

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月22日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750167

研究課題名（和文）階層横断的自律構造を有する含ホウ素ソフト粒子の合成と機能化開拓

研究課題名（英文）Preparation of Hierarchical Structured Boron-containing Soft Particles and Their Functionalization

研究代表者

西藪 隆平 (NISHIYABU RYUHEI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00432865

研究成果の概要（和文）：

ボロン酸と多価ヒドロキシ類との逐次的なボロン酸エステル化反応を用いて含ホウ素微小粒子およびヒドロゲルを作製し、ホウ素の化学特性を生かした機能化を行った。含ホウ素有機微小粒子は金ナノ粒子触媒の担体として機能し、その複合体は芳香族ニトロ化合物から工業製品の有用な反応中間体である芳香族アミンを選択的に与えた。含ホウ素ヒドロゲルは水中の重金属イオンを蛍光検出できるセンサー材料の母材として利用された。

研究成果の概要（英文）：Boron-containing microparticles and hydrogels were prepared by boronate esterification of boronic acids with multi-hydroxy compounds and their functionalization was performed by taking advantage of the chemical property of boron. The boron-containing microparticles served as support materials for gold nanoparticle catalysts and the hybrids afforded aromatic amines, useful reactive intermediates for industrial products, from aromatic nitro compounds. The boronate hydrogels served as scaffolds of sensor materials enabling fluorescent detection of heavy metal ion in water.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物性化学

キーワード：超分子

1. 研究開始当初の背景

分子を基盤とする新材料・新デバイスを創出するには、分子やそれを構成する電子の動きをうまく制御しながら、合目的な高次構造を構築する手法の開拓が不可欠である。しかし、階層性の向上は構造を複雑にしてしまうので、その秩序性を明確化しながら、機能の協働性を発現させることは容易ではない。そこで、申請者らは、省エネルギー的な自己組織化現象を用いてナノメートルレベルからマイクロメートル、さらにはマクロスケールの分子組織材料の創製を鋭意検討している。その構成要素として着目している含ホウ素有機化合物のボロン酸は、多価ヒドロキシ類

と常温・常圧でボロン酸エステル結合を形成できるため、分子組織化に有用であるばかりでなく、多孔性有機骨格としてガス吸着材料や電子材料への利用が期待されている。

最近、申請者は、ボロン酸と多価ヒドロキシ類の自己組織化現象をうまく制御すれば、単分散性の含ホウ素微小粒子を形成できることを見出した。また、多価ヒドロキシ化合物としてポリビニルアルコール（PVA）を適用すれば、PVAがボロン酸で架橋されたゲルを形成できることを見出した。このようにして得られた物質群は、その形態・形状のみならずホウ素のもつ化学的特性を生かした機能材料へ展開が期待される。

2. 研究の目的

(1) 含ホウ素有機分子集合体の合成と解析
機能材料として利用可能な含ホウ素微粒子や含ホウ素ゲルを、省エネルギー的な自己組織化現象を利用して合成する。種々のボロン酸と多価ヒドロキシ類とのボロン酸エステル結合の形成にもとづく自己組織化を利用して含ホウ素分子集合体の合成を行う。

(2) 含ホウ素有機微粒子の刺激応答性

本研究で合成される含ホウ素微粒子は、共有結合でありながら可逆性をもつボロン酸エステル結合をその構成要素に含むため、薬剤送達材料等の機能材料に応用可能な刺激応答性の発現が期待される。そこで、本研究では pH や糖を刺激因子に用いて当該粒子の刺激応答性を導く。

(3) 含ホウ素有機微粒子を担体とする不均一触媒の開発

ホウ素のもつLewis酸性を生かした材料利用として、不均一触媒の担体としての利用が期待される。本研究では、含ホウ素有機微粒子の表面に、種々の有機合成反応において触媒作用を示すことが報告されている金ナノ粒子を担持することで、当該粒子の触媒担体としての利用可能性を見出す。

(4) 重金属イオンを蛍光検出できる含ホウ素ゲルの開発

含ホウ素ゲルには、ボロン酸エステル結合を介して種々の機能性分子を導入することができる。本研究では、含ホウ素ゲルの機能化の一環として、重金属イオンに対して蛍光応答するボロン酸をゲルに組み込むことにより、水中の重金属イオンを蛍光検出できる材料の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 含ホウ素有機分子集合体の合成と解析

含ホウ素有機微粒子を合成するためのボロン酸としてベンゼン-1,4-ジボロン酸、4,4'-ビフェニルジボロン酸および2,5-チオフェンジボロン酸を用い、多価ヒドロキシ類としてテトラヒドロキシベンゼンおよびペンタエリスリトールを用いた。その調製は、ボロン酸の溶液と多価ヒドロキシ類の溶液を室温で混合することでおこなわれた。構成要素の組み合わせ、用いる溶媒、溶質の濃度等をパラメーターとして含ホウ素有機分子集合体の調製条件を種々検討することで、球状の微粒子が得られる条件を導く。得られた含ホウ素有機微粒子のナノ構造に関する知見は、固体NMR (^{13}C CP-MAS, ^{11}B DD-MAS), 反射減衰法を用いた赤外吸収スペクトル (ATR-FT-IR) および粉末X線回折 (PXRD) 測定にもとづいた。その形態観察には電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。また、多価ヒドロキシ化合物としてポリビニルアルコールを用いることで、ベ

ンゼン-1,4-ジボロン酸を架橋とする含ホウ素ゲルの調製を行った。

(2) 含ホウ素有機微粒子の刺激応答性

テトラヒドロフランを溶媒に用い、ピリジンを反応促進剤とするベンゼン-1,4-ジボロン酸とテトラヒドロキシベンゼンの逐次的なボロン酸エステル結合の形成により得られるサブミクロン球状粒子について、pHおよび糖に対する刺激応答性を調査した。pH応答性の調査は、サブミクロン粒子の分散液に、塩酸およびピリジンを添加し、その分散液の動的光散乱 (DLS) を測定することでおこなわれた。糖に対する応答挙動の実験では、サブミクロン粒子の分散液にフェニルグルコース、フェニルガラクトースおよびフェニルキシロースをそれぞれ添加し、それぞれの分散液から単離された固体の形態をFE-SEM測定により観察した。

(3) 含ホウ素有機微粒子を担体利用した不均一触媒の開発

本実験では、ベンゼン-1,4-ジボロン酸、4,4'-ビフェニルジボロン酸および2,5-チオフェンジボロン酸を用いて、ペンタエリスリトールとの逐次的ボロン酸エステル結合の形成により、担体となる含ホウ素有機微粒子を調製した。金ナノ粒子の担持には、塩化金酸と水素化ホウ素ナトリウムを用いた還元析出法を適用した。金ナノ粒子が担持されたことは、高分解能TEM (HR-TEM) 測定にもとづく金ナノ粒子の結晶格子縞の観察で確認され、金ナノ粒子の平均粒径および担持量は、それぞれTEM観察および原子吸光測定から決定された。得られた複合体の触媒活性評価においては、ニトロスチレンの水素化反応が適用された。本反応は、金ナノ粒子担持体とニトロスチレンをトルエン中に分散させ、0.5 MPa, 100°Cで実施され、触媒活性の評価は、ガスクロマトグラフ (GC) で実施され、転化率と各生成物の収率を求めた。

(4) 重金属イオンを蛍光検出できる含ホウ素ゲルの開発

重金属イオンに蛍光応答するボロン酸を含ホウ素ゲルに組み込んだ。重金属イオンに蛍光応答するボロン酸として、銅(II)イオン等に蛍光応答するダンシル基を持つボロン酸を新規に合成した。合成した蛍光性ボロン酸を用いて、ポリビニルアルコールとベンゼン-1,4-ジボロン酸から含ホウ素ゲルを調製し、溶媒交換によりヒドロゲルを導いた。得られた蛍光性含ホウ素ヒドロゲルのキャラクターゼーションは、FE-SEM, 赤外 (IR) 吸収スペクトル, 紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定により行われた。重金属イオンの検出は、種々の金属イオンを含む水溶液に浸漬したヒドロゲルの蛍光強度を測定することで評価された。

4. 研究成果

(1) 含ホウ素有機分子集合体の合成と解析
種々のボロン酸類および多価ヒドロキシ類の組み合わせから、機能材料として利用可能な微小粒子やゲルが自己組織化を利用して調製できた。例えば、ベンゼン-1,4-ジボロン酸とテトラヒドロキシベンゼンのテトラヒドロフラン溶液にピリジンを添加することで、逐次的なボロン酸エステル結合の形成が促進され、単分散のサブミクロン球状粒子が得られた。また、多価ヒドロキシ化合物としてペンタエリスリトールを用いた場合、ベンゼン-1,4-ジボロン酸や 4,4'-ビフェニルジボロン酸、2,5-チオフェンジボロン酸と組み合わせることで、大きな比表面積をもつ花弁状粒子を導くことができた。また、多価ヒドロキシ化合物としてポリビニルアルコールを用いることで、ベンゼン-1,4-ジボロン酸を架橋剤とする安定なゲルを調製できた。

(2) 含ホウ素有機微粒子の刺激応答性
ベンゼン-1,4-ジボロン酸とテトラヒドロキシベンゼンから形成されるサブミクロン球状粒子が pH および糖に対して刺激応答性を示すことを明らかにし、pH 刺激応答材料や糖センサーとしての応用可能性を示した。

(3) 含ホウ素有機微粒子を担体利用した不均一触媒の開発

種々のボロン酸とペンタエリスリトールから形成される含ホウ素有機微粒子が、金ナノ粒子を触媒とする芳香族ニトロ化合物の水素化還元反応において、選択的な水素化反応を導く触媒担体として有用であることを明らかにした。なかでもベンゼン-1,4-ジボロン酸とペンタエリスリトールから形成される含ホウ素有機微粒子は大きな比表面積 (199 m²/g) をもち、還元析出法を適用することで粒径が 2.7±0.6 nm の金ナノ粒子をその表面に担持できた。得られた複合体は、4-ニトロスチレンの水素化反応において、22 時間後、転化率 96% で反応が進行し、有用な 4-アミノスチレンが 91% で得られ、99% のニトロ基に対する反応選択性をもつことを明らかにした。上記の収率と選択性は、有機物を担体に用いた不均一系金ナノ粒子触媒では最も高い値であった。各種分光学的手法により、基質である 4-ニトロスチレンのニトロ基と、担体に含まれるホウ素原子との相互作用が、高い収率と選択性を導くことを明らかにした。芳香族アミンは工業製品の有用な反応中間体であるため、ニトロ基を選択的に還元する当該触媒は低環境負荷触媒反応の実現に資するものであり、含ホウ素有機微粒子が金ナノ粒子触媒の担体として有用であることが示された。

(4) 重金属イオンを蛍光検出できる含ホウ素ゲルの開発
ポリビニルアルコールとベンゼン-1,4-ジボ

ロン酸を用いて含ホウ素ゲルを調製する際に、重金属イオンに対して蛍光応答するボロン酸を共存させることで、重金属イオンセンサーとして機能するゲルが調製された。本実験では銅(II)イオンや水銀(II)イオンに対して蛍光応答する蛍光性ボロン酸を用いて含ホウ素ヒドロゲルを調製したところ、得られた蛍光性ヒドロゲルは銅(II)イオンに対してのみ蛍光消光を示した。また、その限界検出濃度は環境水の基準値よりも低く、環境水中の銅(II)イオンをオンサイトでモニタリングできる材料としての利用可能性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(1) Tsuyoshi Minami, Nina A. Esipenko, Ben Zhang, Maria E. Kozelkova, Lyle Isaacs, Ryuhei Nishiyabu, Yuji Kubo, and Pavel Anzenbacher, Jr., Supramolecular sensor for cancer-associated nitrosamines, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 134 巻, **2012**, 20021-20024.

DOI: 10.1021/ja3102192

(2) Yusuke Matsushima, Ryuhei Nishiyabu, Naoto Takanashi, Masatake Haruta, Hideaki Kimura and Yuji Kubo, Boronate self-assemblies with embedded Au nanoparticles: preparation, characterization and their catalytic activities for the reduction of nitroaromatic compounds. *J. Mater. Chem.*, 査読有, 22 巻, **2012**, 24124-24131.

DOI: 10.1039/C2JM34797K

(3) Ryuhei Nishiyabu, Hiroyasu Kobayashi and Yuji Kubo, Dansyl-containing boronate hydrogel films as fluorescent chemosensor of copper ions in water, *RSC Adv.*, 査読有, 2 巻, **2012**, 6555-6561.

DOI: 10.1039/C2RA20516E

(4) Ryuhei Nishiyabu, Shiori Teraoka, Yusuke Matsushima and Yuji Kubo, Fabrication of soft submicrospheres by sequential boronate esterification and their dynamic behavior, *ChemPlusChem*, 査読有, 77 巻, **2012**, 201-209.

DOI: 10.1002/cplu.201100008

(5) Ken-ichi Saito, Ryuhei Nishiyabu, Masahiko Iyoda and Yuji Kubo, Gold nanoparticle-templated assembly of

oligothiophenes; preparation and film properties, *Tetrahedron*, 査読有, 67 巻, **2011**, 9685-9689.

DOI: 10.1016/j.tet.2011.10.032

(6) Yuji Kubo, Kazuki Watanabe, Ryuhei Nishiyabu, Rieko Hata, Akinori Murakami, Takayuki Shoda and Hitoshi Ota, Near-infrared absorbing boron-dibenzopyrromethenes that serve as light-harvesting sensitizers for polymeric solar cells, *Org. Lett.*, 査読有, 13 巻, **2011**, 4574-4577.

DOI: 10.1021/ol201770g

[学会発表] (計 4 6 件)

(1) 西藪 隆平・杉野 康行・藤原 成香・久保 由治, ボロネート分子集合体の界面機能化に基づく発光性マイクロ粒子の調製, 発表番号: 3A7-15, 日本化学会第 93 春季年会 (2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津), 2013 年 3 月 24 日.

(2) 西藪 隆平・神谷 夕夏・小林 寛康・久保 由治, ボロネートゲルの界面特性を生かしたセンサーアレイの構築, 発表番号: 2A7-05, 日本化学会第 93 春季年会 (2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津), 2013 年 3 月 23 日.

(3) 高梨 直人・西藪 隆平・久保 由治, ニトロフェノール還元に対して触媒活性を有するナノゴールド担持ボロネート自己集合体, 発表番号: 2A4-42, 日本化学会第 93 春季年会 (2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津), 2013 年 3 月 23 日.

(4) 関 雄太・高梨 直人・松島 由祐・西藪 隆平・久保 由治, 種々の形態をもつナノゴールド担持ボロネート自己集合体の調製, 発表番号: 2A4-43, 日本化学会第 93 春季年会 (2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津), 2013 年 3 月 23 日.

(5) 高梨 直人・松島 由祐・西藪 隆平・久保 由治, ボロネート自己組織体を担体利用する金ナノ粒子触媒の調製, 発表番号: P2-77, 第 2 回CSJ化学フェスタ, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京), 2012 年 10 月 15 日.

(6) 松島 由祐・西藪 隆平・高梨 直人・春田 正毅・久保 由治, 金ナノ粒子担持型ボロネート自己組織体の調製とその触媒機能, 発表番号: 2G18, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学(名古屋), 2012 年 9 月 20 日.

(7) 西藪 隆平・松島 由祐・久保 由治, 逐次のボロネートエステル結合による球状分子集合体の形成, 発表番号: 1T06, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学(名古屋), 2012 年 9 月 19 日.

(8) 西藪 隆平・小林 寛康・久保 由治, ボロネートエステル結合を用いた自己組織ヒドロゲルの設計と機能展開, 発表番号: 1I10, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学(名古屋), 2012 年 9 月 19 日.

(9) Y. Matsushima, R. Nishiyabu, M. Haruta, Y. Kubo, Boronate self-assemblies with embedded Au nanoparticles that serve as chemoselective catalyst for the reduction of nitroaromatic compound, 発表番号: 1B-08, GOLD 2012, 京王プラザホテル(東京), 2012 年 9 月 6 日.

(10) 西藪 隆平・松島 由祐・久保 由治, ボロネートソフト粒子の調製と性質, 発表番号: B-1, 第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 北海道大学(札幌), 2012 年 5 月 26 日.

(11) 松島 由祐・西藪 隆平・春田 正毅・久保 由治, ボロネートマイクロ粒子担持金ナノクラスターの調製とその触媒機能, 発表番号: P-14, 第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 北海道大学(札幌), 2012 年 5 月 26 日.

(12) 西藪 隆平・小林 寛康・久保 由治, 銅イオン応答型蛍光性ボロネートヒドロゲル, 発表番号: 1P-17, 第 9 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 北海道大学(札幌), 2012 年 5 月 26 日.

(13) 西藪 隆平・松島 由祐・久保 由治, 糖に対して選択的なモルフォロジー変化を示すボロン酸エステルソフト粒子, 日本化学会第 92 春季年会 (2012), 発表番号: 3M2-51, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス(横浜), 2012 年 3 月 27 日.

(14) 松島 由祐・西藪 隆平・春田 正毅・久保 由治, 金ナノクラスター担持ボロン酸エステル自律組織体の調製と触媒機能, 日本化学会第 92 春季年会 (2012), 発表番号: 3M2-52, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス(横浜), 2012 年 3 月 27 日.

(15) 西藪 隆平・小林 寛康・久保 由治, 銅イオンに対して選択的応答機能を有する蛍光性ボロネートヒドロゲル, 日本化学会第 92 春季年会 (2012), 発表番号: 3M2-55, 慶應

義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
(横浜), 2012年3月27日.

(16) 松島 由祐・西藪 隆平・久保 由治, ジ
ボロン酸と多価アルコールから形成される
含ホウ素サブマイクロ粒子の合成と性質,
第1回CSJ化学フェスタ2011世界化学年記念
大会, 発表番号:P4-34, 早稲田大学(東京),
2011年11月14日.

(17) 西藪 隆平・伊藤 克徳・小林 寛康・久
保 由治, ボロン酸エステル結合を利用した
自己組織ヒドロゲルの調製と機能展開, 第
60回高分子討論会, 発表番号:2K17, 岡山
大学津島キャンパス(岡山), 2011年9月29日.

(18) 西藪 隆平・松島 由祐・寺岡 志緒梨・
久保 由治, ポリ(ジオキサボロール)からな
るサブマイクロ粒子の調製と機能化, 第60
回高分子討論会, 発表番号:1Pb074, 岡山
大学津島キャンパス(岡山), 2011年9月28日.

(19) 西藪 隆平・松島 由祐・大江 慧・石田
玉青・春田 正毅・久保 由治, ボロン酸エス
テルポリマーを担体とする金ナノ粒子の調
製とその触媒活性, 第22回基礎有機化学討
論会, 発表番号:A29, つくば国際会議場(つ
くば), 2011年9月23日.

(20) 松島 由祐・西藪 隆平・久保 由治, ジ
ボロン酸と多価アルコールから形成される
含ホウ素サブマイクロ粒子の合成と性質,
第22回基礎有機化学討論会, 発表番号:
2P096, つくば国際会議場(つくば), 2011
年9月22日.

(21) 西藪 隆平・寺岡 志緒梨・松島 由祐・
久保 由治, ボロン酸エステルから構成され
る刺激応答性ソフト粒子, 日本化学会第5回
関東支部大会(2011), 発表番号:1A2-28, 東
京農工大学小金井キャンパス(府中), 2011
年8月30日.

(22) 伊藤 克徳・西藪 隆平・久保 由治, 重
金属イオン吸着能を有する自己組織ヒドロ
ゲル, 日本化学会第5回関東支部大会(2011),
発表番号:PA1b017, 東京農工大学小金井キ
ャンパス(府中), 2011年8月30日.

(23) Ryuhei NISHIYABU; Yuji KUBO,
Fabrication of Soft Submicrospheres
Composed of Boronate Ester Polymers and
Their Dynamic Behaviour, 6th
International Symposium on Macrocyclic
and Supramolecular Chemistry (ISMSC), 発
表番号:P172, サセックス大学(ブライトン,
英国), 2011年7月3日.

(24) 西藪 隆平・小林 寛康・伊藤 克徳・久
保 由治, ボロン酸エステル結合を用いた自
己組織ヒドロゲルの設計と機能展開, 第7回
ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 発表番
号:B-19, 広島大学東広島キャンパス(東広
島), 2011年5月29日.

(25) 小林 寛康・西藪 隆平・久保 由治, 蛍
光インジケータとして機能する含ホウ素
自己組織ヒドロゲル, 第7回ホスト・ゲスト
化学シンポジウム, 発表番号:1P-23, 広
島大学東広島キャンパス(東広島), 2011年5
月28日.

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称:ボロン酸エステル型高分子微粒子、及
び貴金属ナノ粒子担持ボロン酸エステル型
高分子微粒子複合体、芳香族エトロ化合物の
選択的水素化触媒並びにそれらの製造方法
発明者:久保 由治・西藪 隆平・石田 玉青・
春田 正毅
権利者:久保 由治・西藪 隆平・石田 玉青・
春田 正毅
種類:特許
番号:特願2011-190242号
出願年月日:平成23年9月1日
国内外の別:国内

[その他]

研究室ホームページ:

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西藪 隆平(NISHIYABU RYUHEI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号:00432865