

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>

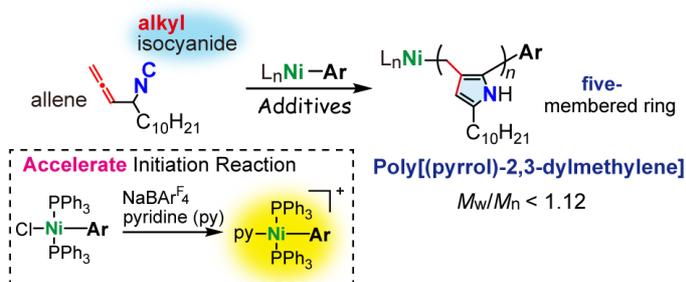
- (1) 高分子錯体 (2) 錯体触媒 (3) 不斉合成 (4) 不斉重合
(5) 非天然型ポリペプチド (6) 金属蛋白質 (7) 酵素モデル (8) 水素結合

<令和5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) 有機ニッケル錯体へのアルキルイソシアニド-アレンの交互挿入反応に基づくリビング環化共重合反応¹

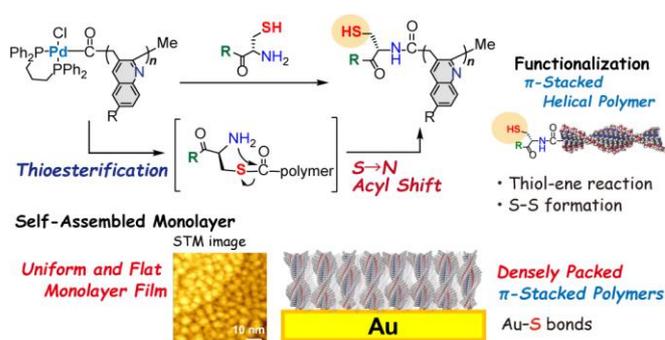
環化重合は、高分子主鎖に環構造を効率的に与える方法であり、通常は同一置換基を持つ二官能性モノマーを使用する。一方で、異なる反応性置換基を持つモノマーを使用すると環構造設計の多様性を拡大できるが、反応性や選択性の制御が難しい。当研究室では、異種置換基であるイソシアノ基とアレン基をベンゼン環で連結したモノマーを用い、有機パラジウム錯体を開始剤とした環化共重合によりポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)(PQM)の合成に成功している。本研究では、柔軟なアルキル鎖をリンカーとしたモノマーを設計し、有機ニッケル錯体を用いた新しい環化共重合反応に取り組んだ。配位子として PPh₃ を選択したところ、重合は選択的に進行し、新規高分子骨格を持つポリ(ピロール-2,3-ジイルメチレン)の合成に成功した。また、添加剤として NaB[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄ (NaBAr^F₄)とピリジンを用いた場合、開始反応の促進と活性種の安定化により、リビング重合反応を実現した。



(2) らせん状ポリ(キノリン-2,3-ジイルメチレン)末端へのシステイン誘導体の導入

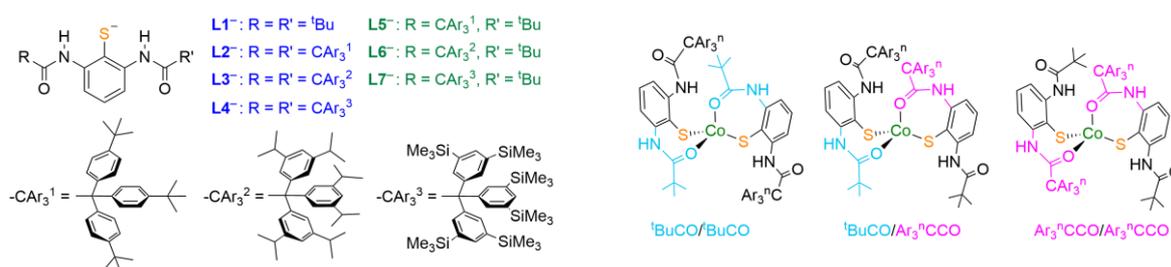
鎖末端に反応性の高い官能基を持つ高分子は、それらを起点とした化学変換により多様な構造変化が可能である²。本研究では当研究室が開発したらせん状 PQM の末端に反応性の高いスルフヒドリル(SH)基を直接導入する方法を見出した。重合後に末端に存在するパラジウム錯体を一酸化炭素によりアシルパラジウム錯体に変換し、その後システイン誘導体を添加した。この錯体に対してシステインの SH 基が優先的に反応し、チオエステルを形成した。その後 S→N アシルシフトによりアミド結

合を形成し、SH 基を維持したまま PQM の鎖末端にシステイン誘導体を導入することができた。得られた PQM は SH 基に特徴的な酸化反応及びチオール-エン反応により様々な置換基を導入することができた。また、金と SH 基の特異的な結合形成を利用し、金基盤上への単分子膜の形成に取り組んだところ、金基板上にらせん分子が密に立った単分子膜の形成に成功した。



(3) 立体障害が配位環境に与える影響に関する系統的研究

金属蛋白質の特異な活性部位は蛋白質内の疎水的空間内で形成される特殊な配位環境により構築されている。当研究室では金属蛋白質モデルとして分子内 NH \cdots S 水素結合を有するアレーチオラート配位子を持つ様々な金属錯体を報告してきた。本研究では分光学的な利点から単核コバルト錯体に着目し、立体障害の影響を系統的に調べた³。下図に示す非常に嵩高いアシルアミノ基を対称 (**L1**⁻~**L4**⁻)、非対称 (**L5**⁻~**L7**⁻) に導入した配位子を用いてコバルト錯体を合成した。R = R' = CH₃ では 4 つの配位子がコバルトイオンに配位するのに対し、**L1**⁻では 3 つ、**L2**⁻、**L3**⁻、**L5**⁻~**L7**⁻は 2 つ、**L4**⁻では 1 つのみが配位した。2 つの場合は、空き配位座にカルボニル酸素が配位した。非対称配位子の場合、3 種類の異性体 (下図) が存在するが、結晶中では分子間 NH \cdots O=C 水素結合による安定化が大きい ^tBuCO/^tBuCO が選択的に結晶化し、コバルト周りの歪みに起因する青色を呈した。溶液中では分子間水素結合の切断により歪みは解消されコバルトチオラート錯体に特徴的な緑色を示し、3 つの配位異性体の平衡混合物で存在することが ¹H NMR スペクトルにより示された。最も嵩高い CAr₃³基を持つ **L7**⁻では Ar₃³CCO/Ar₃³CCO は殆ど存在せず、^tBuCO/^tBuCO が主として存在することが明らかとなった。また、金属イオン周りについて配位子の空間占有率を可視化することにより立体障害を定量的に議論することにも成功した。



<参考文献>

1. Kanbayashi, N.; Yamamoto, Y.; Okamura, T.; Onitsuka, K. *Macromolecules* **2023**, *56*, 8658-8665.
2. Kanbayashi, N.; Narukawa, M.; Onitsuka, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **2023**, *44*, 2300251
3. Tomita, Y.; Okamura, T.; Umeda, Y.; Nishimoto, K.; Yamashita, S.; Onitsuka, K. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 8678-8691.