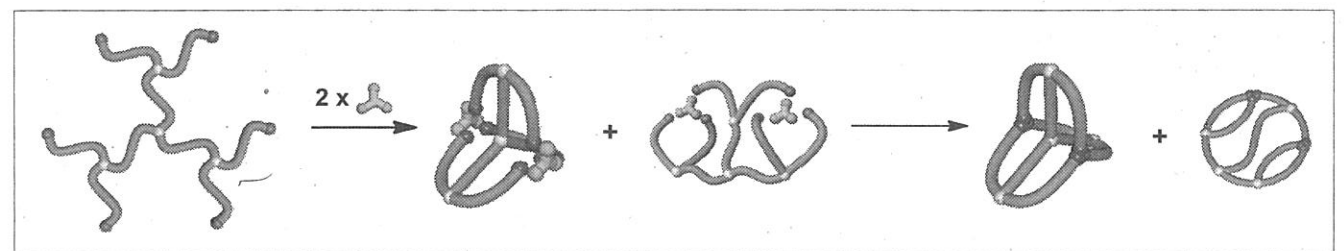


六分岐高分子前駆体のESA-CF法を用いたK_{3,3}グラフ構造高分子の構築



K_{3,3}グラフ構造高分子を合成

東京工業大学大学院理工学研究科の鈴木拓也元大学院生、山本拓矢助教、手塚育志教授らの研究グループは、開発した高分子反応プロセス(ESA-CF法)を用い、複雑な構造の多環状高分子の合成に成功した。

やわらかなひも状の高分子の「かたち(トポロジー)」には、限らない自由度がある。研究グループは、トポロジー高分子のESA-CF法を開発し、非平面グラフとしてトポロジー幾何学で知られ、また、薬理活性環状オリゴペプチドの構造としても注目される、複雑な多環状構造のK_{3,3}グラフ構造高分子を合成した。

具体的には、長鎖アルカンジオールを出発物質として選択し、OH基の保護、エステル化、脱保護、エーテル化の一連の高収率反応によって、各末端にOH基をもつ単一サイズの六分岐テレケリクス(末端に官能基をもつ高分子)を新規に合成した。次いで、無水トリフルオロメタンスルホン酸との反応で、全ての末端水酸基をトリフラー

東工大グループ成功

■K_{3,3}グラフ構造高分子 非平面グラフとしてのトポロジー幾何学的性質が知られ、最近、ユニークな生理活性を示す環状オリゴペプチド構造として確認されたことで注目されている。

トエステル末端へと変換した後、N-フェニルピロリジンと反応させ、N-フェニルピロリジニウム塩末端をもつ単一サイズ六分岐テレケリクスを合成した。

また、この6官能・カチオン基末端テレケリクスに2単位の3官能カルボン酸アニオンを対イオンとして導入し、得られた高分子イオン集合体を希釈下で加熱・共有結合することで、ナノスケールのK_{3,3}グラフ構造高分子とその構造異性体を合成した。ここで対イオンとして3単位の2官能カルボン酸アニオンを導入してESA-CF

法を適用すると、α-グラフ構造を含む3種の三環二重縮合トポロジー高分子の構造異性体が得られる。さらに、得られた2種の四環三重トポロジー高分子の構造異性体、3種の三環二重縮合トポロジー高分子の構造異性体は、それぞれの流体力学的体積(サイズ)の違いを識別するSEC操作のリサイクルを十数回にわた

って繰り返すことで分離・分別ができた。

手塚教授の話「K_{3,3}グラフ高分子の合成は、精密な分離技術によって単離に成功したもので、高分子のかたちをつくる最先端の『匠の技(craftsmanship)』の象徴的成果です。生化学からトポロジー幾何学にまでインパクトを与える高分子トポロジー化学の第一歩であり、高分子のかたちライブラリーの構築に不可欠な標準試料の基盤製造技術として、高分子設計技術の発展にも貢献できるものです」

生化学からトポロジー幾何学まで波及効果