

1P209 様々なアミノ酸を用いたペプチド含有モノマーの合成と環化重合

(農工大院・BASE)○常定望美, (農工大院・工)吉田智加, 日尾亘汰, 尾池秀章,
(農工大院・BASE)富永洋一

【緒言】

環状分子は、環状構造により規制された立体配座から特定の分子との相互作用が可能であり、その構造を含む化合物は機能性材料として期待できる。環化重合は環形成を伴いながら進行する重合であり、環状構造を繰り返し単位にもつ高分子を合成することが可能である。しかしながら、分子認識能が期待される十員環以上の環状構造を構築するには、環化効率を高めるためのモノマー設計が重要である。我々はこれまでに、monobenzalpenterythritol を連結鎖としたビススチリルモノマーの環化重合が効率よく進行するとの報告に着目し、アミノ酸あるいはペプチド構造を導入したジアクリルアミドモノマーの合成および環化重合を検討している。本研究では、分子認識能や光学分割への応用を期待して、monobenzalpenterythritol を連結鎖にもち、様々なアミノ酸を用いたジペプチド構造やトリペプチド構造を含むビスアクリルアミドモノマーの合成とその環化重合を行った。

【実験、結果、考察】

ジペプチドを構成するアミノ酸として L-phenylalanine、L-alanine、L-leucine および glycine を用い、4種類のビスアクリルアミドモノマー(monomer 1~4)の合成と環化重合を検討した(Scheme 1)。monomer 3は合成に至らなかったものの、得られたほかのモノマーを用いて、AIBNを開始剤とする環化重合を行った。重合温度を60°C、重合時間を24時間とし、重合溶媒としてDMSO、DMF、anisole、DME、1,4-dioxane、1,2-dichlorobenzene、2-butanol、ethanolの8種類を検討した。anisole、1,2-dichlorobenzeneではゲル化が見られた。また2-butanol、ethanolでは¹H-NMRから二重結合由来のシグナルの減少が観測され、GPCではモノマーとほとんど分子サイズの変わらない生成物が得られたことから、単分子での環化反応が示唆された。

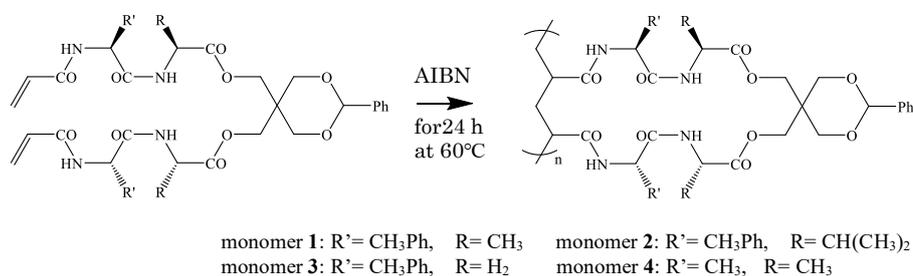
一方、他の溶媒では高分子量体が生成し、主に、1,4-dioxaneを用いた場合、いずれのモノマーでも環化重合体が得られた。このことから、これらのモノマーの環化重合が効率よく進行するには、溶媒の種類、極性が重要であることがわかった。また重合度はモノマーを構成するアミノ酸の種類によって異なることもわかった。

次にトリペプチド構造と、フェニルアラニルロイシルロイシンをもつモノマーの合成と環化重合を行った。

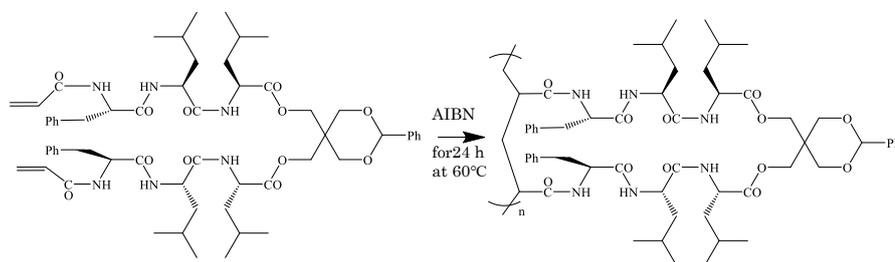
(Scheme 2)このモノマーの場合、1,4-dioxaneでは環化重合体が得られず、DMEを用いると重合が進行し、数平均分子量が6000程度の環化重合体が得られた。

【参考文献】

1) S. Edizer, B. Veronesi, O. Karahan, V. Aviyente, I. Degirmenci, A. Galbiati, and D. Pasini, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1860-1866



Scheme 1



Synthesis and cyclopolymerization of peptide-containing monomers prepared with various amino-acids
Nozomi TSUNESADA, Tomoka YOSHIDA, Kouta HIO, Hideaki OIKE, Youichi TOMINAGA,
(Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture
and Technology, 2-23-16 Naka-chou, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)