

キラル側鎖を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の溶媒依存性らせん反転の機構解明

Elucidation of the Mechanism of Solvent-dependent Helix Inversion of
Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s with Chiral Side Chains

工学研究科 合成・生物化学専攻 長田裕也

研究成果概要

我々はこれまでに、ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)類の主鎖らせん不斉制御について研究を行ってきた。ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)類の側鎖としてキラル置換基を導入することで、主鎖に一方向巻きらせん構造を誘起することができるほか、溶媒の違いに応じて主鎖の不斉らせん構造が完全に反転することなど、本骨格に特徴的な現象を見出している [1]。例えば、(R)-2-オクチルオキシメチル基を側鎖に有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)は、n-オクタン中において完全な左巻き構造をとるが、シクロオクタン中では完全な左巻き構造をとる。[1c]。最近の研究では、不斉増幅型触媒 [2] や、不斉光学材料 [3] への応用についても報告している。本研究では、キラル側鎖を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の立体構造について検討を行った。

(R)-2-オクチルオキシメチル基を側鎖に有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)について、分子動力学計算による構造推定を行った。計算には BIOVIA Materials Studio を用い、分子力場として COMPASS II を用いた。まず繰り返しユニットについて配座解析を行い、安定配座を用いて右巻き構造と左巻き構造のモデルを構築し、さらにポリマー全体の構造最適化を行った。現在、計算結果と量子ビーム散乱実験の結果に基づき、溶媒依存性らせん反転の機構の解析を進めている。また、量子化学計算を利用した環状キラル化合物の物性解析についても検討を進め、通常検出の難しい重水素の配置に基づいたキラル化合物の、振動円二色性スペクトル解析による絶対構造解明に成功した [4]。

発表論文(謝辞なし)

- [1] (a) Yamada, T.; Nagata, Y.; Suginome, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4914-4916 (b) Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10104-10113. (c) Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15901-15904.
- [2] Ke, Y.-Z.; Nagata, Y.; Yamada, T.; Suginome, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9333-9337.
- [3] Nagata, Y.; Uno, M.; Suginome, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7126-7130.

発表論文(謝辞あり)

- [4] Miura, T.; Nakamuro, T.; Stewart, S. G.; Nagata, Y.; Murakami, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* in press.