

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550137

研究課題名（和文）アニオンの多彩な化学的性質を利用する動的ナノ組織体の創製と機能化研究

研究課題名（英文）Development and functionalization of dynamic nano-organized entities using versatile chemical properties of anions

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

研究成果の概要（和文）：化学刺激に応答できる動的ナノ組織体の構築は、ソフトマテリアル開発のヒントを与える。アニオン種は、その多様性に応じてルイス塩基性・形・親水性/疎水性にもとづく相互作用に関わることができるので、それを利用した取り組みをおこなった。本研究報告書では、ルイス塩基性化学種に応答できるボロネート組織体や両新媒性ポリチオフェン類を基軸とする研究展開を記述する。さらにその関連分子系から得られた成果も記す。

研究成果の概要（英文）：Development of dynamic nano-organized entities capable of responding to chemical stimulus would provide a hint for developing soft materials. Our approach toward this end utilized anion properties due to the fact that anions can participate in interactions based on Lewis basicity, shape, and hydrophilicity/hydrophobicity. Here, we report research development based on not only boronate organization in response to Lewis base but also amphiphilic polythiophenes. Further, the results of related systems have been also described.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子，アニオン認識，分子カプセル，ホウ素，ポリチオフェン，イソチオウロニウム，ケモセンサー，金結晶

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 機能分子を強相関的に集合・階層化させる自己組織化法は、省エネルギー的なナノ構造体構築法として注目されているが、アニオンの化学的性質と連携させた動的組織化法の研究は少なく、その方法論は確立されていない。研究開始当初、申請者らは、含ホウ素

動的共有結合を利用した分子カプセルの合成をおこなった。そのカプセル体は、溶液の pH 変化に応答してそのカプセル挙動を自己制御する。さらに、関連分子基体を用いてアニオンやアミン類に応答して相転位を発現する有機ゲル化剤の開発にも成功した。このような実績をもとに、ボロネート自律組織体

の研究展開をおこなった。

(2) ハロゲン化アルキルからアルカンチオールへ変換する際の鍵中間体であるイソチオウロニウムは比較的安定に存在し、豊富な化学修飾性にもとづく多彩な誘導化が可能である。一方、 $\pi$ 共役ポリマーの光学・電子的性質をトポロジー制御できれば、センサーを含む機能化が期待できる。

## 2. 研究の目的

分子系から $\pi$ 共役ポリマーに至る幅広い階層を対象に、アニオンを駆動力とする新規動的ナノ組織体の創製をおこなう。その機能性の追求は、新しいソフトマテリアルの設計指針の構築に寄与する。

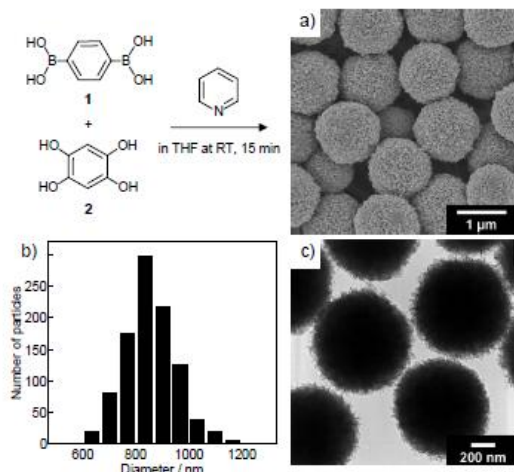
## 3. 研究の方法

- (1) 含ホウ素動的共有結合を利用した自己組織分子系の合成と化学刺激応答性
- (2) イソチオウロニウム基を有する両親媒性ポリチオフェンの合成と機能化開拓
- (3) 関連研究の成果

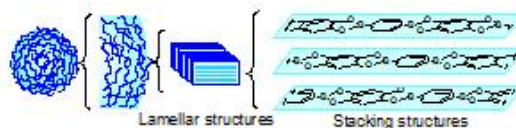
## 4. 研究成果

### (1) 含ホウ素動的共有結合を利用した自己組織分子系

ボロン酸エステル型超分子ポリマーの高次構造の制御に成功した。ベンゼン-1,4-ジボロン酸(1)と1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゼン(2)のテトラヒドロフラン溶液中にピリジンを添加したところ、溶液が懸濁した。析出物を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、粒径が $870 \pm 100$  nmのサブミクロン球状粒子が観測された。Figure 1に関連データを示す。赤外吸収スペクトル及び粉末X線回析から、得られた粒子体は、ジオキ



**Figure 1.** a) FE-SEM image of the submicrospheres formed by adding pyridine to a solution of **1** and **2** in THF and b) the size distribution of 1000 particles in the FE-SEM images. c) TEM image of the submicrospheres. Conditions:  $[1] = [2] = [\text{pyridine}] = 1.0 \times 10^{-2}$  M in THF at room temperature. The resultant solids were isolated by filtration at 15 min reaction time.



**Figure 2.** Plausible structures of the submicrosphere.

サボロール構造からなるポリマーの集合体であることが示唆された。その階層構造をFigure 2に示す。当該ボロネート粒子は、pH制御による可逆的な解離・再形成挙動のみならず、多価アルコールとの交換反応に基づく形態変化を観測した。さらに、興味深いことに、フェニル- $\beta$ -D-グルコピラノシドやフェニル- $\beta$ -D-キシロピラノシド共存下では、サブミクロ粒子体に変化がなかったのに対して、フェニル- $\beta$ -D-ガラクトピラノシドを添加した系において球状から繊維状へ形態変化をおこした。これは、ボロン酸の糖認識機能に起因する。ボロン酸エステル結合型自律組織体を用いて、階層横断的な刺激応答挙動を構築できた。

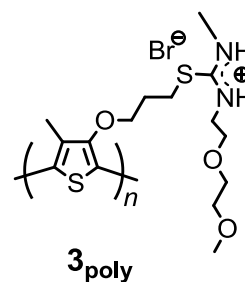
本研究の展開として、ベンゼン-1,4-ジボロン酸とペンタエリスリトールをTHF中、室温で48時間静置したところ、花弁状の粒子の生成が確認された。その機能化の一環として、析出還元法による金ナノ粒子の担持をおこなった結果、平均粒径が2.7 nmの金ナノクラスターが固定化された。得られた複合体は触媒機能を示すに至った。

### (2) イソチオウロニウム基を有する両親媒性ポリチオフェンの合成と機能化開拓

両親媒性 $\pi$ 共役ポリマーは、親水性/疎水性相互作用にもとづく会合体形成を導くので、 $\pi$ 共役ポリマーのもつ光学的性質と連携した機能発現が期待されるばかりでなく、水溶液中に局所的な反応場形成に寄与する。本研究では、カチオン性イソチオウロニウム基の合成的拡張性に着目し、それをペンダント部位に有する両親媒性ポリチオフェンの合成と機能化をおこなった成果をまとめる。

#### ① フィチン酸イオンに対する蛍光センシング

合成された $3_{\text{poly}}$  (Figure 3,  $M_n = 5.68 \times 10^5$ , PDI = 1.4) は水に溶解し、可視領域に吸収 ( $\lambda_{\text{max}} = 438$  nm) と蛍光 ( $\lambda_{\text{ex}} = 438$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 546$  nm) を示す。また、pH変化に敏感で中性から塩基性条件下において会合を起こした。これを受けて、MES緩衝液(pH 5.5)中で化学刺激応答性



**Figure 3.** Chemical structure of  $3_{\text{poly}}$ .

を調べたところ、フィチン酸イオン (IP<sub>6</sub>) の添加は、他のアニオンよりも効果的な蛍光消光を示すことがわかった。その検出限界は 83 nM と算出され、IP<sub>6</sub> を水溶液中で高感度にモニターできる。

## ② 両親媒性ポリチオフェンを用いた金ナノ結晶の形状制御

われわれは、**3<sub>poly</sub>** の両親媒性に基づく局所反応場利用を目的に、塩化金酸の添加による金ナノ結晶化をおこなったところ、反応条件のチューニングにより種々の形状をもつ金ナノクリスタル複合体が得られることを見出した。たとえば、室温下、**3<sub>poly</sub>** ( $M_n = 5.40 \times 10^5$ , PDI = 1.5) 水溶液 ( $2.3 \times 10^{-4}$  M/unit) へ塩化金酸 ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) を添加したとき、還元剤フリーの条件下で反応は進行し、沈殿物が得られた。その生成物の TEM 観察から、金ナノプレート (直径: 150 ~ 300 nm, 厚さ: 35 ~ 45 nm) が形成されていることがわかった。また、水溶液中での混合比 ( $\text{HAuCl}_4 / \mathbf{3}_{\text{poly}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M} / 2.3 \times 10^{-5} \text{ M/unit}$ ) の変更は、金ナノキューブ (110 ± 15 nm) を与え、反応溶媒をアセトニトリルに変更した結果、金ナノ粒子 (7.7 ± 1.6 nm) が生成した。EDX マッピング測定より、これら金ナノ結晶はポリチオフェンと複合体を形成している。このように両親媒性ポリマーの発現する局所反応場の利用は金ナノ結晶の形状制御を可能にした。

## ③ 疎水性アニオンによるらせん誘導

イソチオウロニウム基の合成的拡張性を利用して光学活性部位を導入された **4<sub>poly</sub>** が合成された (Figure 4,  $M_n = 5.53 \times 10^5$ , PDI = 1.4)。水系媒質中、ランダムコイル構造をとって CD 不活性であるが、疎水性アニオン (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) を添加すると、吸収スペクトルの長波長シフトが観測され、CD スペクトルでは **4<sub>poly</sub>** の  $\pi - \pi^*$  遷移領域に分裂型コットン効果が観測されるようになった。これは、イソチオウロニウム部位でのアニオン交換に基づいて疎溶媒効果が働き、一方向巻きに偏ったらせん会合が生じていることを示唆する。アニオンを化学刺激とするトポロジー制御に成功した。

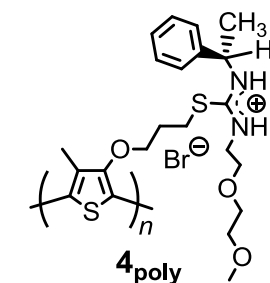


Figure 4. Chemical structure of **4<sub>poly</sub>**.

## (3) 関連研究の成果

### ① 蛍光性ジアザボロロールキャビタンドの合成とその分子認識機能

含ホウ素分子システムの設計と合成が、要

素間相互作用を基軸とする超分子化学分野において、センサー・分離にのみならず自己組織分子系として活発な検討がなされている。一方、 $\pi$  共役系に組み込まれたホウ素は、 $p_\pi - \pi^*$  相互作用に基づく光学的・電気的特性を発現することから、有機エレクトロニクスに寄与できる材料に有効である。しかし、それらの境界分野に位置する研究例は意外に少なく、三次元分子系に蛍光性含ホウ素アレーンの導入に興味をもった。そこで、人工ホスト化合物として豊富な知見を有するレゾルシン[4]アレーンキャビタンド類にジアザボロロール誘導化を試みた。得られたホスト化合物 (**5**) は、その蛍光特性に協働した分子認識能を発現した。Figure 5 は、ヘキシルトリエチルアンモニウムイオンを包接した構造を示す。

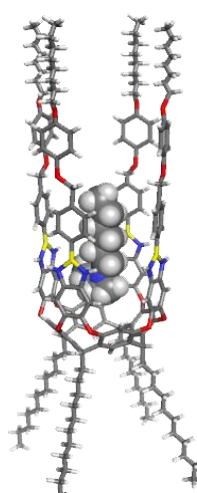


Figure 5. Complex structure of **5** with hexyltrimethylammonium ion.

## ② 蛍光性ボロネートヒドロゲルの調製

含ホウ素分子系の機能化研究の一環として、ポリビニルアルコール (PVA) をマトリックスに用いたボロネートヒドロゲルの調製をおこなった。当該ゲルフィルムは、PVA、架橋剤としてのベンゼン-1,4-ジボロン酸およびジヒドロキシボリル化した *N*-ダンシルジエチレントリアミンの DMSO 溶液を室温下で混合キャストすることにより調製された。溶媒を水に交換して得られたヒドロゲルフィルムは、紫外光照射 ( $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$ ) 下において緑色の蛍光 ( $\lambda_{\text{em}} = 511 \text{ nm}$ ) を示し、銅イオンとの共存下、選択的な蛍光消光が観測された。

## 5. 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 8 件)

- ① R. Nishiyabu, H. Kobayashi, Y. Kubo, Dansyl-containing boronate hydrogel films as fluorescent chemosensor of copper ions in water, 査読有, *RSC Advances*, accepted for publication.

DOI: 10.1039/C2RA20516E

- ② R. Nishiyabu, S. Teraoka, Y. Matsushima, Y. Kubo, Fabrication of Soft Submicrospheres by sequential boronate esterification and their dynamic Behavior, *ChemPlusChem*, 査読有, Vol. 77, 2012, 201-209.  
DOI: 10.1002/cplu.201100008
- ③ R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, Boronic acid building blocks: Tools for self assembly, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 46, 2011, 1124-1150.  
DOI 10.1039/C0CC02921A
- ④ R. Nishiyabu, Y. Kubo, T. D. James, J. S. Fossey, Boronic acid building blocks: Tools for sensing and separation, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 46, 2011, 1106-1123.  
DOI: 10.1039/C0CC02920C
- ⑤ T. Minami, Y. Kubo, Selective anion-induced helical aggregation of chiral amphiphilic polythiophenes with isothiuronium-appended pendants, *Supramolecular Chemistry*, 査読有, Vol. 23, 2011, 13-18.  
DOI: 10.1080/10610278.2010.506546
- ⑥ T. Minami, R. Nishiyabu, M. Iyoda, Y. Kubo, Shape-controllable gold nanocrystallization using an amphiphilic polythiophene, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 46, 2010, 8603-8605.  
DOI: 10.1039/C0CC03179H
- ⑦ Y. Kubo, K. Tsuruzoe, S. Okuyama, R. Nishiyabu, T. Fujihara, Resorcin[4]arene cavitand with 1,3,2-benzodiazaborolyl walls as a fluorescence receptor for ammonium cations, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 46, 2010, 3604-3606.  
DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.01.070
- ⑧ T. Minami, Y. Kubo, Fluorescence sensing of phytate in water using an isothiuronium-attached polythiophene, *Chemistry an Asian Journal*, 査読有, Vol. 5, 2009, 605-611.  
DOI: 10.1002/asia.200900444

[学会発表] (計 30 件)

- ① 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ポロネートヒドロゲル, 日本化学会第92春季年会(2012), 2012年3月27日, 慶應義塾大学矢上キャンパス (横浜).
- ② 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), 2012 年 3 月 27 日, 慶應義塾大学矢上キャンパス (横浜).

- ③ 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), 2012年3月27日, 慶應義塾大学矢上キャンパス (横浜).
- ④ 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, 2011年9月29日, 岡山大学津島キャンパス (岡山).
- ⑤ 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, 2011年9月28日, 岡山大学津島キャンパス (岡山).
- ⑥ 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, 2011年9月23日, つくば国際会議場 (つくば).
- ⑦ 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, 2011年9月22日, つくば国際会議場 (つくば).
- ⑧ 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), 2011年8月30日, 東京農工大学小金井キャンパス (府中).
- ⑨ R. Nishiyabu, Y. Kubo, Fabrication of Soft Submicrospheres Composed of Boronate Ester Polymers and Their Dynamic Behavior, 6th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2011年7月5日, サセックス大学 (ブライトン, 英国).
- ⑩ 西藪隆平, 寺岡志緒梨, 松島由祐, 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構築とその動的挙動, 第7回 ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2011年5月29日, 広島大学東広島キャンパス (東広島).
- ⑪ 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, 2011年5月28日, 広島大学東広島キャンパス (東広島).
- ⑫ Y. Kubo, R. Nishiyabu, Supramolecular architectures based on boron-containing dynamic covalent

- functionality, Catalysis and Sensing for Health (CASH), 2011年2月1日, パーース大学 (英国).
- ⑬ 西藪隆平, 寺岡志緒梨, 久保由治, 含ホウ素動的共有結合に基づく刺激応答性サブミクロン構造体の構築, 第37回有機典型元素化学討論会, 2010年11月26日, 室蘭市市民会館(室蘭).
- ⑭ 水流添一紗, 奥 佐智子, 西藪隆平, 久保由治, 分子認識能をもつ蛍光性ジアザボロールキャビタンド, 第37回有機典型元素化学討論会, 2010年11月26日, 室蘭市市民会館(室蘭).
- ⑮ 西藪隆平, 寺岡志緒梨, 久保由治, ボロネートエステル結合形成より構築されるサブマイクロ構造体, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月11日, 名古屋大学(名古屋).
- ⑯ 南豪, 西藪隆平, 伊與田正彦, 久保由治, 両親媒性ポリチオフェンを用いた形状制御金ナノ結晶化とその物性, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月11日, 名古屋大学(名古屋).
- ⑰ K. Tsuruzoe, S. Okuyama, R. Nishiyabu, Y. Kubo, Molecular recognition capability of a fluorescent diazaborole-built in cavitand, Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, 2010年6月11日, 大阪国際交流センター(大阪).
- ⑱ T. Minami, Y. Kubo, Selective anion-induced helical aggregation of chiral amphiphilic polythiophenes with isothiuronium-appended pendants, Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, 2010年6月11日, 大阪国際交流センター(大阪).
- ⑲ T. Minami, R. Nishiyabu, M. Iyoda, Y. Kubo, Reducing agent-free and shape-controllable gold nanocrystallization using an amphiphilic polythiophene, Joint Symposium of Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry and The 6th Symposium on Host-Guest Chemistry, 2010年6月11日, 大阪国際交流センター(大阪).
- ⑳ Y. Kubo, K. Tsuruzoe, S. Okuyama, R. Nishiyabu, Resorcin[4]arene cavitand with 1,3,2-benzodiazaborolyl walls as a fluorescence receptor, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2010年6月7日, 奈良県新公会堂(奈良).
- ㉑ T. Minami, Y. Kubo, Selective anion-induced helical aggregation of chiral amphiphilic polythiophenes with isothiuronium-appended pendants, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2010年6月7日, 奈良県新公会堂(奈良).
- ㉒ T. Minami, R. Nishiyabu, M. Iyoda, Y. Kubo, Reducing agent-free and shape-controllable gold nanocrystallization using an amphiphilic polythiophene, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2010年6月7日, 奈良県新公会堂(奈良).
- ㉓ 南豪, 西藪隆平, 久保由治, イソチオウロニウム導入型両親媒性ポリチオフェンの合成とその機能開拓, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月28日, パシフィコ横浜(横浜).
- ㉔ 南豪, 西藪隆平, 久保由治, 「イソチオウロニウム導入型両親媒性ポリチオフェンの合成とその機能開拓」, 日本化学会第90春季年会(2010), 2010年3月29日, 近畿大学(大阪).
- ㉕ 南豪, 西藪隆平, 久保由治 「両親媒性ポリチオフェンを用いた金ナノプレートの調製」, 日本化学会第90春季年会(2010), 2010年3月29日, 近畿大学(大阪).
- ㉖ 南豪, 西藪隆平, 久保由治 「イソチオウロニウム誘導型ポリチオフェンを用いた多角形金ナノ粒子の調製」, 日本化学会第90春季年会(2010), 2010年3月27日, 近畿大学(大阪).
- ㉗ 水流添一紗, 奥山佐智子, 西藪隆平, 藤原隆司, 久保由治 「蛍光性ジアザボロールキャビタンドの分子認識能」, 日本化学会第90春季年会(2010), 2010年3月27日, 近畿大学(大阪).
- ㉘ 久保由治, 含ホウ素動的共有結合を利用した分子組織化と機能開発, 日本化学会第3回関東支部大会, 2009年9月5日, 早稲田大学理工キャンパス(東京).
- ㉙ T. Minami, M. Narita, Y. Kubo “Synthesis and characterization of isothiuronium-pendant polythiophenes”, 4th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC), 2009年6月23日, マースト

リヒト (オランダ).

- ⑩ 南豪, 成田将規, 久保由治 「イソチオウロニウムペンダント型ポリチオフェンの合成と性質」, 第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2009年5月30日, 宇都宮大学 (宇都宮).

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- ① 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, 芳香族ニ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, 春田正毅, 石田玉青  
権利者: 公立大学法人首都大学東京  
種類: 特許出願  
番号: 2011-190242  
出願年月日: 2011年9月1日  
国内外の別: 国内
- ② 名称: 無機粒子コロイドおよびその製造方法  
発明者: 久保由治, 西藪隆平, 南豪  
権利者: 公立大学法人首都大学東京  
種類: 特許出願公開  
番号: 2011-184500  
出願年月日: 2010年3月5日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<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: 80186444

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし