

高分子トポロジー化学—ポアンカレと見る高分子の「かたち」—

サルバドール・ダリの代表作・記憶の固執（柔らかい時計）は、常識に反する変形可能な（トポロジー的）世界を柔らかい時計で象徴し、直感の表層をはがして覗えてくる「別の真実」のイメージを喚起している。高分子の「かたち」もトポロジー幾何学を視座として展望すると、思いがけない魅惑的な世界が広がってくる。

手塚育志

Topological Polymer Chemistry: An Insight with Poincaré into Nonlinear Macromolecular Constructions

Yasuyuki TEZUKA

Dept. of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

E-mail: ytezuka@o.cc.titech.ac.jp

Abstract: Basic principles and recent progress of topological polymer chemistry is outlined. A systematic classification of nonlinear polymer topologies is discussed based on constitutional isomers of alkanes and cycloalkanes. Topological isomerism occurs specifically on randomly coiled, flexible polymer molecules having cyclic and linear structures. An “electrostatic self-assembly and covalent fixation” strategy has been developed to design topologically unique nonlinear polymer constructions.

Keywords: Polymer Topologies/Topological Isomers/Cyclic and Multicyclic Polymers/Electrostatic Polymer Self-assembly

1. はじめに—トポロジー：柔らかい幾何学—

サイエンス誌が選ぶ2006年度のもっとも重要な“Breakthrough of the Year”には、天才ポアンカレが提起し數学者の前に100年間立ちはだかったトポロジー幾何学の超難問「ポアンカレ予想」が、ついに証明されたことが取り上げられた¹⁾。「ポアンカレ予想」は、米クレイ研究所が100万ドルの懸賞金を提供する七つの難問「ミレニアム問題」の一つで、ロシアの若い數学者ペルマンが、これまでに知られていた多様体の分類手法を、あらゆる三次元多様体に応用するための手法を考案し証明に成功したという²⁾。この証明によって、私たちの宇宙に実在するすべての三次元の「かたち」がすべて明らかに分類できるようになったとされる。したがって、「かたち」の本質は何かを問題とするトポロジー幾何学を大きく進展させるだけでなく、素粒子物理学や量子重力論をはじめ他の分野にも波及するものと期待されている。

高分子の「かたち」の特性をトポロジー幾何学的な視点から解明することも、もちろん魅力的な課題である。とく

に最近、高分子の構造設計の自由度が、連鎖的な一次元的成长（低分子モノマーの重合）で得られる直鎖状トポロジーだけでなくさまざまな非直鎖（分岐・環）状トポロジーへと拡大し、「かたち」から始める高分子のマテリアルデザインが急速に進展している。したがって、高分子の「かたち」の基本特性を理解することは、新たな視点からの高分子材料設計の基礎としても不可欠になってきた。本稿では、柔らかい高分子鎖、とりわけ多様な多環状高分子の「かたち」の分類とその相互変換についてトポロジー幾何学的な視点から分類・整理し、さらに高分子前駆体（テレケリクス）の静電相互作用による自己組織化に着目した多環状高分子の効率的な合成プロセスを紹介する^{3)~6)}。

2. 高分子の「かたち」 —そのトポロジー幾何学的分類—

理想的な屈曲性高分子セグメントは、全長は一定・不变のままで一次元的な「かたち」を変形することが可能であり、たとえば円形、三角形、四角形は相互に変換できることから等価な「かたち」となる一方、末端をもつ直線や曲線とは非等価になる。このような高分子の「かたち」を特徴づけるトポロジー（柔らかい幾何学）的性質は、原子間の結合角および結合距離の不变性を「かたち」の基礎とする一般の低分子有機化合物やデンドリマーに見られるユーカリッド（硬い幾何学）的特性とは対照的である。

一次元的な高分子の「かたち（トポロジー）」は、「末端」



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 東京都目黒区大岡山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。専門は高分子トポロジー化学。

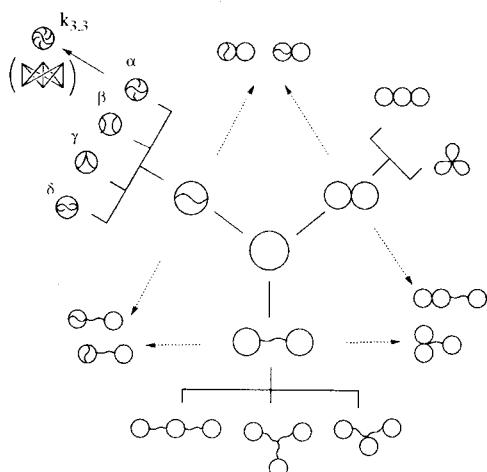


図1 多環状高分子トポロジーの系統図 (Ring Family Tree)

と「分岐」という基本構造パラメーターによって識別・分類することができる⁷⁾。ここで、もっとも単純な一次元图形は、直鎖（末端数=2, 分岐数=0）ではなく、環（末端数=0, 分岐数=0）となることも興味深い^{8, 9)}。单環および多環構造を系統的に分類すると「Ring Family Tree」(図1)となる¹⁰⁾。单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形)、スピロ型(8の字形)および連結型(手錠形)が生じ、さらに15種の三環トポロジーへと展開していくのがわかる。このうち、4種の縮合型構造は、それぞれα, β, γ, およびδ图形と呼ばれる。さらに、四環トポロジーには、非平面グラフとしてトポロジー幾何学(グラフ理論)でよく知られる $k_{3,3}$ 構造が含まれる。

分岐・環状構造を含むこれら多様な高分子の「かたち」は、分岐飽和アルカンおよび環状構造を含む飽和アルカンの構造異性との対比に基づいて系統的に分類できる⁷⁾。図2 Aに示すとおり、基本的分岐高分子トポロジー群(AlkaneからA群とした)は、分岐飽和アルカン(C_nH_{2n+2})の分子骨格を折れ線で表した「分子グラフ」と対応させることができる。なおここでは、分岐点での分岐数が4を超えるトポロジーも形成可能である。Aの添字として、対応するトポロジーが発現する C_nH_{2n+2} の最小のn値を表示し、カッコ内に末端および分岐の総数を示すと、たとえばn本鎖スターポリマーは、 $A_{n+1}(n, 1)$ と表示される。またこの分類では、高分子トポロジーはnに対して階層的であり、あるnで現れる「かたち」は、 $n < n'$ のn'でも常にみられる。

また図2 Iには、单環状構造を含む飽和アルカン(C_nH_{2n})に対応づけられる高分子トポロジー群(单環からI群とした)をまとめた。上のA群トポロジーと同様、单環構造を含む高分子トポロジーを系統的に分類することができる。ここから、 $I_5(2, 2)$ と $I_6(2, 2)$ が、たとえば両末端反応性プレポリマー、片末端反応性プレポリマーおよび3官能性カップリング試薬を同数(各二つ)組み合わせて構築できる高分子トポロジー(トポロジー異性体)であり、 $I_4(1, 1)$

と階層的に相似なトポロジーであることも了解できる。

さらに図2 II~IVには、多環状および複環状構造を含む飽和アルカン(C_nH_{2n-2} など)に対応する高分子トポロジー群(双環はII群、3環はIII群、4環はIV群とした)をまとめた。先のA群、I群と同様、多環状および複環状構造を含む高分子トポロジーが系統的に分類され、 $II_4(0, 2)$ と $II_6(0, 2)$ および $II_5(1, 2)$ と $II_6(1, 2)$ はそれぞれトポロジー異性体となることがわかる。一方2種の $II_6(2, 3)$ では、分岐の詳細構造(分配様式)が異なっている。また3環トポロジーでは、 $III_4(0, 4)$ と $III_6(0, 4)$ でも、分岐間の連結様式の違いによる高分子トポロジー構造に特徴的な異性が認められる。またIV群には、プリズマンや $k_{3,3}$ 構造に対応するユニークなトポロジーが現れる。

アルカンの構造異性に基づくこの帰納的分類法は、初步的な有機化学と対応していることからなじみやすく、直感的に高分子の「かたち」の体系を理解できる有用なものと考えられる。今後、この分類法のトポロジー幾何学的基礎が理論的な検討によって明確になることを期待したい。

3. 高分子の「かたち」の変換: 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、化学における基本概念の一つで、原子組成が同一(したがって分子量も同一)で性質の異なる一対の化合物が異性体(isomer)となる^{11, 12)}。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様式が知られている。有機化合物の異性体は、化合物を構成する原子または原子団の結合様式(connectivity)の異なる構造異性体(constitutional isomer)と、結合様式は同じで結合角、結合回転などのユーカリッド幾何学的構造パラメーターの異なる立体異性体(stereoisomer)に大別される。さらに、これら2種の異性体には、「分子グラフ」を用い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り、構造異性体では、結合様式の違いから分子グラフの少なくとも適當な2カ所の切断と組み換えによる再結合が必要となるが、立体異性体では、分子グラフを切断することなく、結合角、結合回転に対応する分子グラフのユーカリッド幾何学的パラメーターを可変(トポロジー化)とすることで相互変換される⁹⁾。

屈曲性トポロジー高分子の異性では、ユーカリッド幾何学的な低分子有機化合物では考慮されないユニークな特性が発現する。单環(ring)、結び目(knot)およびからみ目高分子(catenane)がその代表例であるが¹³⁾、3種の双環状高分子(θ形高分子A、手錠形高分子B、および手錠形の環成分がからみ目となったプレツェラン形高分子C)でも、同様の高分子トポロジー異性が認められる(図3)。ここで、

Polymer Topology	C_nH_{2n+2}				
	n = 3	4	5	6	7
$A_3(2,0)$					
$A_4(3,1)$					
$A_4(4,1)$					
$A_4(4,2)$					
$A_5(5,1)$					
$A_5(5,2)$					
$A_6(6,1)$					(*)

Polymer Topology	C_6H_{2n}	Polymer Topology	C_6H_{2r}
	$n = 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$		$n = 6$
 $I_3(0,0)$	 $I_4(2,2)$	 $I_4(2,2)$	 $I_4(2,2)$
 $I_4(1,1)$	  	 $I_4(3,1)$	 $I_4(3,1)$
 $I_5(2,1)$		 	
 $I_5(2,2)$	  	 $I_5(3,3)$	 $I_5(3,3)$

Polymer Topology	C_nH_{2n-2}			Polymer Topology	C_nH_{2n-2}
	n=4	5	6		n=6

Polymer Topology	C_6H_{2n+4} $n = 4 \quad 5 \quad 6$	Polymer Topology	C_6H_{2n+4} $n = 6$	Polymer Topology	C_6H_{2n+4} $N = 7$
III ₄ (0,4)	        	 	III ₆ (0,4)	 	III ₇ (0,1)
III ₅ (0,2)	     	 	III ₆ (0,2)	 	III ₇ (0,2)
III ₅ (0,3)	     	 	III ₆ (0,3)	 	

Polymer Topology	C_6H_6
	
	
	

図2 アルカンおよびシクロアルカンの構造異性に基づく高分子トポロジーの体系的分類

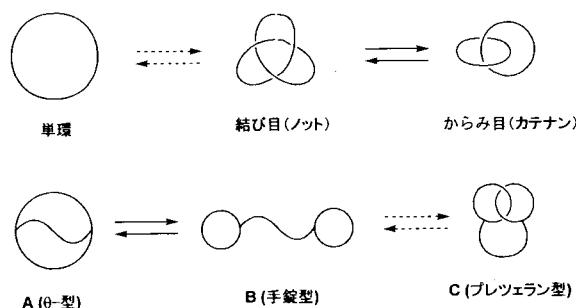


図3 单環状および双環状高分子によるトポロジー異性（構造異性と立体異性）

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(立体異性体)」と分類される。ここで、「単環」と「結び目」および手錠形高分子Bとプレツェラン形高分子C

の相互変換では、分子グラフの適当な1カ所の切断と組み替えによる再結合が必要となり、通常の「立体異性体」とは区別される「トポロジー異性体」である。なお一般に、この「トポロジー異性体」は「立体異性体」の一つ (topological stereoisomer) とされてきたが、これは「単環」と「からみ目」が三次元空間では連続的な変形では相互変換できないものの、四次元以上のトポロジー空間では相互変換可能な等価な「かたち」 (closed loop) となることに対応している。

トポロジー幾何学では、手鏡形構造 B とプレツェラン形構造 C の相互変換が「プレツェル変換」として知られ、分歧点間距離（分岐数）を可変パラメーターとしている¹⁴⁾（図 4）。トポロジー幾何学での数学的な変換操作と高分子の有機化学的な異性化操作には直接的な対応は認められないが、屈曲性高分子の「かたち」の相互関係を理解するために重要な示唆を与えるものであろう。今後、有機化学的

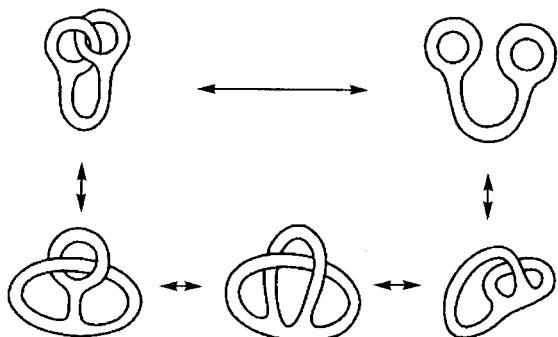


図4 トポロジー幾何学におけるプレツェル変換

な異性化操作（分子鎖の切断と再結合）のトポロジー幾何学的な意義が明確になれば、高分子トポロジー異性を理解する重要な一步になると期待される。

4. 多環高分子トポロジーの設計と構築

高分子合成化学のめざましい進歩にもかかわらず、最近まで単環・多環トポロジー高分子を効率的に合成することは困難であった^{4), 15)}。一方、単環状、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（アーベー型）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、直鎖状および分岐状高分子を基礎としてきたこれまでの高分子材料開発パラダイムの転換にもつながるとの期待が高まっている¹⁶⁾。

筆者らは、自己組織化・超分子形成のコンセプトを適用して、単環状、多環状構造高分子の効率的合成を実現する

反応システムを開発した^{3)~7)}。具体的には、疎水性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「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（electrostatic self-assembly and covalent fixation）もので、高分子末端に導入した適当なひずみをもつ環状アンモニウムカチオンと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が組み合わされている¹⁷⁾（図5）。これまでに、単環をはじめ、3種の双環状構造（8の字形、θ形、およびθ形と手錠形の異性体、三環状構造（三つ葉形）などのさまざまな多環トポロジー、環-鎖構造を組み合わせたトポロジー（tadpole形、およびtwin-tail tadpole形トポロジー）が構築されている^{3)~7), 18)}（図5）。

さらに、アリル基を始め種々の官能基を含む分岐状、環状・多環状テレケリクスを合成し^{19), 20)}、Grubbs触媒による分子内メタセシス反応などの効率的縮合反応を適用することによって、単環および双環状高分子²¹⁾をはじめ、二重縮合三環状高分子（図1に示すとおり4種類存在する）の一つである、8の字を折りたたんだデルタ図形高分子も構築された²²⁾（図5）。

とりわけ、両末端反応性直鎖高分子前駆体と3官能性カルボン酸対アニオン、または3本鎖星形高分子前駆体と2官能性カルボン酸対アニオンとの組み合わせからは、θ形高分子A、手錠形高分子Bの混合物が得られ（図5）、両者は逆相クロマトグラフィーによって分離された。さらに、分離された異性体の同定も、異性体生成比に基づく間接的

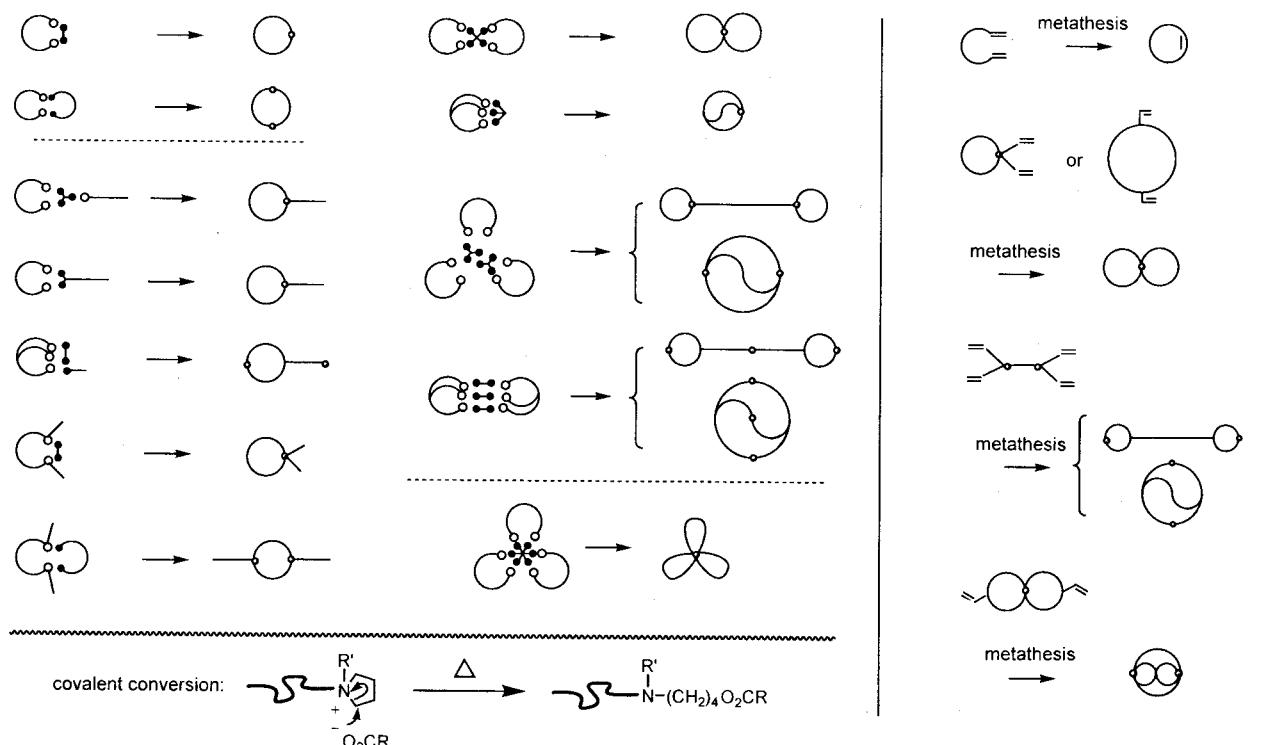


図5 静電相互作用による高分子の自己組織化に基づく多環状高分子トポロジーの構築

方法に加え、オレフィン基を含むセグメントを導入した異性体それぞれの化学変換（メタセシス）によって達成された²³⁾。

5. おわりに—ポアンカレとペレルマン—

「ポアンカレ予想」の証明をなしとげたペレルマンは、彼の研究は「金のためでない」ことを理由に100万ドルの懸賞金を受け取らず、数学のノーベル賞ともいわれるフィールズ賞を辞退したことでも話題になった^{24), 25)}。研究の醍醐味は、そして研究者の真骨頂は何かを物語るエピソードともいえよう。「高分子トポロジー化学」は、この現代数学分野（トポロジー幾何学・グラフ理論）に接点をもち、今後この方面での学際的研究の進展によって高分子基礎化学の新機軸となることを期待したい。

「科学者は実益あるがゆえに自然を研究するのではない。自然に愉悦を感じればこそこれを研究し、また自然が美しければこそこれに愉悦を感じるのである。自然が美しくなかったならば、自然は勞して知るだけの価値がないであろう。また、人生も生きるだけの甲斐もないであろう。」（アンリ・ポアンカレ：「科学と方法」、岩波文庫）

文 献

- 1) D. Mackenzie: *Science*, **314**, 1848 (2006)
- 2) 小島定吉: 化学, **61**(4), 52 (2006)
- 3) Y. Tezuka: *Chem. Rec.*, **5**, 17 (2005)
- 4) 足立 馨, 手塚育志: 高分子論文集, **64**, 709 (2007)

- 5) 手塚育志: 高分子加工, **54**, 435 (2005)
- 6) 手塚育志: 高分子, **53**, 575 (2004)
- 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. J. Berzelius: *Pogg. Ann.*, **19**, 305 (1830)
- 12) F. A. Kekule: *Ann. Chem.*, **106**, 129 (1858)
- 13) J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, Eds.: "Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots," Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- 14) D. Mackenzie: "不思議おもしろ幾何学事典", 朝倉書店, 東京, p. 165
- 15) J. A. Semlyen, Ed.: "Cyclic Polymers," 2nd ed., Kluwer, Dordrecht, The Netherland, 2000
- 16) T. McLeish: *Science*, **297**, 2005 (2002)
- 17) H. Oike, H. Imaizumi, T. Mouri, Y. Yoshioka, A. Uchibori, Y. Tezuka: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9592 (2000)
- 18) K. Adachi, H. Irie, T. Sato, A. Uchibori, M. Shiozawa, Y. Tezuka: *Macromolecules*, **38**, 10210 (2005)
- 19) S. Hayashi, K. Adachi, Y. Tezuka: *Chem. Lett.*, **36**, 982 (2007)
- 20) Y. Tezuka, R. Komiya, Y. Ido, K. Adachi: *React. Funct. Polym.*, **67**, 1233 (2007)
- 21) Y. Tezuka, F. Ohashi: *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 608 (2005)
- 22) Y. Tezuka, K. Fujiyama: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6266 (2005)
- 23) Y. Tezuka, N. Takahashi, T. Sato, K. Adachi: *Macromolecules*, **40**, 7910 (2007)
- 24) E. Singer: *Nature*, **427**, 388 (2004)
- 25) Donal O'Shea: "ポアンカレ予想を解いた数学者", 日経BP, 2007