

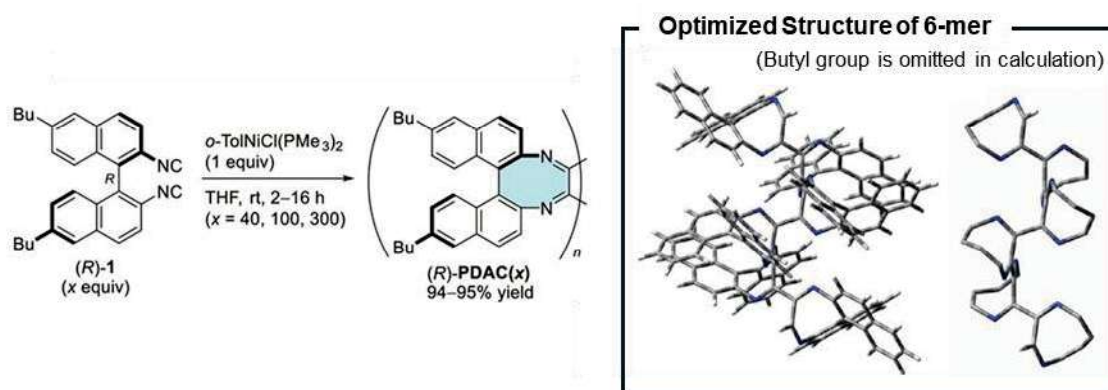
キララらせん高分子の側鎖設計にもとづく新規機能開拓

Development of New Functional Material based on Helically Chiral Polymer Bearing Designed Side Chains

京都大学大学院 工学研究科 合成・生物化学専攻 有機設計学講座 良永 裕佳子

研究成果概要

らせん高分子は天然にも広くみられるキラル分子であり、その機能解明のため、精密らせん高分子の合成法開拓は重要な課題である。ポリイソシアニドは連鎖重合による制御合成が可能な高分子であり、その多くがらせん構造をとることから、その合成とキラル配座制御に関する研究が行われてきた。特にジイソシアニド類の環化重合によって得られる高分子は、より剛直ならせん構造として配座の固定が容易であるが、その報告は 1 例に限られていた。これは、重合素反応である分子内環化は大員環ほど進行しにくいいためといえる。そこで本研究ではより環化容易な剛直モノマー骨格として 1,1'-ビナフタレン誘導体を選定し、その 2,2'-位にジイソシアノ基を導入し重合することで、鞍型 8 員環形成を伴う高分子合成を達成した。モノマーにはビナフチル化合物由来の軸不斉が含まれることから、光学純度の高いビナフタレン誘導体を用いると得られる高分子にもキラル高次構造が含まれると考えられる。(R)-ビナフタレン骨格を有するモノマーの重合体のモデルとして 6 量体を選定し、CONFLEX による力場計算を行うとともに、最も寄与の高い構造について Gaussian16 による構造最適化をおこなった。得られた構造はらせん構造であり、モノマーユニットにおいて -65° – -79° の二面角を有すると同時にユニット間はおおよそ 164° – 178° の二面角を成しており、おおよそ 3 ユニットで 1 周するらせん構造をとることが示唆された。



発表論文(謝辞あり)

Yoshinaga, Y.; Nishimaru, R.; Suginome, M. “Eight-Membered-Ring-Forming Chain-Growth Cyclopolymerization of 2,2'-Diisocyanobiphenyls for the Synthesis of Helical Poly([1,4]diazocine-2,3-diyl)s” *Chem. Lett.* **2025**, 54, upaf002.