

## 高分子らせん不斉の誘起と記憶：らせん反転伝播モデルに基づいた速度論的解析

(京大院工) ○藤江 峻也・山本 武司・杉野目 道紀

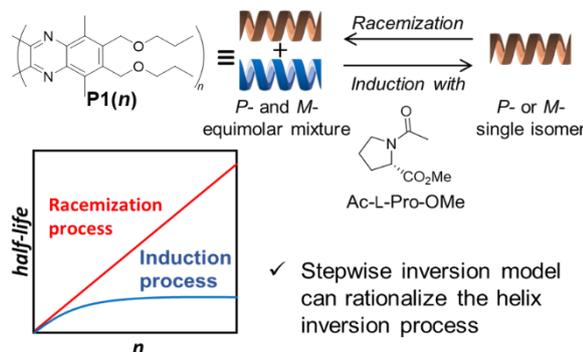
Induction and Memory of Macromolecular Helicity: Kinetic Analysis Based on Helix Inversion Model (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Takaya Fujie, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

Rate of screw-sense inversion of poly(quinoxaline-2,3-diyl) (PQX) bearing achiral ether side chains was measured by using an L-proline derivative as a nonbonding chiral additive. The rate of screw-sense induction process was found to be faster than that of racemization process. In addition, the rate of induction process was essentially independent of the degree of polymerization, while the rate of the racemization process was monotonously decreased with increase of the degree of polymerization. The difference in the rates of helix inversion between the induction and racemization processes was successfully explained by the helix reversal mechanism in which the helix inversion starts from the polymer terminus and propagate in different manners depending on the inversion conditions.

**Keywords :** Polyquinoxaline; Circular Dichroism; Half-Life; Degree of Polymerization; Racemization

新たなキラル機能性材料の開発を目指し、外部刺激に応じて主鎖のらせん不斉を制御できる動的らせん高分子の開発が進められている<sup>1)</sup>。しかしながら、らせん反転挙動の速度論的解析はこれまでほとんど検討されておらず、高分子構造がらせん反転速度に与える影響は明らかにされていなかった。本研究では、動的らせん構造を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (PQX) のらせん反転挙動の速度論的解析をラセミ化条件と不斉誘起条件においておこなうことで、その重合度依存性を解明した。

L-プロリン誘導体をキラル添加剤とするアキラル PQX のらせん不斉誘起条件<sup>2)</sup>における CD スペクトル強度の経時変化を測定したところ、らせん反転挙動は一次の反応速度式で近似することができ、らせん不斉の誘起は、L-プロリン誘導体によって誘起した左巻きらせんを高希釈によってラセミ化させる条件下に比べ迅速に進行した。また、ラセミ化条件における半減期が重合度に比例して増加したのに対し、不斉誘起条件における半減期は重合度が増加するに従いほぼ一定となった。これまでの知見から、PQX のらせん反転は高分子末端で発生したらせん反転構造がもう一方の末端へと伝播することで進行するものと想定される。このモデルをもとに速度論的解析を行ったところ、最初にらせん反転構造が発生する際のエネルギー障壁はらせん不斉誘起とラセミ化のいずれの条件においてもほぼ同等であることが示された。また、右巻きと左巻きが同一エネルギーとなるラセミ化条件下では、重合度の増加に伴いらせん反転構造伝播の途中で巻き戻りが生じる確率が向上し、見かけのらせん反転速度が低下していることが示唆された。



- 1) E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.
- 2) S. Ikeda, R. Takeda, T. Fujie, N. Ariki, Y. Nagata, M. Suginome, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8811.