

高分子反応化学研究室

<スタッフ> 鬼塚 清孝 (教授) 岡村 高明 (准教授) 神林 直哉 (助教)

<研究のキーワード>

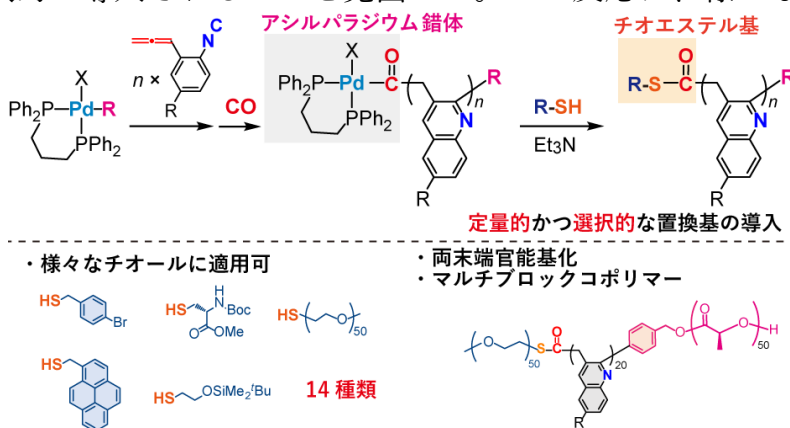
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) 不斉重合
(5) 非天然型ポリペプチド (6) 金属蛋白質 (7) 酵素モデル (8) 水素結合

<令和4年度の主な研究活動概要>

当研究室では、遷移金属元素を活用した高分子科学を基軸として、新しい高分子合成反応の開拓と機能性高分子の創出に関する研究を行っている。今年度は、有機金属錯体を用いた新しい高分子の合成と機能化について研究するとともに、拡張型ポリペプチドの合成、金属酵素モデル錯体の合成と特性についての研究を行った。

(1) ポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の末端修飾:高分子末端アシルパラジウム錯体の形成を伴うチオカルボニル化反応

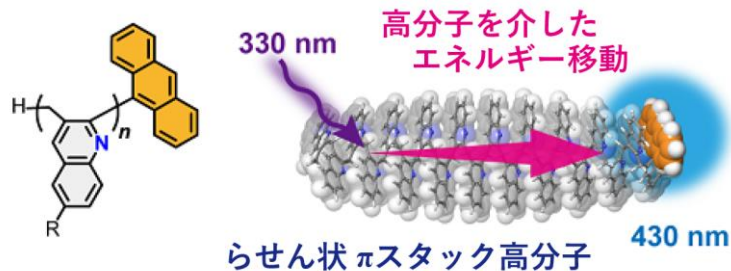
当研究室では、有機パラジウム錯体を開始剤とする *o*-アレニルアリアルイソシアニドのリビング環化共重合反応により、ポリ(キノリレン-2,3-メチレン) (PQM)の合成に成功している。この重合反応は、反応後の成長末端に安定なキノリルメチルパラジウム錯体を有しており、この錯体を生かした高分子末端の新しい設計が期待される。本年度は、末端のパラジウム錯体に対して一酸化炭素を反応させることで、アシルパラジウム錯体として安定に単離し、その後チオールを反応させることで、定量的にチオエステル基が選択的に導入されることを見出した。この反応は、様々な置換基を成長末端に導入できるだけでなく、各種アリアルパラジウム錯体を開始剤に用いた開始末端の官能基化¹と組み合わせた両末端官能基化やマルチブロック共重合体への展開も可能であり、多種多様な PQM の合成に成功した。



(2) 末端にアントラセン誘導体を有するπスタック型ポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の合成とエネルギー移動特性²

分子内にπスタック構造を有する分子は、π電子系が積層することによって由来するエネルギー移動特性や特異な発光特性などが期待できる。当研究室では主鎖のキノリン環が、らせん状にπスタックした PQM の合成を報告している。本研究では、開始末端にアントラセン誘導体を導入したπスタック型 PQM を合成し、エネルギー移動特性を評価した。得られた PQM は、主鎖のキノリン環の励起波長に対して開始末端

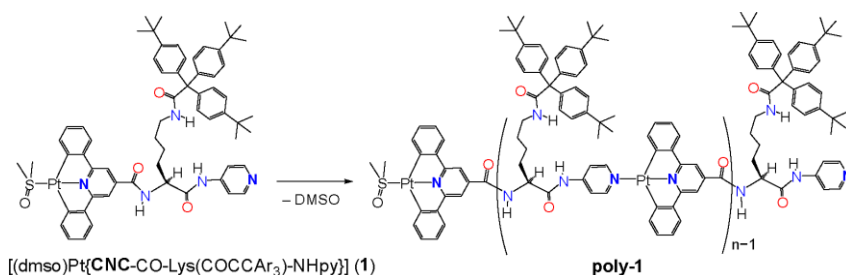
由来の発光を示し、この発光は主鎖のキノリン環から開始末端のアントラセン部位への分子内エネルギー移動に由来することを明らかにした。さらに、エネルギー移動には、 π スタック構造の安定性が重要であることがわかった。



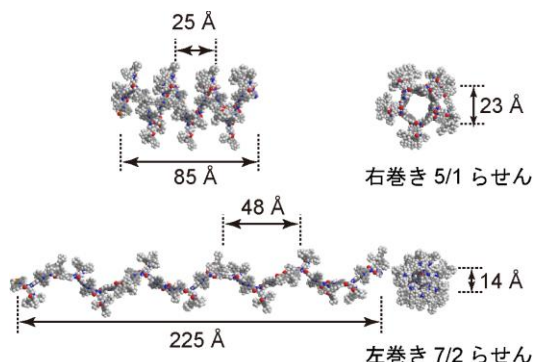
(3) 非極性溶媒中で配位結合を用いた白金錯体骨格を持つ拡張型ポリペプチドの合成

非常に嵩高く疎水的なアシルアミノ基を有するチオラート配位子は、疎水空間、立体障害、NH \cdots S 水素結合、アミド基の配位が総合的に作用し特異な配位空間を創出できる³。このようなアシルアミノ基を L-アミノ酸側鎖に導入することで配位結合の解離を抑制できる非極性溶媒への溶解度を向上させ、配位結合により拡張型ポリペプチドを合成した⁴。正方平面配位をとる白金(II)とジアニオンの三座配位子(CNC)、

中性の単座配位子（ピリジン）を組み合わせることで非対称な中性のモノマーユニット **1** を設計した（右図）。白金に配位したジメチルスルホキシド(DMSO)



はクロロホルム中で容易に解離し、再沈により取り除くことで重縮合が進行した。末端に配位した DMSO は ^1H NMR で定量でき、数平均重合度は 35 と見積もられた。また、DOSY スペクトルは 17 量体であることを示唆した。CD スペクトルと TD-DFT 計算によるシミュレーションから溶液中では右巻きの 5/1 らせん（右図）の動的な平衡状態として存在し、その比は 4:6 であることが明らかとなった。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Yamazaki, K.; Nishio, M.; Onitsuka, K. *Macromolecules* **2022**, *55*, 5027–5037.
2. Kanbayashi, N.; Nishio, M.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 412–420.
3. Tomita, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202200546.
4. Okamura, T.; Ishikawa, M.; Onitsuka, K. *ACS App. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 9472–9481.