

様々なアミノ酸誘導体を側鎖に持つポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の合成と π スタック型らせん構造の安定化

(阪大院理) ○神林 直哉・片岡 裕貴・岡村 高明・鬼塚 清孝

Synthesis of poly(quinolylene-2,3-methylene) bearing various types of amino acid derivatives as the side chain: Stability of π -Stacked Helical Structure (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Naoya Kanbayashi, Yuki Kataoka, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka

π -Stacked polymers, which consist of layered π -electron systems in a polymer, can be expected to be used in molecular electronic devices. We have reported a novel π -stacked helical architecture based on poly(quinolylene-2,3-methylene) bearing alanine derivatives as the side chain, obtained through the living cyclocopolymerization of an *o*-allenylaryl isocyanide. In the resulting polymer, the neighboring quinoline rings of the main chain form a layered structure with π - π interactions stabilized by intramolecular hydrogen bonds. In this study, the synthesis of the poly(quinolylene-2,3-methylene) bearing various types of amino acid derivatives as the side chain was presented. We found that the stability of the resulting π -stacked helical structure was depended on the substituents on α position of amino acid moiety. When the cyclohexyl alanine derivatives is a side chain, the π -stacked helical structure is maintained stably even with dimethyl sulfoxide as a hydrogen bonding inhibitor.

Keywords; *Isocyanide, π -Stack; Helix; Hydrogen Bonds; Amino Acid*

分子内に π スタック構造を有する π スタック高分子は、特徴的なエネルギー移動特性や吸収・発光特性を示すことが知られており、新たな分子エレクトロニクスの基盤材料としての応用が期待される。我々は、*o*-allenylaryl isocyanide をモノマーとしたリビング環化共重合反応¹により得られるポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の側鎖置換基にアラニン誘導体導入した場合(**poly-1-Ala**)、側鎖同士の水素結合により主鎖キノリン環がらせん状に π スタックした二次構造を形成することを報告している(Figure 1a)²。今回、アラニン以外の様々なアミノ酸誘導体を側鎖置換基とした高分子を合成したところ、置換基 R の形状に応じてらせん構造由来のコットン効果(275 nm)が増大した(Figure 1b)。特に、シクロヘキシルアラニン誘導体を用いた場合(**poly-1-Cha**)、水素結合阻害剤であるジメチルスルホキシドを加えてもらせん構造を維持しており、 π スタックらせん高分子の安定性が大きく向上していることが明らかとなった(Figure 1c)。

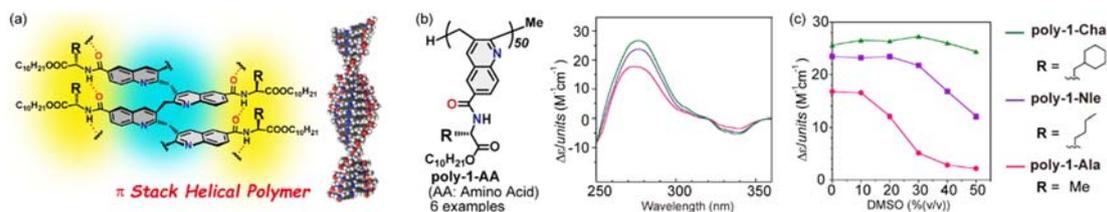


Figure 1. (a) The structure of **poly-1**, (b) CD spectra of **poly-1-AA** at 25 °C in CHCl₃, and (c) the plots of CD intensity at 275 nm against the ratio of DMSO in CHCl₃.

1) N. Kanbayashi, T. Okamura, K. Onitsuka, *J. Am. Chem. Sci.* **2019**, *141*, 15307, 2) Y. Kataoka, N. Kanbayashi, N. Fujii, T. Okamura, T. Haino, K. Onitsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10286.