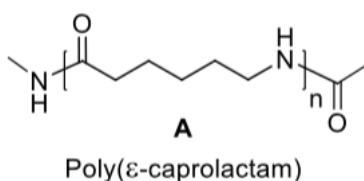




問題26. 開環重合(ROP)

オットー・ウィフテル教授はチェコの著名な高分子化学者でソフトコンタクトレンズの生みの親である。また、彼は工業的に重要なポリマーであるポリ(ϵ -カプロラクタム)(ナイロン(訳注: 原文ではsilonとなっているがnylonの間違いと思われる)、**A**)を ϵ -カプロラクタムの開環重合によって生産することにも貢献した。



この重合反応には通常、特殊なタイプのアニオン重合が用いられる。この反応は過剰の ϵ -カプロラクタムに少量の無水酢酸を加えることで開始され、最初に化合物**B**を与える。**B**は ϵ -カプロラクタムのアミド結合よりも求核攻撃を受けやすいイミド結合を有しており、生成する**B**の物質量は後に生成するポリマー鎖の物質量と一致する。

26.1 化合物**B**の構造を書け。

最初の活性化の後、別の ϵ -カプロラクタム分子からプロトンを引き抜くために反応混合物に塩基(通常はアルカリ金属ヒドリドやアルコキシド)が加えられる(式1)。すると重合が開始され、通常数分のうちにほぼ定量的に反応が進行する。生長段階は以下のように進行する:

- ϵ -カプロラクタムアニオンが化合物**B**に求核攻撃をする(式2)
- 化合物**B**が開環する(式3)
- 別の ϵ -カプロラクタム分子によって生成物がプロトン化され、不活性なN-アルキルアセトアミド末端が生成する(式4)

生成した分子のもう一方の末端は化合物**B**と同様の活性化されたイミド部位を含んでおり、プロトン移動によって生じた ϵ -カプロラクタムアニオンによる開環を起こす(式5)。

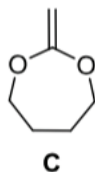
26.2 上で説明した開始段階及び生長段階の反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。

ポリ(ϵ -カプロラクトン)はポリエステルの一つであり、ポリアミドであるポリ(ϵ -カプロラクタム)と類似の構造を持っている。 ϵ -カプロラクトン(ヘキサノ-6-ラクトン)の開環重合にはカチオン重合やアニオン重合、配位重合を用いることができる。

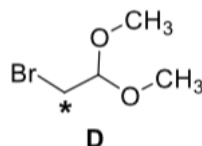
26.3 ナトリウムエトキシドを開始剤、水を停止剤としたときのポリ(ϵ -カプロラクトン)の構造を書け。

26.4 2 kgの ϵ -カプロラクトンを10 gのナトリウムエトキシドを用いて重合させたところ原料のうち83%が消費された。このとき得られたポリマーの数平均分子量を計算せよ。ただし、原子質量は整数に丸めて計算に用いよ。また、ポリマーに導入される開始剤由来の部分の重量は無視せよ。

ポリ(ϵ -カプロラクトン)は2-メチリデン-1,3-ジオキセパン(**C**)のラジカル開環重合でも合成できる。

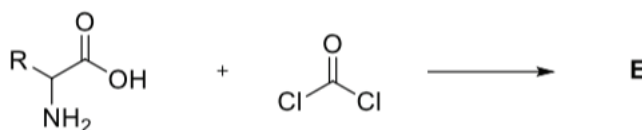


26.5 ブタン-1,4-ジオールとブロモアセトアルデヒドジメチルアセタール (**D**)から前駆体**C**を合成する方法を考え、合成スキームを示せ。



26.6 ジオキセパン**C**を ^{14}C でラベルされた化合物**D** (ラベルされた炭素はアスタリスクで示した)から合成してラジカル重合に用いたとする。このとき得られるポリ(ϵ -カプロラクトン)の構造を書き、ラベルされた炭素 (1つとは限らない)をアスタリスクで示せ。

タンパク質は α -アミノ酸を基本単位とする天然のポリアミドである。生体内ではタンパク質は遺伝子情報を翻訳することで合成されるが、求核剤を開始剤とする開環重合を用いて合成することもできる。この反応には活性化された環状モノマーである*N*-カルボキシ無水物**E** (ロイクス無水物とも呼ばれる)が用いられ、**E**は α -アミノ酸とホスゲンとの反応によって合成できる。



26.7 α -アラニン (2-アミノプロパン酸)から導かれる活性モノマー**E**の構造を書け。

重合の際には気体が発生し、ポリペプチドが生成する。

26.8 発生する気体の化学式とブタン-1-アミンを開始剤としたときにモノマー**E**から生成するポリマーの構造を書け。

天然のタンパク質はホモキラルなアミノ酸のみからなっている、即ちタンパク質中には片方のエナンチオマーしか存在しない。このことはタンパク質の立体構造と機能に不可欠であり、理論的には酵素の中のたった1つのアミノ酸がもう一方のエナンチオマーに代わるだけで鎖の配座が変わって触媒効率が下がってしまう。

ここでは細菌の細胞壁を分解する酵素であるリゾチームを取り上げる。リゾチームは卵白や涙に含まれている。また、129個のアミノ酸残基を持っており、そのうちの12個がグリシンである。

26.9 もしアミノ酸の両方のエナンチオマーが等量存在して細胞中のタンパク質を合成する器官がそれらを区別しなかったとしたら、正しく機能するリゾチームの収率は何%になるか。ただし、 α 炭素以外の不斉炭素 (トレオニンとイソロイシンに存在する)の立体配置はタンパク質全体の立体構造にあまり影響しないため、全てのアミノ酸について α 炭素のキラリティーのみを考えれば良い。また、正しく機能するものとは細菌の細胞壁を分解する酵素のみを指すものとする。



- 26.10 1つの卵にはおよそ120 mgのリゾチームが含まれている。26.9のような条件下で正しく機能するリゾチームを卵一つ分合成するには何kgのタンパク質を合成する必要があるか。その結果を地球の質量 (5.972×10^{24} kg)と比較せよ。