

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

杉野目 道紀(京都大学大学院工学研究科 教授)

3. 事後評価結果

○評点

A+ 期待を超える十分な成果が得られている

○総合評価コメント

光学活性らせん高分子を「キラルナノロッド」として扱い、機能や構造集積のプラットフォームとすることで、ボトムアッププロセスによる高度な機能発現をめざした。従来の小分子の自己集積に頼ったプロセスと比較して、キラルナノロッド上への機能集積は、らせん状に配置された側鎖において精密かつ自在に行うことが可能であり、また、ナノロッド自身の集積により、高度な複合機能発現が期待される。

キラルナノロッドの新合成法として、有機ニッケル錯体を開始剤とする高速リビング重合法を開発した。また、従来のそれぞれの官能基をもつモノマーを合成し重合させるキラルナノロッド合成法に代え、後にクロスカップリングさせることができる臭素原子を有する「プラットフォームポリマー」を合成し、重合後、化学修飾により様々の機能性置換基を導入する方法を開発した。

側鎖にキラル置換基を集積したキラルナノロッドが、完全な右巻き、または左巻きらせんを形成するのみならず、溶媒効果、温度または圧力などの外部刺激によって、らせんを完全に反転させることを見出した。このキラル反転が可能なキラルナノロッド触媒系は、一種類だけで、不斉反応において極めて高い選択性で両エナンチオマーをうる事が可能であり、触媒機能に新しい概念を加えたことになる。

「キラリティ制御部位」と「主鎖間相互作用部位」とを併せ持つキラルナノロッドからなる高分子薄膜が、薄膜調整後に溶媒蒸気でアニーリングを行うことにより、コレステリック状高次構造を形成し、クロロホルム蒸気に曝すと426nmの可視光を選択的に反射する青色膜となり、キラル成分を減少させると、反射波長は赤色シフトし、緑色、さらには赤色へと変化することが認められた。この場合、いずれも右円偏光を選択的に反射した。一方、1,2-ジクロロエタン蒸気に曝すと左円偏光を可視域全領域において波長選択的に反射することが認められた。またこれらの混合溶媒蒸気に曝した場合、その比によって選択反射波長と反射円偏光キラリティを可視域全領域で自在に制御しうることを明らかにした。

キラルナノロッドのらせん変換を利用したエナンチオ選択性の高い不斉触媒の実現は、特筆すべき成果である。今後は、らせん反転の発現機序、原理を解明するとともに、光物性工学者など異分野の研究者との交流を深め、実用化を見据えた応用展開を期待したい。