

特徴的トポロジーを持つ中・高分子の精密合成と物性・機能の解明

Precision Synthesis and Elucidation of Properties and Functions of Medium- and Macromolecules with Unique Topology



分子の構造は、分子やその集合体である材料の物性・機能発現の根源である。山子茂氏は、特徴的な構造（トポロジー）を持つ一方で合成が困難であった中分子や高分子に着目し、新しくかつ実用的な合成法を開発した。さらに、合成した分子のトポロジーに由来する物性や機能を解明した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. 環状 π 共役オリゴマーの合成法の開発とその物性解明

フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) は、環状トポロジーを持つ興味深い π 共役分子である一方、その入手は物理的合成法により混合物として得られるのみである。したがって、このような環状 π 共役分子を有機合成により構造選択的に合成できれば、そのインパクトは極めて大きい。 π 共役分子は平面構造を持つ sp^2 炭素から構成されるため、環状体を合成するにはこれを「曲げる」必要がある。山子氏はこの方法として、白金錯体のシス配位に着目することで、新規で実用的な合成法を開発した。例えば、ビフェニル分子を白金錯体により環状四量体へと集積し、それに続く白金の還元的脱離により、[8]シクロパラフェニレン (CPP) の合成に成功した。なお、[]内の数字は、CPP を構成するパラフェニレン単位の数である。さらにこの方法を発展させることで、[5]CPP から [21]CPP までのサイズの異なる CPP や種々の CPP 誘導体、さらには籠状構造やメビウストポロジーを持つ π 共役分子の合成を達成した。同様な反応がニッケルやパラジウムを用いても可能であると考えられるが、実際にはできない。これは、白金では還元的脱離反応が遅いため、環状構造形成を行う時間があるためである。この白金を用いる方法はすでに世界中の研究者の間で広く利用されており、環状 π 共役分子の 1 つの代表的な合成法であると認識されている。

さらに同氏は、CPP の環状構造およびサイズに由来する特徴的な物性や機能の解明についても顕著な成果をあげた。例えば CPP が通常の π 共役分子とは異なり、共役長が小さくなることで狭バンドギャップ化することを理論的に初めて予測するとともに、光物性測定や電気化学測定により、これを実証した。さらに、酸化により生じる CPP のイオン種の単離に基づき、スピンや電荷の非局在化と、ジカチオンにおける面内芳香族性の発現を解明した。さらに、中性およびイオン化状態の CPP における励起状態のダイナミクスのサイズ依存性や、CPP のホスト機能についても初めて明らかにした。

2. 樹木状構造を持つ超分岐高分子 (HBP) の合成法の開発とその物性の解明

HBP は線状高分子に比べて多くの特徴的物性を持つことから、機能性高分子材料創製の鍵分子である。しかし実際には、分子量と分岐構造を制御して、実用的に HBP を合成する方法が欠けているため、そ

の利用は大きく限られている。山子氏は自らが開発した有機テルル媒介ラジカル重合 (TERP) において、選択的に分岐構造を誘起するモノマーを新たに開発することで、ラジカル重合による実用性と構造制御とを備えた HBP 合成法の開発に成功した。分岐誘起モノマーにおいて、モノマー部位が反応した後に初めて分岐が生成することが分子設計の肝である。この方法により、TERP 重合制御剤と分岐誘起モノマーの仕込み比により分岐構造を任意に制御できること、さらにリビング重合の特徴を利用し、線状と分岐構造という異なるトポロジーからなるブロック共重合体を合成できることを明らかにした。さらに、分岐構造とトポロジーにより、系統的に固有粘度を制御できることを明らかにした。また、ポリイソプロピルアクリルアミド水溶液の下限臨界溶液温度についても、分岐構造により系統的に制御できることも明らかにした。

3. ラジカル重合の停止機構の解明

山子氏はラジカル重合の制御のみならず、従来のラジカル重合における停止機構の解明についても重要な貢献を行った。すなわち、同氏は分子量の制御された高分子を成長末端ラジカル前駆体として用い、ラジカル同士の反応により得られる生成物の構造解析を行う新たな停止反応機構解明法を提案し、代表的なモノマーの停止機構を明らかにした。その結果、一置換モノマーであるアクリル酸エステルでは、従来の理解とは異なり、選択的に不均化が起こること、スチレンでは粘度により再結合と不均化停止の比率が完全に逆転し、高粘度条件下では不均化が選択的に進行すること、さらにこの粘度効果は、二置換モノマーであるメタクリル酸メチルでも観測されることを見いだした。さらにアクリロニトリルでは溶媒極性と粘度とにより選択性が大きく変化することを明らかにした。停止機構が条件により動的に大きく変化すること自体が新しい発見であり、停止機構のより深い理解と定量化に一石を投じる結果である。

以上のように、山子氏の研究は、環状および分岐構造を持つために合成が困難であるとされてきた中・高分子について、新しい発想に基づく実用的な合成法の開発に成功するとともに、トポロジーに由来する多くの物性と機能を明らかにし、合成化学、物理有機化学、高分子化学、さらには材料科学に広がる新しい分野を切り開いた。これらの結果はいずれも基礎化学に立脚しながらも、応用研究、実用研究までも発展する可能性を持つ成果である。これらの研究成果は世界でも全く類例がない独創的・先導的研究であり、国内外で高く評価されている。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。