

「プロセスインテグレーションに向けた  
高機能ナノ構造体の創出」  
平成 21年度採択研究代表者

平成 21 年度 実績報告
------------------

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。

本年度はキラルナノ分子ロッドの精密合成法として, ニッケル錯体を用いるリビング重合法を確立するとともに, モノイソシアニドとのブロック共重合によって, 剛直なキラルナノ分子ロッドがより柔軟な「ひも」によってつながれた, 特徴的な構造を有するマルチブロック共重合体の合成に成功した。また, 合成したキラルナノ分子ロッドの構造と機能について調べ, キラル側鎖を配したキラルナノ分子ロッドのらせん不斉(右巻き/左巻き)が溶媒によって可逆的かつ完全に変化することを見出した。一方, キラルナノ分子の機能として注目される「キラル触媒」としての利用についても検討を行った。キラル誘起を行うためのキラル側鎖, および遷移金属触媒への配位を担う配位結合部位を集積したキラルナノ分子ロッドを合成し, 不斉パラジウム触媒反応の配位子として用いた。スチレン類のヒドロシリル化において最高 97%ee の選択性が得られ, 本キラルナノ分子ロッドが, 極めて精緻かつ均一に形作られ, 不斉反応における優れたキラル反応場を提供することを明らかにした。また, 溶媒に依存したらせんキラリティーの可逆的変化を利用することで, らせんキラリティーを自由に切り替えることができ, R 体, S 体の何れをも高いエナンチオ選択性で与える, 全く新しいキラル高分子配位子を見出した。今後は, これらの触媒機能の一層の開拓を進めると同時に, 顕微鏡観察によるキラルナノ分子ロッドの形状の直接観察や集合状態の観察, およびキラルナノ分子ロッドの膜としての集積化について検討を進める予定である。

## § 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、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

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

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。本年度はその手始めに、キラルナノ分子ロッドの精密合成を行う上での基本法となる、配位リビング重合法の最適化を行った。また、同法を用いることで、複数のキラルナノ分子ロッドが柔軟な「ひも」で連結された形状を有する新規マルチブロック共重合体の合成も行った。さらに、キラルナノ分子ロッドの可逆的なキラリティー制御を通じ、両エナンチオマーを高選択性で自在に作り分けることのできる、全く新しいキラル高分子配位子の開発に成功した。

### 1. キラルナノ分子ロッドの精密合成

#### 1.1. 有機ニッケル錯体を開始剤として用いる 1,2-ジイソシアノベンゼンのリビング重合

これまでにキラルナノ分子ロッドの合成法として用いてきた、有機パラジウム錯体を開始剤とするリビング重合法よりも高速かつ経済的な重合系として、有機ニッケル錯体を開始剤として用いるリビング重合を開発した(Yamada, Noguchi, Nagata, Suginome, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48* (4), 898)。

#### 1.2. 1,2-ジイソシアノベンゼンとイソシアニドのリビングブロック共重合による、ロッド/コイルマルチブロック共重合体の合成

ニッケル開始剤を用いる上記重合法の開発により、1,2-ジイソシアノベンゼンとイソシアニドのブロック共重合が可能になった。1,2-ジイソシアノベンゼンから生じるポリキノキサリンが極めて剛直ならせん状キラルロッド構造を取るのに対し、イソシアニドの重合で生じるポリイミノメチレンならせん構造は取るものの、より柔軟性の高い「ひも」状の性質を有する(図1)。この方法は、本研究で次年度以降に見込まれるキラルナノロッドの集積化と機能化に利用する予定である(Yamada, Suginome, *Macromolecules* **2010**, in press)。

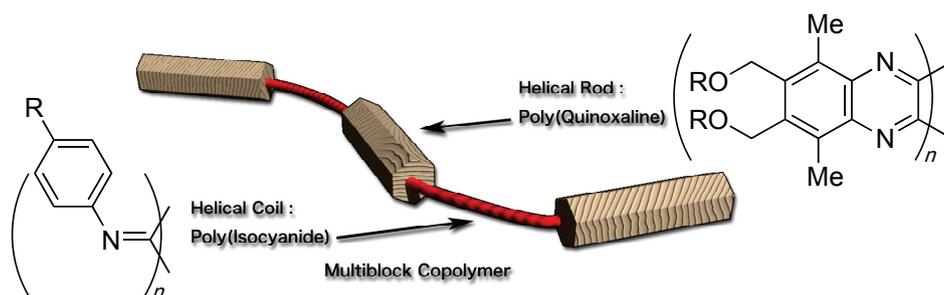


図 1

## 2. キラルナノ分子ロッドの構造制御—らせん方向の可逆的制御

側鎖にキラリティー制御部位として光学活性(R)-2-ブトキシメチル基を有するらせん状ポリキノサリン(40~100量体)は、溶媒に依存したらせん反転挙動を示すことを見出した(図2)。このキラルナノ分子ロッドはクロロホルム中でほぼ完全な右巻き構造を取るが、溶媒を留去したのち 1,1,2-トリクロロエタンに溶解すると、完全な左巻き構造へと変化する。この変化は可逆的であり、クロロホルムに再溶解することにより右巻きへと変化する(Yamada, Nagata, Suginome, submitted for publication)。

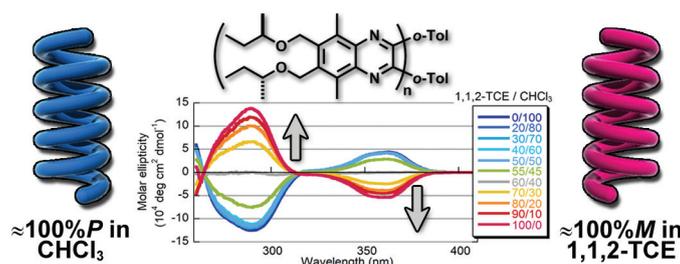


図 2

## 3. キラルナノ分子ロッドの機能—らせんキラリティー制御に基づく両エナンチオマーの高選択的作り分け

キラリティー制御部位として光学活性(R)-2-ブトキシメチル基、金属への配位部位としてジフェニルホスフィノ基を側鎖に集積した長鎖(1000量体)キラルナノ分子ロッドを合成し、スチレンのパラジウム触媒ヒドロシリル化反応にキラル高分子配位子として用いた。クロロホルムまたはトルエン溶液から得たキラル高分子配位子を用いた場合にはS体のヒドロシリル化生成物が97%eeのエナンチオ選択性で得られた(図3)。同じ高分子を 1,1,2-トリクロロエタン中で加熱したところ、らせんの左巻きへの完全な反転が進行し、これをヒドロシリル化の配位子として用いたところ、R体のヒドロシリル化生成物が93%eeのエナンチオ選択性で得られた。これらの選択性は、高分子のらせんキラリティーをキラル反応場構築に用いた例としては従来にないほど高いものであるのみならず、らせん高分子に特徴的な大きなコンフォメーション変化である「らせん反転」を実際の機能に結びつけた例として、今後のキラルナノ分子ロッドの機能創出の手がかりを与える成果と思われる(Yamamoto, Yamada, Nagata, Suginome, submitted for publication)。

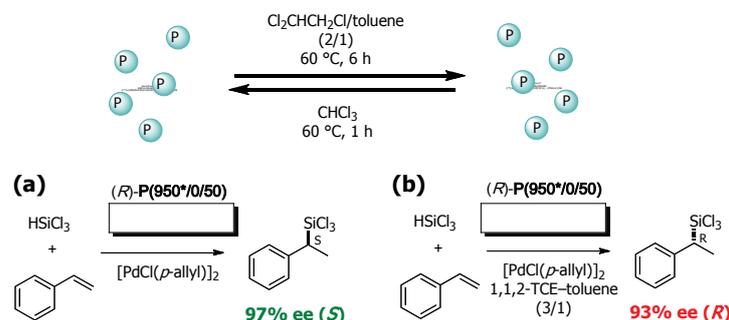


図3

来年度以降、このらせん反転の詳細な分析によって、その機構を明らかにするとともに、らせん反転を効果的に組み込んだ不斉触媒反応の開拓を行う。また、本研究の後半においてキラルナノ分子ロッドの集積に基づいた機能化を行うため、原子間力顕微鏡を利用して、ロッド構造と集積状態の相関に関する情報を得ることを予定している。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

・論文詳細情報

#### ①1. Chiral Arylnickel Complexes as Highly Active Initiators for Screw-Sense Selective Living Polymerization of 1,2-Diisocyanobenzenes

Yamada, T.; Noguchi, H.; Nagata, Y.; Suginome, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48* (4), 898-904. [DOI: 10.1002/pola.23842]

#### 2. Differentially Protected Diboron for Regioselective Diboration of Alkynes: Internal-Selective Cross-Coupling of 1-Alkene-1,2-diboronic Acid Derivatives

Iwadate, N.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548–2549. DOI [10.1021/ja1000642]

#### ②1. Rhodium-Catalyzed Dehydroborylation of Styrenes with Naphthalene-1,8-Diaminatoborane ((dan)BH): New Synthesis of Masked $\beta$ -Borylstyrenes as New Phenylene-Vinylene Cross-Coupling Modules

Iwadate, N.; Suginome, M. *Chem. Lett.* **2010**, in press.

#### 2. Synthesis of Helical Rod-Coil Multiblock Copolymers by Living Block Copolymerization of Isocyanide and 1,2-Diisocyanobenzene Using Arylnickel Initiators

Yamada, T.; Suginome, M. *Macromolecules* **2010**, in press.

#### 3. Langmuir-Blodgett Films of Helical Rigid-Rod Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s

Ito, Y.; Miyake, T.; Suginome, M.; Katakura, R.; Mitsuishi, M.; Miyashita, T. *Polym. J.* **2010**, in press.

#### 4. Nickel-Catalyzed Asymmetric Addition of Alkyne C-H Bonds Across 1,3-Dienes Using

TADDOL-Based Chiral Phosphoramidite Ligands

Shirakura, M.; Suginome, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, in press.