

# 中性子小角散乱／中性子準弾性散乱測定を用いた 高分子主鎖の溶媒依存性らせん反転の原理解明 Elucidation of the Mechanism of the Solvent- dependent Helix Inversion of Polymer Backbone through SANS and QENS Experiments

長田裕也

京都大学大学院 工学研究科

近年、新規キラル材料の創出に向けてらせん高分子主鎖の不斉らせん制御について精力的に研究が進められている [1]。我々はこれまでに、らせん高分子ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (以下 PQX と略する) について研究を進め、キラル側鎖を有する PQX が、溶媒の僅かな違いに応じて主鎖の不斉らせん構造が完全に反転するという現象 (溶媒依存性らせん反転) を示すことを見出した [2]。例えば、側鎖として (*R*)-2-オクチルオキシメチル基を有する PQX は、テトラヒドロフラン (THF) 中で完全な右巻き構造をとるが、1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCE)/THF 混合溶媒中では完全な左巻き構造をとる。また、この現象を利用することで、溶媒によって不斉選択性が完全に逆転する高分子不斉触媒や [3]、円偏光のキラリティを反転可能なキラリティスイッチング型不斉光学材料の開発に成功した [4]。

一方で、PQX の溶媒依存性らせん反転のメカニズムについては未だ解明されておらず、その原理解明が強く望まれてきた。本講演では、PQX 希薄溶液に対する小角中性子散乱 (SANS) 測定に加え [5]、中性子準弾性散乱 (QENS) 測定を活用して、溶媒依存性らせん反転前後での PQX の構造とダイナミクスの違いを明らかにすることで、らせん反転の詳細なメカニズムの解明を目指したのでこれを紹介する。

[1] (a) Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102. (b) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752.

[2] Nagata, Y.; Yamada, T.; Adachi, T.; Akai, Y.; Yamamoto, T.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10104.

[3] Yamamoto, T.; Yamada, T.; Nagata, Y.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7899.

[4] Nagata, Y.; Takagi, K.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9858.

[5] Nagata, Y.; Nishikawa, T.; Suginome, M.; Sato, S.; Sugiyama, M.; Porcar, L.; Martel, A.; Inoue, R.; Sato, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2722.