

光学活性置換基を主鎖近傍に導入したポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体の合成とらせん構造制御

(名大院工¹・JST さきがけ²) ○森田 祐己¹・間嶋 剛¹・井改 知幸^{1,2}・八島 栄次¹
Synthesis and Helicity Control of Poly(biphenylacetylene)s Bearing Optically Active Pendants in the Vicinity of the Main-Chain (¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, ²JST PRESTO) ○Yuki Morita,¹ Tsuyoshi Majima,¹ Tomoyuki Ikai,^{1,2} Eiji Yashima¹

We recently reported that biphenylacetylene-based achiral/chiral and chiral(*R*)/chiral(*S*) copolymers carrying optically active groups at the 4'-position of the biphenyl pendants showed a unique amplification of the helicity due to the preferred-handed helical folding through covalent and further noncovalent chiral interactions followed by the static helicity memory. In this study, we designed and synthesized a series of biphenylacetylene-based achiral/chiral copolymers (poly($\mathbf{1}_{1-r}$ -co- \mathbf{BPA}^* _r)) bearing various optically-active pendants in the vicinity of the main-chains and investigated their macromolecular helicity control in various solvents at different temperatures.

Keywords : Chiral amplification; Chirality; Helical structure; Polyacetylene

我々はこれまでに、ビフェニル基の4'位に光学活性部位を導入したポリ(ビフェニルイルアセチレン)誘導体が、ビフェニル基の軸性キラリティ誘起を介した階層的な不斉增幅により、ほぼ完全に一方向巻きに片寄ったらせん構造を効率的に構築できることを明らかにしている^{1,2,3}。本研究では、不斉增幅能のさらなる向上を目的として、より主鎖に近い位置(ビフェニル基の2位)に様々な光学活性置換基を導入した新規ビフェニルイルアセチレンモノマー(\mathbf{BPA}^*)を設計・合成し、アキラルモノマー($\mathbf{1}$)との共重合により得られたアキラル/キラル共重合体(poly($\mathbf{1}_{1-r}$ -co- \mathbf{BPA}^* _r))のらせん構造制御について検討を行った(Fig. 1)。

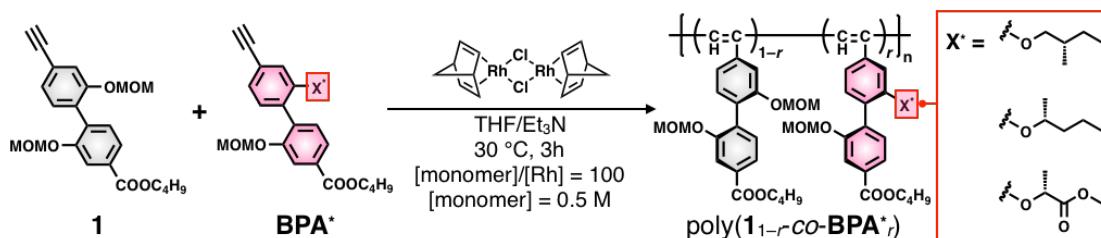


Figure 1. Synthesis of achiral/chiral biphenylacetylene-based copolymers, poly($\mathbf{1}_{1-r}$ -co- \mathbf{BPA}^* _r), bearing various optically active pendants in the vicinity of the main-chain.

- 1) R. Ishidate, A. J. Markvoort, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7605.
- 2) T. Ikai, R. Ishidate, K. Inoue, K. Kaygisiz, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2020**, *53*, 973.
- 3) E. Yashima, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, DOI: 10.1246/bcsj.20210282.