

天然アミノ酸由来キラルウレアとの分子間相互作用に基づいたポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）の高効率らせん不斉誘起

(京大院工) ○山本 歩睦・藤江 峻也・山本 武司・杉野目 道紀

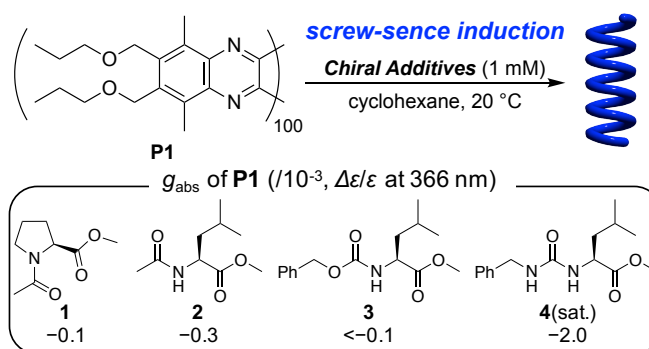
Amino Acids-Derived Chiral Ureas as Chiral Nonbonding Sources for Efficient Screw-Sense Induction to Achiral Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Ayumu Yamamoto, Takaya Fujie, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

Screw-sense induction to achiral poly(quinoxaline-2,3-diyl) **P1** was evaluated by using chiral amino acid derivatives as nonbonding chiral additives in cyclohexane. L-Leucine derivative **2** served as a better chiral additive than L-proline derivative **1**, inducing a *M*-helical structure. Modification of the N-protecting group of the leucine derivative (**3** and **4**) revealed that urea **4** is an effective chiral additive that induces an almost complete *M*-helical structure even at the concentration of <1 mM.

Keywords : Circular Dichroism, Amino Acid, Carbamoyl Group, Helical Polymer, Helicity

新規機能性キラル材料の開発に向け、高分子主鎖のらせん不斉制御に注目が集まっている¹⁾。当研究室では、L-プロリン誘導体 **1** との分子間相互作用により、アキラルなエーテル側鎖を有するポリキノキサリン (**P1**) に完全な左巻きらせん不斉を誘起できることを報告している²⁾。今回、アミノ酸のN上置換基をアミドからウレアへと変更することでらせん不斉誘起能が向上し、より低濃度条件においても完全な一方向巻きらせん不斉を誘起できることを見出したので報告する。

アキラルな **P1** をキラル化合物のシクロヘキサン溶液 (1 mM) に溶解し、366 nm における CD スペクトル強度から求められる Kuhn 非対称因子 (g_{abs}) からキラル化合物のらせん不斉誘起能を評価した。50 mM の L-プロリン誘導体 **1** 存在下において **P1** に完全な左巻きらせん構造が誘起されるのに対し ($g_{\text{abs}} = -2.1 \times 10^{-3}$)、1 mM の条件下においては、らせん不斉がほとんど誘起されなかった。一方、L-ロイシン誘導体 **2** が **1** よりも優れたらせん不斉誘起能を示すことが見出された。L-ロイシン誘導体の N 上の置換基を検討したところ、Ac 基から Cbz 基へと変更したカルバメート **3** ではらせん不斉誘起能が低下した。一方、ウレア構造を有する **4** は、1 mM 未満の濃度条件下においても **P1** にほぼ完全な左巻きらせん不斉を誘起した。



1) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.

2) Ikeda, S.; Takeda, R.; Fujie, T.; Ariki, N.; Nagata, Y.; Suginome, M. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8811.