこで二分子の芳香族化合物を包接するのに適した剛直な構造を持つテトラオールとしてフルオレンテトラオール **27** を考案した (Figure 3)。

合成したフルオレンテトラオール **27** を用いてさまざまなジボロン酸、もしくはトリボロン酸を用いてボロン酸エステル形成反応の検討を行ったところ、ゲスト分子や反応条件を適切に選ぶことによって、多様な大環状ボロン酸エステルを高収率で得ることに成功した。例えば、2,7-ピレンジボロン酸 **28** を用いた自己組織化は、等モル量のテトラオール **27** と 2,7-ピレンジボロン酸 **28** を 4,5-ピレンキノ **29** 存在下、1-ヘキサノール中 100 °C で 3 時間加熱すると選択的に進行し、生じた沈澱を濾別する

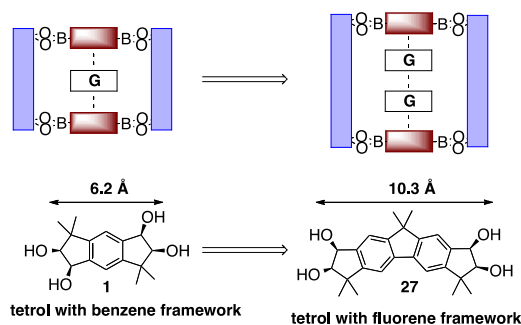
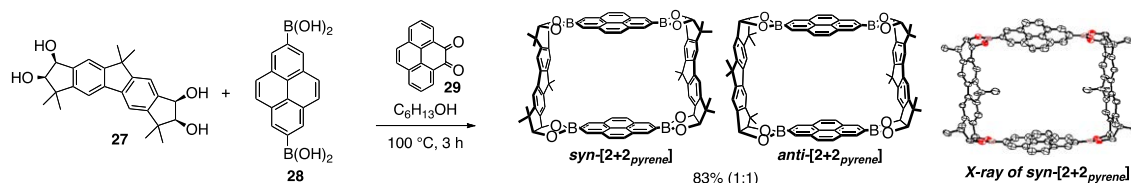


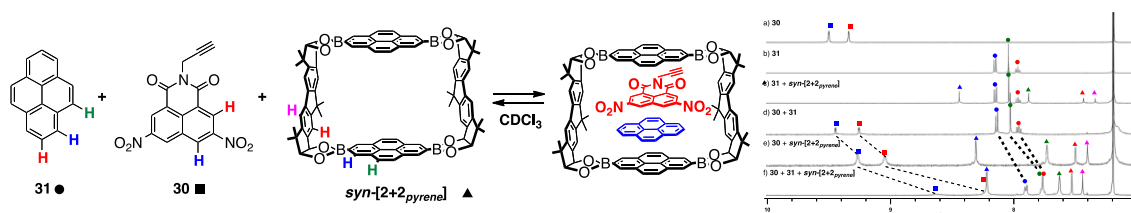
Figure 3. Design of new tetrol

ことにより、 $[2+2_{pyr}]$ を二種のジアステレオマーの1:1混合物として収率 83%で得ることができた (Scheme 14)。この2種類のジアステレオマーは溶解性に大きな差があったため、塩化メチレン溶媒を用いて濾別することで分離することができ、両者の単結晶 X 線構造解析に成功した。溶解性が高い方のジアステレオマーである、 $syn-[2+2_{pyr}]$ の解析結果を併せて Scheme 14 に示す。ホウ素原子間の距離は10.8 Åであり、想定した通り π -スタッキング相互作用によって二分子のゲスト分子を包接するのに適切な空孔を有していることが明らかとなった。



Scheme 14. Construction of $[2+2_{pyr}]$

続いて、合成した $syn-[2+2_{pyr}]$ のゲスト分子包接能を ^1H NMR の化学シフトの変化に基づいて調べた。その結果、ピレンのような電子豊富な芳香族化合物はほとんど包接されなかったが、電子不足なピレンキノン 29 もしくはジニトロナフタレンイミド 30 を添加した場合に、 ^1H NMR の化学シフトの変化が観測された。Job プロットを行ったところ、興味深いことにピレンキノン 29 は二分子包接されるのに対し、ジニトロナフタレンイミド 30 は一分子しか包接されないことを示唆する結果が得られた。



Scheme 15. Inclusion of two different guest molecules

ここで、 30 が $[2+2_{pyr}]$ に一分子しか包接されなかったため、これに電子豊富なピレン 31 を添加すれば空いた空間に二分子目のゲスト分子として包接され、異種の二分子包接が実現できるのではないかと考え ^1H NMR による解析を行った (Scheme 15)。その結果、ピレン 31 の化学シフト (a) は、ジニトロナフタレンイミド 30 や $[2+2_{pyr}]$ を添加してもあまり変化しないが (b, c)、これら3種を混合すると顕著に変化することが観測され (e)、異種の二分子包接体が生じていることが明らかとなった。さらに異種二分子包接体の生成の確認を ESI-MS により確認すると同時に、ゲスト分子としてピレンキノンとジメトキシピレン存在下 $[2+2_{pyr}]$ のクロロホルム溶液に対しヘキサンを用いる蒸気拡散法を用いることにより、二分子のゲスト分子を包接した $[2+2_{pyr}]$ の単結晶を得ることに成功し、その X 線構造解析により確かに $[2+2_{pyr}]$ に二分子のゲスト分子が包接されていることを確認することができた (Figure 4)。有機溶媒中で異種のゲスト分子をペア選択的に包接することができるホスト分子はほとんど例がなく、この $syn-[2+2_{pyr}]$ の包接挙動はそのような例として興味深い結果である。この異種二分子包接を利用した選択的な反応開発については、さらに第三段階の項で述べる。

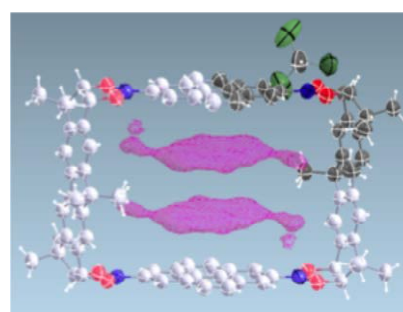


Figure 4. X-ray structure of $[2+2_{pyr}]$

第三段階:物質レベルでの機能発現

①第三段階の目的

第二段階間での検討で得られた成果を踏まえ、環状ボロン酸エステルの自己組織化に基づく物質レベルでさまざまな機能(ゲスト分子の捕捉-放出機能、触媒機能など)の発現を目指す。それとともに、自己組織化体の分子変換反応に基づく巨大分子のビルドアップ合成を実現し、その機能発現を目指す。

②研究実施方法

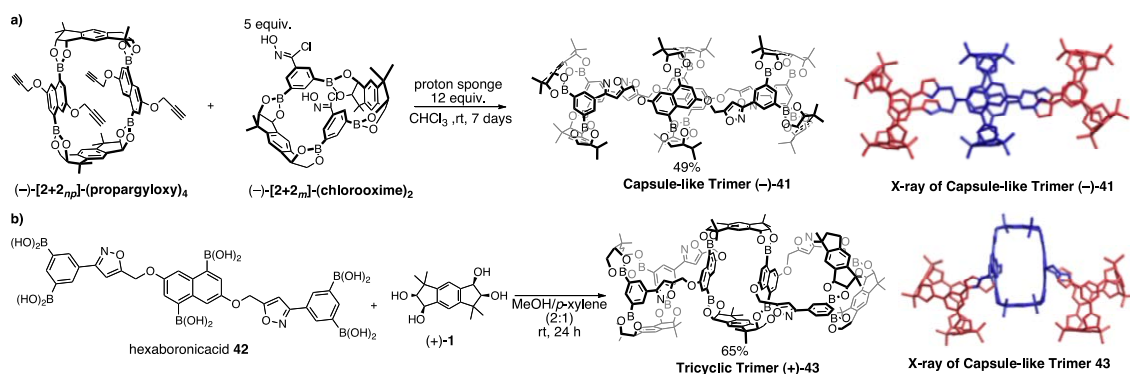
第一段階で得られた成果を踏まえ、分子レベルでさまざまな機能を持つ環状ボロン酸エステルの自己組織化の実現を目指した。特に触媒機能発現を視野に入れた自己組織化体の構築を検討した。それとともに、自己組織化体の分子変換反応に基づくビルドアップ合成法の確立を目指した。

③得られた研究成果

現在までにいくつかの機能を付与した自己組織化体の構築を実現し、その機能発現に関し基礎的知見を得ることに成功した。また自己組織化体同士の連結にも成功した。以下に、それらの成果について順次述べる。

1. 環状ボロン酸エステルの連結による三量体の構築とその挙動

第一段階で述べた、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、(-)-[2+2_n]-(*propargyloxy*)₄ に対して過剰量の (-)-[2+2_m]-(*chlorooxime*)₂ 存在下、クロロホルム中で塩基としてプロトンスポンジを添加すると室温で反応が進行し、単離収率 49%でカプセル型三連結体(-)-**41**を選択的に得ることが出来た (Scheme 20, a)。さらに X 線結晶構造解析に成功し、(-)-**41**は目的とするカプセル型三連結体であることが確認された。次いで、ボロン酸部位のみを先に連結させたヘキサボロン酸**42**を用いて、



Scheme 20. Preparation of two different trimeric molecules

さまざまなゲスト分子存在下で自己組織化の検討を行った結果、メタノール中 *p*-キシレン存在下、光学活性なテトラオール(+)-**1** とボロン酸**42**とを混合すると、カプセル型三連結体**41**とは異なる三環性三連結体(+)-**43**が収率 65%で、ごく少量の(+)-**41**と共に沈殿として得られることを見出した (Scheme 20, b)。この構造についても放射光を用いる X 線結晶構造解析により三環性構造を取っていることが確認された。以上より、速度論的な分子連結法と熱力学的な自己組織化条件を用いることにより、それぞれ選択的に二種の異なる三連結体を構築することに成功した。これまで異種の自己組織化体を連結させ高次構造体を合成した例はなく、本研究はボロン酸エステル化合物の動的な性質と安定性とを併せ持つことを利用した独自の成果である。さらにこれらの二種の三連結体が大きな内部空間を有していることに着目し窒素の吸着を利用した比表面積の測定を行った。その結果、連結体の比表面積 S_{BET} は、カプセル型が $582 \text{ m}^2/\text{g}$ 、三環性が $491 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、構成成分である [2+2_n]-(*propargyloxy*)₄ の $6 \text{ m}^2/\text{g}$ と [2+2]-(*chlorooxime*)₂ の $3 \text{ m}^2/\text{g}$ よりもはるかに大きい値を示すことが明らかとなった。

また、ボロン酸エステルの平衡が起こる条件下での挙動を調べるため、二種の三連結体をそれぞれ重クロロホルムに溶解させ、ホウ素に配位可能なアミンであるピペリジンを添加し、¹H NMR でその挙動を観察した。どちらもスペクトルに大きな変化はなかったが、八日後、内部標準化合物をもとに算出したカプセル型三連結体**41**の残存量は 95%以上であったのに対し、三環性三連結体

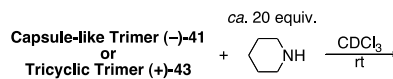


Table 7. Stability of two trimers

Trimer	time	result
(-)-Capsule-like 41	20 min	recovery 95%>
(-)-Capsule-like 41	8 days	recovery 95%>
(+)-Tricyclic 43	20 min	recovery 95%>
(+)-Tricyclic 43	8 days	recovery 38%

43の残存量は38%であった(Table 7)。後者ではブロードニングしたピークが観測され、おそらくオリゴマー化が起こったものと考えている。このように、速度論的手法で連結したカプセル型三連結体の方が自己組織化した三環性三連結体に比べ、平衡条件下で安定性が高いという興味深い挙動が見られた。

2. ゲスト分子含有ボロン酸エステルからの可逆的なボラートゲル形成

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。しかしこれら自己組織化を利用したスマートゲルにおいて、ゲスト分子の放出と回収を伴うゲル化現象を実現した例はほとんど知られていない。一方、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、第二段階の項でも述べたように、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が可逆的にな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。

まず、ホウ素のルイス酸性を高めるためフッ素原子を導入したベンゼンジボロン酸を用いることとし、適切な芳香族化合物存在下、テトラオール**1**と2,5-ジフルオロ-1,4-ベンゼンジボロン酸との自己組織化を検討した結果、それぞれ2分子ずつからなる大環状ボロン酸エステルのゲスト分子包接体[2+2]-guestを沈殿として収率良く得た。得られたトルエンをゲストとして含んだ[2+2]-tolueneを5%含むメタノール/テトラヒドロフラン懸濁液に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した。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変換され、その際ゲスト分子はゲル中に放出されていることが示唆された。

このボラートゲルに対し、1M塩酸溶液を加えると、ゲル状態から白色沈殿の懸濁状態となり、この沈殿を分別すると、[2+2]-tolueneが82%回収されることがわかった。Figure 7に示すようにゲスト分子として azuleneを含んだ[2+2]-azuleneを用いると、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。

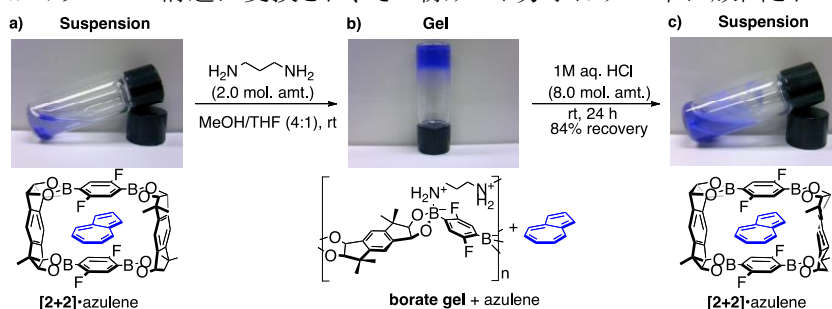


Figure 7. Release and recovery of the guest during the reversible borate gel formation.

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ゲル化剤の例は少なく、さまざまな利用が可能と考えられる。

4. 2 大環状ボロン酸エステルの結晶構造とゲスト吸脱着の動的解析(東京工業大学 植草グループ)

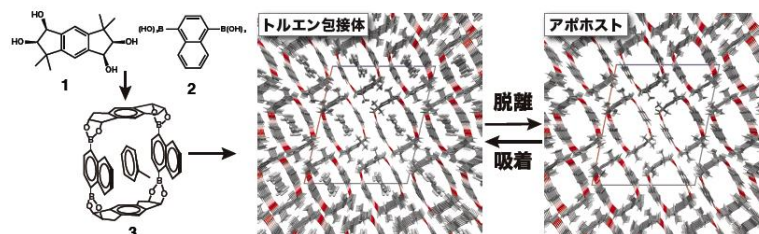
(1) 研究実施内容及び成果

岩澤グループの研究で合成した大環状ボロン酸エステルのX線構造解析は基本的に植草グループが行い、特に巨大分子の構造はSpring 8で大型放射光施設の研究者と共同で測定を行った。それとは別に、本研究では、大環状ボロン酸エステルの固体状態に注目し、結晶中のボロン酸エステル分子(ホスト・ゲスト型包接分子)の構造、さらに集積構造を高度な結晶構造解析法を用いて解析した。これにより基礎科学研究として分子の微視的挙動の解明、分子レベルでの機能発現研究として固体状態でのホスト・ゲスト型包接分子の挙動解明を行った。さらに、結晶状態を保ったまま包接ゲスト分子の吸脱着を行い、ゲスト分子の吸収・貯蔵により新しい物性を結晶に付与すること、また、ゲスト分子の構造変化を誘起するという分子加工機能を見いだした。これらによ

り、物質レベルでの機能発現研究を達成した。

1. 大環状ボロン酸エステルの結晶構造とゲストの可逆的な吸脱着

大環状ボロン酸エステルは分子内に空孔を有するため、多くの場合、ホスト・ゲスト型包接分子を形成している。このような包接分子については結晶状態でのゲスト貯蔵・分離・機能発現といった応用が期待される。トルエン/メタノール中でのラセミ体のテトラオール **1** と 1,4-ナフタレンジボロン酸 **2** の自己組織化反応から得られる大環状ボロン酸エステル **3** は、分子内の空孔が一次元に並んだチャンネル構造にトルエンを包接した特徴的な結晶構造となる。この結晶はトルエン以外にもジクロロメタン、クロロホルム、THF など様々なゲストを包接可能であるが、全て同形の結晶構造となり、この一次元チャンネル構造が非常に安定な結晶構造であることを示している。ゲスト分子吸脱着による機能性発現の研究として、トルエン包接結晶を加熱すると、ゲスト分子脱離とともに単結晶は崩壊し粉末結晶となったが、粉末X線回折データより直接に結晶構造解析を行う高度な構造解析法である、粉末未知結晶構造解析を採用しゲスト脱離後の結晶(アポホスト結晶)の構造解析に成功した。興味深いことにアポホスト結晶の構造も一次元チャンネル構造を維持したままの同形構造であった。さらにこのアポホスト結晶にトルエン蒸気を曝露するとトルエンを吸着して、元の結晶構造へと戻ることがわかり、大環状ボロン酸エステル **3** の結晶はゲストの可逆的な吸脱着が可能な頑強な結晶構造を持つことが見出され、結晶状態でのゲスト吸脱着を通じた機能発現が期待される。



Scheme 1. Reversible structure change by release and absorption of guest molecule

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 件、国際(欧文)誌 10件)

1. Hiroki Takahagi, Satoshi Fujibe, and Nobuharu 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) (被引用回数: 15)
2. 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). (被引用回数: 9)
3. Jun Takaya, Naohiro Kirai, and Nobuharu Iwasawa, "PSiPincer 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). (被引用回数: 32)
4. 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). (被引用回数: 6)
5. 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). (被引用回数 : 6)

6. 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) (被引用回数 : 2)

7. 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) (被引用回数 : 2)

8. 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.*, **9**, 1001-1005 (2014). (DOI: 10.1002/asia.201301577) (被引用回数 : 1)

9. Kosuke Ono, Ryo Aizawa, Taiki Yamano, Suguru Ito, Nobuhiro Yasuda, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, and Nobuharu Iwasawa, "Procedure-Dependent Construction of Two Kinds of Trimeric Self-Assembled Boronic Esters", *Chem. Commun.*, **50**, 13683-13686 (2014). (DOI:10.1039/c4cc05836d) (被引用回数 : 0)

10. Yuji Kikuchi, Kosuke Ono, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa and Nobuharu Iwasawa, "Inclusion of Two Different Guest Molecules within a Rationally Designed Macrocyclic Boronic Ester in Organic Solvent", *Chem. Eur. J.*, **48**, 15737-15741 (2014). (被引用回数 : 0)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)
該当なし。

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 1 件、国際会議 1 件)

1. 岩澤伸治、「ボロン酸エステル形成に基づく動的自己組織化」、第 10 回化学・材料研究セミナー、九州大学国際ホール、平成23年1月22日

2. Hidehiro UEKUSA, Kotaro Fujii, Kohei Johmoto, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Guest Sorption and Release of the Macrocyclic Boronic Ester Porous Crystals Investigated by ab initio Structure Determination from Powder Diffraction Data", Asian Crystallographic Association meeting 2013, Hong Kong, December 7-10, 2013.

② 口頭発表 (国内会議 25 件、国際会議 1 件)

国内

1. 高萩洋希、岩澤伸治、「光応答性部位を有する大環状ホウ酸エステルの構築とその光異性化」、日本化学会第90春季年会、大阪、平成22年3月26日～29日

2. 菊池雄二、高萩洋希、岩澤伸治、「1,5-ナフタレンビスホウ酸を用いた大環状ホウ酸エステル形成とそのゲスト包接能」日本化学会第90春季年会、大阪、平成22年3月26日～29日

3. 藤井孝太郎、芦田康成、植草秀裕、「粉末結晶解析を用いた溶媒蒸気による多形転移現象の

解明」, 第19回有機結晶部会シンポジウム,大阪, 平成22年11月11日～12日

4. 遠山陽平、菊池雄二、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「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」、日本化学会第91春季年会、横浜、平成23年3月26日～29日
5. 相澤亮、藤部聡、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「5-置換 1,3-ベンゼンジボロン酸を用いた大環状ボロン酸エステルの構築と分子変換」、日本化学会第 91 春季年会、横浜、平成23年3月26日～29日
6. 喜来直裕、鷹谷絢、岩澤伸治、「PSiP-ピンサー型パラジウム(II)錯体を触媒とするアルケンの脱水素ボリル化反応の開発」、第99回有機合成シンポジウム、慶應義塾大学薬学部、平成23年6月15日～16日
7. 高田久嗣、菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「フッ素置換 1,3,5-ベンゼン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」、第22回基礎有機化学討論会、筑波大学、平成23年9月21日～23日
8. 藤井孝太郎、植草秀裕、「粉末 X 線解析による医薬品エリスロマイシンの脱水・水和挙動解明」、日本結晶学会2011年度年会、北海道、平成23年11月24日～25日
9. 伊藤傑、小野公輔、岩澤伸治、「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」、日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学、平成24年3月25日～28日
10. 相澤亮、小野公輔、岩澤伸治、「大環状ボロン酸エステルの連結法の開発」、日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学、平成24年3月25日～28日
11. 喜来直裕、鷹谷絢、岩澤伸治、「PSiP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とする非対称ジボロン合成」日本化学会第92春季年会、慶應義塾大学、平成24年3月25日～28日
12. 伊藤傑、小野公輔、岩澤伸治、「キラルな大環状ボロン酸エステルの自在構築」、第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、北海道大学、平成24年5月26日～27日
13. 菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「2つの異なる芳香族分子を包接可能な大環状ボロン酸エステルの構築」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成25年3月22日～25日
14. 内倉達裕、菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「金属含有大環状ボロン酸エステルの構築」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成25年3月22日～25日
15. 高田久嗣、小野公輔、岩澤伸治、「ペリレン骨格を有する2種類のかご型ボロン酸エステルの自己組織化とその包接能」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成25年3月22日～25日
16. 伊藤傑、高田久嗣、小野公輔、岩澤伸治、「ゲスト分子含有ボロン酸エステルからの可逆的なポラートゲル形成」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成25年3月22日～25日

17. 上本紘平、藤井孝太郎、植草秀裕、菊池雄二、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「粉末結晶構造解析による大環状ボロン酸エステル包接結晶のゲスト分子脱着挙動の解明」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成25年3月22日～25日
18. 山野太幹、相澤亮、小野公輔、岩澤伸治、「二種の大環状ボロン酸エステル三量体の選択的合成」、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学(東京)、平成25年9月5日～7日
19. 上本紘平、植草秀裕、菊池雄二、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「大環状ボロン酸エステルのゲスト吸脱着による蛍光スイッチング」、第22回有機結晶シンポジウム、北海道大学、平成25年10月30日～11月1日
20. 菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「大環状ボロン酸エステルを反応場として利用した位置選択的なアルキンとニトリルオキシドの[3+2]付加環化反応の開発」、日本化学会第94春季年会、名古屋大学東山キャンパス(愛知)、平成26年3月27日～30日
21. 新部森万、菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「クラウンエーテル部位を含む大環状ボロン酸エステルの特異な触媒機能」、日本化学会第94春季年会、名古屋大学東山キャンパス(愛知)、平成26年3月27日～30日
22. 小野公輔、岩澤伸治、「ボロキシケージの自己集合」、日本化学会第94春季年会、名古屋大学東山キャンパス(愛知)、平成26年3月27日～30日
23. 佐藤弘樹、伊藤傑、小野公輔、岩澤伸治、「ボラート型ボロン酸エステル形成に基づく水溶性ホスト分子の自己組織化とその機能」、第67回有機合成化学協会関東支部シンポジウム(横浜シンポジウム)、慶応大学矢上キャンパス(神奈川)、平成26年5月17日
24. 小野公輔、岩澤伸治、「ジボロン酸を利用したボロキシケージの自己集合」、第12回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、東京工業大学大岡山キャンパス(東京)、平成26年5月31日～6月1日
25. 小野公輔、岩澤伸治、「孤立空間を有するボロキシオリゴマーの構築」、第63回高分子討論会、長崎大学(長崎)、平成26年9月24～26日
26. 内倉達裕、小野公輔、岩澤伸治、「溶液状態における2種の大環状ボロン酸エステルの相互変換挙動」、日本化学会第95春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成27年3月26日～29日
27. 小野公輔、岩澤伸治、「ボロキシケージとルイス塩基との会合挙動」、日本化学会第95春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、平成27年3月26日～29日

国際

1. Kotaro Fujii, Yasunari Ashida, Hidehiro Uekusa, Fang Guo, Kenneth D. M. Harris, Solid-state transformations investigated by ab initio powder diffraction analysis, EPDIC (European Powder Diffraction Conference) 12th, (Darmstadtium Conference Center, Darmstadt, Germany), Aug. 27-30, 2010, MS16-T04.

③ ポスター発表 (国内会議 14 件、国際会議 21 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

国内

1. 高田久嗣、菊池雄二、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「置換 1,4-ベンゼンジボロン酸を用いた大環状ボロン酸エステルの構築とその分子包接能」、日本化学会第91春季年会、横浜、平成23年3月26日～29日
2. 高田久嗣、菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「フッ素置換 1,3,5-ベンゼン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」、第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、広島大学、平成23年5月28日～29日
3. 小野公輔・遠山陽平・菊池雄二・高萩洋希・岩澤伸治、「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多量体の構築」、第22回基礎有機化学討論会、筑波大学、平成23年9月21日～23日
4. 藤井孝太郎・植草秀裕、「粉末 X 線解析によるピロメリット酸結晶の溶媒蒸気による転移現象解明」、第20回有機結晶シンポジウム、富山、平成23年10月20日～21日
5. 菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「フルオレン骨格を有するテトラオールを用いた大環状ボロン酸エステルの構築」、第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、北海道大学、平成24年5月26日～27日
6. 上本紘平、藤井孝太郎、植草秀裕、菊池雄二、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「粉末解析による環状ボロン酸エステルのゲスト脱離挙動」、日本結晶学会2012年度年会、仙台、平成24年10月25日～26日
7. 佐近彩、藤井孝太郎、植草秀裕、菊池雄二、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「大環状ボロン酸エステル包接結晶中のゲストチャンネル構造」、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、平成25年3月22日～25日
8. 内倉達裕、菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「金属含有大環状ボロン酸エステルの構築」、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学(東京)、2013年9月5日～7日
9. 新部森万、菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「クラウンエーテル部位を含む大環状ボロン酸エステルの構築とその分子包接挙動」、第24回基礎有機化学討論会、学習院大学(東京)、2013年9月5日～7日
10. 上本紘平、植草秀裕、菊池雄二、高萩洋希、小野公輔、岩澤伸治、「アセン類包接による大環状ボロン酸エステルの蛍光発現と波長制御」、平成25年度日本結晶学会年会、熊本大学、2013年10月12日～13日
11. 山野太幹、相澤亮、小野公輔、岩澤伸治、「二種の大環状ボロン酸エステル三量体の選択的合成」、第3回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京)、2013年10月21日～23日
12. 新部森万、菊池雄二、小野公輔、岩澤伸治、「クラウンエーテル部位を含む大環状ボロン酸エステルの構築とその分子包接挙動」、第3回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京)、2013年10月21日～23日
13. 佐藤弘樹、伊藤傑、小野公輔、岩澤伸治、「ボラート型ボロン酸エステル形成に基づく水溶性ホスト分子の自己組織化とその選択的加水分解への利用」、第12回ホスト・ゲスト化学シンポジウム

ム、東京工業大学大岡山キャンパス(東京)、2014年5月31日～6月1日

14. 佐藤弘樹、伊藤傑、小野公輔、岩澤伸治、「水溶性かご状ボラート型ボロン酸エステルの創製とその選択的加水分解への利用」、第4回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京)、2014年10月14日～16日

国際

1. Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, and Nobuharu Iwasawa, “Dynamic Self-assembly Based on the Formation of Boronic Ester Using 1,4-Naphthalenedi(boronic acid)”, IKCOC-11, Kyoto, November 9~13, 2009.

2. Ryo Aizawa, Satoshi Fujibe, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, “Construction and Transformation of Macrocyclic Boronic Esters Derived from 5-Substituted 1,3-Benzenediboronic Acids”, Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, Osaka, June 11 and 12, 2010.

3. Yohei Tohyama, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, “Construction and Properties of Macrocyclic Boronic Ester Derived from 1,1'-Ferrocenediboronic Acid”, Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, Osaka, June 11 and 12, 2010.

4. Kosuke Ono, Hiroki Takahagi, and Nobuharu Iwasawa, “Self Assembly of Macrocyclic Boronic Ester Containing Diarylethene Units: Enhancement of Photoresponsivity”, 5th International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, Nara (Japan), June, 6-10, 2010.

5. Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, “Self Assembly of Macrocyclic Boronic Esters with High Ability for Inclusion of Guest Molecules in Solution: Importance of Parallel Naphthalene Framework”, 5th International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, Nara (Japan), June, 6-10, 2010.

6. Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, Nobuharu Iwasawa, “Crystal Structural Change by Guest Sorption/Release Processes of the Macrocyclic Boronic Ester investigated by Laboratory Powder X-ray Diffraction Analysis”, AsCA'10, Busan, November 1-3, 2010.

7. Jun Takaya, Naohiro Kirai and Nobuharu Iwasawa, “Efficient Synthesis of Diborylalkenes from Alkenes and Diboron by PSiP-Pincer Palladium-Catalyzed New Dehydrogenative Borylation”, 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Shanghai, July 24-28, 2011.

8. Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, “Crystal Structural Change by Guest Sorption/release Processes of the Macrocyclic Boronic Ester”, IUCr XXII Congress, Madrid, August 22-30, 2011.

9. Suguru Ito, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, “Controlled Self-assembly of Multiple Diastereomeric Macrocyclic Boronic Esters Composed of Two Chiral Units”, IKCOC 12th, Kyoto, November 12-16, 2012.

10. Aya Sakon, Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Crystal structures of Macrocyclic Boronic Esters with Guest Molecule", Asian Crystallographic Association meeting 2012, Adelaide, December 2-6, 2012.
11. Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Yohei Tohyama, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Crystal structure analysis of Ferrocene Boronic Esters from Powder X-ray Diffraction Data", Asian Crystallographic Association meeting 2012, Adelaide, December 2-6, 2012.
12. Kohei Johmoto, Kotaro Fujii, Hidehiro Uekusa, Yohei Tohyama, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Crystal Structure Change by Guest Sorption / Release in the Macrocyclic Boronic Ester", Asian Crystallographic Association meeting 2012, Adelaide, December 2-6, 2012.
13. 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", 8th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Arlington, VA (USA), July 7-11, 2013.
14. Yuji Kikuchi, Kosuke Ono and Nobuharu Iwasawa, "Construction of Macrocyclic Boronic Esters Capable of Including Two Aromatic Molecules", 8th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Arlington, VA (USA), July 7-11, 2013.
15. Hidehiro Uekusa, Kotaro Fujii, Kohei Johmoto, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Guest Sorption / Release of the Macrocyclic Boronic Ester Inclusion Crystals Investigated by Ab Initio Structure Determination from Powder Diffraction Data", the 21st International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, Oxford, August 5-9, 2013.
16. Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Fluorescence property of macrocyclic boronic ester by acene molecules inclusion", the 21st International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, Oxford, August 5-9, 2013.
17. Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Fluorescence Switching of Macrocyclic Boronic Ester by Reversible Absorption / desorption of Naphthalene Molecule", Asian Crystallographic Association meeting 2013, Hong Kong, December 7-10, 2013.
18. Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, Nobuharu Iwasawa, "Control of fluorescence property of macrocyclic boronic ester crystal by guest absorption / desorption process", ACTS-2014 & CGOM11 (Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium-2014 and 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials), Nara, 17-20, June, 2014.
19. Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, "Photochromism change by conformation control in macrocyclic boronic ester cavity", IUCr2014 (the 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography), Montreal, August 5-12, 2014.
20. Haruki Sugiyama, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi,

Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, " Guest-induced fluorescence property of macrocyclic boronic ester", IUCr2014 (the 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography), Montreal, August 5-12, 2014.

21. Ryosuke Toyoshima, Kohei Johmoto, Hidehiro Uekusa, Yuji Kikuchi, Hiroki Takahagi, Kosuke Ono, and Nobuharu Iwasawa, " Guest Inclusion Crystal structures of Macrocyclic Boronic Esters", IUCr2014 (the 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography), Montreal, August 5-12, 2014.

§ 5 最後に

研究の達成度や得られた成果の意義等の自己評価

このホウ酸エステル形成を利用する動的自己組織化の科学は、非常に柔軟に多様な分子構造体を作り出すことができることを明確に示すことができたこと、またその際の鍵を握るゲスト分子と混合条件について基本的な特徴を明確にすることができた点で、基礎科学としての確立を達成できたと考えている。実際にさまざまな基質を合成しその挙動を精査する中で、この系の特徴を把握することができ、また予想外の現象に出会うことも多く、研究対象として大変興味深いものである。分子レベルでの機能発現についても、さまざまな分子包接現象、特に π スタッキング相互作用に基づく中性異種二分子の包接やクラウンエーテル部位を含む大環状ボロン酸エステルが溶液中でも二分子包接することなど、新たな現象を見出すことができた。さらに物質レベルでの機能発現として、クラウンエーテル分子を用いることにより、初めに目的として掲げていた自己組織化する分子触媒を実現することができたこと、また分離・貯蔵材料としての可能性や、ゲスト分子の回収が可能なゲル化剤等、機能性材料としての可能性を示すことができたことから、一定の成果を挙げることができたと考えている。

今後の研究展開

ホウ酸エステル形成を利用する超分子化学は、広い視野から見ればまだその研究の端緒に着いたばかりである。基礎科学的な側面はある程度明らかになりつつあるが、ポリボロン酸については多くの化合物を検討したのに対し、ポリオールについては分子設計、合成の容易さ等の問題から必ずしも十分に検討したとはいえない。これについては、機能発現を視野においた新しい発想に基づいた分子設計が必要であると考えられる。また、構築したボロン酸エステルの機能発現、材料としての利用等については、さらに広い視点から各種機能を付与した構成分子を用いて超分子構造体を構築することにより、さまざまな可能性が拓けるものと考えている。

写真



2014年10月メンバー集合写真



分取液体クロマト(GPC)



NMR 分光計



ガス吸着測定装置



等温滴定型熱量計