

「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

H24 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 研究代表者: 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

## § 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)

本研究では、キラルナノロッドとして用いるらせん高分子の精密合成、キラリティー制御、および高次集積に基づいて、これまでにない機能の実現を目指している。既にこれまでの研究において、キラルナノロッドの不斉触媒機能を見出すとともに、その3次元集積に基づく選択反射膜としての機能を新たに見出している<sup>1)</sup>。今年度は、らせん構造の制御に関する基礎的な知見の集積を図りながら、不斉触媒および選択反射の二つの機能について、さらなる検討を行った。

### (1) キラリティー変換を特徴とするキラル高分子配位子 PQXphos を用いた不斉合成

遷移金属に配位するジアリールホスフィノペンダントと、らせんキラリティーの制御のためのキラル側鎖を集積したキラルナノロッド PQXphos が、パラジウム触媒による不斉ヒドロシリル化反応と不斉鈴木-宮浦カップリング反応における極めて有効なキラル触媒として作用することを既に見出している。今年度は、PQXphos を用いた触媒的不斉反応の新しい例示として、*meso*-メチレンシクロプロパン(MCP)類の開環シリルホウ素化による不斉非対称化が極めて高い不斉収率で進行することを見出した。この反応では従来、リン原子上に3,5-キシリル基を有するMOP型配位子が最も有効であり、縮環型 *meso*-MCP の反応において90-91%ee の選択性を与えることが報告されていた。同じキラル配位子を用いると単環式MCPの反応における選択性は約80%eeまで低下する。これに対し、今回用いたPQXphos はいずれのMCPの反応においても95%ee以上の高い選択性を与えた。1,1,2-トリクロロエタンを含んだ溶媒中で右巻きのPQXphos を加熱すると、完全に左巻きへのらせん反転が進行した。このらせん反転したPQXphosを用いることで、右巻きPQXphosから得られたのとは逆の絶対配置を有するエナンチオマーが高い不斉収率で得られた<sup>3)</sup>。

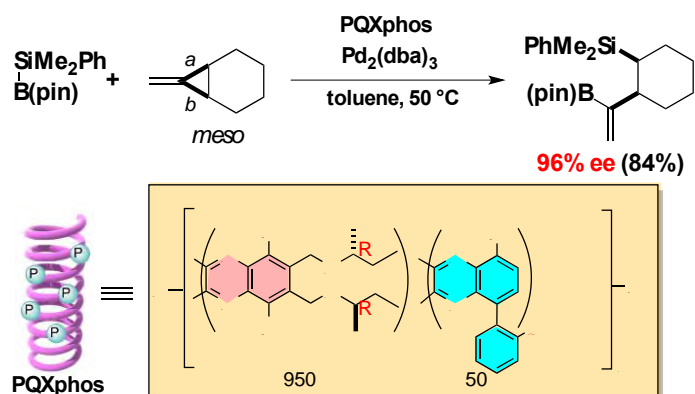


図1 キラルナノロッドをキラル配位子とする不斉シリルホウ素化

PQXphos は高いエナンチオ選択性に留まらず、従来の小分子配位子を大きく凌駕する触媒活性を示すことも合わせて明らかにした。今後は、PQXphos が従来の低分子配位子よりも高い選択性、触媒活性を有する触媒反応を探索するとともに、パラジウム以外の遷移金属を用いる不斉触媒反応への展開を図る。

## (2) 波長及びキラリティーのスイッチングが可能な可視光選択反射膜の創製

$\omega$ -クロロオクチルオキシ側鎖と、らせんキラリティーの制御のためのキラル側鎖を集積したキラルナノロッドからガラス基板上に作成したフィルムが、可視光を波長選択的に反射することを見出している。この現象を詳細に調べたところ、 $\omega$ -クロロオクチルオキシ側鎖の含有率を大きくすると、高分子主鎖同士の距離が増加し、それに伴って選択反射波長が長波長シフトすることがわかった。これに対して、キラル側鎖の含有率を増加させると、高分子鎖におけるらせん方向選択性が高まることで、コレステリック状高次構造のピッチが小さくなり、それに伴って選択反射は短波長シフトする。このような、集積するモノマーの構成比を変化させる方法に加え、単一の組成を有するコポリマーを用いた場合でも、フィルム作成時に用いる溶媒蒸気の組成比を変化させることにより、可視光全波長にわたって反射光の波長制御を行うことに成功した。

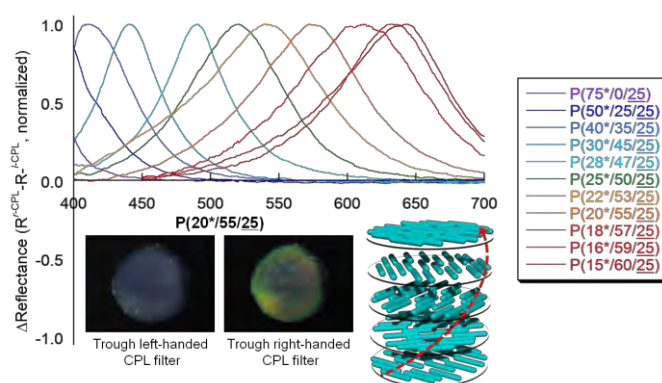


図2 キラルナノロッドフィルムの反射UV-visスペクトルの組成依存性

また、側鎖にピレンペンダントを導入することにより、溶媒によって蛍光発光が変化するキラルナノロッドを合成することに成功した<sup>6)</sup>。

## (3) キラルナノロッドの合成と利用のための新規遷移金属触媒反応の開発

キラルナノ分子ロッドを用いた触媒的不斉合成反応の開発のために、新規触媒反応の開発も行っている。今年度は、ピリジンの脱芳香化を伴うヒドロホウ素化反応<sup>2)</sup>と、メチルクロロシラン類のメチル基上での位置選択的 C-H ボリル化反応<sup>5)</sup>を開発した。いずれも従来にない新反応であり、不斉触媒反応への展開や、キラルナノロッド合成に応用可能な反応であり、反応条件のさらなる最適化を進めている。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. Michinori Suginome, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Y. Tetsuya Yamada, and Yuto Akai, "Catalytic Asymmetric Synthesis Using Chirality-Switchable Helical Polymer as a Chiral Ligand," *Pure App. Chem.*, vol. 84, pp.1759-1769, 2012. (DOI: 10.1351/PAC-CON-11-08-23)
2. Toshimichi Ohmura, Kazuyuki Oshima, and Michinori Suginome, "Regioselective Synthesis of 1,2-Dihydropyridines via Rhodium-catalyzed Hydroboration of Pyridines," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.134, 3699–3702, 2012. (DOI: 10.1021/ja3002953)
3. Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Yuuya Nagata, Toshimichi Ohmura, and Michinori Suginome, "Enhanced Catalyst Activity and Enantioselectivity with Chirality-switchable Polymer Ligand PQXphos in Pd-catalyzed Asymmetric Silaborative Cleavage of *meso*-Methylenecyclopropanes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.134, pp.11092-11095 2012. (DOI: 10.1021/ja303506k)
4. Kazuyuki Oshima, Toshimichi Ohmura, and Michinori Suginome, "Dearomatizing Conversion of Pyrazines to 1,4-Dihydropyrazine Derivatives via Transition-Metal-Free Diboration, Silaboration, and Hydroboration," *Chem. Commun.*, vol.48, pp.8571-8573, 2012. (DOI: 10.1039/C2CC34086K)
5. Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe, and Michinori Suginome, "Catalytic Functionalization of Methyl Group on Silicon: Iridium-Catalyzed C(sp<sup>3</sup>)–H Borylation of Methylchlorosilanes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.134, pp.17416-17419, 2012. [DOI: 10.1021/ja307956w]
6. Yuuya Nagata, Tsuyoshi Nishikawa, Michinori Suginome, "Solvent-dependent fluorescence and circular dichroism properties of poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing pyrene pendants", *Chem. Commun.*, vol.48, pp.11193–11195, 2012. [DOI: 10.1039/C2CC36275A]