

静電相互作用を利用したトポロジー高分子の合成

末端反応性高分子前駆体（テレケリクス）の静電相互作用による自己組織化・超分子形成と共有結合固定を統合し、多様な非直線（多分岐・多環）状高分子トポロジーを自在に設計・合成する新しい高分子合成プロセスを開発した。これにより、「かたち（トポロジー幾何学）」から始める「高分子トポロジー化学」が誕生した。

手塚 育志

1. はじめに

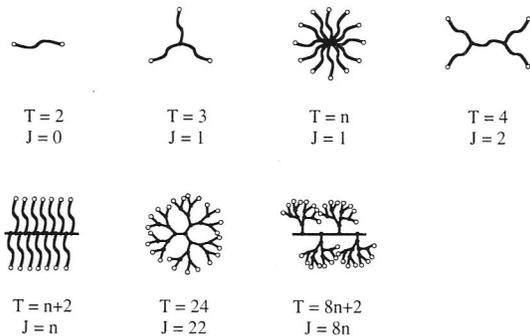
高分子の1次元構造設計の自由度が、連鎖的な1次元的成長（低分子モノマーの重合）で得られる直鎖状だけでなくさまざまな非直鎖（分岐・環）状へと拡張され、スターポリマー、ポリマクロモノマー、デンドリマーなどの多分岐高分子による機能材料開発が急速に進展している。こうした非直鎖状高分子は、そのユニークな「かたち」に由来する新規特性の発現とともに、分子デバイス・分子マシンを目指すナノテクノロジーの基盤技術として注目されている。本稿では、自己組織化(self-assembly)をキーワードとする新反応プロセスによる多様な非直鎖状（とくに環状および多環状）高分子の自在な設計（高分子トポロジー化学）について紹介する^{1)~6)}。

2. 単環状・多環状高分子トポロジー

「末端」と「分岐」は、多様な1次元的な「かたち」を分類・識別する基本的な幾何学パラメーターであり、実際このアルゴリズムは指紋認証にも応用されている。高分子の「かたち（トポロジー）」も基本的には「末端」と「分岐」によって識別される（図1）⁷⁾。

さらに、高分子セグメントはトポロジー的な屈曲性を持ち、全長を変えずに1次元的な「かたち」を変形させることができる。したがって、円形、三角形、四角形は相互に

直鎖および分岐状高分子



単環および多環状高分子

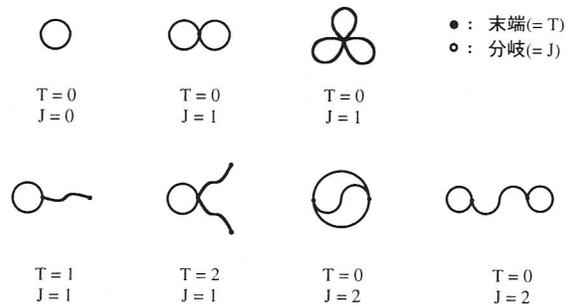


図1 直鎖、分岐、および環状高分子構造と末端、分岐構造パラメーター

変換できる等価なトポロジーとなる一方、末端をもつ直線または曲線とはトポロジー的に非等価となる。こうした高分子の「かたち」を特徴づけるトポロジー的（柔らかい）性質は、一般の低分子化合物やデンドリマーに見られる、原子間の結合角および結合距離の不変性に基づくユークリッド的（硬い）性質とは対照的なものと考えられる。またトポロジー幾何学的に最も単純な1次元図形は、直鎖（末端数=2, 分岐数=0）ではなく、環（末端数=0, 分岐



TEZUKA, Yasuyuki 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻(152-8552 目黒区大岡山2-12-1, S8-41)・教授, Dr. Sci., 工学博士。1982年東京大学大学院工学系研究科合成化学専攻博士課程中退。1979-1982年ベルギー・ゲント大学有機化学研究所留学。専門は高分子合成化学, 高分子トポロジー化学。

Topological Polymer Chemistry by Electrostatic Self-Assembly

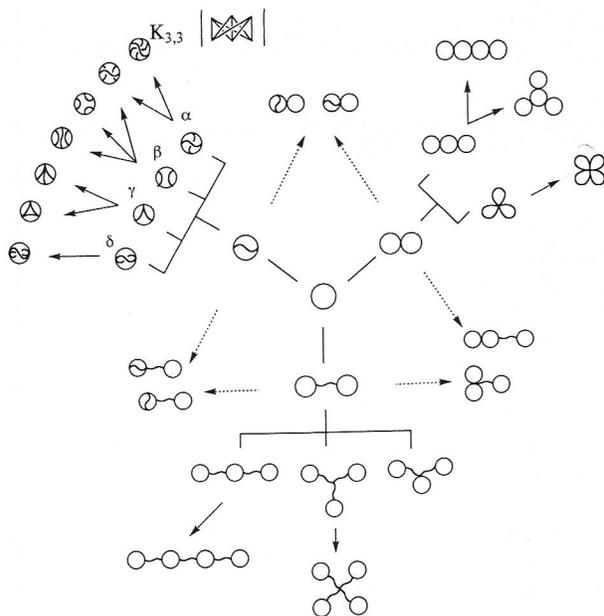


図2 単環および多環状高分子トポロジーの系統図 (Ring Family Tree)

数=0) であることも興味深い^(8,9)。

非直鎖状高分子トポロジーのうち、末端（自由分岐鎖）のない単環および多環構造を階層的に分類すると、図2に示す系統図 (Ring Family Tree) が得られる⁽¹⁰⁾。単一の単環トポロジーから出発して3種の双環トポロジー、すなわち縮合型 (θ 型)、スピロ型 (8の字型)、および連結型 (手錠型) が生じ、さらに15種の3環トポロジーへと発展する。このうち、4種の縮合型構造は、それぞれ α 、 β 、 γ 、および δ 型と称される。また、2種のスピロ型および3種連結型トポロジーがあり、残りの6種は双環トポロジーと単環トポロジーのハイブリッド構造である。また、4環トポロジーには、トポロジー幾何学で特異な非平面グラフとして知られる $K_{3,3}$ を含む多くの構造が含まれる。

一方、高分子合成化学の対象としてこれら多様な多環高分子トポロジーは、これまでほとんど取り上げられてこなかった。しかし近年、高分子の分子内環化反応で通常必要となる希釈条件による非実用性を克服する新たな単環トポロジーの効率的合成プロセスの開発が進められている。また8の字型高分子の合成についても、いくつかの先駆的な研究が行われてきた。これら単環状および多環状構造を含む高分子群は、末端が存在しないというトポロジーに由来する非レプテーション型 (またはアメーバ型) ダイナミクスをはじめとするユニークな物性が予測され^(11~13)、その実用的反応プロセスの開発は、これまでの直鎖状および分岐状高分子を基礎としてきた高分子材料開発パラダイムの転換にもつながる革新的技術となると期待される。

3. テレケリクスの自己組織化と共有結合変換

生体高分子 (たとえば酵素タンパク質) では、セグメン

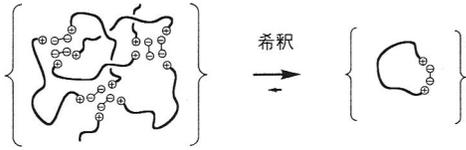
ト内部の適切な箇所で作作用するさまざまな非共有結合性相互作用 (方向性のある水素結合や配位結合、および方向性のない静電相互作用や疎水結合など) を組み合わせて、自発的な高次構造形成 (自己組織化) が生じ、生体系の化学反応プロセスでの選択的・効率的触媒となることが知られる。このように非共有結合性相互作用によって高次構造を形成した自己組織化集合体は、超分子 (supramolecule) と呼ばれ、刺激、環境、基質に対する感応性 (adaptability)、動的な構造変化 (dynamic restructuring) などの構造の柔軟性に基づくユニークな特性を示す。しかし一方、超分子の柔軟性は安定性・耐久性の欠如にもつながり、材料設計の立場からは弱点となる。実際、酵素タンパク質分子の折りたたみでは、タンパク質分子中の特定アミノ酸に含まれるチオール基の酸化によってジスルフィド結合 (共有結合) が生成し、構造の安定化が図られている。

筆者らは、自己組織化・超分子形成のコンセプトを合成高分子の1次構造の設計に適用し、合成高分子の末端に導入したイオン性官能基 (イオン対) による静電相互作用を自己組織化の駆動力として利用することによって、「仮止め」された超分子構造を形成し、さらにこれを共有結合・固定化する新たな高分子合成プロセス (electrostatic self-assembly and covalent fixation) を開発した^(11~6)。このシステムでは、高分子末端に導入したひずみをもつ環状アンモニウムカチオンと適当な求核反応性をもつカルボン酸アニオンとのイオン対に基づく静電相互作用と、その加熱による開環共有結合化反応とを組み合わせている。

これまでこのプロセスは、スターポリマーやモデルネットワーク、およびポリマクロモノマーなどの分岐および網目モデル高分子、さらにグラフト共重合体やネットワーク共重合体などの多成分分岐、網目共重合体の効率的合成に用いられてきたが⁽¹⁴⁾、さらに最近、多様な環状・多環状高分子群の効率的合成に適用された⁽¹⁵⁾。実際、5員環アンモニウム塩を末端基とする直鎖および分岐テレケリクスを調製し、対アニオンとして多価カルボン酸アニオンを導入した後、適当な希釈条件下で加熱処理すると、5員環状アンモニウム塩の定量的な開環反応が進行し高分子末端のイオン結合が共有結合に変換される。このとき、バルクまたは高濃度溶液中では分子間反応が優先して鎖延長または架橋生成物が得られるのに対し、希釈条件では分子間反応が抑制されカチオンおよびアニオンの電荷バランスを保った最小単位での高分子集合体 (超分子) 構造が共有結合化され、単環および多環高分子が生成する。たとえば、両末端反応性 (2官能性) 直鎖テレケリクスと2官能性カルボン酸対アニオン、または4官能性カルボン酸対アニオンとの組み合わせから、それぞれ単環状、および双環状 (8の字) 高分子が高収率で得られた (図3)^(16~18)。

さらに、環状アンモニウム塩基はテレケリクスの末端に限らず、高分子セグメントの内部に導入することも

1+1 集合体



2+1 集合体

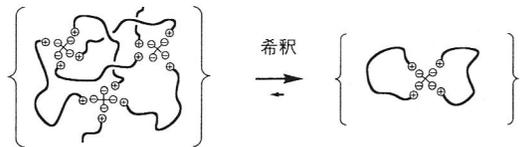
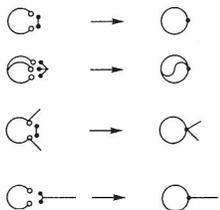
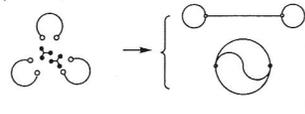


図3 高分子イオン対の静電相互作用による自己組織化と共有結合固定

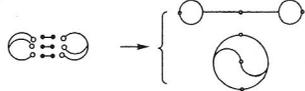
i) 1+1 集合体



iv) 2+3 集合体



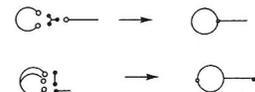
v) 3+2 集合体



ii) 2+1 集合体



vi) 1+1+1 集合体



iii) 3+1 集合体



図4 テレケリクス自己組織化と共有結合変換に基づく高分子トポロジー設計

き¹⁹、また高分子カルボン酸対アニオンを用いて静電相互作用による高分子-高分子間の自己組織化集合体を形成することも可能である²⁰。このような種々の超分子構造の形成と共有結合変換によって、多環状トポロジー構造だけでなく、環-鎖構造を組み合わせたトポロジーブロック共重合体(おたまじゃくし型トポロジー)の合成も実現した(図4)¹⁵。また、超分子形成に用いる多価カルボン酸にアリル基などの官能基を導入することによって、環状マクロモノマー、環状テレケリクスなどの反応性環状高分子前駆

体が得られ、さらに高度な高分子トポロジー設計に利用された^{21~23}。

4. 高分子トポロジー異性

異性 (isomerism, ギリシャ語の *isos* (equal) と *meros* (part) からの造語) は化学の基本概念のひとつであり、化学組成が同一(したがって分子量も同一)で性質の異なる一組の化合物が異性体 (isomer) となる^{24,25}。異性体の性質は種々の「構造(かたち)」の違いに由来し、化合物の静的・動的構造を反映した多くの異性形式がある。有機化合物の異性体は、構造異性体 (constitutional isomer) と立体異性体 (stereoisomer) に大別され、前者では、化合物を構成する原子または原子団の結合様式 (connectivity) が異なり、一方後者では、結合様式は同一であるものの、結合角、結合回転などに由来するユークリッド幾何学的構造パラメーターの違いがある。

また、構造異性体と立体異性体には、分子骨格を折れ線グラフで表した「分子グラフ」による異性体間の相互変換(異性化)の表現にも明確な違いがある。すなわち前者では、結合様式 (connectivity) の違いに対応して、分子グラフの少なくとも(適当な)2カ所の切断と再結合が求められる。一方後者では、分子グラフの切断は必要なく、結合角、結合回転に対応する分子グラフのユークリッド幾何学的パラメーターを可変(トポロジー化)することによって相互変換される。

ここで、屈曲性セグメントで構成される非線形高分子の異性形式には、ユークリッド幾何学的構造パラメーターに依拠する一般の有機低分子化合物には見られないトポロジー的特徴が認められる⁹。その代表例は、単環 (ring)、結び目 (knot) およびからみ目高分子 (catenane) であり、これらはともに、2本の直鎖高分子前駆体をねじり合わせた

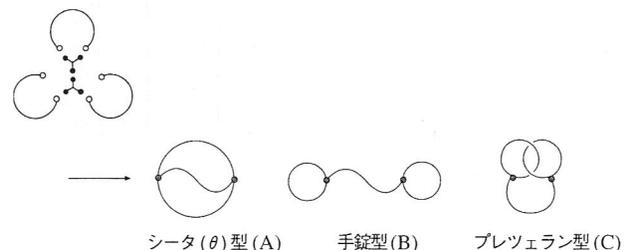
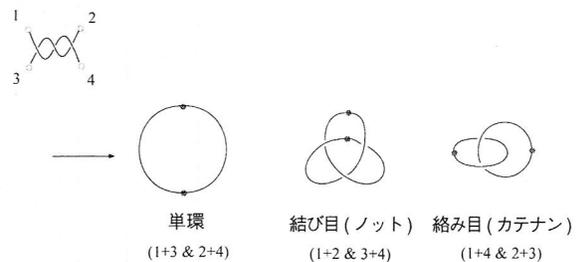


図5 単環状および双環状高分子トポロジー異性体

うで、末端を連結することにより合成できる(図5)²⁶⁾。したがって、これらはお互いに異性体となる。なおこのプロセスでは、独立した2つの単環高分子を生成することもできるが、これらと先の3者とは、シクロヘキサンとシクロプロパン2分子との関係と同様、それぞれ別の生成物(product)であり、異性体とはならないことに注意したい。

筆者らは、高分子トポロジー異性体となる3種の双環状高分子(すなわち、図5に示す、 θ 型高分子A、手錠型高分子B、および手錠型の環成分がからみ目となったプレツェラン型高分子C)の合成、分離、さらに相互変換について検討を進めている(図4)^{15), 27)~29)}。ここで、AとB(またはAとC)は、「単環」と「からみ目」の関係に対応する「トポロジー的に非等価な構造異性体」となり、一方、BとCは、興味深いことに「単環」と「結び目」の関係に対応する「トポロジー的に非等価なジアステレオマー」と分類される。実際、両末端反応性(2官能性)直鎖テレケリクスと3官能性カルボン酸対アニオン²⁷⁾、または3本鎖星形テレケリクスと2官能性カルボン酸対アニオンとの組み合わせから²⁸⁾、 θ 型高分子A、手錠型高分子Bの混合物が得られ(図4)、逆相クロマトグラフィーによって両者が分離できることが確かめられた。AとBの生成比は高分子末端がランダムに連結したときの予測値に比べややBの割合が大きかった。また、3本鎖星形テレケリクスと3官能性カルボキシレートとの反応では、 θ 型高分子Aのみを選択的に合成できる(図4)²⁹⁾。こうして得られた一連の多環状高分子(たとえば θ 型高分子)は、特定の官能基を共通の高分子フレームワーク中にさまざまに配置した酵素モデルとなることから興味深い。

5. おわりに(お楽しみはこれから)

本稿では、エレクトロニクスからバイオまで材料科学への幅広い応用に利用される、「役に立つ」高分子合成化学とは趣の異なる「高分子トポロジー化学」について紹介した。この新しい高分子合成化学は、愉快的なことに「超」基礎科学である純粋数学の一分野(トポロジー幾何学)に接点をもち、今後この方面での学際的研究の進展にも期待したい。さらにRing Family Tree(図2)を眺めると、高分子合成化学のフロンティアは大きく広がっていることが実感される。 α, β, γ 、および δ 型トポロジーをはじめとする多様な「かたち」に魅惑されるのは筆者だけではないだろう。筆者らの研究の「お楽しみもこれから」に違いない。

謝辞 本稿で紹介した研究は、多くの共同研究者(尾池秀章助手・現ERATOナノ空間プロジェクトならびに学生諸君)のご

協力によって実施したものです。また、ゼネラル石油研究奨励財団、岩谷直治記念財団、NEDO材料ナノテクノロジープログラム・精密高分子技術プロジェクト、および文部科学省科学研究費補助金による研究助成を頂戴しました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 手塚育志: 未来材料, 4, 33 (2004)
- 2) 手塚育志: 熱処理, 44, 4 (2004)
- 3) 手塚育志: 日本ゴム協会誌, 75, 195 (2002)
- 4) Y. Tezuka: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, 2905 (2003)
- 5) Y. Tezuka, H. Oike: *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1069 (2002)
- 6) Y. Tezuka, H. Oike: *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 1017 (2001)
- 7) Y. Tezuka, H. Oike: *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 11570 (2001)
- 8) E. Flapan: "When Topology Meets Chemistry: A Topological Look at Molecular Chirality," Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000
- 9) D. M. Walba: *Tetrahedron*, 41, 3161 (1985)
- 10) A. T. Balaban: *Rev. Roum. Chim.*, 18, 635 (1973)
- 11) J. A. Semlyen, Ed.: "Cyclic Polymers," 2nd ed., Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 2000
- 12) C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs: *Science*, 297, 2041 (2002)
- 13) T. McLeish: *Science*, 297, 2005 (2002)
- 14) Y. Tezuka: *Prog. Polym. Sci.*, 17, 471 (1992)
- 15) H. Oike, H. Imaizumi, T. Mouri, Y. Yoshioka, A. Uchibori, Y. Tezuka: *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9592 (2000)
- 16) H. Oike, T. Mouri, Y. Tezuka: *Macromolecules*, 34, 6592 (2001)
- 17) H. Oike, M. Hamada, S. Eguchi, Y. Danda, Y. Tezuka: *Macromolecules*, 34, 2776 (2001)
- 18) Y. Tezuka, K. Mori, H. Oike: *Macromolecules*, 35, 5707 (2002)
- 19) H. Oike, M. Washizuka, Y. Tezuka: *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 1128 (2001)
- 20) 塩澤 充, 手塚育志: 第53回高分子学会年次大会, IIF06 (2004)
- 21) H. Oike, S. Kobayashi, T. Mouri, Y. Tezuka: *Macromolecules*, 34, 2742 (2001)
- 22) H. Oike, T. Mouri, Y. Tezuka: *Macromolecules*, 34, 6229 (2001)
- 23) Y. Tezuka, R. Komiya, M. Washizuka: *Macromolecules*, 35, 12 (2003)
- 24) J. J. Berzelius: *Prog. Ann.*, 19, 305 (1830)
- 25) F. A. Kekulé: *Ann. Chem.*, 106, 129 (1858)
- 26) J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, Eds.: "Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots," Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- 27) Y. Tezuka, A. Tsuchitani, H. Oike: *Polym. Int.*, 52, 1579 (2003)
- 28) Y. Tezuka, A. Tsuchitani, H. Oike: *Macromol. Rapid Commun.*, in press.
- 29) Y. Tezuka, A. Tsuchitani, Y. Yoshioka, H. Oike: *Macromolecules*, 36, 65 (2003)