

「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

H23 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) (研究代表者)

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

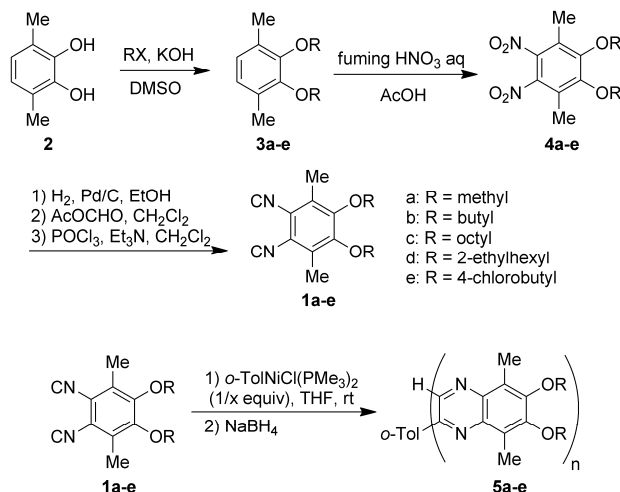
§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)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。今年度は、ポリキノキサリンキラルナノロッドの合成法の開発、らせんキラリティー制御の新手法の確立、高選択的キラル触媒としての利用について学会ならびに論文発表を行った。また、それに加えて同キラルナノロッドの集積による機能性高分子膜の開発に関する研究を行い、口頭発表を行った。

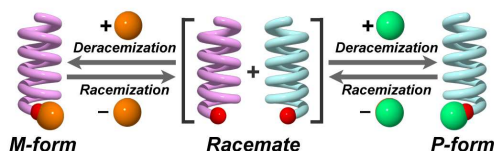
(1) 側鎖にアルコキシ基を有するポリキノキサリン合成法の開発

キラルナノロッドの構造制御や機能開拓において、側鎖の果たす役割は極めて大きく、様々な官能性側鎖を導入する方法を開発することが望ましい。これまで、キノキサリン環の6,7位にはアルコキシメチル基を導入していたが、今回初めて6,7-ジアルコキシ置換体の合成を行い、従来と同様の条件下で重合反応が進行することを明らかにした。³⁾



(2) 高分子末端へのキラルゲストの選択的導入によるらせんキラリティー制御

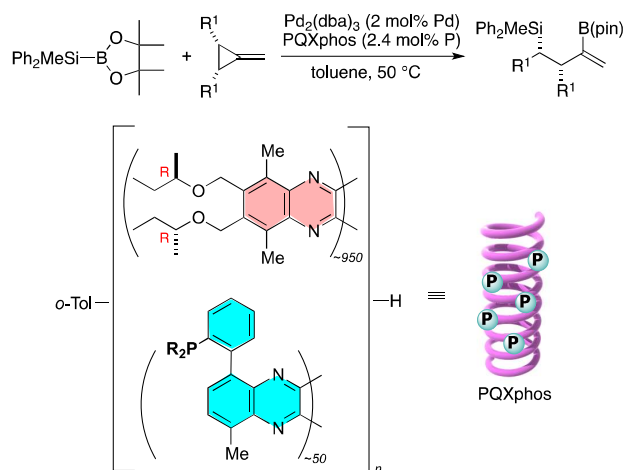
既に本研究者らの研究グループにおいて、高分子末端にキラル置換基を導入することで右あるいは左巻らせんをらせん方向選択的に誘起することに成功している。今回アキラルな末端官能基を有するラセミ体のポリキノキサリンをまず合成し、末端官能基にキラル置換基を重合後に導入することによって、光学活性らせんが誘起されることを見出した。⁴⁾



(3) キラルらせん高分子触媒 PQXphos を用いた高エナンチオ選択的炭素-炭素結合切断反応

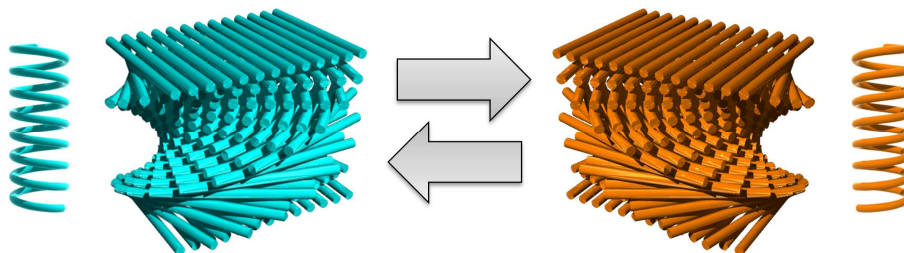
昨年度までに世界で初めてらせん高分子をキラル配位子とする触媒的不斉反応システムの構

築に成功しているが、今回 meso 体のメチレンシクロプロパン誘導体のシリルボランとの反応による不斉非対称化を行い、95%を超える不斉収率で光学活性ホウ素ケイ素置換有機化合物を得ることに成功している。現在らせんの可逆的反転を利用したエナンチオマーの高選択的作り分けや、触媒の高活性化に取り組んでいる。



(4) ポリキノキサリンの精密集積に基づいた可視光選択反射膜の創製

ポリキノキサリンはその高分子主鎖に様々な官能基を導入することによって新しい分子機能を実現できる新しい機能集積プラットフォームとなることが示されつつある。このことは、上記キラル高分子触媒において、キラルらせん構築を司るキラル側鎖と、触媒機能を誘起するリン官能基が独立に導入され、それぞれがお互いの機能を損なうことなく働いて、高度なキラル触媒作用を発現していることによっても示されている。本研究課題においては、それに加えて高分子鎖も集積させることにより、高分子集合体としての新しい機能を創製することも目標の一つとなっている。本研究項目においては、ポリキノキサリンがロッド状の分子形態を有していることを利用して、基盤上に集積させ、新しい機能を実現している。この高分子集積体はコレステリックな規則構造を有しており、可視光の選択反射膜として機能する。特に塩素置換基を側鎖に有するモノマーとキラル側鎖を有するモノマーユニットを含む3元共重合体を用いることが重要であり、組成を変化させることで青色反射膜、緑色反射膜、赤色反射膜を得ることができる。興味深いことにこの選択反射機能を得るためには溶媒キャスト法による薄膜作成後に溶媒蒸気に曝すことが必要であり、クロロホルム蒸気に曝した場合には右円偏光を、1,1,1-トリクロロエタンの蒸気では左円偏光を選択的に反射する。



§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Hideki Ihara, Masashi Koyanagi, and Michinori Suginome, "Anthranilamide: A Simple, Removable Ortho-Directing Modifier for Arylboronic Acids Serving also as a Protective Group in Cross-Coupling Reactions", *Org. Lett.*, vol. 13, pp.4758–4761, 2011 (DOI: 10.1021/ol200764g)
2. Takeshi Yamamoto, Yuto Akai, Yuuya Nagata, and Michinori Suginome, "High-Molecular-Weight Polyquinoxaline–Phosphine (PQXphos) as an Efficient Chiral Ligand for Asymmetric Biaryl Synthesis by Suzuki-Miyaura Coupling", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 50, pp.8844-8847, 2011 (DOI: 10.1002/anie.201103792)
3. Yuuya Nagata and Michinori Suginome, "Synthesis of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s with Alkoxy Side Chains by Aromatizing Polymerization of 4,5-Dialkoxy-substituted 1,2-diisocyanobenzenes", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol 49, 4275-4282, 2011 (DOI: 10.1002/pola.24871)
4. Yuuya Nagata, Satoru Ohashi, and Michinori Suginome, "Control of Helical Chirality of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Based on Post-Polymerization Modification of the Terminal Group by Chiral Small Molecules", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 50, pp.1564-1571. 2012 (DOI: 10.1002/pola.25926)
5. Michinori Suginome, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Yuto Akai, "Catalytic Asymmetric Synthesis Using Chirality-Switchable Helical Polymer as a Chiral Ligand", *Pure App. Chem.*, ASAP. *in press*