

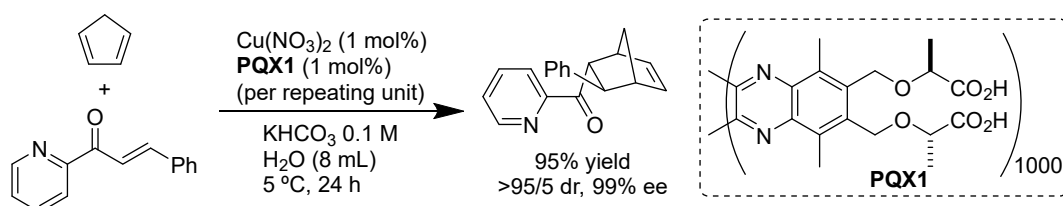
らせん高分子の立体配座の解析

Study on Dynamic Conformation of Helical Macromolecules

京都大学 工学研究科 合成・生物化学専攻 有機設計学講座 山本武司

研究成果概要

我々は剛直で安定な一方巻きらせん構造を有するポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）を主骨格として利用することで、主鎖のらせん構造を不斉源とするキラルらせん高分子触媒の開発をおこなっている。本研究では、水中でキラル疎水反応場を提供する新たな PQX として、L-乳酸側鎖を有する水溶性ポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）（PQX1）に着目した (Scheme 1)。この PQX1 を用いて銅触媒水中不斉 Diels-Alder 反応をおこなうことで、基質が水に不溶にも関わらず高収率・高エナンチオ選択的に生成物が得られている。一方で PQX 単量体モデルを用いた場合では、収率・エナンチオ選択性が著しく低下したことから、高分子骨格が不斉反応場の構築に大きな影響を与えていることが示唆された。



Scheme 1. Cu-catalyzed asymmetric Diels-Alder reaction in water using PQX1.

PQX1 のカルボン酸側鎖と銅がどのように錯形成しているかについて、スーパーコンピュータシステムの Gaussian16 をもちいて検討をおこなった。3 量体モデルを用いた計算においては、異なるキノキサリンユニット間を銅が架橋した錯体が形成されることが示唆された (Figure 1)。今後、詳細な反応機構の計算をおこなうことによって、エナンチオ選択性の発現機構についても検討する予定である。

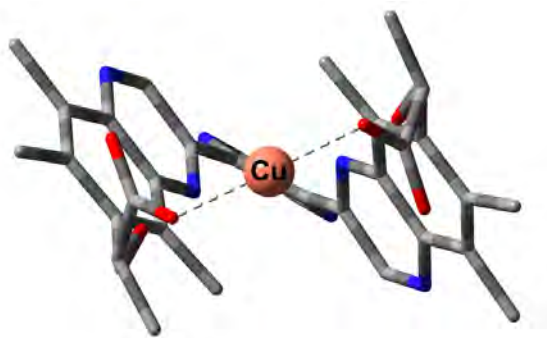


Figure 1. Calculated structure of 3mer-based copper aqua complex. Water molecules are omitted for clarity.