

## 区画アプローチにもとづく含ホウ素ナノ組織体の創製とその刺激応答性

### Development of boron-contained nano-organizations via compartment approach and its stimulus response capability

首都大学東京 久保 由治

生命体の階層構造に対する理解が深まるにともない、分子の自律的集合に基づいた高次階層構造の構築と創発機能の開拓が魅力ある研究テーマのひとつである。物質科学において、下位の階層レベルにおける局所的相互作用（たとえば分子）が「ある環境」との関係のなかでマクロ的な秩序構造を構築する場合、その上位階層レベルで集積的かつ協働的な機能発現が期待される。区画アプローチは、「ある環境」を与えるツールとなる考え方で機能物質の高度化に有効な戦略となるが、ナノからミクロンレベルにおける階層構造の構築に寄与する「区画構造体」をもたなくてはならない。われわれは、ホウ素の化学的性質に着目した化学刺激応答型分子組織体の創製研究をおこなっている。本研究では、ソフト性をもつ含ホウ素分子系を「区画構造体」に適用することを試みた。

#### 1. ボロン酸エステルからなる刺激応答性サブマイクロ粒子の創製

ベンゼン-1,4-ジボロン酸 (1) と1,2,4,5-ジヒドロキシベンゼン (2) を用いた逐次的なボロン酸エステル化反応が、テトラヒドロフラン (THF) 溶液中、ピリジンの添加によって室温で進行し、 $(870 \pm 100)$  nmの粒径をもつ球状粒子体 (1・2) が生成することを見出した。得られたサブマイクロ粒子は、pH変化に基づくバルク環境に応答して可逆的な粒子形成-分解-再形成を発現し、糖質に対する選択的な形態変化を示すことがわかった。しかし、解析の結果、構成ポリマーが密に詰まった組織体であったことから、区画成分としての機能発現を見出せなかった。つぎに、ペンタエリスリトール (3) を用いる試みをおこなった。

#### 2. 区画構造をもつ含ホウ素マイクロ粒子

室温にて1と3をTHFに溶解させ静置したところ、ピリジンフリーで反応が進行し、花弁状の形態をもつ単分散性微粒子 (1・3) が生成された。区画構造の形成が見出され、その機能化探求の一環として金ナノ粒子の担持を試みた結果、ポリエチレンジアミンの前処理をとまなう析出還元法の適用は、粒径  $2.0 \pm 0.7$  nmのクラスターサイズの金を担持させた。当該複合体は、4-ニトロスチレンの水素化反応に対して触媒活性を示し、高活性かつ高選択的に4-アミノスチレンに変換した。ニトロスチレン類の高選択的水素化反応を実現した最初の有機担体系金ナノクラスター触媒である。一方、複合体 (Au@1・2) では、このような触媒活性が得られなかったことから、花弁状の区画構造の効果が示唆された。

#### 3. ボロネート区画型ゲルセンサー

ポリマーマトリックスを用いるゲルは、区画アプローチに基づく機能組織化に有効である。本研究では、ボロン酸エステル結合をゲル化誘導の駆動力に用いることによって、水溶液中の銅イオンのセンシング機能をもつゲルフィルムの作成をおこなった。ダンシルジエチレントリアミン部位をゲル内に固定化したゲルフィルムは、水中の銅イオンに対して高選択的に応答できる能力をもつに至った。これは、ダンシル系蛍光センサー単独では発現できない機能であるので、区画アプローチの優位性を示すものである。