

東京工業大学広報センター長
大谷 清

高分子の「かたち」をつくる「匠の技」のブレークスルー

— $K_{3,3}$ グラフ構造高分子の合成に成功—

【要点】

- 高分子の「かたち」をつくる「匠の技（ものづくり技術）」の新展開
- ユニークなトポロジー幾何学的性質の $K_{3,3}$ グラフ構造高分子の合成
- 高分子合成化学から生化学・トポロジー幾何学まで広いインパクト

【概要】

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、同研究グループが開発した高分子反応プロセス（ESA-CF 法、用語 1）を用い、複雑な構造の多環状高分子（図 1）の合成に成功した。

このうち特に「 $K_{3,3}$ グラフ構造」（図 1、用語 2）は、「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、また最近、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も確認されたことから広く注目されている。高分子合成化学領域だけでなく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ものと期待される。

今回の研究では、単一サイズの六分岐テレケリクス（用語 3、図 2）を新規に設計・合成し ESA-CF 法を用いて、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。次いで両者の流体力学的体積（サイズ）の違いに着目してリサイクル SEC 分取（用語 4）を行い、目的とする $K_{3,3}$ グラフ構造高分子の単離を達成した。

この研究成果は、米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン速報(Just Accepted Manuscripts)で 6 月 23 日に掲載された。

●研究の背景と経緯

高分子の「かたち」に基づく高分子材料設計指針の確立は、やわらかな「ひも」状の高分子セグメントで組み立てられる「かたち」に限りない設計の自由度があることから、サイエンスとしての意義だけでなく、革新的な産業基盤技術を創出する途を拓くものと期待される。

とりわけ、直鎖状、分岐状、さらに多環状構造高分子を精密かつ自在に設計する合成プロセスに基礎を置いた、高分子の「かたち」に基づくブレークスルー物性・機能の創出は、高分子材料化学・工学を超えて、ナノテクノロジーによる新材料創製を推進する基盤技術としても期待される。

同研究グループはこれまで、多種・多様な単環状・多環状トポロジー高分子を効率的に合成する反応プロセスの開発を進めてきた（図1）。その結果、独自に分子設計した末端官能性高分子前駆体（テレケリクス）による高分子間静電相互作用を駆動力とする自己組織化と、さらに選択的共有結合変換を統合した画期的方法（ESA-CF法：Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation）を確立した。さらにこのESA-CF法と新しい有機合成化学手法（Click＝クリック法、Metathesis＝メタセシス法など）を組み合わせ、新奇トポロジー高分子を自在に提供するブレークスループロセスの開発を進めている。

今回、きわめて複雑な一次構造のため、これまで誰も合成戦略を描くことのできなかった $K_{3,3}$ グラフ構造高分子の合成に挑戦した。この $K_{3,3}$ グラフ構造（図1）は、「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、また最近、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も確認されたことから広く注目されている。したがって、ナノスケールでの $K_{3,3}$ グラフ（図1）の構築は、高分子合成化学領域だけでなく生化学からトポロジー幾何学にまで広くインパクトを与えるものと期待される。

●研究成果

今回の研究は、ESA-CF法に基づく四環三重縮合トポロジー（ $K_{3,3}$ グラフ構造）高分子の合成戦略を創案した。具体的には、長鎖アルカンジオール（ $\text{HO}(\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$ ）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基を有する単一サイズの六分岐テレケリクス（図2）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、すべての末端水酸基をトリフラー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、ESA-CF法に用いる*N*-フェニルピロリジニウム塩末端を有する単一サイズ六分岐テレケリクスを合成した。

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

結合変換すること（ESA-CF 法）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（図 2）。また、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（図 1）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 種の四環三重縮合トポロジー（ $K_{3,3}$ グラフ構造を含む）高分子の構造異性体、および 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よって分離・分別に成功した。それぞれの構造異性体は、各種の構造解析手法によって構造確認・同定され、目的とする $K_{3,3}$ グラフ構造高分子の合成・単離が確認された。

●今後の展開・波及効果

本研究によって、基礎数学（トポロジー幾何学）と高分子化学を融合する新たな基礎研究領域としての「高分子トポロジー化学」体系の構築に向け一歩を踏み出すことができた。こうした基礎研究領域の創出は、世界に発信する重要な学術的貢献となるだけでなく、革新的な産業基盤技術を創出する途を拓くものと期待される。

とりわけ高分子材料科学・工学への直接的なインパクトとして、高分子の「かたち」ライブラリーの構築によって高分子材料設計の基礎となる種々の分析・計測・シミュレーションに不可欠な「標準試料」の提供が実現する。これにより、直鎖状および分岐状高分子とは基本的に異なる環状および複環状構造を含む「かたち」からはじめる高分子設計の自由度を大きく拡大できよう。

さらに、高分子のフレキシブル骨格を剛直化することによって多環状高分子ナノオブジェクトが実現できる。これにより、ボトムアッププロセスとトップダウンプロセスとを統合した次世代ナノシステムの中核となる技術基盤となるものと期待される。

【用語説明】

（用語 1） ESA-CF 法：カチオン性テレケリクスと多価アニオンとの静電相互作用による自己組織化を利用し、単環状・多環状などの複雑なトポロジー高分子を選択的に合成する手法。

（用語 2） $K_{3,3}$ グラフ構造：図 1 に示す非平面（頂点を結ぶ辺の交叉が避けられない）グラフ。したがって、ガス・水道・電気の 3 種類のラインを 3 軒の家に交差しないようにつなぐことはできない。

（用語 3） テレケリクス：末端に官能基を有する高分子。

（用語 4） リサイクル SEC 分取：高分子化合物をその大きさ（サイズ）によって分離する技術。

掲載雑誌名、論文名および著者名

掲載雑誌名: 米国化学会誌 Journal of the American Chemical Society

論文名: Constructing A Macromolecular $K_{3,3}$ Graph through Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation with A Dendritic Polymer Precursor

著者: Takuya Suzuki, Takuya Yamamoto, and Yasuyuki Tezuka

DOI: 10.1021/ja504891x

【問い合わせ先】

東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 教授 手塚育志

Email: ytezuka@o. cc. titech. ac. jp

TEL: 03-5734-2498

FAX: 03-5734-2876

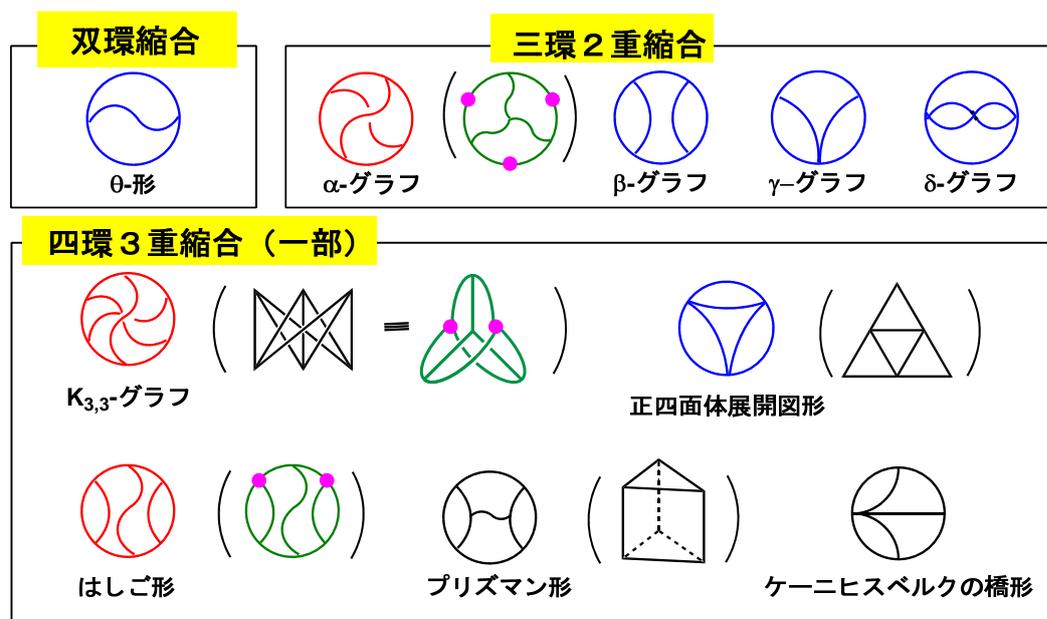


図 1. $K_{3,3}$ グラフと関連する複雑な多環状縮合構造高分子の「かたち」(青色の「かたち」は、これまでに報告されたもの、また赤色は今回の論文で報告したもの。なお緑色には、六分岐テレケリクスの末端の連結様式を示している。)

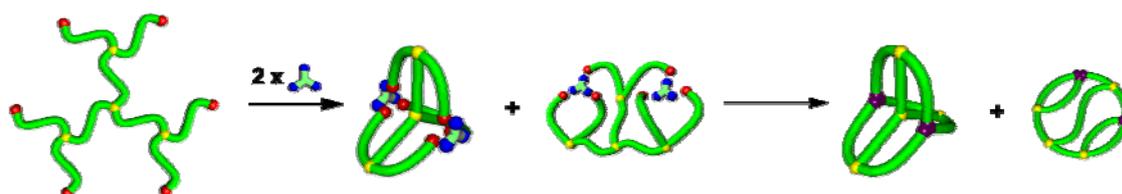


図 2. 六分岐テレケリクスの ESA-CF 法を用いた $K_{3,3}$ グラフ構造高分子の構築