

杉野目 道紀

京都大学大学院工学研究科・教授

キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的な不斉集積と組織化

§1. 研究実施の概要

本研究では触媒、キラル誘起、発光、可逆架橋、水素結合、配位結合などの多様な機能部位を集積・組織化したナノサイズのらせん形巨大棒状分子(キラルナノ分子ロッド)の合成法を開発するとともに、それらをさらに精密に集積・組織化することで階層的な構造体を創りだし、新しい機能性材料の開発を行うことをめざしている。

本年度は特に「溶媒によるらせんキラリティー反転現象」および「キラルナノロッドのキラル触媒としての利用」について研究を進めた。ポリキノキサリンを主骨格とし、キラル側鎖を有するキラルナノロッドは、キラル側鎖による主鎖へのらせん誘起により、右巻きないし左巻構造をとることを昨年度までに明らかにしている。また、同一のキラル置換基を有していても、溶媒によって右巻き構造をとる場合と左巻構造をとる場合があることも見いだした。今年度は様々なキラル置換基を比較し、キラル側鎖による主鎖へのキラル誘起の効率の違いについて検討を行った。また、ポリキノキサリンのキラル触媒としての利用の検討を行い、軸不斉ピアリアル誘導体を生成するパラジウム触媒不斉鈴木-宮浦カップリング反応において、従来の小分子キラル配位子を凌ぐ不斉収率が得られることを見出した。これらの検討に加えて、キラルナノロッドを塗布したフィルムにおいて、それらのキラル集積構造に基づく選択反射が観測され、キラルナノロッドの構造変化に伴ってこのキラル集積構造も変化すると考えられる現象を見出した。23年度はキラル触媒の開発に加えて、このキラル集積構造に関する検討も行う予定である。

§ 2. 研究実施体制

(1) 杉野目グループ

- ①. 研究分担グループ長:杉野目 道紀 (京都大学大学院工学研究科、教授)
- ②. 研究項目

本研究課題「キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的な不斉集積と組織化」全般

§3. 研究実施内容

本研究はキラルナノ分子ロッドの精密合成，構造制御，集積に基づいてこれまでにない新しい分子／分子集合体機能の実現を目指すものである。昨年度において，我々が現在キラルナノロッドとして用いているポリキノキサリンが，その側鎖に配したキラル置換基のキラル誘起により，高いらせん方向選択性で右巻きまたは左巻構造をとることを明らかにした。また，そのらせん方向選択性は，用いる溶媒に強く依存することを見出している。今年度は，この「溶媒によるらせんキラリティー反転現象」についてより詳細な知見を得た。また，これらの高分子のうち，側鎖に配位性の置換基を有するものは，新しいキラル触媒として利用可能である。このキラル触媒としての利用範囲を拡張するための検討を行った。

1. 溶媒によるらせんキラリティー反転現象

溶媒によるらせんキラリティー反転現象は，キラル側鎖として(*R*)-2-ブトキシメチル基を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)において見いだされた(図1，左上)¹⁾。クロロホルム中で右巻き構造をとる同ポリマーを1,1,2-トリクロロエタン中に溶解したところ，左巻構造への巻き替わりが起こることを見出した。他の溶媒についても検討を行ったところ，1,1,1-トリクロロエタン，トルエン，THF，1-ブタノールなどでは右巻き，バレロニトリル，1,3-ジクロロプロパンなどでは左巻らせん構造をとることがわかった。そこで，他のキラル側鎖を有するポリキノキサリンにおけるキラルらせん誘起についても検討を行った。炭素

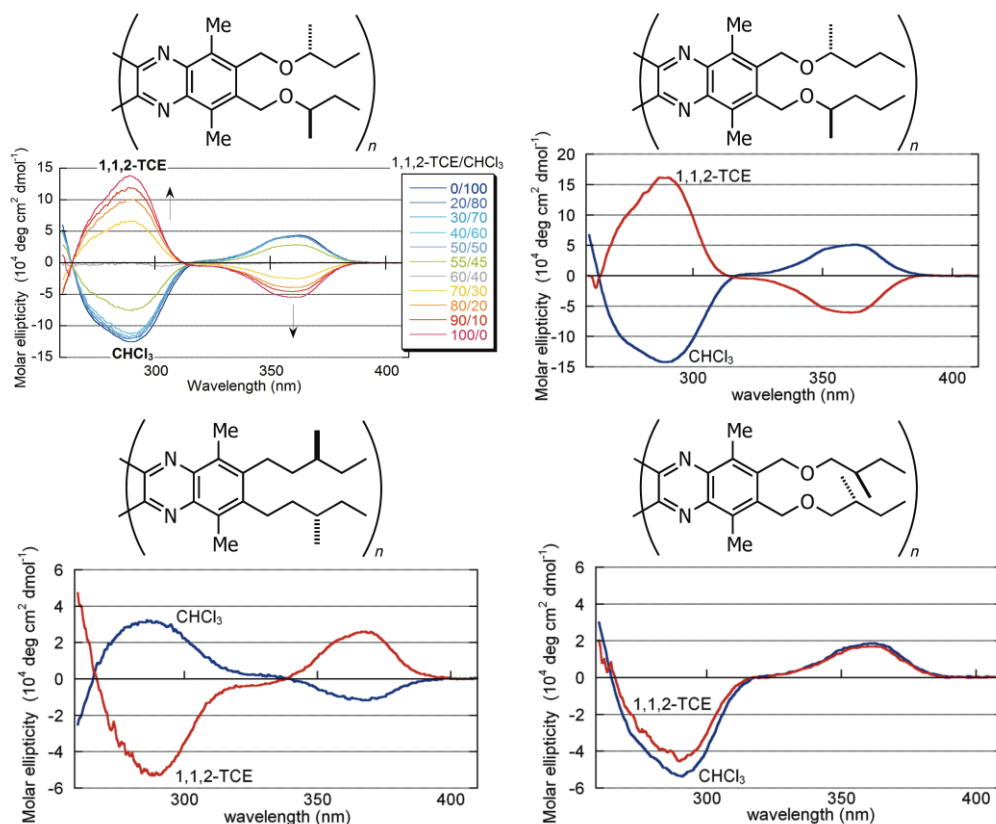


図 1

数の一つ大きい(*R*)-2-ペンチルオキシメチル基を有する場合、(*R*)-2-ブトキシメチル基と同じ方向のらせん誘起が観測されるとともに、クロロホルムと 1,1,2-トリクロロエタンで同様のらせん反転が起こった (図 1, 右上)。また、(*R*)-2-ブトキシメチル基から酸素原子を取り除いた形の 3-メチルペンチル基をキラル側鎖に有する場合には、らせん反転現象は見られたものの、そのらせん誘起の程度は小さいものであった (図 1, 左下)。不斉点の位置がキノキサリン環から一原子分離れている場合には、クロロホルムと 1,1,2-トリクロロエタン中でのらせん反転が観測されない、小さいらせん誘起が観測された (図 1, 右下)。これらの結果は、キノキサリンポリマーにおけるらせん誘起や溶媒によるらせん反転現象が一般的なものであることを示しており、より鋭敏にらせん誘起したり、らせん反転する高分子の開発に向け、更なる検討を行う予定である。

2. キラルナノ分子ロッドのキラル高分子触媒としての利用

キラル置換基と同時に、遷移金属に配位する部位を側鎖に導入したポリキノキサリンが、パラジウム触媒によるスチレンのヒドロシリル化反応において、極めて高い選択性を与えるキラル高分子配位子として働くことを見いだしている⁶⁾。この高分子配位子を利用した、不斉炭素-炭素結合形成反応の開発を行った。種々検討の結果、ハロゲン化ナフチル誘導体と、オルト置換フェニルボロン酸の不斉クロスカップリング反応において、この配位子が95%を超える高いエナンチオ選択性で軸不斉ビアリール誘導体を与えることを見いだした (図2)。

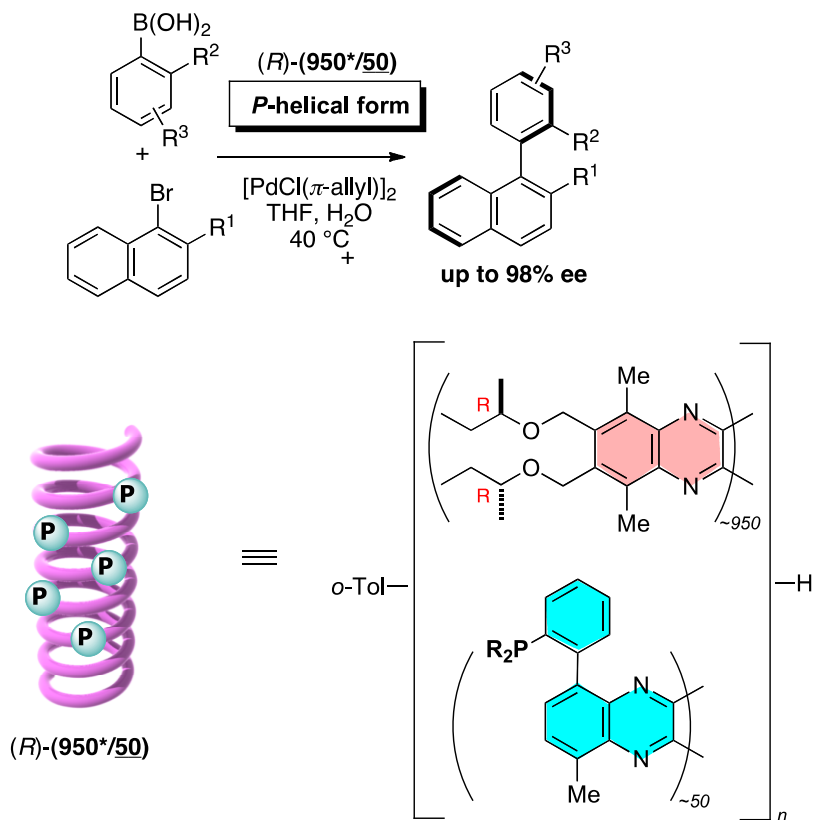


図 2

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

① 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 6件):

② 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文)0件)

● 論文詳細情報

1. Tetsuya Yamada, Yuuya Nagata, and Michinori Suginome, “Non-Hydrogen-Bonding-Based, Solvent-Dependent Helix Inversion Between Pure *P*-Helix and Pure *M*-Helix in Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Bearing Chiral Side Chains”, *Chem. Commun.*, vol. 46, pp.4914-4916, 2010 (DOI:10.1039/c001564d)
2. Yoshihiko Ito, Toshiyuki Miyake, Michinori Suginome, Rie Katakura, Masaya Mitsuishi, and Tokuji Miyashita, “Langmuir-Blodgett Films of Helical Rigid-Rod Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s”, *Polymer J.*, vol. 42, pp.406-410, 2010 (DOI: 10.1038/pj.2010.14)
3. Tetsuya Yamada and Michinori Suginome, “Synthesis of Helical Rod-Coil Multiblock Copolymers by Living Block Copolymerization of Isocyanide and 1,2-Diisocyanobenzene Using Arylnickel Initiators” *Macromolecules*, vol. 43, pp.3999-4002, 2010 (DOI: 10.1021/ma100500r).
4. Masamichi Shirakura and Michinori Suginome, “Nickel-Catalyzed Asymmetric Addition of Alkyne C-H Bonds Across 1,3-Dienes Using TADDOL-Based Chiral Phosphoramidite Ligands” *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 49, pp.3827-3829, 2010 (DOI: 10.1002/anie.201001188).
5. Noriyuki Iwadate and Michinori Suginome, “Rhodium-Catalyzed Dehydroborylation of Styrenes with Naphthalene-1,8-Diaminoborane ((dan)BH): New Synthesis of Masked β -Borylstyrenes as New Phenylene-Vinylene Cross-Coupling Modules” *Chem. Lett.*, vol. 39, pp.558-560, 2010 (DOI: 10.1002/anie.201001188).
6. Takeshi Yamamoto, Tetsuya Yamada, Yuuya Nagata, and Michinori Suginome, “High-Molecular-Weight Polyquinoxaline-Based Helically Chiral Phosphine (PQXphos) as Chirality-Switchable, Reusable, and Highly Enantioselective Monodentate Ligand in Catalytic Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp.7899-7901, 2010 (DOI: 10.1021/ja102428q).