

# 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

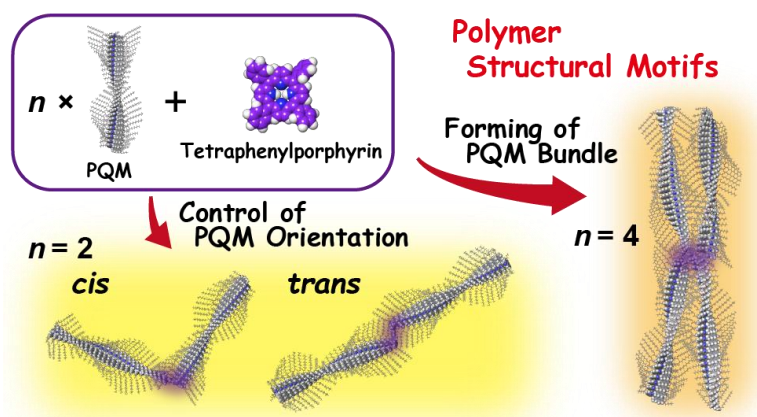
<令和6年度の主な研究活動概要>

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) ポルフィリン誘導体を利用したらせん状ポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)の配向制御

タンパク質の二次構造は適切なリンカーにより連結され、局所的な分子配向を制御し、全体の構造や機能を決定する。我々は以前にリビング環化共重合によりポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン) (PQM) の合成に成功している。PQM は、らせん構造を形成し、その長さや末端を制御することが可能である<sup>1</sup>。本研究では、リンカーとして置換基の方向や数を調節できるテトラフェニルポルフィリン (TPP) 骨格に着目し、PQM 鎖同士を TPP で連結することで、らせん構造の空間配置制御をめざした。

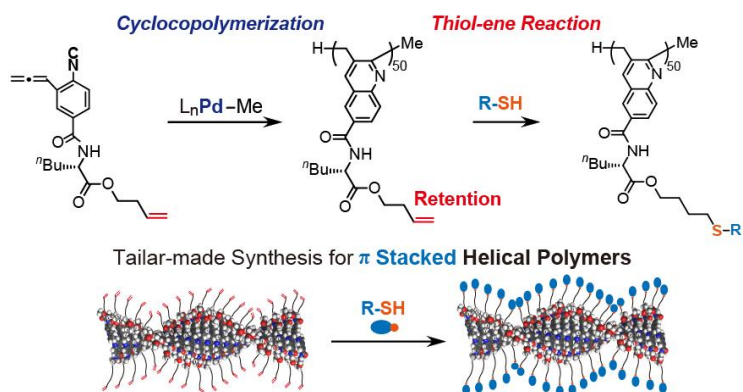
NMR DOSY 法により求めた拡散係数から流体力学半径を算出し、分子量に対してプロットし、分子形状に関して考察を行った。その結果、連結方向や数によって形態が大きく変化することを明らかにした。特に4本鎖の PQM に関しては、それぞれのらせん分子が束となり棒状構造を形成していることが示唆された。



## (2) チオールエン反応によるポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)の側鎖修飾

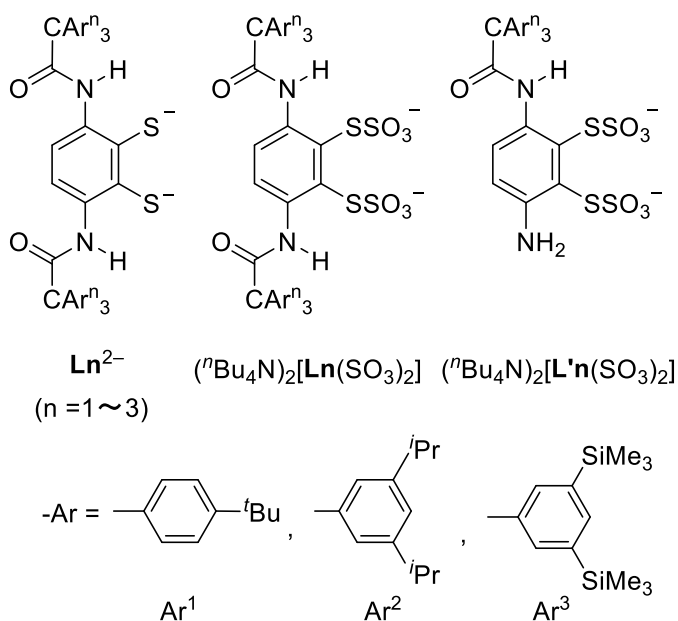
側鎖置換基は、高分子の構造や物性を制御する上で極めて重要な要素である。本研究では、反応性オレフィン部位を側鎖に有するらせん状 PQM を合成し、側鎖への多様な置換基の導入を試みた。まず、オレフィン構造を有するモノマーを設計・合成し、パラジウム錯体を開始剤とする環化共重合反応を行った結果、オレフィン部位を保持したまま重合が進行した。得られたらせん状 PQM に対し、チオール-エン

反応を適用したところ、いずれの場合も定量的に反応が進行し、多様な置換基の導入に成功した。置換基導入後も PQM のらせん構造は保持されており、溶解性および溶媒安定性が大きく変化した。さらに、ブロック共重合体や、ポリ乳酸を側鎖に有するグラフト型高分子の合成にも成功した<sup>2</sup>。



### (3) 非常に嵩高い疎水基を有するモリブデン酵素モデル錯体の設計

金属酵素の活性中心は蛋白質が形成する特異な空間内で精密に反応性が制御されている。特に疎水的空間内は水素結合のような弱い相互作用が安定化され基質の結合や反応を巧みに調節し人工系では達成困難な触媒活性を発現している。当研究室では、3次元構造を形成する拡張型ペプチド<sup>3</sup>と活性部位モデルの研究を系統的に行っている。ニトロゲナーゼを除くモリブデン酵素はモリブドプτεリン (MPT) と呼ばれる特異なジチオレン配位子を有する。MPT を1つもつキサンチン酸化酵素 (XO)、亜硫酸酸化酵素 (SO) のモデル錯体として嵩高さを系統的に変えた配位子  $L1^{2-} \sim L3^{2-}$  (右図) を合成したところ、 $L3^{2-}$  の前駆体である  $(nBu_4N)_2[L3(SO_3)_2]$  の2つ目のアシル基の導入が非常に遅く、中間体の  $(nBu_4N)_2[L'3(SO_3)_2]$  が優先的に生成することを見出した。残念ながら単離には至らなかったが  $(nBu_4N)_2[L'2(SO_3)_2]$  は単離に成功し、非対称ジチオラート配位子への新展開が期待できる成果となった。一方で  $L3^{2-}$  は錯形成が困難であったが、嵩高さを軽減した  $L2^{2-}$  では目的物  $(Et_4N)_2[MoO_3(L2)]$  を与えた。



#### <参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Odagaki, S.; Kobayakawa, N.; Kato, S. H.; Onitsuka, K. *Macromolecules* **2024**, *57*, 7787–7797.
2. Kanbayashi, N.; Odagaki, S.; Onitsuka, K. *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 3563–3571.
3. Okamura, T.; Okada, A.; Onitsuka, K. *Macromolecules* **2024**, *57*, 4184–4191.