

令和元年度有機合成化学奨励賞

東京工業大学物質理工学院・特任助教 中菌 和子 氏

Kazuko Nakazono



(業績) 「ロタキサン構造を活用した環状高分子合成法の開発」

マクロサイクルはその内孔や束縛された構造によって特異な物理・化学特性を発現する。しかし環化は効率化の難しい合成プロセスである。高分子化学においても、環状高分子は同一分子量および化学組成の直鎖状高分子とは異なる物性を示すことから興味深い研究対象であるものの、その合成と精製には高度な技術を要する。中菌氏は、ロタキサンの動的な結合特性を活用した新しい環化法を考案し、さらに高分子トポロジーの線状-環状可逆変換も達成し、新しい動的な高分子システムとして超分子化学の発展に寄与する成果を挙げた。以下に代表的な業績の概要を示す。

1. [1]ロタキサン末端高分子の合成と環化

環状高分子合成における問題は、末端反応性高分子の合成とその分子内環化の反応効率である。一般に高分子末端は低分子と比較して反応性が低く、僅かな構造の違いしかない未環化の線状高分子と環状分子の混合物の分離には高度な精製技術を要する。近年、高分子の環化過程を避けるべく環状の重合開始剤または触媒を用いる環拡大重合法が開発され、環状高分子の物性機能研究に大きな発展をもたらした。一方で、物性変換を伴う動的な高分子システム構築に向けて、線状-環状高分子トポロジー可逆変換への期待が高まりつつあるが、共有結合を用いる限り可逆変換には高分子環化が問題として残る。中菌氏はこれらの点に着眼し、ロタキサンの機械的結合特性を用いる新しい鎖状高分子の環化により、線状-環状高分子構造制御の手法を開発した。

[1]ロタキサンは、輪成分に結合する直鎖状の軸成分を自己包接した投げ縄構造のロタキサンであり、可動なループ構造を有する。同氏は、このループ構造のサイズが軸成分上における輪成分の位置に応じて変化する特性を高分子の環化に応用した。まず、ジアルキルアンモニウム塩を有する鎖状成分を包接したクラウンエーテル型[1]ロタキサンユニットを設計・合成し、これを高分子末端に導入して[1]ロタキサン末端高分子を合成した。クラウンエーテルは非常に強い水素結合によってアンモニウム窒素上に固定されているが、アンモニウム窒素を保護して水素結合を除去するとクラウンエーテルが高分子上を移動する。これ

によりループ構造を拡大し、最終的にもう一方の高分子末端に導入した水素結合サイトと相互作用して熱力学的に安定化することで環化を達成している。この環化過程は高分子中の特定の官能基変換をトリガーとする異性化であり、従来の環化反応の戦略とは本質的に異なる新しい環化法である。この手法によりポリ(テトラヒドロフラン)やポリ(メチルアクリレート)、さらにはポリ(ϵ -カプロラクトン)等の脂肪族ポリエステルが環化が達成されている。

2. 線状-環状高分子トポロジー変換によるマクロ物性変換

前述の方法により環化した高分子は、クラウンエーテルと高分子末端のアンモニウム塩あるいはカルバメート基との水素結合により、環状トポロジーが安定化されている。中菌氏はこれらが外部環境に依存せず環状高分子として振る舞うことを示すために溶液及び固体物性評価を行った。先の[1]ロタキサン末端高分子と同一の分子量及び分子量分布を持つ[2]ロタキサン末端高分子を線状高分子モデルとして別途合成し、極性溶媒中における流体力学的半径の縮小や拡散係数の増大から水素結合は極性溶媒中においても環状高分子として振る舞っていることを実証した。また、結晶性高分子である脂肪族ポリエステルにおいては、熱物性測定から[1]ロタキサン末端高分子が線状高分子モデルよりも結晶性(結晶化速度)が高いことを明らかにし、固体及び熔融状態においても環状トポロジーが維持されていると結論づけている。こうしたマクロな物性は、水素結合サイトの保護や酸・塩基等の化学刺激により可逆制御可能なことも実験的に示しており、メソスケールの分子構造制御とマクロ物性制御が融合した点において画期的な成果である。

以上のように、中菌氏は新しい環化法および刺激応答性の概念を提案する成果を挙げ、国内外から評価を受けている。よって同氏の業績は有機合成化学協会奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴] 平成 20 年東京工業大学大学院理工学研究科
博士後期課程修了

現在 東京工業大学物質理工学院 特任助教