

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/094362

発行日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(43) 国際公開日 平成19年8月23日(2007.8.23)

(51) Int.Cl.
C08G 73/06 (2006.01)F1
C08G 73/06テーマコード(参考)
4J043

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

出願番号 特願2008-500523 (P2008-500523)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2007/052620
 (22) 国際出願日 平成19年2月14日(2007.2.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-38355 (P2006-38355)
 (32) 優先日 平成18年2月15日(2006.2.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

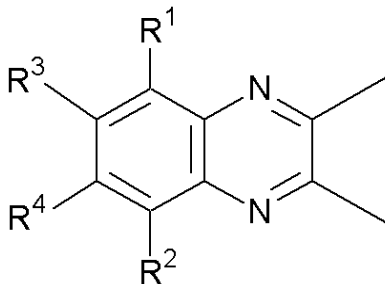
(71) 出願人 504132272
 国立大学法人京都大学
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
 (74) 代理人 110000280
 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所
 (72) 発明者 杉野目 道紀
 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学
 法人京都大学大学院工学研究科内
 (72) 発明者 山本 武司
 京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学
 法人京都大学大学院工学研究科内
 Fターム(参考) 4J043 QC21 RA41 SA02 SA87 SB02
 UA121 UA131 UB401 XB26 ZB31

最終頁に続く

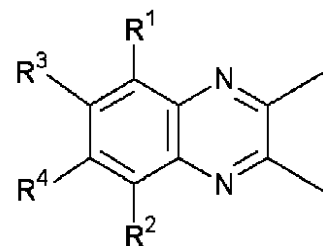
(54) 【発明の名称】 配位性側鎖を有する光学活性らせんポリマー

(57) 【要約】

本発明は、式(1)：



(1)



(1)

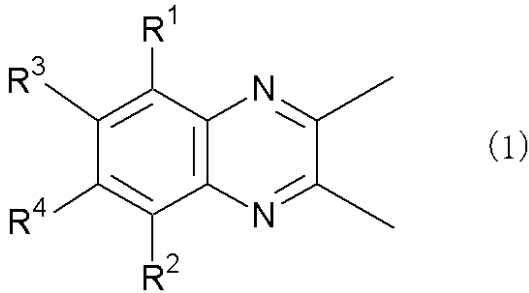
(式中、R¹~R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、環状アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシル基、カルバモイル基、アルコシカルボニル基およびペルフルオロアルキル基からなる群より選ばれた基であり、少なくとも1つが金属と配位結合可能な部位を有する基である。また、R¹~R⁴は同じ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表わされるユニットを含む光学活性らせんポリマー。

【化 1】



10

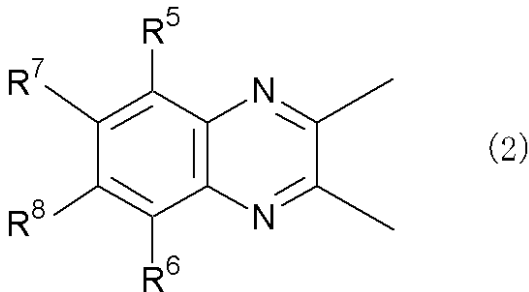
(式中、R¹~R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、環状アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基およびペルフルオロアルキル基からなる群より選ばれた基であり、少なくとも1つが金属と配位結合可能な部位を有する基である。また、R¹~R⁴は同じかまたは異なり、R¹とR³、R³とR⁴またはR⁴とR²がそれぞれ環を形成していてもよい。)

20

【請求項 2】

請求の範囲第1項に記載の光学活性らせんポリマーに、さらに下記式(2)で表わされるユニットを含む光学活性らせんポリマー。

【化 2】



30

(式中、R⁵~R⁸は、それぞれ独立して、水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、環状アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基およびペルフルオロアルキル基からなる群より選ばれた基である。また、R⁵~R⁸は同じかまたは異なってもよく、R⁵とR⁷、R⁷とR⁸またはR⁸とR⁶がそれぞれ環を形成していてもよい。)

【請求項 3】

光学活性らせんポリマーが、共重合体である請求の範囲第1項または第2項に記載の光学活性らせんポリマー。

40

【請求項 4】

金属と配位結合可能な部位を有する基が、リン原子、窒素原子および硫黄原子からなる群より選ばれた少なくとも1つ原子を有する請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の光学活性らせんポリマー。

【請求項 5】

配位結合可能な部位の少なくとも1つに金属が配位した請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の光学活性らせんポリマー。

【請求項 6】

配位する金属が、第4~6周期の4~16族の元素およびランタニド元素からなる群よ

50

り選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第5項記載の光学活性らせんポリマー。

【請求項7】

請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の光学活性らせんポリマーが用いられたキラル高分子触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、配位性側鎖を有する光学活性らせんポリマーおよび配位性側鎖と金属が配位結合したキラル高分子触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

我々の身の回りにある合成高分子は、一般的にランダムな構造を取るのに対し、DNAやタンパク質に代表される生体高分子には、左右一方向のらせん状のものが数多く存在する。そこで、生体高分子だけでなく、左右一方向のらせん状のポリマーを人工的に合成することが近年検討されている。

【0003】

たとえば、Y. Ito et al., J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 11880 およびM. Suginome et al., Org. Lett., 2002, 4, 351 には、不斉リビング重合による完全ならせん方向の制御を伴った光学活性らせんポリマーが開示されている。しかし、これらの文献には、側鎖に機能性を有する置換基を導入することが開示されておらず、らせんポリマーにさらなる機能性を付与させ、具体的に活用することも開示されていない。

【0004】

ところで、医薬産業や材料科学における光学活性化合物への需要の増大に伴い、不斉有機合成は、急速な発展を遂げてきた。なかでも、光学活性分子触媒を用いた触媒的不斉合成法は、少量の光学活性源から多量の光学活性生成物が得られる（不斉分子数増幅）ため、重点的に研究が進められている。この分野のさらなる発展に向け、従来のデザインとはまったく異なるキラル触媒の開発が強く求められている。キラル高分子配位子は、低分子配位子では構築し得ないキラル反応場を提供し得る点、および回収・再利用の容易さにおいて、次世代の実用キラル配位子として注目され始めている。

【0005】

しかしながら、配位子を有するキラル高分子のほとんどは、単に優れたキラル低分子配位子を高分子に担持させただけのものであり、光学活性を有する低分子化合物をベースとするキラル触媒は、光学活性体を合成するのに多大な労力を費やすことが多く、また、ベースとなった低分子配位子を用いた場合の選択性を凌駕することがないなどの問題がある。

【0006】

また、M. Reggelin et al., Proceeding of the National Academy of Sciences of the USA, 2004, 101, 5461 には、配位子にパラジウムが配位結合した側鎖を有する、ポリメタクリル酸メチルを用いた不斉合成が開示されている。該ポリマーの配位子は、嵩高い構造であり、主鎖がらせん構造を有するので、光学活性を持っている。しかしながら、主鎖であるポリメタクリル酸メチルは柔軟であるため、らせん構造が不安定であり、該ポリマーを用いた不斉合成は、高温を避けて行なわなければならない、また、該ポリマーの利用、回収および精製の各過程でラセミ化が起こりやすいなどの問題がある。

【発明の開示】

【0007】

本発明は、金属と配位結合可能な部位を有する、新規な光学活性らせんポリマーを提供することを目的とする。さらに、本発明は、不斉反応場の構築にキラルな高分子構造そのものを活かした高選択的不斉触媒系として、配位性側鎖を有する光学活性らせんポリマーおよびキラル高分子触媒を提供することを目的とする。

【0008】

10

20

30

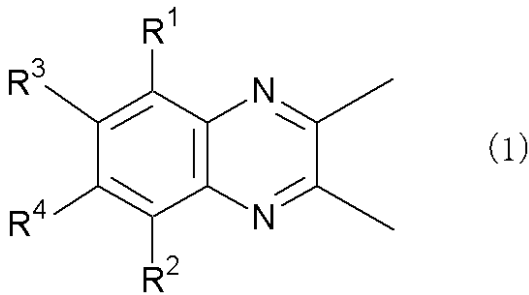
40

50

本発明は、下記式(1)で表わされるユニットを含む光学活性らせんポリマーに関する

【0009】

【化1】



10

【0010】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、環状アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基およびペルフルオロアルキル基からなる群より選ばれた基であり、少なくとも1つが金属と配位結合可能な部位を有する基である。また、 $R^1 \sim R^4$ は同じかまたは異なり、 R^1 と R^3 、 R^3 と R^4 または R^4 と R^2 がそれぞれ環を形成していてもよい。)

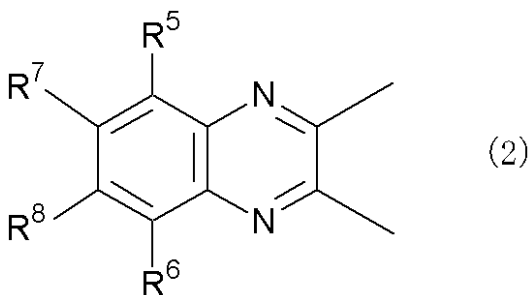
20

【0011】

本発明の光学活性らせんポリマーは、さらに、下記式(2)で表わされるユニットを含むことが好ましい。

【0012】

【化2】



30

【0013】

(式中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、環状アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基およびペルフルオロアルキル基からなる群より選ばれた基である。また、 $R^5 \sim R^8$ は同じかまたは異なってもよく、 R^5 と R^7 、 R^7 と R^8 または R^8 と R^6 がそれぞれ環を形成していてもよい。)

40

【0014】

本発明の光学活性らせんポリマーは、共重合体であることが好ましい。

【0015】

本発明の光学活性らせんポリマーにおいて、金属と配位結合可能な部位を有する基は、リン原子、窒素原子または硫黄原子を有する基であることが好ましい。また、前記配位結合可能な部位は、金属と配位結合したものであることが好ましい。前記金属は、第4～6周期の4～16族の元素およびランタニド元素からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0016】

50

本発明は、また、前記光学活性らせんポリマーが用いられたキラル高分子触媒にも関する。

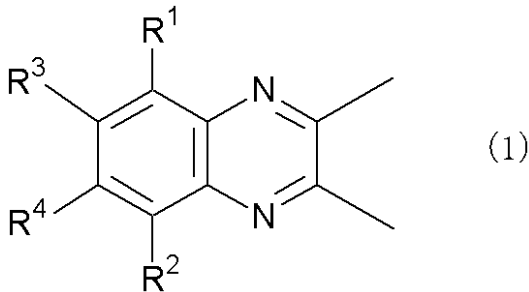
【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は、下記式(1)で表わされるユニットを含む光学活性らせんポリマーに関する。

【0018】

【化3】



10

【0019】

式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、環状アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基およびペルフルオロアルキル基からなる群より選ばれた基であり、少なくとも1つが金属と配位結合可能な部位を有する基である。また、 $R^1 \sim R^4$ は同じかまたは異なり、 R^1 と R^3 、 R^3 と R^4 または R^4 と R^2 がそれぞれ環を形成していてもよい。

20

【0020】

直鎖または分岐アルキル基の炭素数は、1~18であることが好ましい。直鎖または分岐アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。

【0021】

不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~18であることが好ましい。不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基の具体例としては、たとえば、ビニル基、アリル基などの炭素数2~18のアルキレン基、エチニル基、プロパルギル基などが挙げられる。

30

【0022】

環状アルキル基の炭素数は、3~10であることが好ましい。環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基などが挙げられる。

【0023】

アリール基の炭素数は、6~14であることが好ましい。アリール基の具体例としては、フェニル基、キシリル基、ベンジル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、アズレニル基などが挙げられる。

40

【0024】

芳香族複素環基としては、たとえば、1~3個の窒素原子、1個の酸素原子および1個の硫黄原子からなる群より選ばれた少なくとも1種と炭素原子とからなる5~14員環の単環式、二環式または三環式の芳香族複素環基が挙げられる。芳香族複素環基の具体例としては、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、インドリル基、ピロリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、イソベンゾフラニル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、イミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基などが挙げられる。

50

【0025】

脂肪族複素環基としては、たとえば、1～3個の窒素原子、1個の酸素原子および1個の硫黄原子からなる群より選ばれた少なくとも1種と炭素原子とからなる5～7員環の単環式脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、ペリジノ基、ピロリジノ基、テトラヒドロフラニル基、モルホリニル基、ピペラジニル基、チオモルホリニル基、イミダゾリジニル基、チアゾリジニル基、ヘキサヒドロピリミジニル基などが挙げられる。

【0026】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

10

【0027】

アミノ基としては、たとえば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、無置換のアミノ基などが挙げられる。

【0028】

アルコキシ基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基などが挙げられる。

【0029】

カルバモイル基としては、たとえば、ナフチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。

20

【0030】

アルコキシカルボニル基としては、たとえば、炭素数が2～10のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0031】

ペルフルオロアルキル基としては、たとえば、炭素数が1～6のペルフルオロアルキル基が挙げられる。

【0032】

前記置換基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基、ビニル基、アリール基、エチニル基、プロパルギル基などの不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、アリール基、複素芳香環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、カルバモイル基などが挙げられる。

30

【0033】

また、式(1)で表わされるユニットにおいて、 R^1 と R^2 とが同一であるか、または R^3 と R^4 とが同一であるか、あるいは R^1 と R^2 とが同一であるとともに R^3 と R^4 とが同一であることが、得られるらせんポリマーの構造安定性および制御性の観点から好ましい。

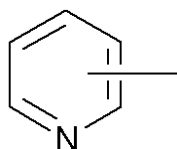
【0034】

金属と配位結合可能な部位を有する基としては、たとえば、リン原子、窒素原子または硫黄原子を有する基が好ましい。金属と配位結合可能な部位を有する基の具体例としては、ピリジン環、キノリン環、オキサゾリン環またはチオフェン環を有する基、ビピリジル基などが挙げられる。好適な金属と配位結合可能な部位を有する基の例としては、下記式(3)～(6)で表わされる基などが挙げられる。

40

【0035】

【化4】



(3)

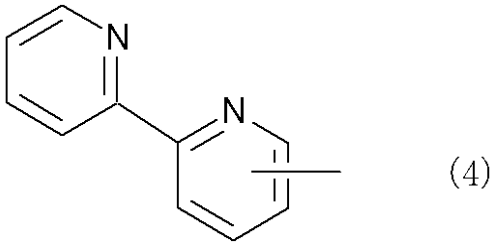
50

【 0 0 3 6 】

(式中、結合の位置は、オルト、メタおよびパラのいずれの位置であってもよい。)

【 0 0 3 7 】

【 化 5 】



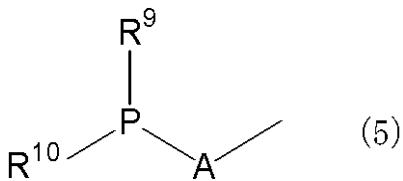
10

【 0 0 3 8 】

(式中、結合の位置は、オルト、メタおよびパラのいずれの位置であってもよい。)

【 0 0 3 9 】

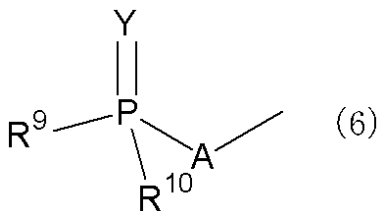
【 化 6 】



20

【 0 0 4 0 】

【 化 7 】



【 0 0 4 1 】

式 (5) および式 (6) において、 R^9 および R^{10} は、同じかまたは異なってもよく、それぞれ独立して、置換を有していてもよい、アリール基、炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐アルキル基、シクロアルキル基、複素芳香環基、脂肪複素環基、アルコキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基などである。A は、直接結合、置換を有していてもよい、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐アルキル基、アリール基、複素芳香環基、脂肪複素環基、含酸素アルキル基、含窒素アルキル基などである。Y は、酸素原子または硫黄原子である。

30

【 0 0 4 2 】

前記置換基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、プロパルギル基などの不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、アリール基、複素芳香環基、脂肪複素環基、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、カルバモイル基などが挙げられる。

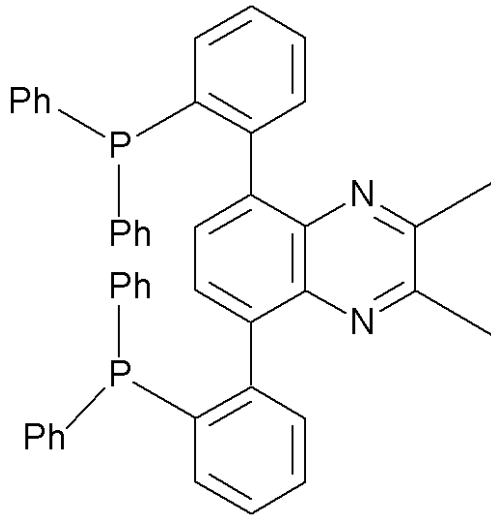
40

【 0 0 4 3 】

式 (1) で表わされるユニットの具体例としては、以下の式 (7) ~ (1 5) で表わされる基などが挙げられる。これらの中では、式 (7) で表わされる基および式 (1 2) で表わされる基は、コンフォメーションが固定されやすい点で好ましい。なお、式中、Ph はフェニル基、Me はメチル基を示す。

【 0 0 4 4 】

【化 8】

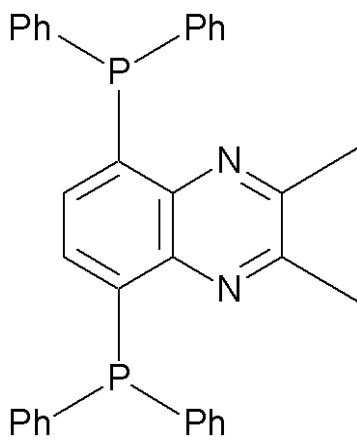


(7)

10

【 0 0 4 5 】

【化 9】

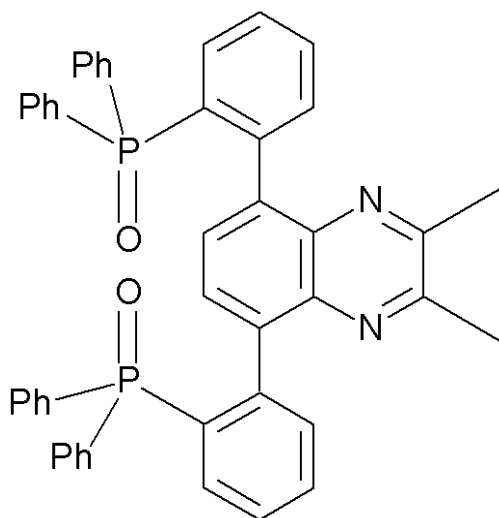


(8)

20

【 0 0 4 6 】

【化 1 0】

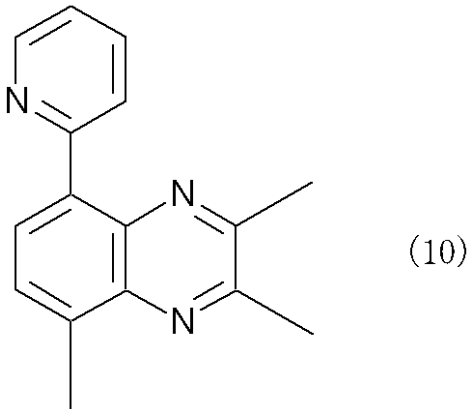


(9)

40

【 0 0 4 7 】

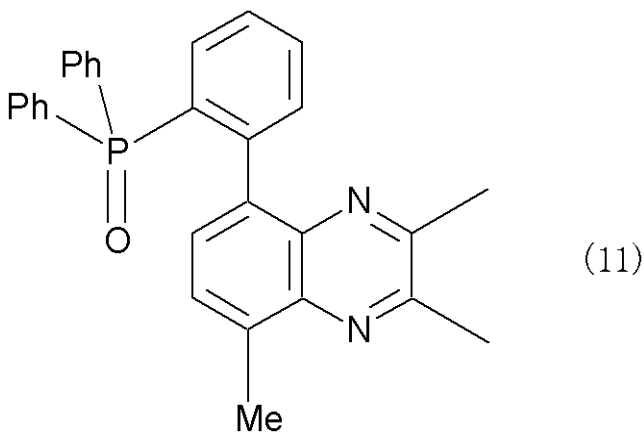
【化 1 1】



10

【 0 0 4 8 】

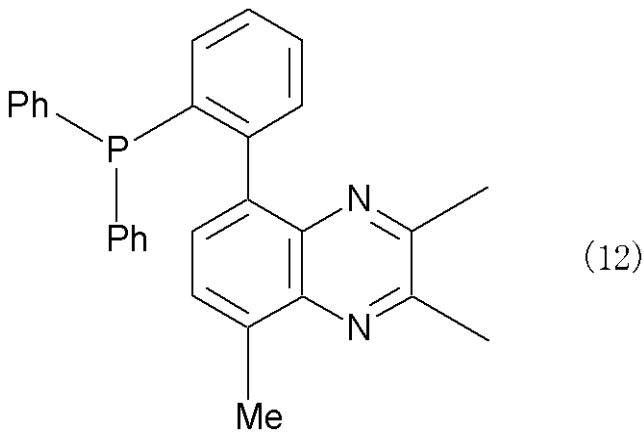
【化 1 2】



20

【 0 0 4 9 】

【化 1 3】

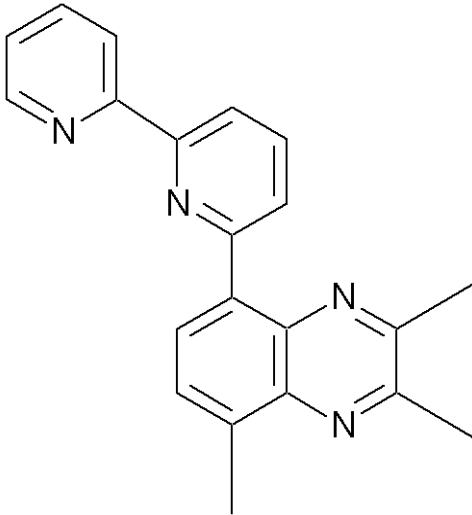


30

【 0 0 5 0 】

40

【化 1 4】

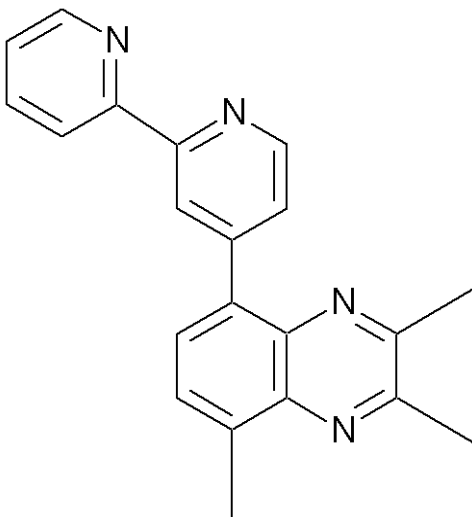


(13)

10

【 0 0 5 1】

【化 1 5】



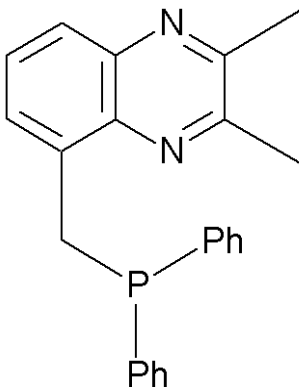
(14)

20

30

【 0 0 5 2】

【化 1 6】



(15)

40

【 0 0 5 3】

金属との配位様式としては、単座配位、2座配位などが挙げられる。2座配位する配位子では、反応効率が低く、単座配位する配位子によって初めて効率的な反応が実現されるような系が少なくない。そのような場合には、単座型配位子を用いることが好ましい。

【 0 0 5 4】

本発明の光学活性らせんポリマーとしては、式(1)で表わされるユニットを含むホモ

50

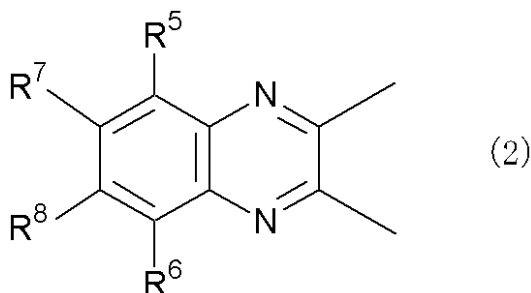
ポリマーおよびコポリマーが挙げられるが、コポリマーが好ましい。

【0055】

コポリマー成分のコモノマー由来のユニットとしては、以下の式(2)で表わされるユニットが好ましい。

【0056】

【化17】



10

【0057】

式中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、環状アルキル基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基およびペルフルオロアルキル基からなる群より選ばれた基である。また、 $R^5 \sim R^8$ は同じかまたは異なってもよく、 R^5 と R^7 、 R^7 と R^8 または R^8 と R^6 がそれぞれ環を形成していてもよい。

20

【0058】

$R^5 \sim R^8$ は、前述のとおりであって、 R^5 と R^1 、 R^6 と R^2 、 R^7 と R^3 および R^8 と R^4 が、それぞれ、同一ではない。したがって、コポリマーを構成している式(1)で表わされるユニットと式(2)で表わされるユニットとは、同一ではない。

【0059】

式(2)で表わされるユニットの具体例としては、ポリマーの溶解性およびらせんの巻き方向の制御に優れる点で、下記式(16)で表わされるユニットおよび(17)で表わされるユニットが好ましい。また、合成、単離および同定が容易である点で、下記式(18)で表わされるユニットが好ましい。

30

【0060】

式(2)で表わされるユニットにおいて、 $R^5 \sim R^8$ のいずれかの基が、スルホン酸ナトリウムが置換されたアルキル基であることが、水溶性を付与することができる点で好ましい。その代表例としては、下記式(19)で表わされるユニットが挙げられる。

【0061】

式(2)で表わされるユニットにおいて、 $R^5 \sim R^8$ のいずれかがアルコキシ基を有することが、両親媒性を付与することができる点で好ましい。その代表例としては、下記式(20)で表わされるユニットなどが挙げられる。

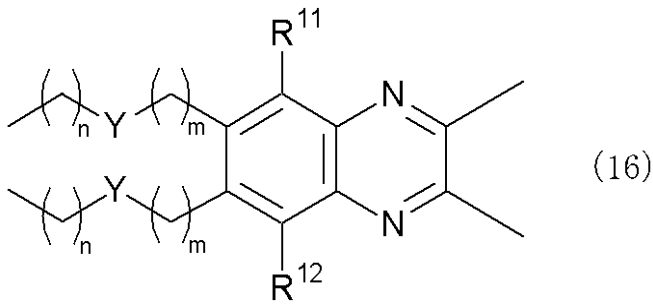
【0062】

式(2)で表わされるユニットのなかでは、含フッ素溶媒に特異的に溶解するペルフルオロ基を側鎖に有するユニットは、回収および再利用の点で好ましい。

40

【0063】

【化 18】

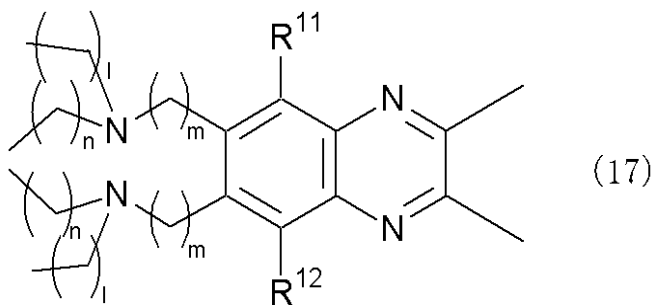


【0064】

式中、Yは、酸素原子または硫黄原子を示す。R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基であることが好ましい。また、mは、1～12の整数であることが好ましい。nは、0または1～11の整数であることが好ましい。また、mとnとの和は、1～12の整数であることが好ましい。

【0065】

【化 19】

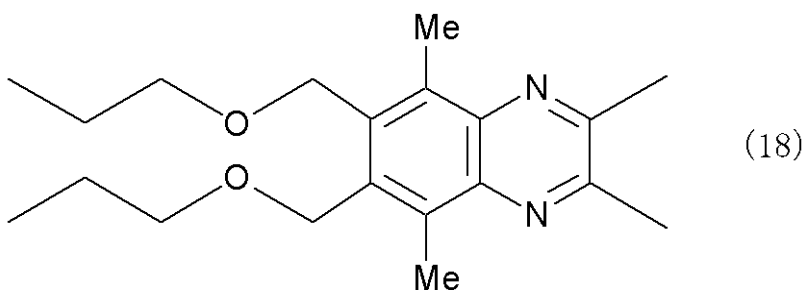


【0066】

式中、R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基であることが好ましい。lは、1～11の整数であることが好ましい。mは1～12の整数であることが好ましい。nは、0または1～11の整数であることが好ましい。また、mとnとの和は、2～18の整数であることが好ましい。

【0067】

【化 20】



【0068】

式中、Meは、メチル基を表わす。

【0069】

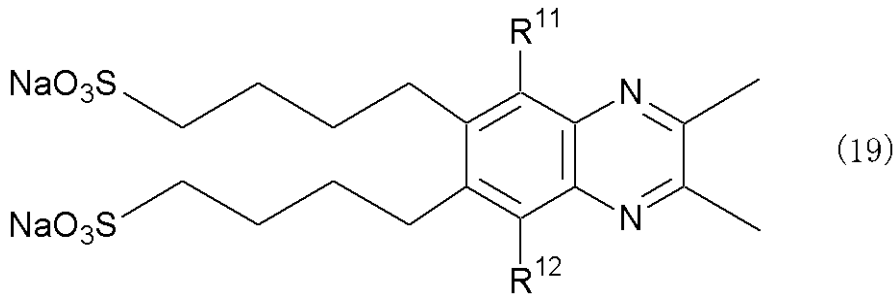
10

20

30

40

【化 2 1】

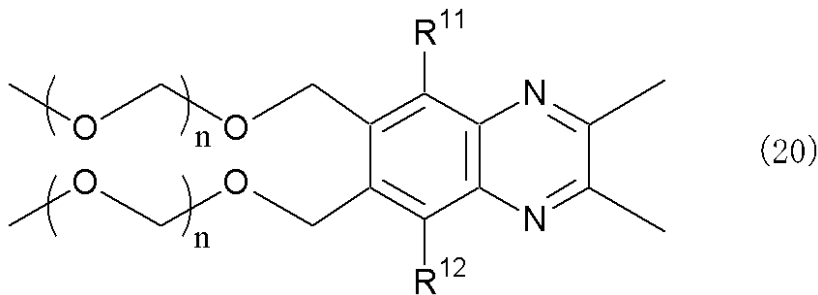


【 0 0 7 0】

式中、 R^{11} および R^{12} は、前記と同じである。

【 0 0 7 1】

【化 2 2】



【 0 0 7 2】

式中、 R^{11} 、 R^{12} および n は、前記と同じである。

【 0 0 7 3】

式(2)で表わされるユニットを含むコポリマーとしては、ランダムコポリマーおよびブロックコポリマーが挙げられる。これらの中では、ブロックコポリマーが好ましい。

【 0 0 7 4】

ポリマーの末端においては、らせん構造の均一性がやや崩れている可能性がある。したがって、ホモポリマーやジブロックポリマーにおいては、そのような構造の乱れた部分で起こる反応が触媒反応の選択性を下げる可能性がある。これに対して、トリブロックコポリマーは、触媒部位がポリマーの内部側に集まっており、不斉反応場におけるらせん構造の均一性を保つことができるので好ましい。トリブロックコポリマーとしては、金属と配位結合可能な部位を有する式(1)で表わされるユニットの光学活性らせんポリマーの両末端を、式(2)で表わされるユニットを有する光学活性らせんポリマーで挟む構造を有するトリブロックコポリマーが好ましい。

【 0 0 7 5】

また、式(19)で表わされる親水性のユニットと式(18)で表わされる疎水性のユニットを組み合わせた構造を有するトリブロックコポリマー、例えば、前記親水性のユニットからなるブロックと前記疎水性のユニットからなるブロックと前記親水性のユニットからなるブロックとがこの順で結合したトリブロックコポリマー、前記疎水性のユニットからなるブロックと前記親水性のユニットからなるブロックと前記疎水性のユニットからなるブロックとがこの順で結合したトリブロックコポリマーなどは、両親媒性を付与する点で好ましい。

【 0 0 7 6】

式(2)で表わされるユニットを含む光学活性らせんポリマーがコポリマーである場合、金属と配位結合可能な部位を有する式(1)で表わされるユニット1モルあたりの式(2)で表わされるユニットの量は、1~40モルであることが好ましく、2~20モルがより好ましい。式(1)で表わされるユニット1モルあたりの式(2)で表わされるユニット量は、ポリマー重量あたりの配位性部分の含有率向上させ、経済性や反応効率を高める観点から、40モル以下であることが好ましく、ポリマー鎖に配位する金属が多くなり

10

20

30

40

50

すぎるのを防止し、反応点同士の干渉により反応の立体選択性が低下することを抑制し、ポリマーの溶解度を高める観点から、1モル以上であることが好ましい。

【0077】

光学活性らせんポリマーの数平均分子量（以下、 M_n という）は、3,000～3,000,000が好ましい。なお、光学活性らせんポリマーの分子量分布（以下、 M_w/M_n という）は、光学収率などにさほど大きな影響はないため、任意である。

【0078】

本発明の光学活性らせんポリマーは、モノマー自体は光学活性を示さないが、らせんポリマーを形成すると光学活性を示す。

【0079】

本発明の光学活性らせんポリマーにおけるらせん構造は、非常に安定しているが、その安定性を左右する要因が3つ、すなわち、(i)式(1)で表わされるユニットの5、8位の置換基の嵩高さ、(ii)重合度（鎖長が伸びるほど安定）、および(iii)末端置換基の嵩高さがある。

【0080】

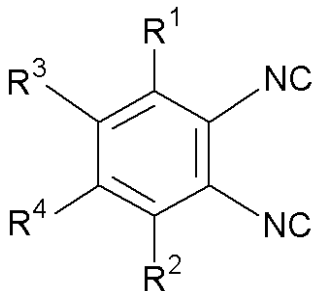
末端置換基の効果は、驚くほど大きく、両末端がメチル基である場合には、室温でラセミ化してしまう場合でも、片方の末端だけを、たとえば、1,1'-ビナフチル-2-ジイル基などの嵩高いアリール基に代えることにより、100程度の温度に加熱した場合であっても、まったくラセミ化しないポリマーとなる。また、ポリマーのらせん構造が安定であるほど、いったん形成された後には、らせんの巻き戻しが起こりがたくなる。

【0081】

本発明の光学活性らせんポリマーは、たとえば、重合開始剤を用いてモノマーとして下記式(21)で表わされる1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体を重合させることによって得られる。

【0082】

【化23】



(21)

【0083】

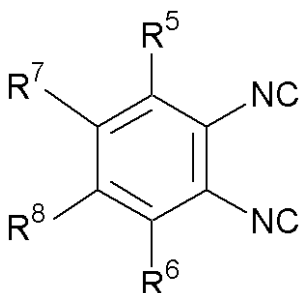
式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同じである。

【0084】

また、本発明の光学活性らせんポリマーをコポリマーとする場合、前記1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体に下記式(22)で表わされるモノマーを加えることにより、光学活性らせんコポリマーを調製することができる。

【0085】

【化24】



(22)

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

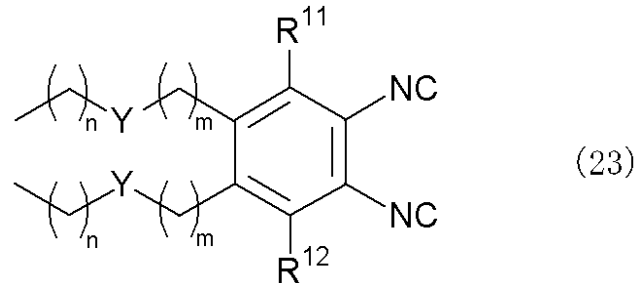
式中、 $R^5 \sim R^8$ は、前記と同じである。ただし、 $R^5 \sim R^8$ は、前記 $R^1 \sim R^4$ とそれぞれ同じであるが、 R^5 と R^1 、 R^6 と R^2 、 R^7 と R^3 および R^8 と R^4 がすべて同じ置換基となることはない。

【 0 0 8 7 】

式(22)で表わされるモノマーのなかでは、下記式(23)で表わされるモノマーが好ましく、下記式(24)で表わされる1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体がより好ましい。

【 0 0 8 8 】

【化25】



10

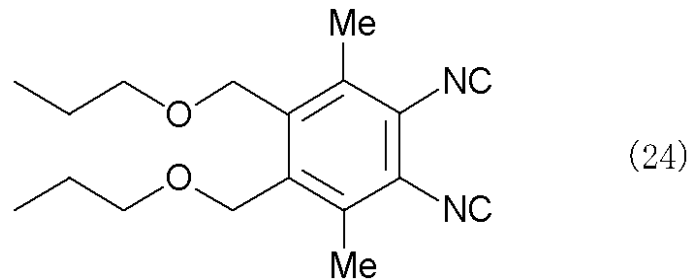
【 0 0 8 9 】

式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 Y 、 m および n は、前記と同じである。

20

【 0 0 9 0 】

【化26】



30

【 0 0 9 1 】

式中、 Me はメチル基を示す。

【 0 0 9 2 】

前記モノマーを重合させる際に用いられる重合開始剤は、芳香族化合物または芳香族複素環化合物と、ニッケルまたはパラジウム化合物とを配位子の存在下で反応させることによって得られる。

【 0 0 9 3 】

前記芳香族化合物または芳香族複素環化合物の母核は、特に限定されない。その例としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレンなどの炭化水素化合物、ピリジン、ピロール、インドール、チオフェン、フラン、ピラゾール、ピリミジン、キノリン、キノキサリンなどの複素環式化合物などが挙げられる。これらのなかでは、原料入手の容易さ、および合成の容易さの観点から、ベンゼンおよびナフタレンが好ましく、重合中間体との構造の類似性、開始剤の単離が容易であること、取り扱い易いことなどの点からキノキサリンが好ましい。

40

【 0 0 9 4 】

前記芳香族化合物または芳香族複素環化合物の置換基には、特に限定がない。前記芳香族化合物または芳香族複素環化合物の置換基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基〔 RSO_3- (Rはアルキル基を示す)、たとえば、 TsO (TsO はトシラートを示す)、 TfO (TfO はトリフラートを示す)など〕、アシロキシ基〔 RCO_2- (Rはアルキル基を示す

50

)、たとえば、AcO (Acはアセチル基を示す)、BzO (Bzはベンゾイルを示す) など)、または $O=P(OR)_2O$ などの擬ハロゲン、ハロゲン化マグネシウムなどの含金属置換基などが挙げられる。これらのなかでは、入手の容易さおよびニッケルやパラジウム化合物の調製の容易さの観点から、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が好ましい。

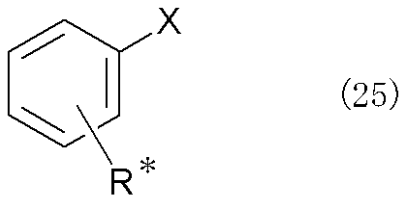
【0095】

前記芳香族化合物または芳香族複素環化合物は、特に限定されない。前記芳香族化合物または芳香族複素環化合物の例として、不斉炭素、軸不斉または面不斉を有するピナフチル誘導体、ピフェニル誘導体、フェロセン誘導体などが挙げられる。前記芳香族化合物または芳香族複素環化合物の好適な例としては、キラル芳香族化合物が挙げられ、なかでも下記式(25)で表わされる化合物および下記(26)で表わされる化合物が好ましく、下記式(27)で表わされる化合物および下記(28)で表わされる化合物がより好ましい。

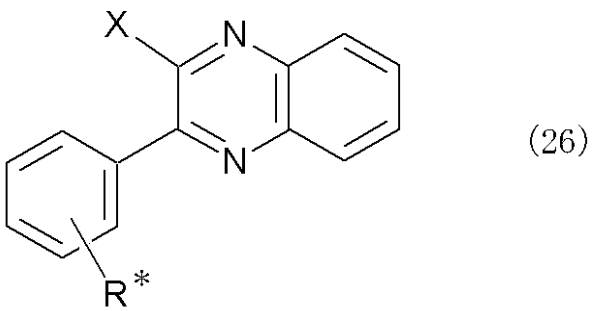
10

【0096】

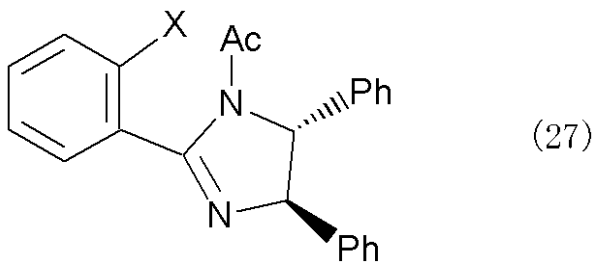
【化 2 7】



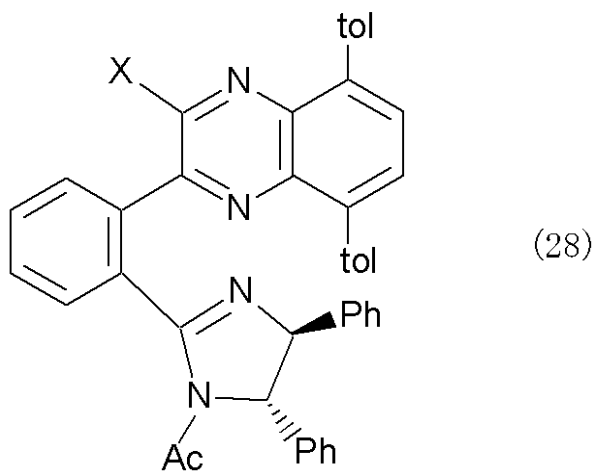
10



20



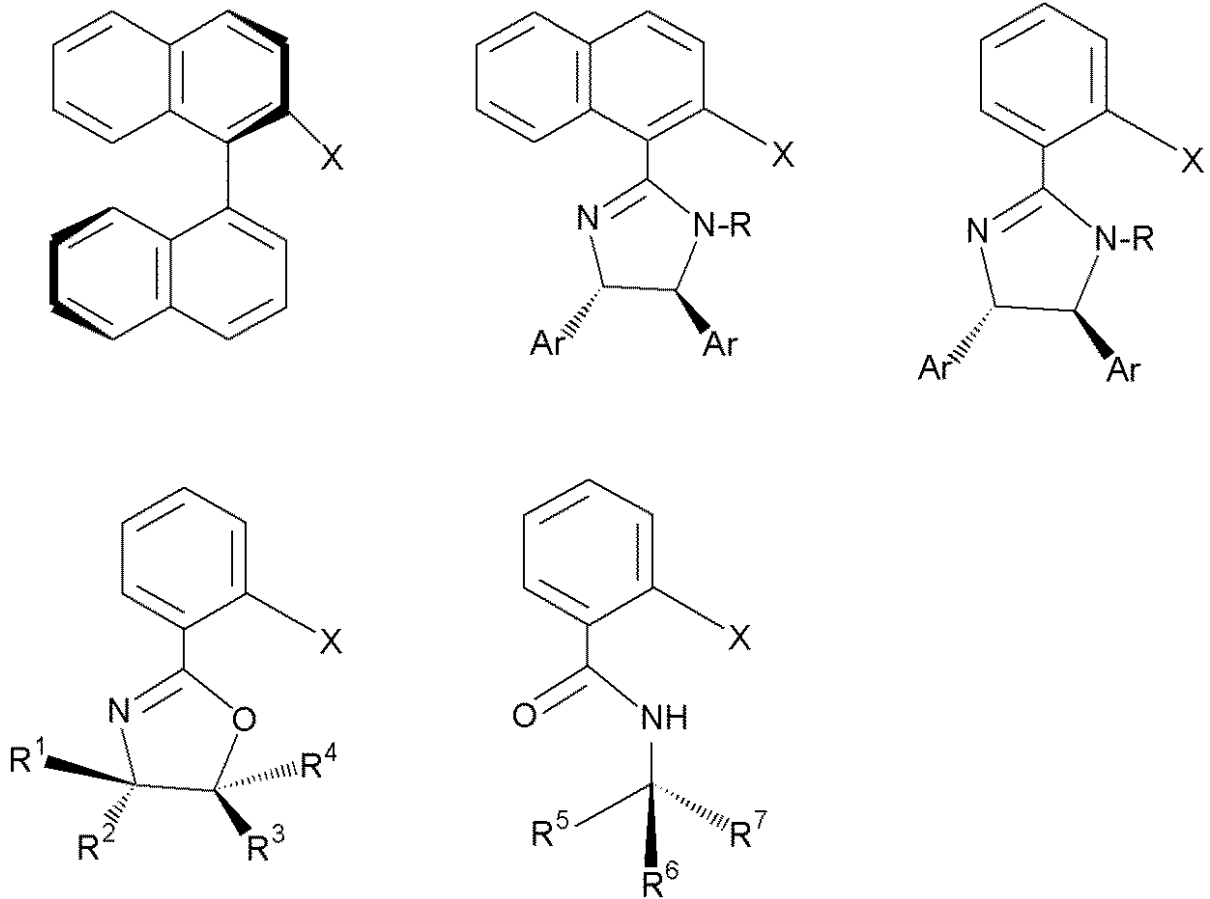
30



40

【 0 0 9 7】

【化28】



10

20

【0098】

式中、Xはハロゲン基、R^{*}は光学活性な置換基、Acはアセチル基、Phはフェニル基、tolはトリル基、Arはアリール基、RおよびR¹~R⁷は、それぞれ水素原子、置換を有していてもよい、直鎖または分岐アルキル基、不飽和二重結合を有する脂肪族炭化水素基、アリール基、芳香族複素環基、脂肪複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシル基およびカルバモイル基からなる群より選ばれた基であり、R¹~R⁴とR⁵~R⁷とはそれぞれ異なる。

30

【0099】

重合開始剤として用いられるニッケルまたはパラジウム化合物は、特に限定されない。重合開始剤の例としては、Ni(cod)₂(codは、1,5-シクロオクタジエンを示す。以下同じ)などのニッケル0価錯体、NiCl₂、NiBr₂、Ni(acac)₂(acacはアセチルアセトンを示す。以下同じ)などのニッケル2価化合物、Pd(OAc)₂(Acはアセチル基を示す。以下同じ)、Pd(acac)₂、PdCl₂、PdCl₂(NCCH₃)₂、PdCl₂(NCPh)₂、Cp(-allyl)Pd(Cpはシクロペンタジエニル、allylはアリル基を示す。以下同じ)、Pd(dba)₂(dbaはジベンザルアセトンを示す。以下同じ)、Pd₂(dba)₃、Pd(PPh₃)₄などのパラジウム化合物などが挙げられる。これらのなかでは、Ni(cod)₂、Cp(-allyl)Pd、Pd(dba)₂およびPd₂(dba)₃が好ましい。

40

【0100】

配位子は、ニッケルまたはパラジウムに配位可能なものであれば特に限定されない。配位子としては、たとえば、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、アルキルジアリールホスフィン、トリアリールホスフィン、ピリジン誘導体、ピピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体などが挙げられる。これらのなかでは、トリメチルホスフィンが好ましい。

【0101】

50

光学活性な配位子としては、たとえば、光学活性3級ホスフィン、光学活性ジホスフィン、光学活性カルベン、光学活性3級アミン、光学活性スルフィド、脱プロトン化可能な活性水素を有する光学活性1級または2級アミン、光学活性カルボン酸、光学活性アルコール、光学活性チオールとそれらの脱プロトン化されたアニオン体などが挙げられる。

【0102】

なお、本発明においては、前記芳香族化合物、前記芳香族複素環化合物および前記配位子の少なくとも1つが光学活性であればよい。

【0103】

重合開始剤の合成は、塩基性条件下で行なってもよい。その場合、用いられる塩基としては、たとえば、ピリジン、トリアルキルアミン、イミダゾール、*t*-ブトキシカリウム、*t*-ブトキシナトリウムなどが挙げられる。

10

【0104】

前記モノマーである1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体の不斉重合を行なう際の溶媒としては、たとえば、テトラヒドロフラン(以下、THFという)、1,4-ジオキサン、トルエン、ベンゼン、キシレン、ジエチルエーテル、ヘキサン、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、クロロホルムなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。溶媒のなかでは、THFが好ましい。

【0105】

前記重合開始剤は、配位子の存在下で、芳香族化合物または芳香族複素環化合物とニッケルまたはパラジウム化合物と、式(21)で表わされる1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体とを反応させることによって得られる。なお、前記芳香族化合物、芳香族複素環化合物および前記配位子のうちの少なくともいずれか一方が光学活性部位を有する。

20

【0106】

金属と配位結合可能な部位を有するユニットを含む光学活性らせんポリマーを合成するときに、金属と配位結合可能な部位を有するユニットを有するモノマーが嵩高く、重合が進まない場合には、配位結合可能な部位の前駆体を有するモノマーを重合させた後、高分子化反応によって配位結合可能な部位を付与することもできる。

【0107】

重合反応の終了後、反応系内に重合停止剤を加えてもよい。重合停止剤としては、たとえば、アルキルリチウム、アリールリチウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、金属亜鉛、金属アルミニウム、リチウムアルミニウムヒドリド、水素化ホウ素ナトリウムなどが挙げられる。

30

【0108】

光学活性らせんポリマーを製造する際の反応温度は、-20~60 であることが好ましい。反応温度は、反応速度を高め、十分な分子量のらせんポリマーを得る観点から、-20 以上であることが好ましく、分子量分布を狭め、らせん方向過剰率を向上させる観点から、60 以下であることが好ましい。

【0109】

前記光学活性らせんポリマーの製造方法としては、芳香族化合物または芳香族複素環化合物、ニッケルまたはパラジウム化合物および配位子を反応させた後、反応生成物である重合開始剤を精製し、その後に1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体を重合させてもよく、芳香族化合物または芳香族複素環化合物とニッケルまたはパラジウム化合物とを配位子を反応させた後に、精製しないまま1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体を重合反応させ、その後に生成物を精製してもよく、あるいは芳香族化合物または芳香族複素環化合物、ニッケルまたはパラジウム化合物、配位子および1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体を一括して混合し、重合反応を行なってもよい。

40

【0110】

ニッケルまたはパラジウムに結合する光学活性アリール基には、前記芳香族化合物または芳香族複素環化合物におけるハロゲン基以外のアリール部位をそのまま適用することができるが、なかでも下記式(29)で表わされる基および式(30)で表わされる基が好

50

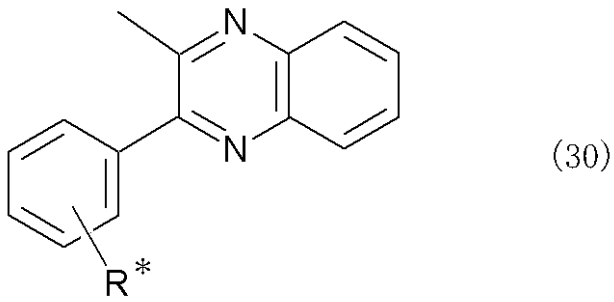
ましく、下記式(31)で表わされる基および式(32)で表わされる基がより好ましい。

【0111】

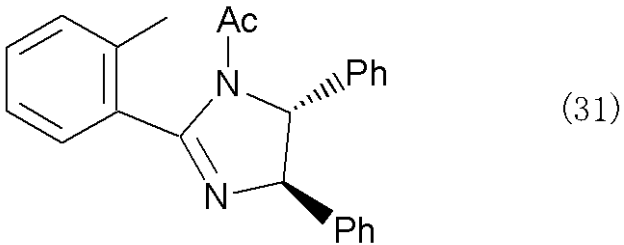
【化29】



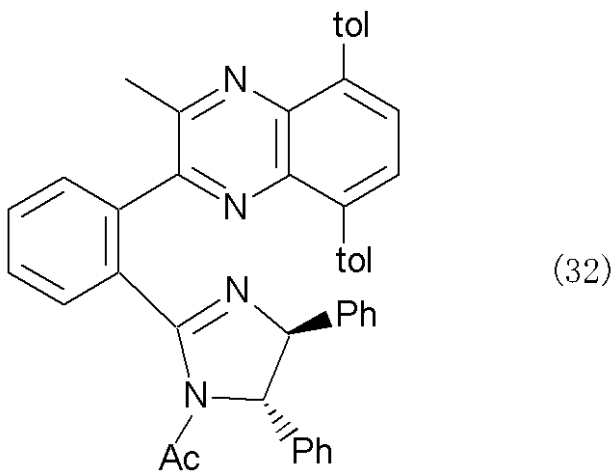
10



20



30



40

【0112】

式中、R*は光学活性な置換基、Acはアセチル基、Phはフェニル基、tolはトリル基を示す。

【0113】

なお、ニッケルまたはパラジウムに結合する光学活性基としては、前記光学活性アリー

50

ル基に限られず、前記配位子のうち光学活性なものであってもよい。

【0114】

また、ニッケルまたはパラジウムには、さらにハロゲン基または擬ハロゲン基が結合していることが好ましい。ハロゲン基または擬ハロゲン基としては、前記ハロゲンまたは擬ハロゲンが挙げられる。

【0115】

前記光学活性らせんポリマーは、有機ニッケル錯体または有機パラジウム錯体を開始剤とする1,2-ジイソシアノベンゼン誘導体の芳香化不斉リビング重合によって合成される。

【0116】

この不斉リビング重合は、C-M結合へのイソシアノ基の連続挿入反応によって進行する。開始剤が有する光学活性アール基(Ar^*)は、重合の進行につれて成長末端から遠ざかることとなる。それでも、らせんの制御が完全に行なわれるのは、前記らせんポリマーのらせん構造が極めて剛直なためである。らせん構造は、3量体程度の初期段階で形成されるが、この時点ではまだ左右らせんは巻き戻し可能で、 Ar^* の立体効果により、熱力学的に安定ならせんが形成される。重合度が増すにつれ巻き戻しが起きにくくなり、らせん構造は、すでに形成されているらせんの向きに沿って速度論的に形成される。

【0117】

光学活性らせんポリマーにおける配位結合可能な部位と配位結合する金属としては、たとえば、第4~6周期の4~16族の元素およびランタニド元素(fブロック元素)が挙げられる。これらの中では、パラジウム、ニッケル、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀、銅、鉄およびコバルトが好ましい。

【0118】

前記光学活性らせんポリマーと金属を配位結合させる際の金属化合物には、Cp、cod、acac、allyl、(p-C₃H₅)、NCCH₃、NCPh、dba、PPh₃、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子などの配位子を有する金属錯体を用いることが好ましい。前記金属化合物の具体例としては、Ni(cod)₂、NiCl₂、NiBr₂、Ni(acac)₂、Cp(allyl)Pd(II)、[PdCl(allyl)]₂、Pd(OAc)₂、Pd(acac)₂、PdCl₂、PdCl₂(NCCH₃)₂、PdCl₂(NCPh)₂、Pd(dba)₂、Pd₂(dba)₃、Pd(PPh₃)₄、Pt(cod)₂、Pt(PPh₃)₄、Pt(CH₂=CH₂)(PPh₃)₂、[Rh(cod)Cl]₂、[Rh(nbd)Cl]₂(nbdはノルボルナジエンを意味する)、RhCl(PPh₃)₃、Rh(acac)(CO)₂、Rh(acac)(CH₂=CH₂)₂、RuCl₃、Ru(acac)₃、[RuCl₂(CO)₃]₂、Ru₃(CO)₁₂、RuH₂(PPh₃)₄、Co(acac)₂、Co₂(CO)₈、[Au(CN-C₆H₁₁)₂]BF₄、Cu(OTf)₂、(CuOTf)₂、AgOTf、[IrCl(cod)]₂、Cu(CH₃CN)₄PF₆、Fe(acac)₃、FeCl₃、RuCl₂(cod)、RuCl₂(nbd)、[RuCl₂(ethylene)₂]₂などが挙げられる。これらのなかでは、Cp(allyl)Pd(II)が、錯体形成の効率が高い点で、好ましい。

【0119】

本発明の光学活性らせんポリマーは、キラルカラムやキラル分離膜などの光学異性体分離材料、非線形光学材料などの光学材料、キラル高分子材料、キラル高分子触媒、らせん高分子のもつ剛直性に由来した、皮膚などの生命体の力学的強度の保持成分、剛直なロッド形状およびらせん構造による物理的特性を利用した分野や製品への適用が可能である。

【0120】

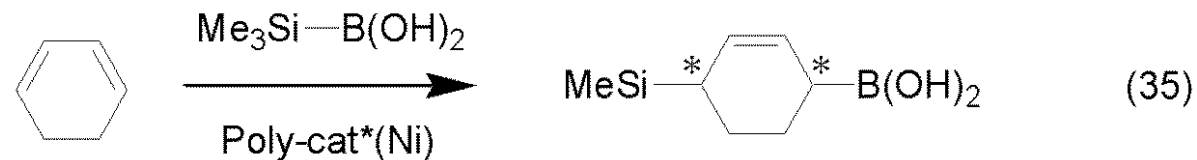
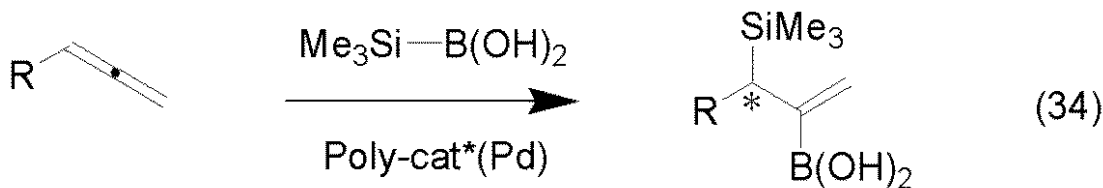
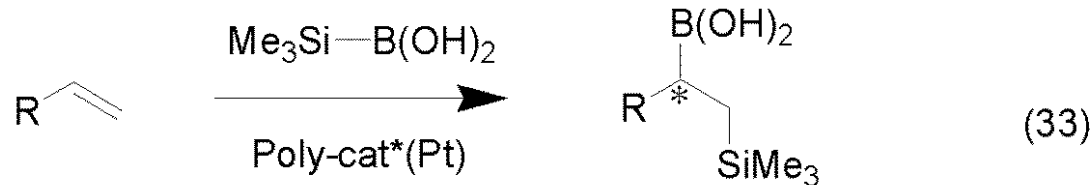
本発明の光学活性らせんポリマーを用いたキラル高分子触媒は、前記光学活性らせんポリマーにおける配位結合可能な部位と金属が配位結合することによって得られる。配位結合する金属としては、前記配位結合可能な部位と配位結合する金属と同じものを用いることができる。

【0121】

本発明のキラル高分子触媒を用いた反応としては、たとえば、ヒドロシリル化反応、シリルホウ素化反応、アリル位求核置換反応などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。本発明のキラル高分子触媒を用いた反応としては、より具体的には、式(33)、(34)および(35)に示されるように、アルケン、アレンおよび1,3-ジエンへの付加反応が挙げられる。なお、式(33)、(34)および(35)中のPoly-cat*は、本発明の光学活性らせんポリマーを用いたキラル高分子触媒であり、カッコ内のPt、PdおよびNiは、配位結合可能な部位に配位結合した金属である。

【0122】

【化30】



【0123】

本発明の触媒を用いた不斉合成における反応温度は、反応条件にもよるが、 $-80 \sim 150$ が好ましく、 $-60 \sim 80$ がより好ましく、 $-40 \sim 50$ がさらに好ましく、 $-20 \sim 35$ が特に好ましい。反応温度は、ポリマーのラセミ化によって光学収率を高める観点から、 150 以下であることが好ましく、ポリマーを溶解させ、反応の進行が早める観点から、 -80 以上であることが好ましい。

【0124】

また、前記機能とは別の新たな機能を発現させるために、側鎖部分に他の機能性を有する置換基を導入することにより、置換基の分子構造に起因する機能性らせんポリマーを創製することができる。このようにして創製された機能性らせんポリマーを介して生命機能発現の原理の解明や、導電性、発光性、液晶性、光応答性、強誘電性などを有する機能性材料を構築することができる。そのような置換基としては、たとえば、アゾベンゼン、1,2-ジアリールエテン、ポリチオフエン、ポルフィリンなどが挙げられる。

【0125】

さらに、立体的な規則性を有する高分子から、望みの向きのらせん構造を構築し、らせん軸に沿って任意の化合物群からなる置換基、有機化合物、無機化合物、フラレン、酵素などを自由自在に配列した機能性らせんポリマーの創製を期待することもできる。

【0126】

さらに、単一のらせんポリマーのみならず、らせんポリマーの集合体によって、精密な配列制御が可能になれば、「分子認識能」、「触媒作用」、「情報機能(自己複製や自己増殖)」などを発現するキラル識別材料、センサー、膜、液晶材料への利用など新規なキラル材料としての応用が期待される。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

したがって、本発明によれば、既存の高分子の性能をしのぐ革新的な機能性材料の創製につながるだけでなく、医療や医薬品開発などで重要なキラルテクノロジーの分野の進歩にも大いに貢献することが期待される。

【 実施例 】

【 0 1 2 8 】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

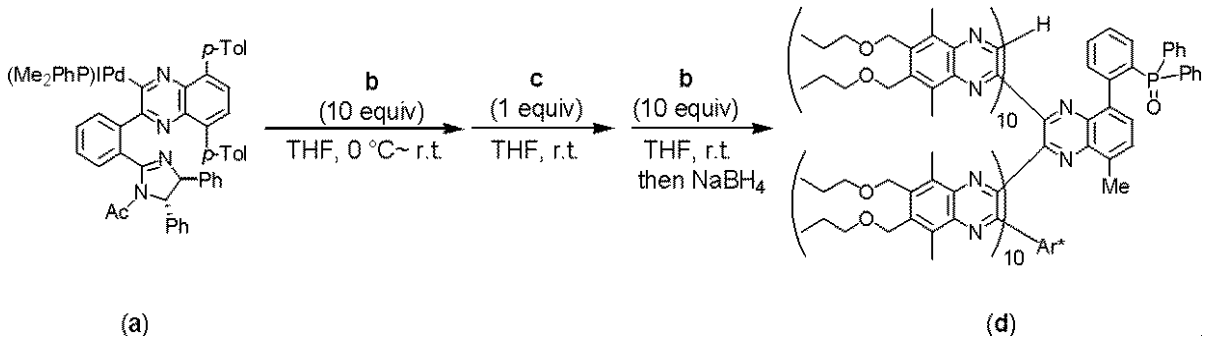
【 0 1 2 9 】

実施例 1 (光学活性らせんポリマーの製造)

1. 重合

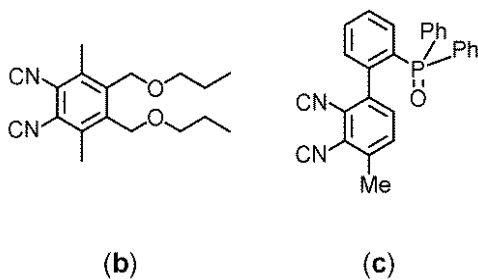
【 0 1 3 0 】

【 化 3 1 】



【 0 1 3 1 】

【 化 3 2 】



【 0 1 3 2 】

乾燥したシュレンク反応管に重合開始剤 (a) 102 mg (100 μmol) と 10 当量のモノマー (b) 301 mg (1.0 mmol) を入れ、反応容器を窒素置換した後、氷浴につけ THF 50 ml を加えて攪拌した。そのまま放置し、反応温度を室温までゆっくりと上昇させた。13 時間後、モノマーが完全に消費されたことを分析 GPC により確認した後、グローブボックス内で溶媒量を約半分まで濃縮し、1 当量のリン側鎖含有モノマー (c) 42 mg (99 μmol) を THF 2.5 ml に溶解した溶液を加えた。5 時間後にモノマー (c) が完全に消費されたことを確認し、モノマー (b) 300 mg (1.0 mmol) を加えた。17 時間後にモノマー (b) が完全に消費されたことを確認し、 NaBH_4 38 mg (1.0 mmol) を加え、そのまま攪拌を続けた。1 時間後に水を加え、 CHCl_3 で抽出した。有機相を水で 2 回洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。その後、エバポレーターで溶媒を留去し、真空乾燥することにより、キノキサリンコポリマー (d) を得た。分取 GPC でポリマー部分を分離精製した。得られたポリマーの収量は 679.1 mg、収率は 98% であった。

【 0 1 3 3 】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.89 (br s 6nH), 1.59 (br s 4nH), 2.34 (br s 6nH), 3.46 (br s 6nH), 4.58 (br s), 6.4-8.2 (br m); $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 29.53 (br s)

【 0 1 3 4 】

10

20

30

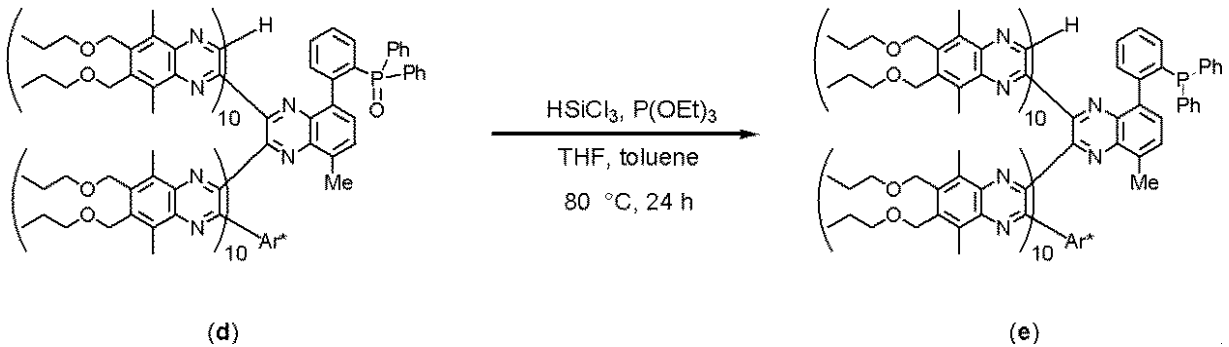
40

50

2. ホスフィンオキシドの還元

【0135】

【化33】



10

【0136】

乾燥したヤングコックつき反応管にポリマー(d)を入れ、チッ素置換した後、THF 7.5 ml およびトルエン 7.5 ml を加え、 $P(OEt)_3$ 343 μ l (2.00 mmol) とトリクロロシラン 1 ml (10 mmol) を加え、密閉した後、80 に加熱した。24 時間後にオイルバスから出し室温まで放冷した後、 $CHCl_3$ を加えて薄め、5 N の $NaOH$ 水溶液に氷を入れたものに注いだ。 $CHCl_3$ で 3 回抽出した後、有機相を飽和 $NaHCO_3$ 水溶液で洗った。得られた茶色の懸濁液を No. 500 のセライトで濾過した。濾液をさらに水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥した。No. 500 のセライトで濾過し、エバポレーターで溶媒を留去した後、真空乾燥した。GPC によりポリマー(e)を得た。得られたポリマーの収量は 409.3 mg、収率は 59% であった。Mn は 3500、 Mw/Mn は 1.63 であった。

20

【0137】

1H -NMR ($CDCl_3$) 0.89 (br s 6nH), 1.58 (br s 4nH), 2.33 (br s 6nH), 3.45 (br s 6nH), 4.57 (br s), 6.3-8.2 (br m); ^{31}P -NMR ($CDCl_3$) -15.39 (br s)

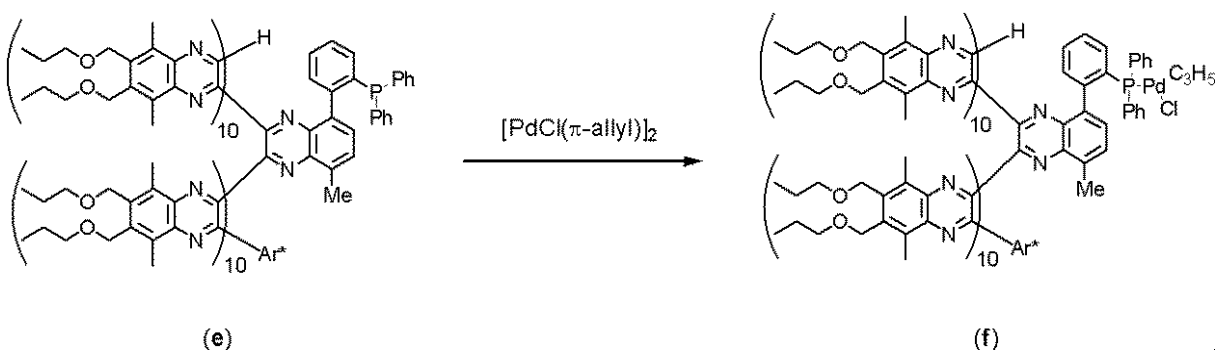
【0138】

実施例 2 (キラル高分子触媒の製造)

1. 触媒の調製

【0139】

【化34】



40

【0140】

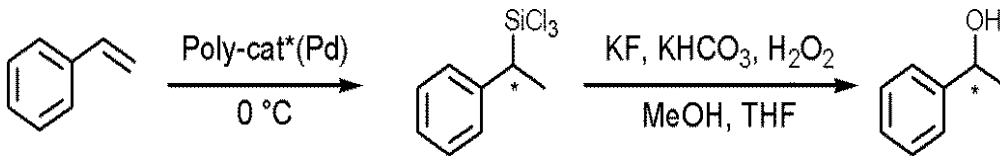
グローブボックス内でヤングコックつき反応管に $5.4 \times 10^{-2} M$ の $[PdCl(\pi\text{-allyl})_2]$ 溶液 18.5 μ l (1.0 μ mol) とポリマー(e) 28.3 mg (ホスフィン含量 4 μ mol) を入れ、真空下溶媒を留去した。

【0141】

2. スチレンの不斉ヒドロシリル化 - 酸化による光学活性 1-フェニルエタノールの合成

【0142】

【化35】



【0143】

2-1. 1-トリクロロシリル-1-フェニルエタンの合成

前記操作によって調製した触媒に対し、窒素雰囲気下でスチレン 210 mg (2.0 mmol) を加えた。氷浴にてよく冷却した後、トリクロロシラン 0.3 ml (3 mmol) を加えた。氷浴中で 14 時間攪拌し、GC によりスチレンの消費が確認された後、ダイアフラムポンプで過剰量のトリクロロシランを除去し、クーゲル蒸留することで無色透明の 1-トリクロロシリル-1-フェニルエタンを得た。収量は 457.2 mg であり、収率は 95% であった。

10

【0144】

2-2. 酸化による光学活性 1-フェニルエタノールの合成

200 ml ナスフラスコに KF 639.6 mg (11.9 mmol)、KHCO₃ 1.6561 g (16.5 mmol) および MeOH 20 ml を入れ、THF 20 ml に溶解した 1-トリクロロシリル-1-フェニルエタン 452.5 mg (1.9 mmol) を加えた。この混合物に 30 重量% 過酸化水素水 1.3 ml を加え、室温で 15 時間攪拌した。氷浴にて飽和 Na₂S₂O₃ 水溶液を加え、1 時間攪拌した後、エーテルで 3 回抽出し、有機相を MgSO₄ で乾燥した。エバポレーターで溶媒を留去し、クーゲル蒸留で精製することにより、1-フェニルエタノールを得た。この生成物の光学純度は 69% ee であった。なお、光学純度はキラルカラムクロマトグラフィー (DAICEL OD-H ヘキサン: イソプロピルアルコール = 9:1) により決定した。

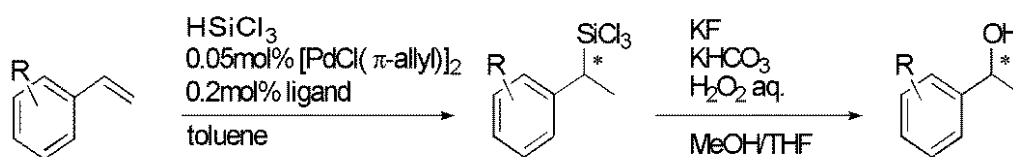
20

【0145】

実施例 2 (種々の置換スチレンの不斉ヒドロシリル化)

【0146】

【化36】



30

【0147】

窒素雰囲気下、ヤングコックつき反応管に 5.4×10^{-2} M の [PdCl(π-allyl)]₂ 溶液 18.5 μl (1.0 μmol) とポリマー (e) 28.3 mg (ホスフィン含量 4 μmol) を入れ、真空下溶媒を留去した。このように調製した触媒に対し、窒素雰囲気下で表 1 に示したスチレン誘導体 2.0 mmol を加えた。氷浴にてよく冷却した後、トリクロロシラン 0.3 ml (3 mmol) を加えた。氷浴中で表 1 に記載した時間攪拌し、GC (ガスクロマトグラフィー) によりスチレンの消費が確認された後、過剰量のトリクロロシランを減圧除去し、減圧蒸留することにより、表 1 に記載のヒドロシリル化生成物を得た。

40

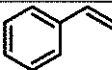
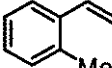
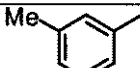
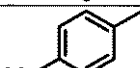
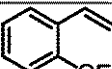
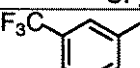
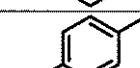
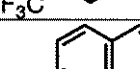
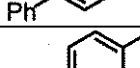
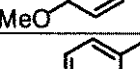
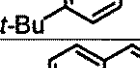
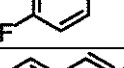
【0148】

得られた不斉ヒドロシリル化置換スチレンの収率、光学純度および酸化収率 (%) を表 1 に併記する。

【0149】

【表 1】

表 1

実験番号	基剤	時間 (h)	収率 (%)	光学純度 (ee%)	酸化収率 (%)
1		36	90	79	75
2		12	91	81	81
3		12	97	76	83
4		12	98	80	77
5		192	37	34	81
6		192	84	72	89
7		294	53	73 d	96
8		360	84	65	85
9 ^b		84	84	80	80
10		24	91	68	94
11		72	92	74	79
12		240	98	74	85

10

20

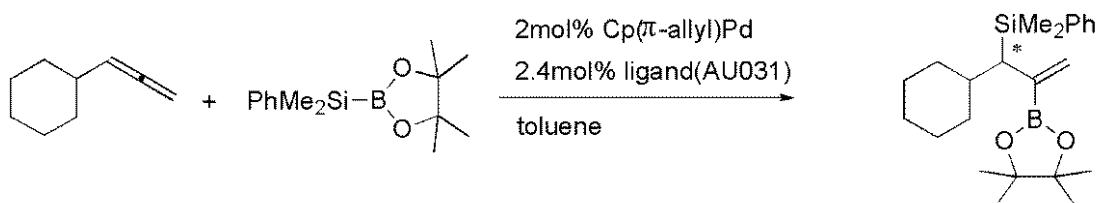
30

【 0 1 5 0 】

実施例 3 (アレンのシリルホウ素化)

【 0 1 5 1 】

【 化 3 7 】



40

AU033: 88% yield, 45%ee

AU035: >99% yield, 46%ee (Pd=1mol%, ligand=1.2mol%)

【 0 1 5 2 】

窒素雰囲気下、バイアルにポリマー(e) 2.2.4 mg を入れ、1-シクロヘキシル-1, 2-プロパジエン 29.7 mg (0.24 mmol) および 2-(ジメチルフェニルシリル)-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン 52.4 mg (0.20 mmol) を加えた後、Cp(π -allyl)Pd のトルエン溶液 171 μ l

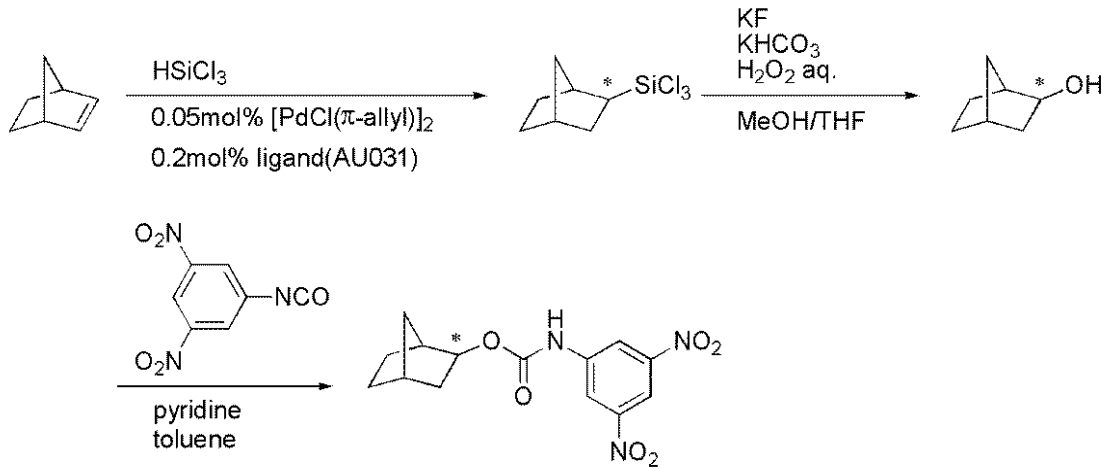
50

($1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、 $2.0 \mu\text{mol}$)を加えた。室温で36時間攪拌した後、蒸留により3-シクロヘキシル-3-(ジメチルフェニルシリル)-2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1-プロペン76.4mgを得た。この生成物の光学純度は、キラルカラムクロマトグラフィー(DAICEL ODHヘキサン100%)による分析により、46% eeと決定された。

【0153】

実施例4(ノルボルネンのヒドロシリル化)

【化38】



AU037(AU039, AU045): 86%yield, 38%ee

【0154】

窒素雰囲気下、ヤングコック付き反応管に $[\text{PdCl}(\pi\text{-allyl})_2]$ のトルエン溶液 $50.3 \mu\text{l}$ ($9.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、 $0.5 \mu\text{mol}$)およびポリマー(e)18.9mgを入れ、真空下で溶媒を留去した。このようにして調製した触媒に対し、グローブボックス内でノルボルネン94.7mg(1.0 mmol)を加えた後、氷浴に浸してよく冷却してからトリクロロシラン 0.15 ml (1.5 mmol)を加えた。0で64時間攪拌した後、過剰量のトリクロロシランを減圧除去した。減圧蒸留により、2-トリクロロシリル[2.2.1]ヘプタンを得た。収量は199.0mg、収率は86%であった。

【0155】

生成物の光学純度を決定するために、以下の変換反応を行った。ナスフラスコにKF288.8mg(5.0 mmol)および KHCO_3 739.0mg(7.4 mmol)を入れ、2-トリクロロシリル[2.2.1]ヘプタン188.7mg(0.82 mmol)をMeOH(メタノール)THF(1:1)溶液8mlに溶かして加えた。ここに30重量%過酸化水素水1.1mlを加え、室温で90時間攪拌した。氷浴に浸してから飽和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を加えて30分間攪拌した後、エーテルで4回抽出し、有機相を MgSO_4 で乾燥させた。エバポレーターで溶媒を留去し、クーゲル蒸留することでエキソ-ノルボルネオールを得た。

【0156】

さらに、得られたエキソ-ノルボルネオール9.0mg($80 \mu\text{mol}$)をバイアル中に入れ、グローブボックス内で3,5-ジニトロフェニルイソシアネート25.2mg(0.12 mmol)、トルエン0.9mlおよびピリジン0.45mlを加えて60に加熱した。2時間攪拌した後、セライト(No.535)で濾過し、エバポレーターで溶媒を留去した。シリカゲル薄層クロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)によって3,5-ジニトロフェニルカルバミン酸エキソ-2-ビスクロ[2.2.1]ヘプチルを得た。

【0157】

得られた3,5-ジニトロフェニルカルバミン酸エキソ-2-ビスクロ[2.2.1]ヘ

10

20

30

40

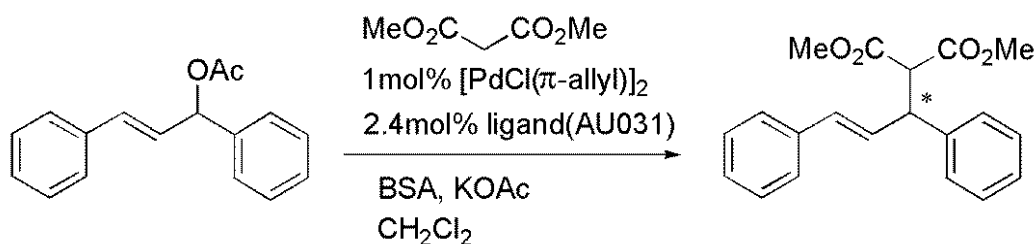
50

プチルの生成物の光学純度は38% eeであった。光学純度の決定には、キラルカラムクロマトグラフィー（Sumichiral OA-4500 ヘキサン：1,2-ジクロロエタン：エタノール = 50：10：1）を用いた。

【0158】

実施例5（アリルエステルの不斉アルキル化反応）

【化39】



10

AU046: 98%yield, 22%ee

【0159】

窒素雰囲気下、バイアルにポリマー(e)45.1mg（ホスフィン含量4.8μmol）および[PdCl(π-allyl)]₂の塩化メチレン溶液100μl（2.0×10⁻²M、2.0μmol）をとり、塩化メチレン1.1mlを加えて室温で1時間撹拌した。この溶液を(±)-(E)-1,3-ジフェニル-2-プロペニル酢酸エステル50.5mg（0.20mmol）をとった別のバイアルに移して5分間撹拌した後、マロン酸ジメチル83.1μl（0.60mmol）、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド146.8μl（0.60mmol）および酢酸カリウム1mg（0.01mmol）を加えた。室温で45時間撹拌した後、飽和NH₄Cl水溶液を加えて反応液を振とうした。クロロホルムで抽出し、有機相をMgSO₄で乾燥させた。セライト（No.500）で濾過した後にシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 5：1）で精製することにより、(E)-(1,3-ジフェニルアリル)マロン酸ジメチルをマロン酸ジメチルとの混合物として収率98%で得た。

20

30

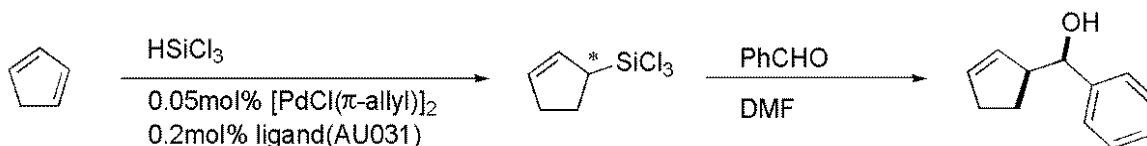
【0160】

この生成物の光学純度は0.8% eeであった。なお、この光学純度はキラルカラムクロマトグラフィー（DAICEL OB-H ヘキサン：イソプロピルアルコール = 98：2）により決定した。

【0161】

実施例6（シクロペンタジエンのヒドロシリル化）

【化40】



40

AU048(AU052): 54%yield, 0.8%ee

【0162】

窒素雰囲気下、ヤングコック付き反応管にポリマー(e)18.8mg（ホスフィン含量2μmol）および[PdCl(π-allyl)]₂のトルエン溶液50.3μl（9.9×10⁻³M、0.5μmol）を入れ、真空下溶媒を留去した。このようにして調製した触媒に対し、グローブボックス内でシクロペンタジエン63.7mg（0.96mmol）を加えた後、トリクロロシラン1.2ml（1.2mmol）を加えた。室温で39

50

時間攪拌した後、過剰量のトリクロロシランを減圧除去し、蒸留により、3-トリクロロシリルシクロペンテンを得た。収量は104.2mg、収率は54%であった。

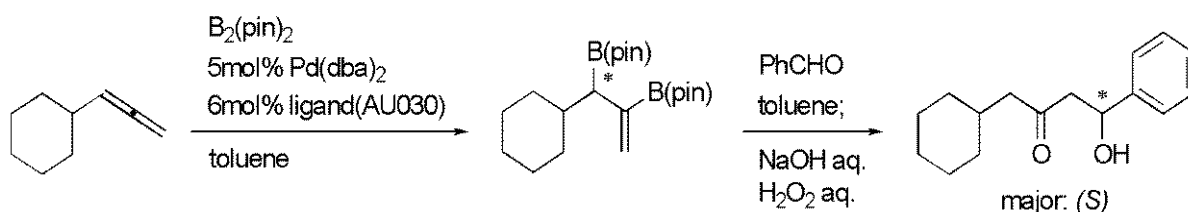
【0163】

窒素雰囲気下、ベンズアルデヒド42.0mg(0.40mmol)をとり、先に得た3-トリクロロシリルシクロペンテン95.9mg(0.48mmol)をDMF2mlに溶解して加えた。氷冷下で2時間攪拌した後、飽和NaHCO₃水溶液を加えてクエンチした。エーテルで抽出し、水および飽和食塩水で洗浄してから有機相をNa₂SO₄で乾燥させた。シリカゲル薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=4：1)により2-シクロペンテン-1-イルベンゼンメタノールを得た。この生成物の光学純度は0.8%eeであった。

【0164】

実施例7(アレンのジボリル化)

【化41】



AU054(AU063): 61%yield, 8%ee

【0165】

窒素雰囲気下、バイアルにPd(dba)₂5.8mg(10μmol)を入れ、ポリマー(e)84.7mg(ホスフィン含量12μmol)をトルエン0.5mlに溶かして加えた後、室温で1時間攪拌した。ここにシクロヘキシル-1,2-プロバジエンおよび4,4,4',4',5,5,5',5'-オクタメチル-2,2'-ビ-1,3,2-ジオキサボロランを順次トルエン(全量1ml)に溶解させて加えた。室温で12時間攪拌した後、エバポレーターで溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=50：1)によって精製し、2-(1-シクロヘキシル-1-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-プロペン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを得た。収量は42.1mg、収率は61%であった。

【0166】

得られた生成物42.1mg(0.11mmol)をシュレンク管に入れ、ベンズアルデヒド12.4mg(0.12mmol)をトルエン0.3mlに溶解させたものを窒素雰囲気下で加えた。室温で24時間攪拌した後、テトラヒドロフランと3N NaOH水溶液をそれぞれ0.3mlずつ加え、氷浴に浸して冷却してから30重量%過酸化水素水0.3mlを滴下した。室温で5時間攪拌後、飽和Na₂S₂O₃水溶液と1N NaOH水溶液をそれぞれ0.3mlずつ加え、さらに30分間攪拌した。酢酸エチル3mlで2回抽出し、有機相をNa₂SO₄で乾燥させた。シリカゲル薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=5：1)で精製し、1-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-4-フェニル-2-ブタノンを得た。この生成物の光学純度は8%eeであった。光学純度の決定にはキラルカラムクロマトグラフィー(DAICEL OD-Hヘキサン：イソプロピルアルコール=95：5)を用いた。

【0167】

実施例8(様々な重合度を有するブロックポリマーの合成)

乾燥したシュレンク反応管に重合開始剤(a)102mg(0.1mmol)とモノマー(b)301mg(1.0mmol)から903mg(3.0mmol)を入れ、反応容器を窒素置換した後、氷浴につけTHFを加えて攪拌した。

【0168】

加えるTHFの量は、モノマー(b)が0.2mol/Lとなるように調整した。そのまま放置し、反応温度を室温までゆっくりと上昇させた。13時間後、モノマーが完全に消費されたことを分析GPCにより確認した。その後、溶媒量を約半分にまで減圧濃縮し、リン側鎖含有モノマー(c)42mg(0.1mmol、リン部位を含むモノマーユニットを1つ含むブロックポリマー合成)または84mg(0.2mmol、リン部位を含むモノマーユニットを2つ含むブロックポリマー合成)をTHF2.5mlに溶解した溶液を加えた。

【0169】

5時間後にモノマー(c)が完全に消費されたことを確認し、モノマー(b)301mg(1.0mmol)から903mg(3.0mmol)を加えた。17時間後にモノマー(b)が完全に消費されたことを確認し、 NaBH_4 38mg(1.0mmol)を加え、そのまま攪拌を続けた。1時間後に水を加え、 CHCl_3 で抽出した。有機相を水で2回洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。

10

【0170】

その後、エバポレーターで溶媒を留去し、真空乾燥することにより、キノキサリンコポリマー(d)を得た。分取GPCでポリマー部分を分離精製した。得られたキノキサリンコポリマー(d)は、前記「2.ホスフィンオキシドの還元」と同様の方法で還元し、ポリマー(e)とした。

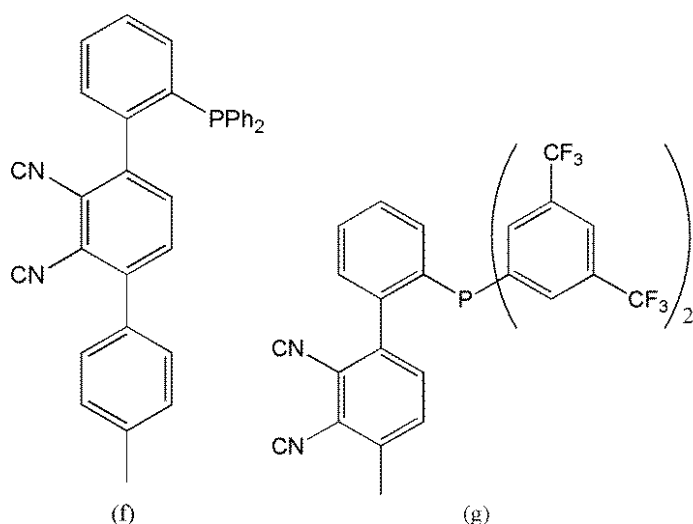
20

【0171】

下記モノマー(f)および(g)を上記モノマー(c)の代わりに用い、リン含有部位がポリマー(e)とは異なるブロックポリマー $\text{Q}_{10}\text{TP}_1\text{Q}_{10}$ 、 $\text{Q}_{10}\text{TP}_2\text{Q}_{10}$ および $\text{Q}_{10}\text{FP}_1\text{Q}_{10}$ を合成した。なお、略号中のTPは、モノマー(f)由来のモノマーユニットを、FPは、(g)由来のモノマーユニットを示す。

【0172】

【化42】



30

40

【0173】

実施例9(非配位部位と配位部位の繰り返し構造を有するブロックポリマーの合成)

乾燥したヤングコックつき反応管に重合開始剤(a)20.5mg(20 μmol)とTHF5mlを入れ、グローブボックスから出した。

【0174】

氷浴に浸した後、THF2mlに溶かした10当量のモノマー(b)60.1mg(0.2mmol)を加えた。そのまま放置し、反応温度を室温までゆっくりと上昇させた。モノマー(b)が完全に消費されたことをTLCにより確認し、室温で1当量の含リンモノマー(c)をTHF2mlに溶かして加えた。室温で攪拌し、分析GPCで含リンモノマ

50

ーが完全に消費されたことを確認した後、減圧下で反応溶液を約5mlになるまで濃縮した。

【0175】

氷浴に浸した後、THF 2mlに溶かした10当量のモノマー(b) 60.1mg (0.2mmol)を加えた。上記と同様にモノマー(b)とモノマー(c)を加える操作をさらに2回繰り返した後、過剰量(40当量)の NaBH_4 を加えた。室温で1時間攪拌した後、水を加え、 CHCl_3 で抽出した。有機相を飽和食塩水と水で1回ずつ洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。その後、エバポレーターで溶媒を留去し、真空乾燥することでキノキサリンポリマーを得た。分取GPCでポリマー部分を分離精製した。得られたキノキサリンコポリマーは、前記「2.ホスフィンオキシドの還元」と同様の方法で還元した。

10

【0176】

実施例10(ランダムポリマー合成)

乾燥したヤングコックつき反応管に重合開始剤(a) 10.4mg (10.2 μmol)とTHF 3mlを入れ、THF 3mlに溶かした10当量のモノマー(b) 30.2mg (101 μmol)を加えた。グローブボックスから出して室温で攪拌した。

【0177】

26時間後にモノマーが完全に消費されたことをTLCにより確認した後、氷浴に浸して5当量の含リンモノマー(c) 24.5mg (50 μmol)と95当量のモノマー(b) 286mg (0.95mmol)をTHF 10mlに溶かして加えた。0で83時間攪拌した後、TLCによりモノマーが完全に消費されたことを確認し、 NaBH_4 38.2mg (1.0mmol)を加えた。

20

【0178】

室温で1時間攪拌した後、水を加え CHCl_3 で抽出した。有機相を飽和食塩水と水で1回ずつ洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した。その後、エバポレーターで溶媒を留去し、真空乾燥することでキノキサリンポリマーを得た。分取GPCでポリマー部分を分離精製した。

【0179】

得られたキノキサリンコポリマーは、前記「2.ホスフィンオキシドの還元」と同様の方法で還元した。

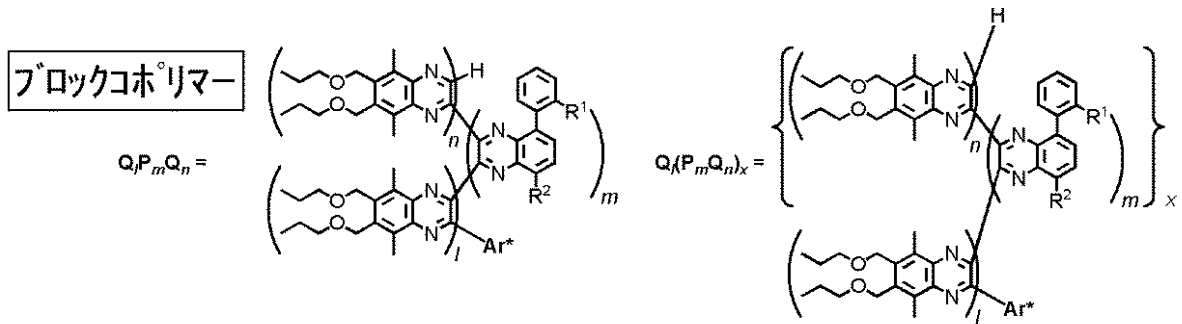
【0180】

実施例8~10の結果を以下にまとめる。

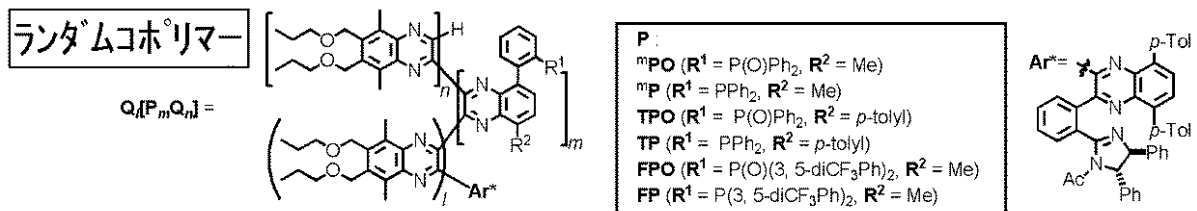
30

【0181】

【化43】

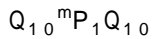


10



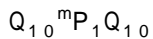
20

【0182】



収率 85%. $M_n = 3447$, $M_w / M_n = 1.27$. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.89 (br s 6nH), 1.59 (br s 4nH), 2.33 (br s 6nH), 3.46 (br s 6nH), 4.57 (br s), 6.4-8.1 (br m); ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 29.29 (br s)

【0183】



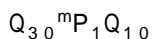
収率 74%. $M_n = 3783$, $M_w / M_n = 1.21$. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.94 (br s 6nH), 1.64 (br s 4nH), 2.39 (br s 6nH), 3.51 (br s 6nH), 4.62 (br s), 6.4-8.2 (br m); ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3) -15.77 (br s)

【0184】



収率 87%. $M_n = 9874$, $M_w / M_n = 1.46$. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.94 (br s 6nH), 1.63 (br s 4nH), 2.38 (br s 6nH), 3.49 (br s 6nH), 4.61 (br s), 6.2-8.3 (br m); ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 29.34 (br s)

【0185】



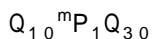
収率 60%. $M_n = 6660$, $M_w / M_n = 1.79$. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.92 (br s 6nH), 1.62 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.49 (br s 6nH), 4.62 (br s), 6.4-8.1 (br m); ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3) -14.78 (br s)

【0186】



収率 69%. $M_n = 8879$, $M_w / M_n = 1.51$. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.92 (br s 6nH), 1.61 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.48 (br s 6nH), 4.62 (br s), 6.2-8.1 (br m); ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3) 29.24 (br s)

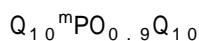
【0187】



収率 52%. $M_n = 8774$, $M_w / M_n = 1.58$. ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 0.92 (br s 6nH), 1.61 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.48 (br s 6nH), 4.60 (br s), 6.4-8.1 (br m); ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3) -15.58 (br s)

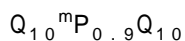
【0188】

50



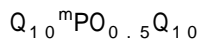
収率 7.9%. Mn = 3487, Mw / Mn = 1.44. 1H -NMR (CDCl₃) 0.91 (br s 6nH), 1.61 (br s 4nH), 2.36 (br s 6nH), 3.48 (br s 6nH), 4.60 (br s), 6.3-8.1 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) 29.77 (br s), 28.90 (br s)

【 0 1 8 9 】



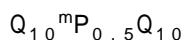
収率 5.8%. Mn = 3901, Mw / Mn = 1.54. 1H -NMR (CDCl₃) 0.89 (br s 6nH), 1.60 (br s 4nH), 2.35 (br s 6nH), 3.46 (br s 6nH), 4.59 (br s), 6.4-8.1 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) -15.23 (br s)

【 0 1 9 0 】



収率 8.3%. Mn = 3456, Mw / Mn = 1.54. 1H -NMR (CDCl₃) 0.93 (br s 6nH), 1.63 (br s 4nH), 2.38 (br s 6nH), 3.50 (br s 6nH), 4.62 (br s), 6.4-8.1 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) 29.72 (br s)

【 0 1 9 1 】



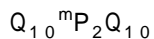
収率 6.4%. Mn = 4899, Mw / Mn = 1.31. 1H -NMR (CDCl₃) 0.91 (br s 6nH), 1.61 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.48 (br s 6nH), 4.60 (br s), 6.4-8.1 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) -15.17 (br s)

【 0 1 9 2 】



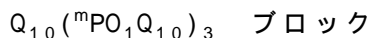
収率 8.6%. Mn = 3852, Mw / Mn = 1.31. 1H -NMR (CDCl₃) 0.92 (br s 6nH), 1.62 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.49 (br s 6nH), 4.62 (br s), 6.3-8.2 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) 29.76 (br s)

【 0 1 9 3 】



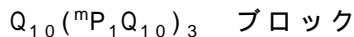
収率 6.0%. Mn = 4986, Mw / Mn = 1.34. 1H -NMR (CDCl₃) 0.90 (br s 6nH), 1.60 (br s 4nH), 2.36 (br s 6nH), 3.47 (br s 6nH), 4.59 (br s), 6.3-8.1 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) -15.53 (br s)

【 0 1 9 4 】



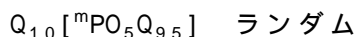
収率 7.6%. Mn = 9012, Mw / Mn = 1.52. 1H -NMR (CDCl₃) 0.93 (br s 6nH), 1.62 (br s 4nH), 2.38 (br s 6nH), 3.49 (br s 6nH), 4.61 (br s), 6.2-8.2 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) 29.75 (br s)

【 0 1 9 5 】



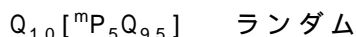
収率 5.7%. Mn = 8191, Mw/Mn = 1.66. 1H -NMR (CDCl₃) 0.93 (br s 6nH), 1.62 (br s 4nH), 2.38 (br s 6nH), 3.49 (br s 6nH), 4.60 (br s), 6.4-8.2 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) -15.17 (br s)

【 0 1 9 6 】



収率 7.9%. Mn = 24449, Mw/Mn = 1.76. 1H -NMR (CDCl₃) 0.92 (br s 6nH), 1.62 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.48 (br s 6nH), 4.61 (br s), 6.1-8.2 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) 28.74 (br s)

【 0 1 9 7 】



収率 4.6%. Mn = 12556, Mw/Mn = 2.91. 1H -NMR (CDCl₃) 0.91 (br s 6nH), 1.61 (br s 4nH), 2.36 (br s 6nH), 3.47 (br s 6nH), 4.60 (br s), 6.3-8.2 (br m); ${}^{31}P$ -NMR (CDCl₃) -15.16 (br s)

【 0 1 9 8 】

10

20

30

40

50

Q₁₀TPO₁Q₁₀

収率 83%. Mn = 3448, Mw/Mn = 1.53. ¹H-NMR (CDCl₃) 0.91 (br s 6nH), 1.62 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.49 (br s 6nH), 4.61 (br s), 6.3-8.2 (br m); ³¹P-NMR (CDCl₃) 28-30 (br m)

【0199】

Q₁₀TP₁Q₁₀(602)

収率 51%. Mn = 3798, Mw/Mn = 1.41. ¹H-NMR (CDCl₃) 0.90 (br s 6nH), 1.61 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.48 (br s 6nH), 4.60 (br s), 6.3-8.2 (br m); ³¹P-NMR (CDCl₃) 16.2 ~ 14.4 (br m)

【0200】

Q₁₀TPO₂Q₁₀

収率 76%. Mn = 3391, Mw/Mn = 2.44. ¹H-NMR (CDCl₃) 0.91 (br s 6nH), 1.60 (br s 4nH), 2.37 (br s 6nH), 3.48 (br s 6nH), 4.60 (br s), 6.3-8.2 (br m); ³¹P-NMR (CDCl₃) 27-30 (br m)

【0201】

Q₁₀TP₂Q₁₀

収率 39%. Mn = 3897, Mw/Mn = 1.55. ¹H-NMR (CDCl₃) 0.89 (br s 6nH), 1.59 (br s 4nH), 2.34 (br s 6nH), 3.46 (br s 6nH), 4.59 (br s), 6.0-8.2 (br m); ³¹P-NMR (CDCl₃) 16.0 ~ 14.4 (br m)

【0202】

Q₁₀FPO₁Q₁₀

収率 89%. Mn = 3455, Mw/Mn = 2.22. ¹H-NMR (CDCl₃) 0.95 (br s 6nH), 1.65 (br s 4nH), 2.40 (br s 6nH), 3.51 (br s 6nH), 4.63 (br s), 6.3-8.4 (br m); ³¹P-NMR (CDCl₃) 22.17 (br s), 24.42 (br s)

【0203】

Q₁₀FP₁Q₁₀

収率 41%. Mn = 3962, Mw/Mn = 1.44. ¹H-NMR (CDCl₃) 0.89 (br s 6nH), 1.60 (br s 4nH), 2.36 (br s 6nH), 3.47 (br s 6nH), 4.59 (br s), 6.5-8.1 (br m); ³¹P-NMR (CDCl₃) -14.11 (br s)

【産業上の利用可能性】

【0204】

本発明の光学活性らせんポリマーは、欠陥のないらせん構造を有し、らせんの巻き方向（右巻き、左巻き）が完全に制御され、側鎖修飾、分子量制御および共重合体合成などを容易に行なうことができるとともに、側鎖に金属と配位結合可能な部位を有する基を有するので、種々の光学的機能を付与することができる。

【0205】

また、本発明は、すべての配位子部位が一様な不斉反応場を有すること、アキラルなモノマーの不斉重合による合成により、触媒量の光学活性源から多数の不斉反応場が生み出されること、および各々の不斉反応場でエナンチオ選択性が高く、かつターンオーバー数の大きい触媒反応を行なうことができる。

【0206】

さらに、本発明のキラル高分子触媒を用いることにより、反応終了後の触媒の分離・回収が格段に容易になるという高分子触媒の特色に加え、不斉重合によって形成されるらせん不斉をキラル反応場として利用するため、光学活性体の合成を容易かつ確実に進めることができる。

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/052620
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G73/06(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C08G85/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G73/06, B01J31/22, C08G85/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A X A	WO 2006/095810 A1 (Kyoto University), 14 September, 2006 (14.09.06), Par. Nos. [0006] to [0080] (Family: none) M.SUGINOME et al., "Transition Metal-Mediated Polymerization of Isocyanides", ADVANCES IN POLYMER SCIENCE, Polymer Synthesis, 2004, Vol.171, p.77-136 (particularly, p.122-133)	1-2 3-7 1-4 5-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 May, 2007 (11.05.07)		Date of mailing of the international search report 22 May, 2007 (22.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	M.SUGINOME et al., "Highly Effective, Easily Accessible Screw-Sense-Determining End Group in the Asymmetric Polymerization of 1, 2-Diisocyanobenzenes", ORGANIC LETTERS, 2002, Vol.4, No.3, p.351-354	1-2,4 3,5-7
X A	Y.Ito et al., "Asymmetric Synthesis of Helical Poly(quinoxaline-2, 3-diyl)s by Palladium-Mediated Polymerization of 1, 2-Diisocyanobenzenes:Effective Control of the Screw-Sense by a Binaphthyl Group at the Chain-End", Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol.120, No.46, p.11880-11893	1-4 5-7
X A	Y.Ito et al., "Asymmetric Synthesis of Helically Stable Poly(quinoxaline-2, 3-diyl)s Having Hydrophilic and/or Hydrophobic Side Chains", Macromolecules, 1998, Vol.31, No.5, p.1697-1699	1-4 5-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/052620									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G73/06(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C08G85/00(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G73/06, B01J31/22, C08G85/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
P, X P, A	WO 2006/095810 A1 (国立大学法人京都大学)2006.09.14, 段落[0006] -[0080] (ファミリーなし)	1-2 3-7									
X A	M. SUGINOME et al., "Transition Metal-Mediated Polymerization of Isocyanides", ADVANCES IN POLYMER SCIENCE, Polymer Synthesis, 2004, Vol. 171, p. 77-136 (特に p. 122-133 参照)	1-4 5-7									
C欄の続きにも文献が列挙されている。		パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 11.05.2007		国際調査報告の発送日 22.05.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4J 8930								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 5 2 6 2 0
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	M. SUGINOME et al., "Highly Effective, Easily Accessible Screw-Sense-Determining End Group in the Asymmetric Polymerization of 1,2-Diisocyanobenzenes", ORGANIC LETTERS, 2002, Vol. 4, No. 3, p. 351-354	1-2, 4 3, 5-7
X A	Y. Ito et al., "Asymmetric Synthesis of Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s by Palladium-Mediated Polymerization of 1,2-Diisocyanobenzenes: Effective Control of the Screw-Sense by a Binaphthyl Group at the Chain-End", Journal of the American Chemical Society, 1998, Vol. 120, No. 46, p. 11880-11893	1-4 5-7
X A	Y. Ito et al., "Asymmetric Synthesis of Helically Stable Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s Having Hydrophilic and/or Hydrophobic Side Chains", Macromolecules, 1998, Vol. 31, No. 5, p. 1697-1699	1-4 5-7

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

【要約の続き】

かまたは異なり、 R^1 と R^3 、 R^3 と R^4 または R^4 と R^2 がそれぞれ環を形成していてもよい)で表わされるユニットを含む光学活性らせんポリマーおよびキラル高分子触媒に関する。

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。