

## 巨大カーゴの細胞膜透過を志向した花型ホウ素クラスターの合成

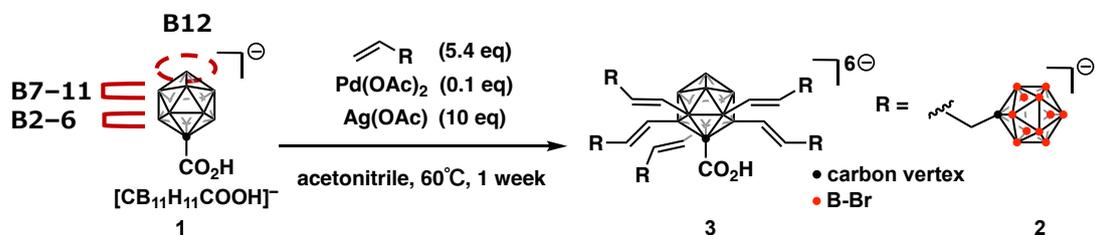
(信大繊維<sup>1</sup>・信大 RISM<sup>2</sup>) ○岩下 颯太<sup>1</sup>・木村 睦<sup>1,2</sup>・北沢 裕<sup>2</sup>

Investigation of Enhanced Membrane Permeability through the Development of Flower-Shaped Boron Clusters<sup>(1Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 2Research Initiative for Supra-Materials)</sup> ○Sota Iwashita,<sup>1</sup> Mutsumi Kimura,<sup>1,2</sup> Yu Kitazawa<sup>2</sup>

Halogenated dodecaborate  $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$  is a dianionic boron cluster known for its ability to directly permeate cell membranes with low cellular toxicity while carrying various cargos. However, the size of cargos that a single boron cluster can transport is limited. To address this issue, we designed and synthesized "flower-shaped boron clusters" that connect a central boron cluster to five additional boron clusters, allowing the transport of larger cargos into cells. This study focuses on the synthesis of these clusters and an evaluation of their membrane permeability.

ドデカボレートは二つの負電荷を持つアニオン性ホウ素クラスターであり、堅牢性や化学修飾の容易さから「三次元のベンゼン」と称されている。近年、ハロゲン化ドデカボレート  $[B_{12}Br_{12}]^{2-}$  がカオトロピック性 (分子周囲の水分子の水素結合を乱す性質) を示し、新規細胞膜透過法の輸送担体として応用できることが報告された<sup>1)</sup>。しかし、現状では透過させることができるカーゴ (細胞膜透過させたい分子) が低分子に限定されている。これはホウ素クラスター分子一個がカーゴに対して付与できるカオトロピック性の強さが限定されていることに由来する。そこで本研究では、より分子量が大きいカーゴも運べる輸送担体として、複数のホウ素クラスターを一つのホウ素クラスターへ花型に結合させる分子設計を着想した。この分子が手のように巨大カーゴを掴んで細胞膜に透過することを狙った。この分子を設計するにあたり、Heck反応を用いて一つのホウ素クラスター(母体)に五つのアルキル基を導入した先行研究を参考に合成した<sup>2)</sup>。

母体 (下図, 1) の B2-6 位ホウ素に臭素化ホウ素クラスター (2) を五つ結合することで花型ホウ素クラスター (3) を合成した。また、リンカーの長さや結合させるホウ素クラスターの種類を変えることで、花形ホウ素クラスターの性質が変わるか検討した。母体、カウンターカチオンの変更が本反応に与える影響も調べ、本反応の一般性を検証した。さらに、分子の最安定構造を DFT 計算により解析し今後の分子設計の方針を得た。最後に、合成した花型ホウ素クラスターの膜透過性能も検討したので報告する。



1) Barba-Bon, *et al. Nature* **2022**, *603*, 637–642.

2) Shen, Y. *et al. Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4177–4184.