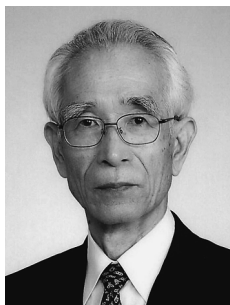


日本学士院賞 受賞者

岡<sup>おか</sup>本<sup>もと</sup>佳<sup>よし</sup>男<sup>お</sup>



専攻学科目

高分子化学

生年 略  
月 略  
歴 略

昭和一六年 一月

昭和三九年 三月

同 四四年 三月

同 四四年 三月

同 四四年 四月

同 五八年 七月

平成 二年 三月

同 九年 四月

同 一六年 四月

同 一六年 四月

同 一九年 八月

同 二一年 七月

大阪大学理学部高分子学科卒業

大阪大学大学院理学研究科博士課程修了

理学博士

大阪大学基礎工学部助手

大阪大学基礎工学部助教授

名古屋大学工学部教授

名古屋大学大学院工学研究科教授

名古屋大学名誉教授

名古屋大学エコトピア科学研究所客員教授（平成二一年三月まで）

中国ハルビン工程大学特聘教授（現在に至る）

名古屋大学特別招へい教授（現在に至る）

## 理学博士岡本佳男氏の「らせん高分子の

## 精密合成、構造、機能に関する研究」に

## 対する授賞審査要旨

自然界においてキラリティー（掌性）は基本要素の一つであり、生命現象は分子のキラリティーと不可分である。DNA、タンパク質、多糖類などの生命活動を担う生体高分子は、糖類やアミノ酸などのキラルな低分子化合物（モノマー）を構成成分とするため、その純粋光学活性構造、つまり単一キラリティーに由来する左右一方向巻きのみらせん構造をとっている。生体高分子の高度な機能は、このらせん構造に起因するところが大きい。岡本佳男氏は、化学合成手法を駆使したらせん高分子を精密合成、さらにその機能の発現、制御に顕著な成果をあげた。

すなわち、自らが見出した不斉アニオン重合の基礎的研究の成果をもとに、光学活性物質を用いて光学不活性なモノマーのらせん選択重合に成功するとともに、らせん高分子の構造と機能について詳細な検討を行った。さらに、これらの知見を光学異性体分離用の力ラム充填剤の開発に応用し、近年その必要性が高まっている光学活

性物質の研究の発展と深化、さらに精密化学産業へ多大の貢献を果たした。主な研究業績は以下の通りである。

### 一、らせん構造高分子の不斉合成

らせん構造は、高分子がとるもつとも重要な構造の一つであり、左右いずれか一方向巻きのみらせん高分子の形成は他にキラルな要因がなくても理論的に可能である。しかし、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルなどの通常の人工ビニルポリマーは構造が柔軟なため、安定な一方向巻きのみらせんとして存在し得ない。岡本氏は、一九七九年にかさ高い側鎖を有するメタクリル酸トリフェニルメチルを光学活性なスパルテイン修飾によるアニオン開始剤を用いて重合させることにより、溶液中でも一方向巻きのみらせん構造を保持した高分子が不斉合成できることを世界に先駆けて見出した。このような安定構造はそれまで理論的にも全く予測されておらず、この発見は高分子科学の研究に大きな影響を与えた。事実、その後、ポリクロラル、ポリイソシアナート、ポリイソシアニド、ポリアセチレン、ポリシラン、ポリスチレン誘導体などの様々な高分子について、一方向に片寄ったらせん構造を有する光学活性高分子が合成されることとなり、この研究のみらせん高分子分野の発展への寄与は明白である。また、岡本氏は制御困難とされたラジカル重合においても、

らせん構造高分子の不斉合成に成功し、さらにポリメタクリル酸エステルやポリフェニルアセチレン誘導体が、らせんの反転や記憶等の興味深い立体構造変化を行うことを報告した。これらの成果は、高分子科学以外の分野にも大きな影響を及ぼし、今日活発に研究が行われているらせん状超分子に関する研究の端緒を開いたものとして高く評価されている。

## 二、光学活性物質の高度分離技術の開発

岡本氏は人工および天然らせん高分子の機能について特筆すべき基礎および応用面の成果をあげた。まず上記の人工らせん高分子が、天然酵素に見られるように、光学異性有機化合物に対して非常に高い認識機能を発揮する、すなわちラセミ体の光学分割能を有することを発見した。一九八一年、このらせん高分子をシリカゲルに担持することにより高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 用のキラル充填剤として実用化することに成功した。日本で最初に市販された光学異性体分離用のキラル充填剤であり、光学活性高分子を利用したものとしては世界初でもある。さらに、これらの知見をもとに、天然のキラル高分子であるセルロース (一九八四年) やアミロース (一九八七年) などを適切に化学修飾することにより、極めて高性能なキラル充填剤を開発した。今日、世界中で一〇〇種を超えるキラル

充填剤が市販されているが、岡本氏が開発した製品の多くは、比類なき分解能と安定性ゆえに実用性が高く、世界のキラル充填剤の七〇〜八〇%のシェアを占めるにいたっている。さらに、これらの充填剤を用いて純粋な光学活性体を大量に製取することも可能になり、レキサプロ (抗うつ剤)、ケブラ (抗てんかん剤) などいくつかの大型キラル医薬品がこの方法で生産されている。

光学異性体比の迅速かつ高精度な分析は生命科学、物質科学関連の基礎化学のみならず医薬、香料、食品工業研究に不可欠の手段を提供するが、現在、三〇年にわたるこの日本発の成果は、化学研究に不可欠な技術と位置づけられている。

岡本氏の研究は四八八報の論文と一四八編の総説、著書に集約されているが、その広汎な科学的意義は、一〇〇報にのぼる国内外の多くのグループとの共著論文発表、二〇、〇〇〇回にのぼる論文引用からも伺える。

以上のように、岡本佳男氏の研究業績は、新学問領域を開拓した学術的貢献、医薬品合成などにかかわる技術的波及効果の観点から国際的水準においてまことに顕著である。これらの研究に対して、高分子学会賞 (一九八二)、日本化学会賞 (一九九九) (Chirality Medal (二〇〇一))、紫綬褒章 (二〇〇二)、藤原賞 (二〇〇五)、Charles G.

Overberger 国際賞 (二〇一七) など、国内外から多数の賞が授与を  
なした。

### 中野文雄先生略

1. "Optically Active Poly (triphenylmethyl methacrylate) with One-Handed Helical Conformation", Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4763-4765 (1979).
2. "Resolution of Racemic Compounds by Optically Active Poly (triphenylmethyl methacrylate)", H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6356-6358 (1980).
3. "Novel Packing Material for Optical Resolution: (+)-Poly (triphenylmethyl Methacrylate) Coated on Macroporous Silica Gel", Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6971-6973 (1981).
4. "Kinetic Resolution of Racemic  $\alpha$ -Methylbenzyl Methacrylate: Asymmetric Selective Polymerization Catalyzed by Grignard Reagent(-)-Sparteine Derivative Complexes", Y. Okamoto, K. Suzuki, T. Kitayama, H. Yuki, H. Kagayama, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4618-4624 (1982).
5. "Useful Chiral Packing Materials for High-Performance Liquid Chromatographic Resolution of Enantiomers: Phenylcarbamates of Polysaccharides Coated on Silica Gel", Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5357-5359 (1984).
6. "Controlled Chiral Recognition of Cellulose Triphenylcarbamate Derivatives Supported on Silica Gel", Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Chromatogr.*, **363**, 173-186 (1986).
7. "Chromatographic Chiral Resolution XIV. Cellulose Tribenzoate Derivatives as Chiral Stationary Phases for High-Performance Liquid Chromatography", Y. Okamoto, R. Aburatani, K. Hatada, *J. Chromatogr.*, **389**, 95-102 (1987).
8. "Useful Chiral Stationary Phases for HPLC. Amylose Tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) and Tris(3,5-dichlorophenylcarbamate) Supported on Silica Gel", Y. Okamoto, R. Aburatani, T. Fukumoto, K. Hatada, *Chem. Lett.*, **1987**, 1857-1860.
9. "Stereomutation of Optically Active Poly (diphenyl-2-pyridylmethyl methacrylate)", Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5952-5954 (1989).
10. "Tris(1-phenylethylcarbamate)s of Cellulose and Amylose as Useful Chiral Stationary Phases for Chromatographic Optical Resolution", Y. Okamoto, Y. Kaida, H. Hayashida, K. Hatada, *Chem. Lett.*, **1990**, 909-912.
11. "Asymmetric Polymerization of Triphenylmethyl Methacrylate Leading to a One-Handed Helical Polymer: Mechanism of Polymerization", T. Nakano, Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1318-1329 (1992).
12. "NMR Studies of Chiral Discrimination Relevant to the Liquid Chromatographic Enantioseparation by a Cellulose Phenylcarbamate Derivative", E. Yashima, C. Yamamoto, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4036-4048 (1996).
13. "Memory of Macromolecular Helicity Assisted by Interaction with Achiral Small Molecules", E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature*, **399**, 449-451 (1996).
14. "Tris (cyclohexylcarbamate) s of Cellulose and Amylose as Potential Chiral Stationary Phases for High-Performance Liquid Chromatography and Thin-Layer Chromatography", T. Kubota, C. Yamamoto, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4056-4059 (2000).
15. "Efficient Lewis Acid-Catalyzed Sterecontrolled Radical Polymerization of Acrylamides", Y. Isobe, D. Fujioka, S. Habaue, Y. Okamoto, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **123**, 7180-7181 (2001).
16. "Structural Analysis of Amylose Tris (3,5-dimethylphenylcarbamate) by NMR Relevant to Its Chiral Recognition Mechanism in HPLC", C. Yamamoto, E. Yashima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12583-12589 (2002).
  17. "Stereospecific Radical Polymerization of N-Triphenylmethylmethacrylamides Leading to Highly Isotactic Helical Polymers", N. Hoshikawa, Y. Hotta, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12380-12381 (2003).
  18. "Immobilization of Polysaccharide Derivatives onto Silica Gel: Facile Synthesis of Chiral Packing Materials by Means of Intermolecular Polycondensation of Trihydroxysilyl Groups", T. Imai, C. Yamamoto, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *J. Chromatogr. A*, **1157**, 151-158 (2007).
  19. "Organic-Inorganic Hybrid Materials for Efficient Enantioseparation Using Cellulose 3,5-Dimethylphenylcarbamate and Tetraethyl Orthosilicate", T. Imai, C. Yamamoto, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *Chem. Asian J.*, **3**, 1494-1499 (2008).
  20. "Synthesis and Chiral Recognition of Novel Amylose Derivatives Containing Regioselectively Benzate and Phenylcarbamate Groups", J. Shen, T. Imai, Y. Okamoto, *J. Chromatogr. A*, **1217**, 1041-1047 (2010).