

キラルオリゴエチレングリコール側鎖を有する水溶性ポリキノキサリンの共溶媒効果および圧力効果によるらせん不斉制御

(京都大学) ○神谷 尚明、山本 武司、杉野目 道紀

Screw-Sense Control of Water-Soluble Poly(quinoxaline)s with Chiral Oligoethylene Glycol Side Chains by Co-Solvency Effect and Hydrostatic Pressure Effect (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Naoaki Kamiya, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

We have previously reported temperature- and solvent-dependent screw-sense control of water-soluble poly(quinoxaline-2,3-diyl) (**P1**(*n*)) bearing chiral oligoethylene glycol side chains (Fig. 1). In this study, we demonstrate the screw-sense control of **P1**(*n*) depending on co-solvency and hydrostatic pressure effect. Although perfect *P*-helix was induced in pure water and isopropyl alcohol (IPA) at 20 °C, perfect *M*-helix was induced in IPA/water co-solvents. In addition, perfect *M*-to-*P* helix inversion of **P1**(200) was observed in the IPA/water co-solvent by applying high hydrostatic pressure (200 MPa). The observed helix inversion behavior of **P1** would be driven by solvation of the chiral oligoethylene glycol side chains.

Keywords: Helical Polymer, Circular Dichroism, Co-Solvency, Helix Inversion, Water-Soluble Polymer

外部刺激によりキラリティを自在にスイッチングできる機能性材料の開発を目指し、人工高分子の主鎖らせん不斉制御に関する研究が進められている¹⁾。我々はこれまでに、キラルオリゴエチレングリコール側鎖を有する水溶性のポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (**P1**(*n*)) を合成し、温度や溶媒により主鎖のらせん不斉を完全に制御できることを見出している (Fig. 1)²⁾。今回、**P1**(*n*) のらせん不斉制御に関してより詳細な検討をおこなったところ、**P1**(200) は水中およびイソプロピルアルコール (IPA) 中、20 °C において完全な右巻きらせんが誘起されるにもかかわらず、水と IPA の混合溶媒中では完全な左巻きらせんが誘起されることを見出した。また水と IPA の混合溶媒中においては、200 MPa の静水圧印加³⁾により **P1**(200) のらせん不斉が左巻きから右巻きへと完全に反転することを見出した。このらせん反転挙動は共溶媒効果および圧力効果による側鎖の溶媒和変化が鍵となっており、キラルオリゴエチレングリコール側鎖が伸縮することで、誘起されるらせん不斉が切り替わるものと推測される。

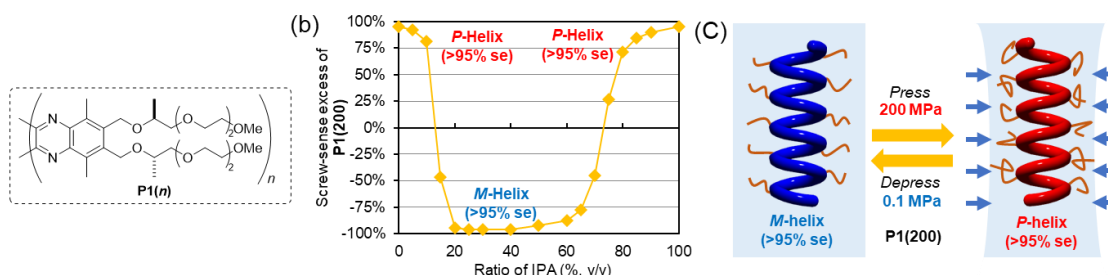


Figure 1. (a) Structure of **P1**(*n*). (b) Helix inversion of **P1**(200) by co-solvent system (IPA/water) at 20 °C. (c) Helix inversion of **P1**(200) by hydrostatic pressure in IPA/water (25/75, v/v) at 20 °C.

- 1) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.
- 2) Kamiya, N.; Yamamoto, T.; Suginome, M. *The 102nd CSJ Annual Meeting*, C202-3pm.
- 3) Nagata, Y.; Takeda, R.; Suginome, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11182.