

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03799

研究課題名(和文)キラルナノ界面の構築を目指した含ホウ素自己組織体の創製と不斉触媒反応への応用

研究課題名(英文)Preparation of boron-containing self-assemblies aiming at providing chiral nano-surface and their application to chiral catalysis

研究代表者

久保 由治 (Kubo, Yuji)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：80186444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、キラルナノ構造体の機能創出を目的に、ボロン酸を基軸とした階層的自己組織化を経て得られる単分散性ボロネート粒子の不斉触媒用担体利用や不斉分子ユニットとして酒石酸を連結した凝集誘起発光型ボロネート分子系の合成を検討した。具体的には、N-ホルミル-L-バリン誘導体にボロン酸グラフト基を結合した新規化合物を合成して、ボロネート粒子に吸着させた。得られた複合体をトリクロロシラン共存下ケチミン類の還元反応に適用したところ、不斉触媒機能を発現した。一方、凝集誘起発光型光学活性ボロネート酒石酸は、キラルジアミン類や天然のシンコナアルカロイド類の添加に対してエナンチオ選択的発光挙動を発現した。

研究成果の概要(英文)：In this study, our ongoing program to explore functionalization of chiral nano-architectures led us to apply mono-dispersed boronate particles, obtained by boronic acid-based hierarchical self-assembly, to support materials for the use as asymmetric heterogeneous catalysts. Preparation of chiral tartaric acid-bound boronate ensembles with aggregation-induced emission (AIE) capability was also conducted. In the former case, boronic acid-appended N-formyl-L-valine derivative was newly synthesized and grafted boronate microparticles. The resultant hybrid systems served as asymmetric heterogeneous catalysts for the reductive reaction of ketimines in the presence of trichlorosilane. On another front, AIE-active boronate tartaric acids showed an enantioselective emission for chiral diamines and natural cinchona alkaloids.

研究分野：有機化学

キーワード：ホウ素 ボロン酸 自己組織 不斉触媒 凝集誘起発光 不斉認識

1. 研究開始当初の背景

複雑性を制御しながら、物質構造の階層性を向上させる手段の開発は、ナノマテリアルの高度化に寄与する。しかしながら、複雑性の制御は容易ではないことから、自己修復性動的共有結合の利用が有効である。われわれは、ボロン酸類と多価ヒドロキシ類との逐次的縮合反応から形成されるポリマーが、特徴的な核形成・伸長反応を伴いながら自己集合し、単分散性粒子を形成することを見出した。この粒子界面を高度に機能化することで、固体触媒へ展開できる。このような取り組みは超分子化学と触媒化学の境界領域の進展に寄与する。また、発光特性をもつキラル含ホウ素自己組織体にも着目した。

2. 研究の目的

含ホウ素自己組織体の化学的特徴を利用してボロネート界面にキラル情報を刷り込む手法の開発と不斉触媒への展開を試み(図1)、次の三課題を主に取り組んだ。1) Pd担持型ボロネート粒子(Pd/BP)を調製し、キラル補助剤存在下で不斉還元反応を検討した。2) ボロネート粒子の界面反応性を利用して、キラル補助剤をグラフトさせた。得られた複合体の不斉固体触媒として機能評価をおこなった。3) 新規なキラル形態をもつ自己組織体の構築に凝集誘起発光ユニットを取り入れ、光学活性分子に対するキラルセンシングをおこなうこととした。一連の研究を通じて、キラリティーを軸とした創発性の開拓に挑んだ。

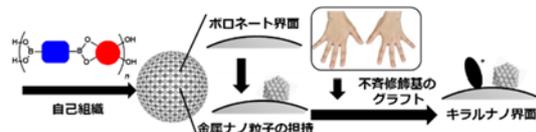


図1. ボロネート粒子を用いたキラルナノ界面の構築.

3. 研究の方法

ベンゼン-1,4-ジボロン酸とペンタエリスリトールの無水 THF 溶液を 48 時間静置したところ白色沈殿が得られ、1.2 μm の粒径をもつ花弁状のボロネート粒子 (BP) を得た (図 2a)。ATR-FT-IR および固体 NMR 測定より、3-ベンゾ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジボラスピロ [5.5] アンデカンを構成単位となるポリマー形成が示唆され、そのポリマー体の zigzag 型パッキングからなる組織体であることが粉末 X 線回析データから類推された。不



図2. (a) ボロネート粒子の電界放射型走査顕微鏡画像、(b) DB-TPE の構造式.

斉反応用固体触媒を目指して、パラジウム担持型粒子の調製 (4-(1)) と不斉補助剤を直接粒子界面に修飾した (4-(2))。

一方、新規なキラル形態をもつ自己組織体の構築に関する研究では、凝集誘起発光特性をもつ 1,1'-ジ(p-ジヒドロキシボリルフェニル)-2,2'-ジフェニルエチレン (DB-TPE) (図 2b) を活用した。

4. 研究成果

(1) シンコニジン共存下、ボロネート担体型 Pd 触媒の不斉水素化反応

単分散性粒子 BP に析出還元法を用いてパラジウム (Pd) の担持を試みた。具体的には、BP の水分散液に Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 水溶液を加え、5 分間の超音波処理のあと、25 分間静置した。その後、MeOH に再分散させ NaBH<sub>4</sub> で還元した。得られた Pd 担持体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は (図 3a)、BP 界面上の Pd 粒子の担持が示唆され、その平均粒径は、その粒径分布から 3.2 nm と見積もられた (図 3b)。また、Pd 粒子の担持は X 線光電子分析で確認された。

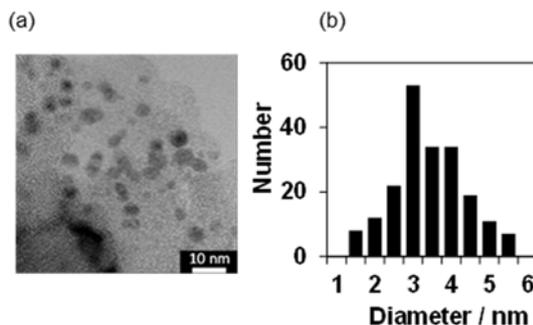


図3. (a) Pd を担持したボロネート担体 (Pd/BP) の TEM 画像. (b) 担持 Pd の粒径分布.

得られた Pd/BP を用いてメタノール中、水素雰囲気下 (0.1 MPa)、25 °C で α-フェニル桂皮酸 (α-PCA) の水素化反応をおこなった (図 4)。不斉修飾剤としてシンコニジン (CD) を添加した場合、(S)-2,3-ジフェニルプロピオン酸 ((S)-DPA) が優先的に得られることが HPLC 分析からわかった。これに対して、擬鏡像異性体であるシンコニン (CN) を添加した場合、(R)-DPA が優先的に得られた。不斉反応がパラジウム表面上で吸着した不斉修飾剤と反応基質との相互作用にもとづくことを考慮すると、担体効果が反応基質や不斉修飾剤の吸着量に現れるものと思われる。しかし、6 時間の反応で生成物のエナンチオマー過剰率は約 32% で、大きな担体効果を見出すには至らなかった。

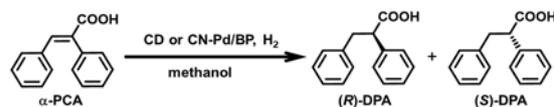


図4. 不斉修飾剤共存下、Pd/BP を用いた α-PCA の水素化反応.

## (2) 光学活性 *N*-ホルミルバリングラフト型 ポロネート粒子の調製と不斉触媒への応用

当該ポロネート粒子 (BP) の界面では、構成ポリマー末端アルコール性水酸基が存在していることがゼータ電位の測定から類推された。そこで、不斉触媒に適用可能なキラル補助剤にフェニルボロン酸基を導入し、ポロネートエステル結合を介して BP にグラフト化することで目的の機能発現を試みた。キラル補助剤には、合成的アプローチを考慮して *N*-ホルミル-*L*-バリン誘導体 (L-1) に着目した。当該分子ユニットを界面グラフトさせた BP は、ケチミンの不斉還元反応に対する固体触媒としての機能が期待された (図 5)。

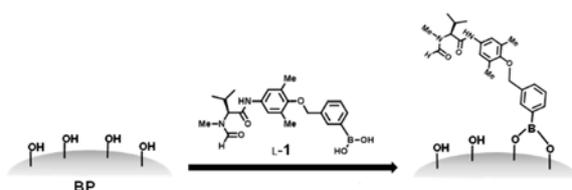


図 5. ポロネート粒子 (BP) 表面上への *N*-ホルミル-*L*-バリン誘導体のグラフト化。

目的の不斉固体触媒 (L-1/BP) は、種々の機器分析で同定されたが、粒子界面上の L-1 吸着量は Langmuir 等温吸着曲線から導いた。図 6 は、浸漬溶液中、L-1 の濃度を変化させたときの吸着量変化をプロットしたものである。その関係が Langmuir の等温吸着線にあてはまったことから、L-1 は界面上で単分子層吸着しているものと考察した。この関係より、L-1 の BP に対する最大吸着量は  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  と算出された。

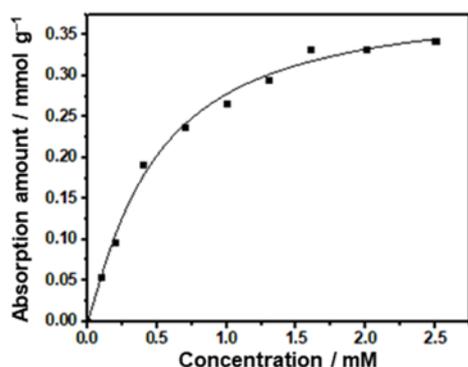


図 6. ポロネート粒子 (BP) 界面における L-1 吸着量の濃度依存性。

得られた L-1/BP の不斉触媒特性は、ケチミン (2) の不斉還元反応において調査された (図 7)。2 当量の  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  共存下、基質に対して 10 mol% の L-1/BP を使用した。トルエン中、25 °C、16 時間反応をさせたところ、還元体であるフェニルエチルアニリン類を 96% の転化率で得た。そのエナンチマー過剰率 (e. e.) はキラルカラム (Chiralcel OD-H) を装備した HPLC で分析され、69% の e. e. で (S)-3 で得られていることがわかった。この値は、ポリスチレンを

担体利用した関連固体触媒と同程度の特性であった。しかしながら、反応温度を -20 °C に設定したところ、その e. e. は 82% に向上した。一方、反応溶媒をトルエンから THF に変更した場合の e. e. は 20% と急激に減少した。ポロネート粒子界面上で  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  を含む不斉補助剤と基質との分子間相互作用が e. e. を決める重要な因子になっている。引き続き、再利用特性について検討をおこなう。

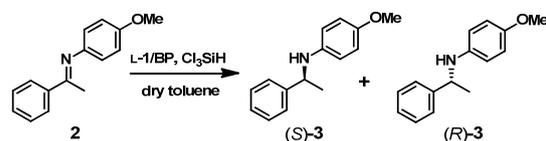


図 7. ケチミン (2) の不斉還元反応。

## (3) 光学活性ポロネート酒石酸会合体の不斉認識機能

階層的自己組織化に不斉情報を刷り込む手法は、関連機能の開拓に有効な知見を提供する。本研究では、不斉源として光学活性酒石酸を選んだ。ジオール部位はボロン酸部位と動的共有結合形成を可能であることに加えて、カルボン酸部位が分子間相互作用に関与できると仮定した。不斉情報の読み出しは凝集誘起発光 (AIE) 特性を有するジボロン酸を発光性分子パーツとして組みこむことで達成可能と考えた。

無水 THF 中、DB-TPE (図 2b) と *L*-酒石酸とのポロネートエステル化は共役体 (L-TPE-TA) をほぼ定量的に形成した (図 8)。種々の条件検討の結果、EtOH/THF (4:1 v/v) 中、光学活性シクロヘキサジアン (4) に対して、エナンチオ選択的な蛍光応答を発現した。その結果を図 9 に示す。会合体 (L-TPE-TA) の溶液に、4 の各エナンチオマーを添加したところ、(1*S*, 2*S*)-4 の場合において蛍光発光が認められ、その強度は (1*R*, 2*R*)-4 の添加時と比較して 8.48 倍となった (図 9a)。一方、D-TPE-TA では、4 に対するキラリティー応答性が逆転した (図 9b)。

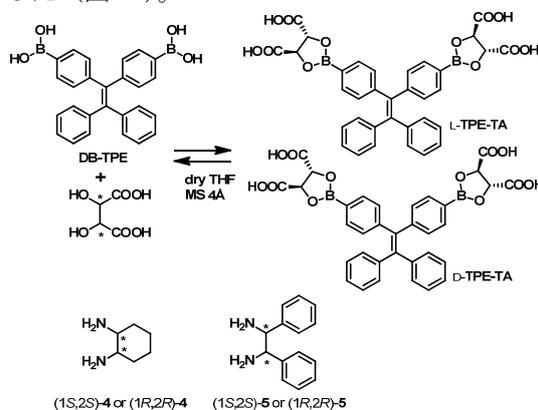


図 8. ポロネート酒石酸会合体の合成とキラルジアミン類。

観測された蛍光性不斉認識挙動を理解する

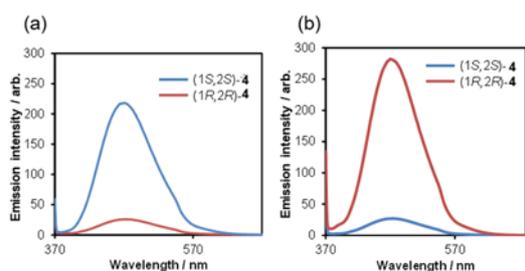


図 9. 光学活性ジアミン (4) に対する L-TPE-TA (a) 及び D-TPE-TA (b) の蛍光応答性、 $[L\text{-TPE-TA}] = [D\text{-TPE-TA}] = 0.75$  mM.  $[(1S, 2S)\text{-}4] = [(1R, 2R)\text{-}4] = 1.50$  mM. EtOH/THF (4:1 v/v)、30 分後、25 °C、励起波長：365 nm.

ために、L-TPE-TA の溶液に各エナンチオマーを添加し、その蛍光強度の時間依存性を測定した。興味深いことに、(1S, 2S)-4 を添加した場合、蛍光強度が時間経過と共に増加したのに対して (1R, 2R)-4 の添加では、時間経過とともに蛍光消光を観測した。そして 30 分後両者は明確に区別できた (図 10)。その現象は動的光散乱法 (DLS) によって調査され、熱力学的支配に基づく凝集体形成挙動の違いがエナンチオ選択性を発現した主要な要因であることがわかった。

光学活性ポロネート酒石酸会合体による蛍光性不斉認識は、他のジアミン類 (5) や天然のシンコナルカロイド類にも有効であった。階層的組織化挙動をキラリティーでコントロールできる手法は、簡単な分子系でキラルセンシングできる点で価値がある。

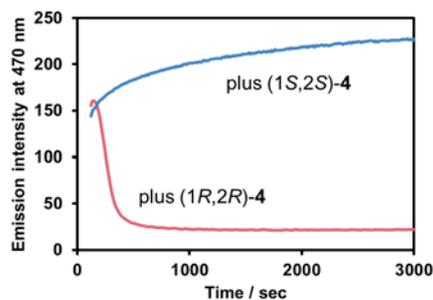


図 10. エナンチオ選択的蛍光応答の時間依存性.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Ryuhei Nishiyabu, Miku Tomura, Tomo Okade, and Yuji Kubo, Boronic acids as molecular inks for surface functionalization of polyvinyl alcohol substrates, *New Journal of Chemistry*, 査読有, Vol. 42, 2018, pp. 7392–7398, DOI: 10.1039/C8NJ00992A.
- ② Meiko Kawai, Ayaka Hoshi, Ryuhei Nishiyabu, and Yuji Kubo, Fluorescent chirality recognition by simple boronate ensembles with aggregation-

induced emission capability, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 53, 2017, pp. 10144–10147, DOI: 10.1039/C7CC05784A.

- ③ Ryuhei Nishiyabu, Shunsuke Iizuka, Saika Minegishi, Hiroaki Kitagishi, and Yuji Kubo, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 53, 2017, pp. 3563–3566, DOI: 10.1039/C7CC00490G.
- ④ Yusuke Satta, Ryuhei Nishiyabu, Tony D. James and Yuji Kubo, A 1-hydroxy-2, 3, 1-benzodiazaborine-containing  $\pi$ -conjugated system: Synthesis, optical properties and solvent-dependent response toward anions, *Tetrahedron*, 査読有, Vol. 73, 2017, pp. 2053–2061, DOI: 10.1016/j.tet.2017.02.050.
- ⑤ Yuji Kubo and Ryuhei Nishiyabu, White-light emissive materials based on dynamic polymerization in supramolecular chemistry, *Polymer*, 査読有, Vol. 128, 2017, pp. 257–275, DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.082.
- ⑥ Kaori Sakakibara, Yuki Takahashi, Ryuhei Nishiyabu, and Yuji Kubo, A  $Zn^{2+}$ -coordinated boronate dipyrin as a chemodosimeter toward hydrogen peroxide, *Journal of Materials Chemistry C*, 査読有, Vol. 5, 2017, pp. 3684–3691, DOI: 10.1039/C7TC00405B.

[学会発表] (計 30 件)

- ① 星綾香、川合名子、久保由治、ポロネート酒石酸型発光分子の不斉認識機能、日本化学会第 98 回春季年会、1F5-34、2018 年 3 月 20 日、日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)。
- ② 星光起、金子尚義、久保由治、マルチカラー発光をめざした AIE 活性ポロネートドットの合成、1I4-44、2018 年 3 月 20 日、日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)。
- ③ Uji Pratomo, Yuji Kubo, Synthesis of a quinoline amide dye with a boronic acid-grafting group and its application to chemosensors, 日本化学会第 98 回春季年会、1F5-36、2018 年 3 月 20 日、日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市)。
- ④ 久保由治、ボロン酸ユニットを用いた機能性超分子の調製、第 49 回「工学とバイオ」セミナー、2018 年 3 月 1 日、東京大学生産技術研究所 (東京都・目黒区)。
- ⑤ 永坂友佳、中西雄大、久保由治、ポロネート自己集合粒子の界面機能化に基づく不斉固体触媒の調製、第 44 回有機典型元素化学討論会 P-70、2017 年 12 月 8 日、東京工業大学大岡山キャンパス (東京都・目黒区)。

- ⑥ 金子尚義、西藪隆平、久保由治、動的構造制御に基づくボロネート大環状化合物の合成、第 44 回有機典型元素化学討論会、0-16、2017 年 12 月 7 日、東京工業大学大岡山キャンパス (東京都・目黒区).
- ⑦ Yuji Kubo, Hierarchical supramolecules using boronic acid building blocks, The 4th International Seminar of Chemistry、基調講演、2017 年 9 月 29 日、Bundung (Indonesia).
- ⑧ 西藪隆平、岡出朋、久保由治、ポリビニルアルコール固体表面を機能化できるボロン酸インクの開発、第 66 回高分子討論会、2J07、2017 年 9 月 20 日、愛媛大学城北キャンパス (愛媛県・松山市).
- ⑨ 川合名子、金子尚義、星綾香、西藪隆平、久保由治、テトラフェニルエチレンを含むボロネート動的共有結合分子系の合成と機能化、第 28 回基礎有機化学討論会、3C03、2017 年 9 月 9 日、九州大学伊都キャンパス (福岡県・福岡市).
- ⑩ 星綾香、川合名子、西藪隆平、久保由治、エナンチオ選択的蛍光応答を示す凝集誘起発光性ボロネートアンサンブル、第 28 回基礎有機化学討論会、1P136、2017 年 9 月 7 日、九州大学伊都キャンパス (福岡県・福岡市).
- ⑪ 高橋由希、榊原圭織、西藪隆平、久保由治、亜鉛配位型ボロネートジピリンの  $H_2O_2$  応答型呈色挙動、第 15 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、2P-26、2017 年 6 月 3 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県・草津市).
- ⑫ 西藪隆平、岡出朋、久保由治、ポリビニルアルコール薄膜表面を機能化できるボロン酸マーカールペンの開発、第 15 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、A17、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県・草津市)、2017 年 6 月 3 日.
- ⑬ 中西雄大、永坂友佳、久保由治、キラル分子を固定化させたボロネート粒子の調製とイミンの不斉還元への応用、有機合成化学協会関東支部シンポジウム、C05、2017 年 5 月 20 日、学習院大学目白キャンパス (東京都・豊島区).
- ⑭ 金子尚義、久保由治、テトラフェニルエチレンを有するボロネート大環状化合物の合成と自己集合挙動、日本化学会第 97 春季年会(2017)、3F9-35、2017 年 3 月 18 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市).
- ⑮ 永坂友佳、中西雄大、久保由治、キラル分子をグラフト化させたボロネートマイクロ粒子の調製と不斉反応への適用、日本化学会第 97 春季年会(2017)、2B6-37、2017 年 3 月 17 日、慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市).
- ⑯ Uji Pramoto, Ryuhei Nishiyabu, Yuji Kubo, Water-Dispersible Boronate Microparticles for Aiming at Preparation of Chemosensors with Multicolor Fluorescence Emission, 日本化学会第 97 春季年会(2017)、2B6-36、慶應義塾大学日吉キャンパス、2017 年 3 月 17 日 (神奈川県・横浜市).
- ⑰ 久保由治、ボロン酸に基づく階層的自己組織化とその機能化; 創発性発現に向けた取り組み、小槻日吉三先生退官記念行事記念講演会、2017 年 3 月 11 日、高知大学 (高知県・高知市).
- ⑱ 薩埵雄介、西藪隆平、Tony D. James、久保由治、2,3,1-ベンゾジアザボリン系  $D-\pi-A$  分子の合成と溶媒誘導型アニオンセンシング、第 43 回有機典型元素化学討論会、0-55、2016 年 12 月 10 日、仙台市民会館 (宮城県・仙台市).
- ⑲ 榊原圭織、高橋由希、西藪隆平、久保由治、過酸化水素に対して比色センシングする亜鉛配位型ボロネートジピリン、第 43 回有機典型元素化学討論会、P-88、2016 年 12 月 9 日、仙台市民会館 (宮城県・仙台市).
- ⑳ 西藪隆平、飯塚俊介、久保由治、ボロン酸グラフト型ポリビニルアルコールスポンジに基づく蛍光性多孔質材料の調製、第 43 回有機典型元素化学討論会、P-10、2016 年 12 月 9 日仙台市民会館 (宮城県・仙台市).
- ㉑ 久保由治、ボロン酸ユニットを利用した発光性超分子の調製と機能化、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、1I13 (招待講演)、2016 年 11 月 5 日、豊橋技術科学大学 (愛知県・豊橋市).
- ㉒ 西藪隆平、清水藍、久保由治、ボロン酸をアンカー部位に用いるポリビニルアルコールの固体表面修飾、第 65 回高分子討論会、1N05、2016 年 9 月 14 日、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川・横浜市).
- ㉓ 川合名子、久保由治、ボロネート会合体に基づく蛍光性キラルセンサー、2016 年光化学討論会、2P104、2016 年 9 月 7 日、東京大学駒場第一キャンパス (東京都・目黒区).
- ㉔ 西藪隆平、清水藍、久保由治、ボロン酸をアンカー部位に用いるポリビニルアルコール固体表面の色素修飾、第 27 回基礎有機化学討論会、1B04、2016 年 9 月 1 日、広島国際会議場 (広島県・広島市).
- ㉕ 杉野康行、小澤歩未、西藪隆平、久保由治、超分子のアプローチに基づく白色発光粒子の調製と機能化、平成 28 年度繊維学会年次大会、2G03、2016 年 6 月 9 日、タワーホール船堀 (東京都・江戸川区).
- ㉖ 榊原圭織、善積貴也、久保由治、過酸化水素に対して比色応答するボロネートジピリンセンサー、第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2B-01、2016 年 6 月 5 日、高知城ホール (高知県・高知市).
- ㉗ 榊原圭織、善積貴也、久保由治、 $H_2O_2$  に対して比色応答するボロネートジピリンセ

ンサーの合成、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、4F4-45、2015 年 3 月 26 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)。

- ㉘ 川合名子、久保由治、テトラフェニルエチレン含有ボロネートセンサーの合成、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、2F4-51、2015 年 3 月 25 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)。
- ㉙ 薩埵雄介、松本寛人、西藪隆平、Tony D. James、久保由治、2, 3, 1-ベンゾジアザボリン型アニオンセンサーの合成、日本化学会第 96 春季年会 (2016)、1F4-13、2015 年 3 月 24 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)。
- ㉚ 小澤歩未・西藪隆平、久保由治、AIE 特性を持つボロネートナノ粒子の調製と白色発光型ナノサーモメーターへの応用、第 42 回有機典型元素化学討論会、0-05、2015 年 12 月 3 日、名古屋大学野依記念学術交流館 (愛知県・名古屋市)。

[図書] (計 1 件)

- ① Yuji Kubo, Ryuhei Nishiyabu, Boronate microparticles: preparation, characterisation, and functionalization, Boron: Sensing, Synthesis and Supramolecular Self-Assembly, Monograph in Supramolecular Chemistry, Meng Li, John S. Fossey, Tony D. James (Eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016, 総ページ数 416 ページ (pp. 361-388)。

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

首都大学東京 都市環境科学研究科 都市環境科学環 環境応用化学域 久保研究室

<http://www.comp.tmu.ac.jp/kubolab/kubolabtop.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久保 由治 (KUBO, Yuji)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授  
研究者番号：8 0 1 8 6 4 4 4

### (2) 研究分担者

西藪 隆平 (NISHIYABU, Ryuhei) 平成 27 年度

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教  
研究者番号：0 0 4 3 2 8 6 5

### (3) 連携研究者

西藪 隆平 (NISHIYABU, Ryuhei) 平成 28、29 年度  
首都大学東京・都市環境科学研究科・助教  
研究者番号：0 0 4 3 2 8 6 5