

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

H25 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. 研究実施の概要

本研究では、らせん高分子を機能集積のためのプラットフォームとして利用するナノロッドと見立て、ナノロッドへの機能団の集積と、ナノロッドのさらなる高次集積に基づいた、階層的な機能集積によるボトムアッププロセスを利用した新機能開拓を目指している。本年は、キラルらせん構造の誘起に関する基礎的な知見を新たに得たほか、不斉触媒としての利用と可視光選択反射膜の開発について研究を進めた。以下がその主要な研究成果である。

### (1) キラルナノロッドを触媒として用いる不斉合成

安価に入手可能な(-)-メントールをキノキサリン環6位と7位に導入したところ、右巻き構造を示したのに対し、導入位置を5,8位としたところ、左巻き構造を示した。この骨格にジフェニルホスフィノペンダントを導入し、トリクロロシランによるスチレンのパラジウム触媒ヒドロシリル化反応を行ったところ、(-)-メントールを6,7位に導入した右巻き配位子が95%eeの選択性で*S*体の生成物を与えたのに対し、5,8位に導入した左巻き配位子は90%eeの選択性で*R*体の生成物を与えた。

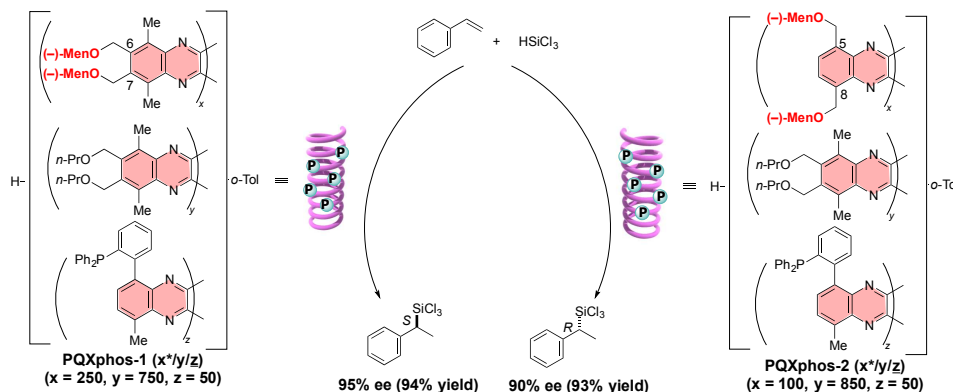
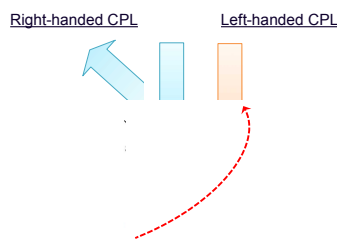


図 (-)-メントールを側鎖に導入した右巻きおよび左巻きらせん高分子配位子を用いたパラジウム触媒不斉ヒドロシリル化反応

### (2) キラルナノロッド集積膜の可視光選択反射膜としての利用

3元キノキサリン共重合体から溶媒キャストで薄膜を調製した。溶媒アニーリングで用いる2種類の溶媒の混合比を変化させることにより、可視光の全ての領域にわたって反射波長を変化させることに成功した。また、同様の溶媒効果によって、反射光の円偏光のキラリティーを変換することにも成功した。この選択反射膜は、可視光の全領域をカバーするとともに、円偏光のキラリティーを可逆的にスイッチングすることのできる初めての非液晶薄膜である。



### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報

1. Toshimichi Ohmura, Akihito Kijima, Yusuke Komori, Michinori Suginome, "Cycloaddition-based C–H Alkynylation of Isoindoles Leading to the Synthesis of Fluorescent 1,3-Dialkynylisoindoles", *Org. Lett.* vol. 15, pp.3510–3513, 2013 (DOI: 10.1021/ol401051d).
2. Kanayo Nakada, Masaki Daini, Michinori Suginome, "Palladium-catalyzed Carboboration: Borylative Coupling of Alkynes with Alkenes through Activation of Boron-Chlorine Bonds", *Chem. Lett.* vol. 42, pp.538-540, 2013 (DOI: 10.1246/cl.2013.538).
3. Toshimichi Ohmura, Kazuyuki Ohshima, Michinori Suginome, "Synthesis of Cyclic Alkenylborates via Silaboration of Alkynes Followed by Hydrolysis for Utilization in External-Base-Free Cross Coupling", *Organometallics*, vol. 32, 2870-2873, 2013 (DOI: 10.1021/om400138u).
4. Masashi Koyanagi, Nils Eischenauer, Hideki Ihara, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Anthranilamide-Masked o-Iodoarylboronic Acids as Coupling Modules for Iterative Synthesis of ortho-Linked Oligoarenes", *Chem. Lett.*, vol. 42, 541-543, 2013 (DOI: 10.1246/cl.2013.541).
5. Yuuya Nagata, Tetsuya Yamada, Takumi Adachi, Yuto Akai, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome, "Solvent-Dependent Switch of Helical Main-Chain Chirality in Sergeants-and-Soldiers-type Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s: Effect of the Position and Structures of the "Sergeant" Chiral Units on the Screw-Sense Induction", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, 10104-10113, 2013 (DOI: 10.1021/ja403391m).
6. Takeshi Yamamoto, Takumi Adachi, Michinori Suginome, "Complementary Induction of Right- and Left-handed Helical Structures by Positioning of Chiral groups on the Monomer Units: Introduction of (–)-Menthol as Side Chains of Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s", *ACS Macro Lett.*, vol. 2, 790-793, 2013 (DOI:

10.1021/mz4003326).

7. Masaki Daini, Akihiko Yamamoto, Michinori Suginome, "Nickel-Catalyzed Cyclizative trans-Carboboration of Alkynes through Activation of B–Cl Bonds Using Organometallic Reagents as a Donor of Organic groups", *Asian. J. Org. Chem.*, vol. 2, 968-976, 2013 (DOI: 10.1002/ajoc.201300164).
8. Toshimichi Ohmura, Takeru Torigoe, Michinori Suginome, "Functionalization of Tetraorganosilanes and Permethyloligosilanes at a Methyl Group on Silicon via Iridium-Catalyzed C(sp<sup>3</sup>)-H Borylation", *Organometallics*, vol. 32, 6170-6173, 2013 (DOI: 10.1021/om400138u).