

平成21年5月22日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17350054  
 研究課題名（和文） 多環高分子トポロジーの精密設計に基づく高分子ナノ構造体構築  
 研究課題名（英文） Construction of polymer nanostructures based on topological polymer chemistry  
 研究代表者  
 手塚 育志（TEZUKA YASUYUKI）  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
 研究者番号：80155457

## 研究成果の概要：

単環状および多環状構造を含む様々な高分子の「かたち（トポロジー）」の設計および合成プロセスの開発を行った。環状アンモニウム塩を末端または主鎖中に導入した直鎖状および分岐状高分子前駆体（テレケリクス）を多官能カルボン酸対アニオンと組み合わせると、静電相互作用によって希釈下で自己組織化イオン性高分子集合体を形成する。さらに環状アンモニウム塩基の開環または脱離反応に基づく共有結合変換プロセスを開発し、多様な単環状・多環状高分子の効率的合成を達成した。また、このプロセスに特徴的なイオン性高分子集合体の動的平衡や、得られる環状テレケリクスの高分子反応を利用することによって、さらに高度な高分子トポロジー設計も実現した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	8,800,000	0	8,800,000
2006年度	1,900,000	0	1,900,000
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
総計	14,500,000	1,140,000	15,640,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子トポロジー化学

## 1. 研究開始当初の背景

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」は、高分子の基本特性を決定する本質的な役割を担っているが、直鎖状および単純な分岐状構造以外には高分子の「かたち」を精密かつ自在に設計・合成することは極めて困難な課題とされ、高分子の「かたち」によって創出できる物性・機能の設計にはこれまで大きな制約が課

せられていた。特に、多環状トポロジー高分子に関する研究は、基礎および応用の両面とも多分岐トポロジー（スターポリマー、 dendリマー）または絡み合いトポロジー（ロタキサン、カテナン）高分子に関する研究とは対照的に最近まで進展は見られなかった。

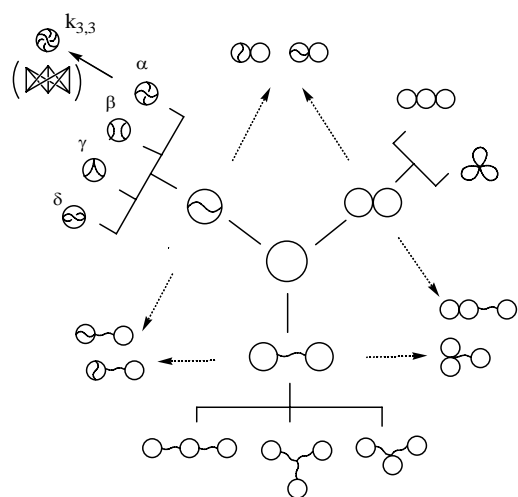
## 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが独自に開発し

た、環状オニウム塩基を有する末端官能性高分子前駆体（テレケリクス）の高分子間静電相互作用による自己組織化と選択的共有結合変換を組み合わせた効率的合成システム（Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation）を発展させ、高分子の「かたち」の自在な設計によって物理・化学・生物学的な新機能・特性を創出する「高分子トポロジー化学」を体系化することを目的とした。本研究によって確立される「高分子トポロジー化学」は、ナノテクノロジーによる材料開発の究極課題の一つである分子デバイス・分子マシンを実現するための第一歩として極めて重要な戦略的意義を持つと考えられる。

### 3. 研究の方法

本研究では、環状オニウム塩基を有する末端官能性高分子前駆体（テレケリクス）の高分子間静電相互作用による自己組織化とその選択的共有結合変換を組み合わせた効率的合成システム（Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation）に基づいて、これまで実現することができなかった多環状構造高分子トポロジー（下のスキーム参照）の設計手法の開発を企図し、具体的には以下の手順で研究を進めた。（連携研究者：足立馨助教・東京工業大学（現京都工芸繊維大学・助教）、山本拓矢助教・東京工業大学）

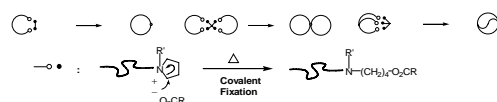


### 4. 研究成果

#### (1) 静電相互作用による高分子の自己組織化と共有結合固定：その最適化

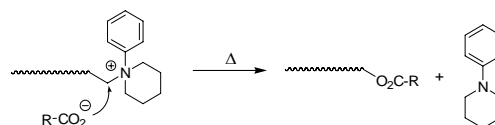
本研究では、まず静電相互作用による高分子のイオン性自己組織化集合体の共有結合固定の最適化に関する体系的な検討を行った。研究代表者らはこれまでに、N置換—アルキルおよびフェニルピロリジニウム（5員環アンモニウム）塩基を直鎖状テレケリクス

末端として導入し、その対アニオンとしてビフェニルジカルボン酸アニオンなどの2官能・ジカルボン酸アニオン、または4官能および6官能カルボン酸アニオンを組み合わせ、適当な希釈条件下で加熱処理すると、環状オニウム塩の選択的な分子内開環反応によってイオン結合が共有結合に変換され、効率的に種々の単環状および多環状高分子が合成できることを確認している（下のスキーム参照）。



本研究では、これらの成果をふまえ、新たにN—フェニル置換6員環アミン、さらにN—フェニル置換モルホリン等を用いて対応する環状アンモニウム塩基を持つ直鎖および分岐状テレケリクスを調製した（下のスキーム参照）。これらの新規テレケリクスは保存安定性に優れ、適当な加熱によって対アニオンとして導入したカルボン酸アニオンによって定量的な環状アミンの脱離反応が進行し、イオン結合を共有結合に高選択的に変換できることを見出した（Ring-emitting Covalent Conversion）

（Macromolecules-2006）。これにより、静電相互作用による高分子自己組織化集合体の共有結合固定の化学選択性が向上するとともに、保存安定性にも優れた単純エステル結合による広範な多環状トポロジー高分子素材を提供するプロセスを実現した。



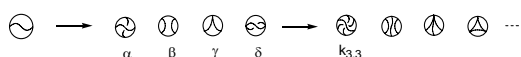
加えて、これまでに調製した直鎖状および3本鎖星型に加えて、4官能2分岐のH型および6官能3分岐のデンドリマー型等のCayley（ケーリー）グラフ・テレケリクスの合成を行った。これら構造の明確な分岐テレケリクスは、三環状高分子トポロジーのうち二重縮合型（ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\delta$ グラフ図形）、四環状高分子トポロジーのうち、「非平面グラフ」としてのユニークなトポロジー幾何学的性質を持つことが知られる、三重縮合型（ $K_{3,3}$ グラフ：左欄のスキーム参照）高分子トポロジーを合成する有用な高分子前駆体となると期待される。

#### (2) 高分子トポロジー化学の展開による「かたち」ライブラリ構築

##### ① 縮合型多環高分子トポロジーの構築

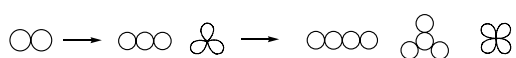
研究代表者らはこれまで、テレケリック高分子の静電相互作用による自己組織化と共有結合固定を利用した、 $\theta$ 型（双環縮合）トポロジー高分子の効率的合成に成功しているが、本研究ではこの成果をふまえて、4種の三環状二重縮合トポロジー（ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、および $\delta$ グラフ図形）高分子の合成を試みた。このうち $\delta$ グラフ高分子については、8の字双環構造の反対側にアリル基をふたつ持つ双環状テレケリクスを調製し、さらにその分子内メタセシス縮合反応によって効率的合成に成功した（J. Am. Chem. Soc., -2005）。

さらに、他の3種（ $\alpha$ 、 $\beta$ 、および $\gamma$ グラフ図形）の高分子トポロジー設計には、双環高分子のうち $\theta$ 型および手錠型高分子の特定の位置にアリル基を導入した高分子前駆体のメタセシス縮合環化反応を検討した。特に $\gamma$ グラフ高分子については、アリル基をセグメント中央に導入した2官能カチオン型高分子前駆体と直鎖状4官能アニオン型高分子前駆体との組み合わせで得られる $\theta$ 型および手錠型高分子異性体のいずれからもメタセシス縮合によって収束的に合成できることに着目し、これら反応性高分子前駆体の合成を行った（Macromolecules, -2007）。



### ②スピロ型多環高分子トポロジーの構築

研究代表者らはこれまでに、8の字型（スピロ双環）トポロジー高分子について、アリル基をひとつ、または環構造の反対側にふたつ持つ単環状高分子（環状テレケリクス）のメタセシス縮合反応によって、効率的合成が達成できることを見出している（Macromolecules, -,2003）。本研究ではこの成果を発展させ、水酸基を持つ環状および双環状テレケリクスからそれぞれ臭化アリール基とホウ素化アリール基、およびアルキン基とアジド基を導入する反応システムを検討した。その結果、メタセシス縮合に加えて、Sonogashiraカップリング（React. Funct. Polym., -2007）およびClick Chemistryプロセスを適用した非対称カップリング反応プロセスを確立した。現在、得られた知見に基づき、2種の三環状スピロ型高分子トポロジー（三つ葉型および三連環型）、および四環状スピロ型高分子トポロジーのうち、四葉型および四連環型の2種スピロ多環状構造高分子群の合成を進めている。



(3) やわらかい「ひも」状高分子に特徴的な「かたち」に由来する特異な高分子特性の

### 実験的検証

高分子は、細長く柔軟なひも状のナノ構造物としてモデル化されるが、このように自由に変形する図形に固有な性質を取り扱うトポロジー幾何学的では、もっとも単純な「かたち」は、基本構造パラメータ（「分岐数」と「末端数」）ともに最小（0）の環状トポロジーであり、一方、高分子科学で分岐数=0、末端数=2の直鎖状高分子が最も単純な「かたち」とされるのは、現実の高分子合成プロセスのほとんどが、低分子モノマーを一次元的に連結するためである。そこで、もっとも基本的なふたつの「かたち」（直鎖状と単環状）の高分子に焦点を絞り、「かたち」に基づく新奇特性（トポロジー効果）の創出を目的として、以下の検討を行った。

①モノマー単位のみで構成された単分散完全リングポリマーの合成と結晶化ダイナミクスに対するトポロジー効果

テトラヒドロフラン（テトラメチレンオキシド）をモノマー単位とする完全リングポリマーの実用的な合成プロセスを開発し、高分子基本特性の検証に用いるグラムスケールの試料提供を実現した。また、この環状構造をテトラメチレン部の中央で切断し水素原子を付加した、直鎖状モデルポリマーも同時に調製し、得られた環状および直鎖状高分子試料を用いて結晶化ダイナミクスを検討した。その結果、顕著なトポロジー効果が実証された。（研究協力者：奥居徳昌教授・東京工業大学）（Macromol. Rapid Commun., -2008）

②両親媒性環状ブロック共重合体の合成とミセル特性に対するトポロジー効果

高分子前駆体のメタセシス縮合による環状両親媒性ブロック共重合体の合成手法を確立し（Macromolecules, -2008）、好熱菌・古細菌の環状脂質構造をモデルとして水中でのミセル形成、および生成ミセルの熱安定性を評価した。その結果、環状ブロック共重合体の顕著なトポロジー効果により超安定ミセル形成が実現した。

以上、本研究では、従来の非効率な高分子の環化反応を新たな着想によって革新する新プロセスを開発し、広範な単環状および多環状高分子群を精密に設計・合成できることを実証した（Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation: Tezuka Chemistry）。本研究により、多環状トポロジー高分子の効率的合成が実現され、今後、ナノ高分子の「かたち」から新奇な物性・機能を産み出す画期的ブレークスルーとなるものと期待される。

### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕 (計 15 件)

- (1) K. Adachi, S. Honda, S. Hayashi, Y. Tezuka, ATRP-RCM Synthesis of Cyclic Diblock Copolymers, *Macromolecules*, **41**, 7898-7903 (2008).
- (2) A. V. Vakhrushev, A. A. Gorbunov, Y. Tezuka, A. Tsuchitani, H. Oike, Liquid Chromatography of Theta-Shaped and Three-Armed Star Poly(tetrahydrofuran): Theory and Experimental Evidence of Topological Separation, *Anal. Chem.*, **80**, 8153-8162 (2008).
- (3) Y. Tezuka, T. Ohtsuka, K. Adachi, R. Komiya, N. Ohno, N. Okui, A Defect-Free Ring Polymer: Size-Controlled Cyclic Poly(tetrahydrofuran) Consisting Exclusively of the Monomer Unit, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1237-1241 (2008).
- (4) S. Hayashi, K. Adachi, Y. Tezuka, ATRP-RCM Synthesis of 8-Shaped Poly(methyl acrylate) Using a 4-Armed Star Telechelics, *Polym. J.*, **40**, 572-576 (2008).
- (5) 手塚育志, 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」-(展望), *高分子*, **57**, 81-85 (2008).
- (6) Y. Tezuka, N. Takahashi, T. Satoh, K. Adachi, Synthesis of Polymeric Topological Isomers Having Theta- and Manacle-Constructions with Olefinic Groups at Designated Positions, *Macromolecules*, **40**, 7910-7918 (2007).
- (7) Y. Tezuka, R. Komiya, Y. Ido, K. Adachi, Synthesis and Palladium-mediated Cross-coupling Reaction of Cyclic (kyklo-) and Open-chain (kentro-) Telechelic Precursors, *React. Funct. Polym.*, **67**, 1233-1242 (2007).
- (8) S. Hayashi, K. Adachi, Y. Tezuka, An Efficient Route to Cyclic Polymers by ATRP-RCM Process, *Chem. Lett.*, **36**, 982-983 (2007).
- (9) 足立 馨, 手塚育志, 高分子トポロジー化学-「かたち」からはじめる高分子設計 (総説), *高分子論文集*, **64**, 709-715 (2007).
- (10) K. Adachi, H. Takasugi, Y. Tezuka, Telechelics Having Unstrained Cyclic Ammonium Salt Groups for Electrostatic Polymer Self-Assembly and Ring-Emitting Covalent Fixation, *Macromolecules*, **39**, 5585-5588 (2006).
- (11) Y. Tezuka, K. Fujiyama, Construction of Polymeric  $\delta$ -Graph: A Doubly-Fused Tricyclic Topology, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6266-6270 (2005).
- (12) K. Adachi, H. Irie, T. Sato, A. Uchibori, M. Shiozawa, Y. Tezuka, Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation with Cationic and Anionic Telechelic Precursors for New Loop and Branch Polymer Topologies, *Macromolecules*, **38**, 10210-10219 (2005).

- (13) Y. Tezuka, F. Ohashi, Synthesis of Polymeric Topological Isomers through Double Metathesis Condensation with H-Shaped Telechelic Precursors, *Macromol Rapid Commun.*, **26**, 608-612 (2005).
- (14) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry by Dynamic Selection from Electrostatic Polymer Self-Assembly (Highlight), *Chem. Rec.*, **5**, 17-26 (2005).
- (15) 手塚育志, 高分子トポロジー化学-「かたち」からはじめる高分子設計 (総説), *高分子加工*, **54**, 435-442 (2005).

〔学会発表〕 (計 招待講演 1 6 件)

- (1) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry: A Quest for Strange Polymer Rings, Yamada Conference 2008: Topological Molecules. Sept. 1-4, 2008, Awaji,
- (2) 手塚育志, 高分子トポロジー化学-「かたち」からはじめる高分子設計-, 第 57 回高分子討論会 平成 20 年 9 月 24-26 日、大阪
- (3) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry: Designing Macromolecular Architectures upon Poincare's Protocols, 2008 Annual Meeting of the Polymer Society, Korea, Apr. 10-11, 2008, Daejeong (Korea)
- (4) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry: A Quest for Novel Polymer Chain Architectures, 2008 Annual Meeting of the Polymer Society, Taiwan Jan. 18-19, 2008, Hsin-Chu (Taiwan)
- (5) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry: A Quest for Unusual Polymer Rings, International Symposium on Advanced Macromolecules and Nano-materials with Precisely Designed Architectures (ISAMN '07), Oct. 4-6, 2007, Sapporo,
- (6) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry: A Quest for Unusual Polymer Chain Architectures, 22th Japan-Korea Joint Symposium on Advanced Functional Polymers, Jul. 3, 2007, Sapporo,
- (7) 手塚育志, 高分子トポロジー化学-「かたち」からはじめる高分子設計-, 埼玉工業大学第 5 回若手研究フォーラム 平成 19 年 6 月 30 日、深谷
- (8) 手塚育志, 高分子トポロジー化学-「かたち」からはじめる高分子設計-, 第 45 回高分子材料自由討論会 平成 19 年 6 月 10-12 日、唐津
- (9) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry: A Quest for Missing Lord of Polymer Rings, 2007 Joint Forum of Living/Controlled Polymerization and the Related Subjects, May. 3-5, 2007, Gwangju (Korea)
- (10) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry:

A Quest for Unusual Polymer Chain Architectures, International Symposium on Macromolecular Science between National Taiwan University and Tokyo Institute of Technology, Apr. 2, 2007, Tokyo (Japan)

(11) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry for Designing Novel Polymer Architectures, 10th Japan-Belgium Symposium on Polymer Science, Sep. 4-6, 2006, Liege (Belgium)

(12) 手塚育志, 高分子トポロジー化学-「かたち」からはじめる高分子設計-, 高分子夏期大学 平成 18 年 7 月 26-28 日、松山

(13) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry for Designing New Polymer Architectures, 15th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XV), Oct. 17-20, 2005, Shanghai (China)

(14) Y. Tezuka, Topological Polymer Chemistry by Dynamic Selection from Electrostatic Polymer Self-Assembly, Pacifichem 2005, Symposium "Cyclic and Threaded Macromolecules", Dec. 15-20, 2005, Honolulu (USA).

(15) 手塚育志, 高分子トポロジー化学-「かたち」からはじめる高分子設計-, 高分子講演会(東海) 平成 17 年 7 月 19 日、上田

(16) 手塚育志, 高分子トポロジー化学:多環高分子の設計とトポロジー異性, 第7回リング・チューブ超分子研究会、平成 17 年 10 月 31 日-11 月 1 日、大阪

以上、招待講演  
他に一般講演多数。

〔図書〕(計 3 件)

(1) 手塚育志、エヌティーエス、トポロジーデザインング (2009) pp. 3-10、pp. 180-190.

(2) 手塚育志、工業調査会、図解 高分子新素材のすべて (分担) (2005) pp. 222-225.

(3) 手塚育志、東京化学同人、基礎高分子科学 (分担) (2005) pp. 378-382.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称：環状高分子の新規な製造方法及び新規な環状高分子

発明者：手塚育志、尾池秀章

権利者：科学技術振興事業団

種類：特許

番号：4003811号

取得年月日：平成 19 年 8 月 31 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/tezuka/ytsite/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

手塚 育志 (TEZUKA YASUYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80155457

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

足立 馨 (ADACHI KAORU)

京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・

助教

研究者番号：40401533

山本 拓矢 (YAMAMOTO TAKUYA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30525986