



磯野 拓也

北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門
「多環状高分子の新規合成法開発」

<背景>

環状高分子は大環状ユニットを一つ（単環状高分子）または二つ以上（多環状高分子）有する高分子と定義でき、この20年ほどで合成研究が広く展開されてきた。単環状高分子に関しては合成法の発展とともに、直鎖状高分子では得られない興味深い特性が次々と発見されている。また、環状高分子が単体で発現する性質に加え、最近ではそれらを集積化・複合化させることで発現する新たな機能が注目されつつある。例えば、環状高分子をナノ粒子や基板の表面にグラフト化することで、ナノ粒子のコロイド安定性向上、表面防汚性向上や摩擦低減など著しい効果が見出されている。このように、複数の環状ユニットが高度に集積した構造体は新たな材料応用の可能性を秘めており、そのモデル系として多環状高分子は興味深い研究対象と言える。しかし、その複雑な構造故に、単環状高分子と比べて合成の難易度は格段に高い。そのため、体系的な合成法は確立されておらず、物性の理解も進んでいない。こうした背景から、ここ数年にわたって多環状高分子の新規合成法確立に向けた研究を行ってきた。その概要を以下に示す。

<分子内マルチ click 環化法>

多環状高分子の合成戦略として、分子内でのアジド-アルキン click 反応に着目した。すなわち、鎖中心に n 個のアジド基、各鎖末端に1個のアルキン基を導入した n

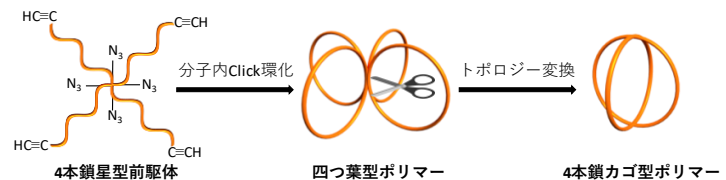


図1. 分子内マルチ click 環化による多環状高分子の合成例

本鎖星型前駆体（直鎖は $n = 2$ ）を精密合成し、その分子内マルチ click 環化により8の字型、三つ葉型、および四つ葉型高分子を導く合成経路を確立した【図1】。さらに、三つ葉型および四つ葉型高分子に対して『トポロジー変換』を行い、それぞれから3本鎖および4本鎖カゴ型高分子の合成に成功した。本手法により一連のトポロジーを有する両親媒性ブロック共重合体を合成できたことは特筆すべき成果である【図2】。

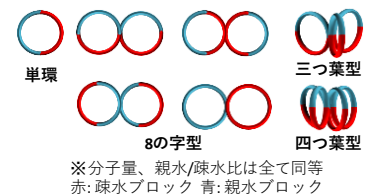


図2. 多環状両親媒性ブロック共重合体のライブラリー

<連鎖的環形成法>

上記手法は構造明確な多環状高分子を精密合成する手法として優れているが、前駆体合成は極めて煩雑である。多環状高分子の基礎物性の理解や材料応用を展開していくためには、真に簡便かつ普遍的な合成法を開発する必要がある。このような背景から、連鎖的に環状ユニットを作り上げるという全く新

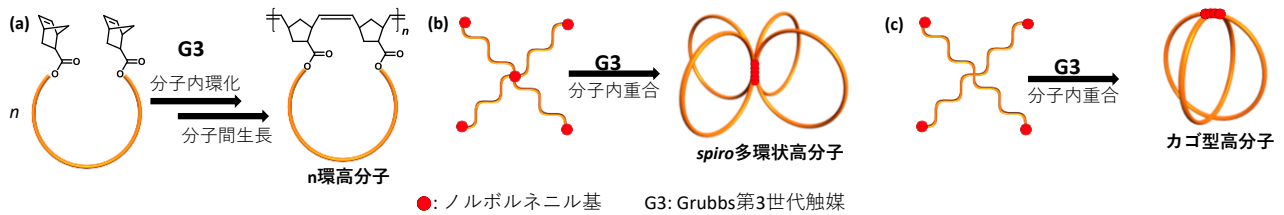


図 3. 連鎖的環形成法による多環状高分子の合成例

しい発想の多環状高分子合成法を立案した（連鎖的環形成と呼ぶ）。すなわち、両末端に重合性基（ノルボルネニル基）を有する直鎖状高分子を前駆体とし、これを大希釈条件にて開環メタセシス重合することで連鎖的に環状ユニットを構築し、多環状高分子を一段階で与えるというものである【図 3a】。課題となっていた前駆体合成も極めて容易であり、市販品として広く入手可能な両末端水酸化ポリマーをノルボルネンカルボン酸と縮合反応させるだけで調製できる。環状ユニット数は重合触媒（Grubbs 触媒）と前駆体のモル比で制御可能である。このような簡便かつ短工程で多環状高分子を精密合成できる手法は他に類を見ない。また、連鎖的環形成を一分子内のみで完結することも可能である。すなわち、分子内に 3 つ以上のノルボルネニル基を導入した直鎖状または星型前駆体を用意し、分子間生長しない大希釈条件で連鎖的環形成を行うことで *spiro* 型（8 の字型、三つ葉型、四葉型）およびカゴ型高分子の系統的合成に成功した【図 3b & c】。*Spiro* 型多環状高分子は分子滑車としての応用を検討している。また、最大 8 本のアームから構成されるカゴ型トポロジーを構築できたことは特筆に値する成果である。こうしたカゴ状高分子は内部に自由度の高い孤立ナノ空間を有しており、これを活用した超分子化学的研究が今後期待される。

<多環状トポロジーに由来する特異的性質の探究>

分子内マルチ click 環化で合成した両親媒性ブロック共重合体は全て同一のポリマー種から構成され、ほぼ同等の分子量と親水/疎水比を持っているため【図 2】、純粋にトポロジーのみに起因した自己組織化挙動を評価するためのモデルとして極めて有用である。実際、それらの自己組織化で生ずるミセル状会合体およびマイクロ相分離構造について放射光 X 線散乱法により詳細なナノ構造解析を行い、ミセルのサイズ、サイズ分布、安定性あるいはマイクロ相分離のドメインサイズやドメイン配向性がトポロジーによって劇的に影響されることを見出した。これらの知見は薬物送達ナノキャリアや次世代ナノリソグラフィ用レジストの開発に貢献するものである。また、連鎖的環形成により合成した *spiro* 型およびカゴ型高分子を用いることにより、トポロジーが高分子の結晶化に与える影響を明らかにしつつある。このように、多環状高分子の系統的合成が可能となったことで、多環状トポロジーに立脚した特異的な物性や機能を初めて探求できるようになった。

謝辞：この度は、このような名誉ある賞を頂き大変光栄に存じます。本研究は北海道大学大学院工学研究院で行われたものであり、ご指導・ご協力いただいた佐藤 敏文 教授、田島 健次 准教授、山本 拓矢 准教授ならびに実験に尽力してくれた学生諸氏に心より感謝申し上げます。特に、佐藤 悠介 博士、Brian J. Ree 博士、間藤 芳允 博士には本研究を完成させるにあたって多大なご尽力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。本奨励賞受賞を励みとして、今後も、本研究分野のさらなる発展に向けて研究に邁進する所存です。