

アミノ酸 NCA 重合の再検討 93 分子量 40 万以上で単分散分子量分布のポリアミノ酸の生成

(山形大院有機材料) 金澤 等, (福島大環境放射能研) ○稲田 文

【緒言】

アミノ酸 *N*-カルボキシ無水物 (アミノ酸 NCA) は、1906 年に発表され、高分子量のポリペプチド合成のモノマーとして、長い間用いられてきた[1]。第一級アミン開始のアミノ酸 NCA の重合はリビング重合といわれたが、約 90 年間、狭い分子量分布のポリペプチドは得られなかった。金澤は、実験技術を見直して、第一級アミン開始によるアミノ酸 NCA の重合で、単分散 ($Pd = \bar{M}_w/\bar{M}_n=1.01$) のポリペプチド (PBLG) が得られる事を示した[1]。しかし、反応機構上、分子量は 3-4 万程度以上にはならないと見られた。そこで、第 3 級アミンおよび第 2 級アミン開始重合を検討した結果、溶液重合に於いて、高分子量でほぼ単分散の分子量分布のポリペプチドが得られた。溶液重合と固相重合との比較を基本として、真の反応機構の考察をした。

【実験】

レグルタミン酸の γ -ベンジルエステル (BLG) とトリホスゲンの反応 (当量比=約 1/1) で、BLGNCA を合成した。10 回の再結晶で精製した。純度は IC による塩素含量から判断した。最終結晶化と反応仕込みは -10°C で行った。溶液重合は NCA 結晶を 1, 4-ジオキサン等に溶解した状態で、固相は NCA 結晶をヘキサンにつけて、それぞれ開始剤を加えて行った。開始剤は、第 1 級アミン: ブチルアミン (BA)、第 2 級アミン: ジイソプロピルアミン (DIP)、第 3 級アミン: トリエチルアミン (TEA)。ポリマー分子量分布は GPC 測定で、光散乱 (LS)、粘度測定 (Viscometry)、屈折率 (RI) の 3 検出法同時で求めた。

【結果と考察】

反応系と生成ポリマー (PBLG) の分子量、分子量分布 (MWD) を Table1 に示す。以下の結果が得られた。

- 1) 第 1, 2, 3 級アミン開始重合の全ては固相の方が溶液よりも活性である。
- 2) 溶液重合では、ほぼ単分散の MWD のポリマーが得られた ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.01-1.08$)。
- 3) 第 1 級アミン開始溶液重合で、分子量 4 万が限界、第 3 級アミン開始で 20-30 万程度
第 2 級アミン開始溶液重合では、分子量 40 万以上、高分子量には最適な $[NCA]_0/[I]_0$ の存在がある。

第 2 級アミン開始溶液重合は第 3 級アミン開始の活性化モノマー機構、固相重合は第 1 級アミン開始機構と考えた。

Table 1 PBLG molecular weight and MWD in solution and in the solid state

Initiator	System	Solvent	$[NCA]_0/[I]_0$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\overline{DP}_n$
primary amine $C_4H_9-NH_2$	solution	dioxane	200	45,000	41,600	1.08	190
	solid	hexane	200	133,000	113,000	1.18	514
secondary amine; $(isoC_4H_9)_2NH$	solution	dioxane	100	427,000	401,000	1.06	1,830
	solid	hexane	100	149,000	94,900	1.57	433
tertiary amine; $(C_2H_5)_3N$	solution	dioxane	200	248,000	242,000	1.02	1,132
	solid	hexane	200	32,800	13,200	2.48	60

References

- [1] Kanazawa, H, "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, pp.1-12.

Reexamination of Amino Acid NCA Polymerization 93 Preparation of polyaminoacids with molecular weight over 4000,000 and mono-dispersed molecular weight distribution.

Hitoshi KANAZAWA : Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, 4-4-16 Jopan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan), Aya INADA : Institute of Environmental Radioactivity, Fukushima University, 1 Kanayagawa, Fukushima 960-1296, Japan.

1 Kanayagawa, Fukushima 960-1296,

¹Tel: +81-24-503-4870, Fax: +81-24-503-2921, E-mail: inada_aya@yahoo.co.jp