

光学活性ヒスチノール側鎖を有する熱応答性高分子の合成とその触媒能

(近畿大院総理工) ○金岡 良拓・石船 学

Synthesis of thermoresponsive polymers having optically active histidinol side chains and their catalytic activity (*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Ryotaku Kanaoka, Manabu Ishihune

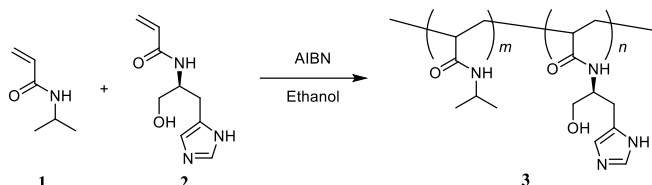
In our laboratory, we have been investigating the introduction of functional moieties into thermoresponsive polymers to use for asymmetric recognition in water and synthetic organic reactions in aqueous media. In this study, we have synthesized Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-histidinol-*co*-NIPAAm) by random copolymerization of *N*-acryloyl-(*S*)-histidinol, which provides a proton donor/acceptor moiety and optical activity, with NIPAAm, which provides thermoresponsive properties. The thermoresponsive properties of the obtained copolymers were confirmed by UV-Vis spectroscopy. The hydrolysis reaction of esters was also performed using the obtained copolymers as catalysts, and the catalytic ability of the copolymers was evaluated.

Keywords : thermoresponsive polymer; lower critical solution temperature; optical activity; histidine

当研究室では、熱応答性高分子に機能性部位を導入し、水中での不斉認識への利用や水溶液中の有機合成反応への応用を検討している¹⁾。本研究では、機能性部位として、酵素系で

しばしば特徴的な触媒中心となる Histidine 残基由来の N-H を有する Imidazolyl 基と、プロトン源となる hydroxy 基を導入し、LCST 以上で形成される高分子疎水場内でのエステル加水分解を検討した。まず光学活性部位および酸・塩基点を提供するモノマーとして *N*-acryloyl-(*S*)-histidinol を合成した。続いて、NIPAAm と共重合させることにより Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-histidinol-*co*-NIPAAm) を合成した(Scheme)。得られたブロック共重合体は分子量が 17800、モノマーユニット比が $m:n=87:13$ で熱応答性を示し、LCST は 33°C であることが確認された。続いて、*p*-nitrophenyl acetate をモデル基質に加水分解触媒活性を確認したところ、加水分解反応が進行し、LCST 以上において反応の促進効果が確認された(Figure)。現在、不斉点を有するモデル基質を用いて加水分解反応を行い、立体選択性および触媒能の評価を検討している。

1) Uemukai, T.; Ishifune, M. *J. Apply. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 2554-2560.



Scheme

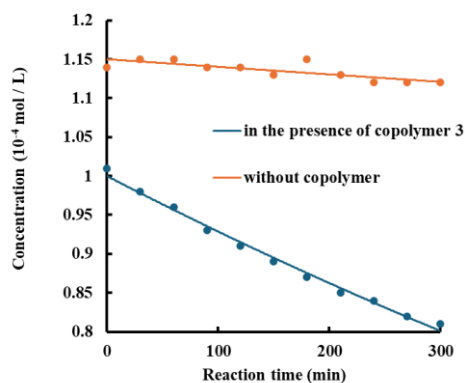


Figure. Hydrolysis of *p*-nitrophenyl acetate catalyzed by copolymer 3.