

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 5 日現在

機関番号：54101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23710105

研究課題名(和文) ポリアミノ酸マクロモノマーの環境負荷低減材料への応用

研究課題名(英文) Application study to the environmentally conscious materials of the polyamino acid

研究代表者

淀谷 真也 (Yodoya, Shinya)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：70369990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：-BLG-NCAをモノマーに用いて、マクロモノマーの合成を行った。開始剤には4-Vinylbenzylamine(市販品)と2-Methyl-3-butenenitorile(合成品)を用いた。得られたマクロモノマーは¹H-NMRの測定により構造確認と分子量を決定した。また、種々の条件で重合を行い、分子量と開始剤濃度比、および重合時間の関係を調査した。次に、マクロモノマーのラジカル重合を行ったが、重合体を得ることは出来なかった。これは末端基同士を反応させるために末端基濃度を高くする必要があるが、マクロモノマーの溶解性が低いため、重合濃度を上げることが出来なかったことが原因であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Poly-amino acid macro monomer was synthesized with -BLG-NCA. 4-Vinylbenzylamine (commercial products) and 2-Methyl-3-butenenitorile (synthetic compounds) were used as initiator. The obtained macro monomer decided about structure confirmation and the molecular weight by measurement of ¹H-NMR. And It was investigated a relation between the molecular weight and the initiator concentration, polymerizing time. In the result of this investigation, it was found out that the molecular weight was proportional to the initiator concentration and polymerizing time. Next, free-radical polymerization of a macro monomer was carried out, but it wasn't possible to get a polymer. Its cause is as follows, it is necessary to raise the concentration of the end group to polymerization of macro monomer but it was not possible to raise the concentration because solvability of a macro monomer is low. I am thinking it is necessary to lower the molecular weight of macro monomer to be polymerized.

研究分野：高分子合成

キーワード：合成ポリアミノ酸 NCA マクロモノマー ハイブリッド化

1. 研究開始当初の背景

L-アミノ酸の重合体であるポリ-L-アミノ酸やそれらを主成分として有する共重合体は、タンパク質と類似した構造を持つことから、当初、合成皮革や絹代替繊維などの天然タンパク質の代替材料として着目されてきた。その後、研究が進み合成ポリアミノ酸の特異な分子特性が明らかになると、その特性を活かした機能性材料としての有用性が期待されるようになった。

合成ポリアミノ酸は任意に重合度、アミノ酸組成を設計できることや、アミノ酸残基の側鎖の化学修飾による機能化が可能であることから、天然高分子を超えた生体材料としての可能性が期待されている。

2. 研究の目的

ポリ-L-アミノ酸マクロモノマーを合成し、有機系高分子とのハイブリッド化を行うことで、熱可塑性や溶解性の付与による加工性の向上や、新たな機能性の発現による高付加価値材料への応用を目的としている。

3. 研究の方法

開始剤の合成は研究代表者が立案し、卒業研究生と共に実験を行う。

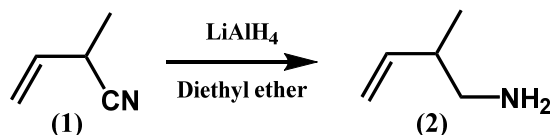
マクロモノマーの重合は、ラジカル開始剤を用いた単独重合やスチレン、ブタジエンなどの共重合により、ポリアミノ酸側鎖を有するグラフト共重合体を合成する。生成ポリマーのキャラクタリゼーションは現有するサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) ならびに核磁気共鳴スペクトル (NMR) を用いて解析を行う。

共重合体の特性評価としては、物性評価としてキャスト膜を作成し、生分解性や力学特性の評価を行う。

4. 研究成果

(1) 開始剤の合成

2-Methyl-3-butenenitrile (1) を当モルの LiAlH_4 を用いて、ジエチルエーテル中で還元し、シアノ基の還元を行った。生成物はアミン塩酸塩に誘導し水層として分離させた後、再び中和により遊離させ、ジエチルエーテルで抽出した。そして、エーテル層をエバポレーターで濃縮することで目的生成物である 2-Vinylpropylamine (2) を得た。(Scheme 1) 構造の確認は $^1\text{H-NMR}$ (JEOL、JMN-ECS400MHz) によって行った。

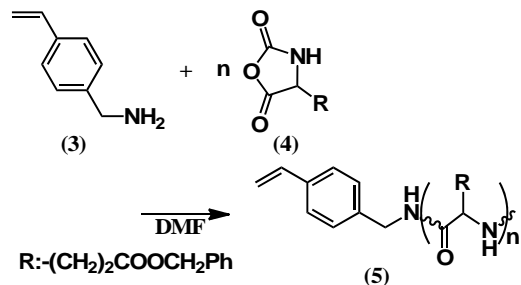


Scheme 1 2-Vinylpropylamine の合成

(2) PBLG マクロモノマーの合成

開始剤に 4-Vinylbenzylamine を用いた Poly-L-Benzyl-L-glutamate (PBLG) マクロモノマーの合成

-BLG-N-Carboxyanhydrides (-BLG-NCA) (4) を溶媒に DMF (尿素 0.1mol/L 含有)¹⁾、開始剤に市販の 4-Vinylbenzylamine (3) を用いて、窒素雰囲気下、室温で重合した。



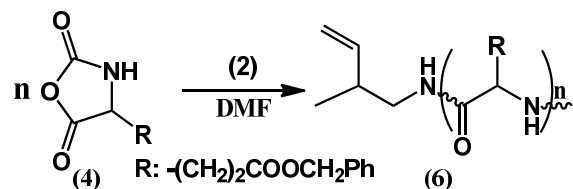
Scheme 2 PBLG マクロモノマーの合成

得られた PBLG マクロモノマー (5) は貧溶媒としてメタノールを用いた再沈殿により精製した。その後、溶媒に CD_2Cl_2 を用いて $^1\text{H-NMR}$ (JEOL JMN-ECS400MHz) 測定をし、構造解析と分子量の決定を行った。また、モノマー開始剤比を変化させて重合することにより、分子量とモノマー開始剤比との関係を調査した。

開始剤に 2-Methyl-3-butenenitrile を用いた PBLG マクロモノマーの合成

-BLG-NCA (4) を溶媒に DMF (尿素 0.1mol/L 含有)¹⁾、開始剤に合成した化合物 (2) を用いて、窒素雰囲気下、室温で重合した。

得られた PBLG マクロモノマー (6) は貧溶媒としてメタノールを用いた再沈殿により精製した。その後、溶媒に CD_2Cl_2 を用いて $^1\text{H-NMR}$ (JEOL JMN-ECS400MHz) 測定をし、構造解析と分子量の決定を行った。



Scheme 3 PBLG マクロモノマーの合成

(3) PBLG マクロモノマーのラジカル重合

得られた PBLG マクロモノマーを開始剤に AIBN、溶媒にベンゼンを用いて、脱気封管中 50 で重合を行った。得られたポリマーは再沈殿により精製した。

(4) 合成条件と分子量の関係

PBLG マクロモノマーの分子量のモノマー開始剤比依存性と重合時間依存性を調査した。その結果を Fig.1 と Fig.2 に示す。

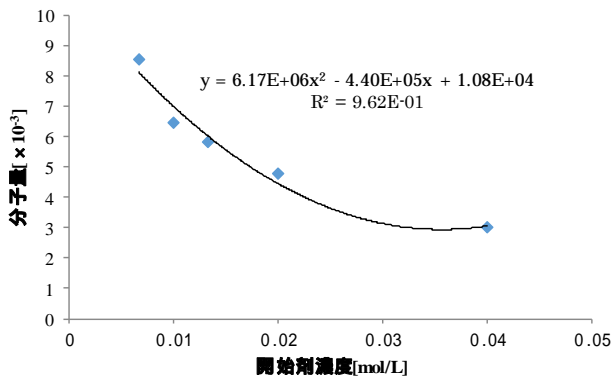


Fig. 1 分子量 V.S. 開始剤濃度比

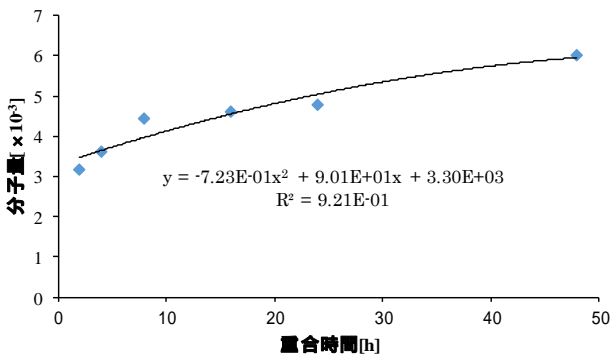


Fig. 2 分子量 V.S. 重合時間

(5) PBLG マクロモノマーの構造解析

PBLG マクロモノマー(5)の構造解析

¹H-NMR の測定により PBLG マクロモノマー(5)の構造解析を行った。(Fig. 3) 5.65ppm と 6.65ppm 付近に開始剤由来のビニル基のシグナルが観察されたことから、末端に開始剤が結合していることが確認できた。

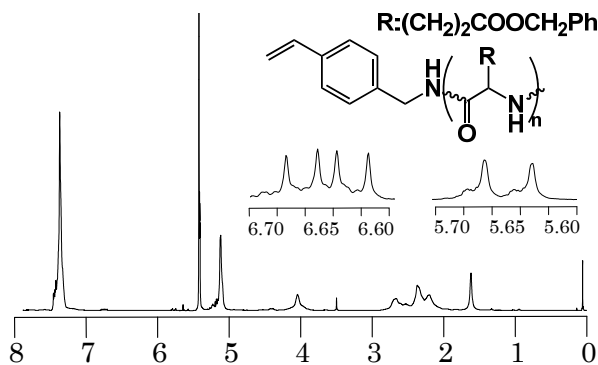


Fig. 3 マクロモノマー(5)の¹H-NMR スペクトル

次に、6.65ppm 付近の開始剤由来のシグナルと、4.15ppm 付近の繰り返し単位である -BLG 由来のシグナルの積分値の比より分子量が約 3000 であることがわかった。

PBLG マクロモノマー(6)の構造解析

¹H-NMR の測定により PBLG マクロモノマー(6)の構造解析を と同様にを行った。(Fig. 3)

この積分値比より、分子量が約 16000 であることがわかった。

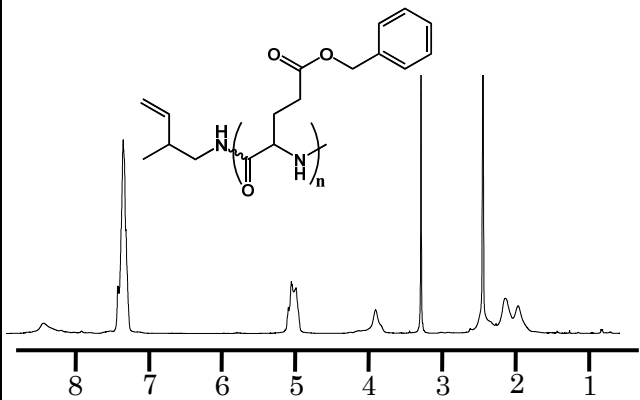


Fig. 4 マクロモノマー(6)の¹H-NMR スペクトル

(6) PBLG マクロモノマーのラジカル重合

得られた PBLG マクロモノマーを開始剤に AIBN、溶媒にベンゼンを用いて、脱気封管中 50 で重合を行った。得られたマクロモノマー重合体は再沈殿により精製した。

構造解析はマクロモノマーと同様に¹H-NMR の測定により行ったが、重合前とほとんど変化はなかった。

(7) 総括

-BLG-NCA をモノマーに用いて、マクロモノマーの合成を行った。開始剤には重合性官能基であるビニル基を有する 4-Vinylbenzylamine (市販品) と 2-Methyl-3-butenenitrile (合成品) を用いた。得られたマクロモノマーは¹H-NMR の測定により構造確認と分子量を決定した。また、マクロモノマーとして最適な分子量を調整するために、種々の条件で重合を行い、分子量と開始剤濃度比、および重合時間の関係を調査した。

次に、重合に最適であると思われる分子量数千程度のマクロモノマーを用いて、ラジカル重合を行ったが、マクロモノマー重合体を得ることは出来なかった。この原因としては、マクロモノマーの重合は末端基同士の反応であるために、濃度を非常に高くする必要があるが、マクロモノマーを重合溶媒に溶解させると、ある濃度でゲル化してしまい、重合濃度を上げることが出来なかったため、末端基が反応に至らなかったと考えられる。マクロモノマーの濃度が低い場合、重合時間を長くすることで重合が進行することが予想されるため、リビングラジカル重合を検討したが、末端がリビングラジカル重合の阻害効果を持つアミノ基であるため、重合には至らなかった。

本研究においてマクロモノマーの合成は確認されたが、その重合は達成できなかった。ポリ-L-アミノ酸のホモポリマーやコポリマーの合成法に関する報告はいくつかあるが、マクロモノマーを経由した重合方法は報告されていない。本研究の合成法が確立されれば、タンパク質と有機合成高分子とのハイブリッド化が可能となり、これまでにない特性

を持った、新規の高分子材料の開発に大きく寄与する。

今後は、マクロモノマー重合時に停止剤としてアセチルクロライドを添加し、末端をアセチルアミド基に誘導しリビングラジカル重合を試み、マクロモノマーの重合条件を確立する予定である。

<引用文献>

1) Investigating the secondary structure of oligomeric poly(amino acid)s, David Ulkoski, Tracy Armstrong, Carmen Scholz, Scholz_Book_Chapter_Rev,2014/01/27

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計5件)

登優美子、淀谷真也、4-Vinylbenzylamine を開始剤として用いたポリアミノ酸の合成と重合、第20回高専シンポジウム、平成27年1月10日、函館工業高等専門学校(北海道・函館市)

清水杏奈、淀谷真也、2-Vinylpropylamine を開始剤として用いたPBLGマクロモノマーの合成、第20回高専シンポジウム、平成27年1月10日、函館工業高等専門学校(北海道・函館市)

平松愛由、淀谷真也、Furfurylamine を開始剤として用いたポリアミノ酸マクロモノマーの合成と重合、第20回高専シンポジウム、平成27年1月10日、函館工業高等専門学校(北海道・函館市)

小田周平、淀谷真也、ポリアミノ酸の分子量決定法確立 ポリアミノ酸の分子量決定法確立 ポリアミノ酸の分子量決定法確立、第20回高専シンポジウム、平成27年1月10日、函館工業高等専門学校(北海道・函館市)

福重友理、淀谷真也、MALDI-TOF-MASを用いたポリアミノ酸の構造解析、平成27年1月10日、函館工業高等専門学校(北海道・函館市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

淀谷 真也 (YODOYA Shinya)

鈴鹿工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：70369990

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：