

L-ラクチドとの非結合相互作用に基づいたポリ（キノキサリン-2,3-ジイル）の効率的らせん不斉誘起

（京大院工）○大本 佳奈・藤江 峻也・山本 武司・杉野目 道紀

L-Lactide as a Chiral Additive for Nonbonding-Interactions-Based Helix Induction to Achiral Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Kana Omoto, Takaya Fujie, Takeshi Yamamoto, Michinori Suginome

Recently, we have achieved helical chirality induction of achiral poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (PQXs) based on nonbonding interactions with naturally derived chiral compounds such as limonene and protected amino acids. Herein, we report more efficient helical chirality induction of the PQXs using L-lactide as a readily available chiral additive. The helical chirality induction proceeded with asymmetric amplification, enabling the formation of a perfect right-handed helical structure using a small amount of L-lactide with low optical purity.

Keywords : Helical Polymer; Circular Dichroism, Lactic Acid, Chirality, Non-linear Effect

機能性キラル材料の開発に向け、高分子の主鎖らせん不斉制御に注目が集まっている。当研究室では、アキラルなプロボキシ側鎖を有するポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)**P1**が天然由来キラル化合物であるリモネンやアミノ酸保護体との非結合相互作用により主鎖に完全な一方向巻きらせんを形成することを報告している²⁾。今回、入手容易なL-乳酸の二量体であるL-lactideが**P1**により効率的にらせん不斉を誘起することを見出し、少量のL-lactideから不斉増幅を伴って**P1**に完全な右巻きらせん不斉を誘起できることを示したので報告する。

t-ブチルメチルエーテル (MTBE) 溶液中のキラル化合物のモル分率が1%の条件下、およそ100量体の**P1**(100)に誘起されるらせん不斉をCDスペクトル強度から見積もった (Fig. 1)。L-lactideがこれまでの研究で最も高いらせん不斉誘起能を示したAc-L-Pro-OMeよりも強くらせん不斉を誘起した。**P1**の重合度を200量体以上に向上させることでほぼ完全な右巻きらせん構造が誘起され、L-lactideのモル分率を1%以下に低下させた条件においても効率的にらせん不斉が誘起された (Fig. 2a)。また、L-lactideのモル分率が0.5%の条件下でも低光学純度のL-lactideから**P1**(1000)にほぼ完全な右巻きらせん不斉が誘起され、高分子のユニット間相互作用に基づいた不斉増幅効果が示された (Fig. 2b)。

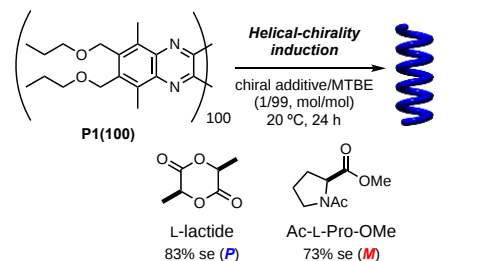


Fig. 1. Helix induction of **P1** with chiral additives

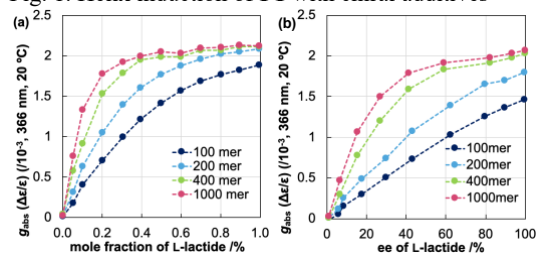


Fig. 2. CD intensities of **P1** in MTBE with L-lactide with varying (a) mole fraction of L-lactide ($\leq 1\%$) and (b) ee of L-lactide (0.5%)

- 1) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, 13752.
- 2) (a) Nagata, Y.; Takeda, R.; Suginome, M. *ACS Cent. Sci.* **2019**, 5, 1235. (b) Ikeda, S.; Takeda, R.; Fujie, T.; Ariki, N.; Nagata, Y. Suginome, M. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 8811.