

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

京都大学 工学研究科 合成・生物化学専攻 有機設計学講座 長田裕也

研究成果概要・今後の研究計画

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-ブト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、クロロホルム中において完全な右巻き構造をとるが、1,1,2-トリクロロエタン中では完全な左巻き構造をとる。この特徴を生かした不斉高分子配位子としての利用についても検討も行っており、溶媒系を変えることでキラル高分子配位子のらせんキラリティーを反転させ、両エナンチオマーを高いエナンチオ選択性で作り分けることにも成功している [2]。最近の研究では、(S)-3-オクチルオキシメチル基を側鎖に有する PQX が、*n*-オクタン中で完全な左巻き構造を、シクロオクタン中で完全な右巻き構造をとることを示した [3]。一方で、この溶媒依存性らせん反転に関するメカニズムは、未だ明らかになっていない。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予備的な検討を行った。

(R)-2-ブトキシメチル基、(S)-2-オクチルオキシメチル基、または(S)-3-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)類について、分子動力学計算を行った。計算には Accelrys 社の Materials Studio を用いた。分子力場には、凝集系に対して高精度な分子計算を目的として最適化された第3世代力場として知られる COMPASS II 力場を用いた。現在、計算結果と実験結果に基づき、溶媒依存性らせん反転の機構の解析を進めている。今後は、溶媒分子を含めた分子動力学シミュレーションによって、ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)類の主鎖らせん不斉の溶媒依存性についてより詳細な検討を行う予定である。

発表論文(謝辞なし)

- [1] (a) Yamada, T.; Nagata, Y.; Sugimoto, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4914-4916 (b) Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10104-10113.
- [2] Yamamoto, T.; Yamada, T.; Nagata, Y.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7899-7901.
- [3] Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Sugimoto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15901-15904.