

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		ポリアセチレンとペプチドより構成されるらせん梯子型高分子の合成と光学分割機能評価			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis of Helical Ladder Polymers Consisting of Polyacetylene and Peptide			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)	名)	研究期間 B	2011～ 2013 年
	漢字 CB	三田	文雄	報告年度 YR	2013 年
	ローマ字 CZ	Sanda	Fumio	研究機関名	関西大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		関西大学・教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>らせん構造は高分子の取りうる代表的な高次構造の一つである。人工らせん高分子の研究はタンパク質、アミロース、DNA などに代表される天然のらせん高分子の形成原理、機能を解明する上で重要である。対応するモノマーの Rh 触媒重合により得られる cis-立体規則性ポリ(N-ブチニルアミド)は、側鎖アミド基間の分子内水素結合によって安定化されたらせん構造を形成する。本研究ではα-プロパルギルアミノ酸を出発原料として、新規なポリ(N-ブチニルカルバメート)を合成し、その二次構造および刺激応答性、ならびにペプチドらせん梯子型高分子合成の可能性を検討した。</p> <p>(S)-HC≡CCH₂CH(CO₂CH₃)NHCO₂C(CH₃)₃ [(S)-1]の重合を窒素雰囲気下、(nbd)Rh⁺[η⁶-C₆H₅B⁻(C₆H₅)₃]を触媒として用い、CHCl₃ 中、[M]₀ = 0.2 M、[M]₀/[Rh] = 100、30 °C、24 h の条件で行い、対応するポリマー {poly[(S)-1]}を得た。poly[(S)-1a]は poly[(S)-1]のアルカリ加水分解により合成した。poly[(S)-1]、poly[(S)-1a]はいずれも良好な収率で得られた。数平均分子量はそれぞれ 38,900、30,500 であった。ポリマーの二次構造を調べるために、CD および UV-vis スペクトルを測定したところ、THF 中でいずれのポリマーも主鎖の吸収領域に顕著なコットン効果を示した。また、比旋光度の値はモノマーの 3-5 倍と大きかったことから、巻き方向の片寄ったらせん構造を形成していると考えられる。poly[(S)-1a]の溶液に TBAF を添加すると 250-300 nm 付近の CD のピーク強度が減少し、新たに負のコットン効果が 318、398 nm に現れた。また THF/MeOH = 1/1 混合溶媒中で LiOH、NaOH、KOH を添加したところ、同様に負のコットン効果が誘起された。またこれらの溶液に HCl を添加すると、元のスペクトルパターンに戻り、変化に可逆性が認められた。ポリマーの希薄溶液の IR スペクトルを測定すると、poly[(S)-1]の C=O 伸縮振動、また N-H 変角振動による吸収はモノマーに比べて、それぞれ低波数側、高波数側に観測された。この結果により、ポリマーのらせん構造は側鎖間の分子内水素結合によって安定化されていることが示唆された。さらに本研究では、トリフェニルビニル基を有する新規ロジウム錯体触媒を合成し、フェニルアセチレンモノマーがこれらの触媒によりリビング重合することを明らかにした。</p>					
キーワード FA	らせん	高分子	アミノ酸	二次構造	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	α-Propargyl Amino Acid-Derived Optically Active Novel Substituted Polyacetylenes: Synthesis, Secondary Structures, and Responsiveness to Ions							
	著者名 ^{GA}	Hiroimitsu Sogawa, Masashi Shiotsuki, Fumio Sanda	雑誌名 ^{GC}	J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.					
	ページ ^{GF}	2008~2018	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	50
雑誌	論文標題 ^{GB}	Characterization of the Polymerization Catalyst [(2,5-norbornadiene)Rh{C(Ph)=CPh ₂ }(PPh ₃)] and Identification of the End Structures of Poly(phenylacetylenes) Obtained by Polymerization Using This Catalyst							
	著者名 ^{GA}	Shohei Kumazawa, Jesus Rodriguez Castanon, Naoya Onishi, Keiko Kuwata, Masashi Shiotsuki, Fumio Sanda	雑誌名 ^{GC}	Organometallics					
	ページ ^{GF}	6834~6842	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	31
雑誌	論文標題 ^{GB}	Polymerization of Phenylacetylenes Using Rhodium Catalysts Coordinated by Norbornadiene Linked to a Phosphino or Amino Group							
	著者名 ^{GA}	Naoya Onishi, Masashi Shiotsuki, Toshio Masuda, Natsuihiro Sano, Fumio Sanda	雑誌名 ^{GC}	Organometallics					
	ページ ^{GF}	846~853	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	32
雑誌	論文標題 ^{GB}	Helix-sense-selective Polymerization of Achiral Acetylene Monomer Catalyzed by Rh Zwitterionic Complexes with Tethered Chiral Amino and Ether Groups							
	著者名 ^{GA}	Naoya Onishi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko, Masahiro Teraguchi, Natsuihiro Sano, Toshio Masuda, Masashi Shiotsuki, Fumio Sanda	雑誌名 ^{GC}	Chem. Lett.					
	ページ ^{GF}	278~280	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	42

欧文概要^{EZ}

The helix is one of the most common higher-order structures of macromolecules. Many sophisticated and intricate functions of biomacromolecules such as proteins and DNA largely depend on their well-defined helical structures. Various types of helical polymers have been synthesized so far including polymethacrylates, polyisocyanides, polysilanes, poly(phenyleneethynylene)s, and polyacetylenes. In the present study, a novel optically active substituted acetylene monomer, (S)-HC≡CCH₂CH(CO₂CH₃)NHCO₂C(CH₃)₃ [(S)-**1**] was synthesized from α-propargylglycine, and polymerized with a rhodium catalyst to provide the polymers with moderate molecular weights in good yields. Polarimetric, circular dichroism (CD), and UV-vis spectroscopic analyses indicated that poly[(S)-**1**] formed predominantly one-handed helical structures both in polar and nonpolar solvents. Poly[(S)-**1a**] carrying unprotected carboxy groups was obtained by alkaline hydrolysis of poly[(S)-**1**]. Poly[(S)-**1a**] also exhibited clear CD signals, which were different from those of poly[(S)-**1**]. The solution-state IR measurement revealed the presence of intramolecular hydrogen bonding between the carbamate groups of poly[(S)-**1**] and poly[(S)-**1a**]. The plus CD signal of poly[(S)-**1a**] turned into minus one on addition of alkali hydroxides and tetrabutylammonium fluoride, accompanying the red-shift of λ_{max}. The degree of λ_{max} shift became large as the size of cation of the additive. Novel rhodium catalysts having triphenylvinyl group were also synthesized. They successfully polymerized acetylene monomers in a living fashion.