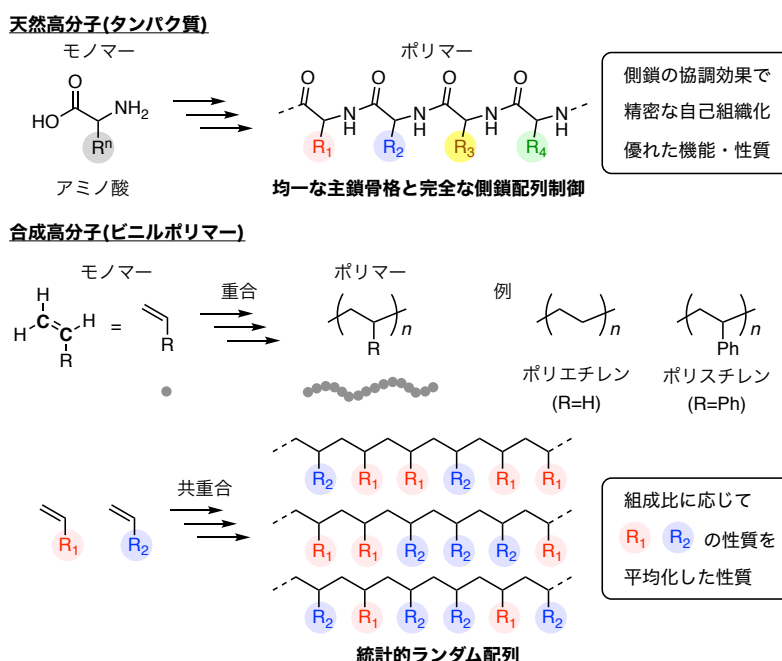


研究背景：高分子と配列制御

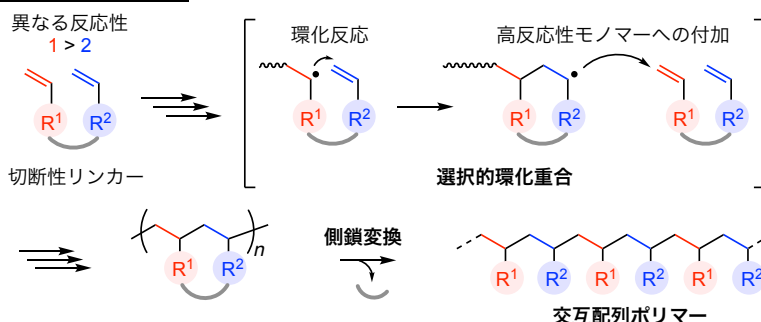
高分子（ポリマー）は、ある繰り返し単位が多数繋がった巨大な分子であり、天然高分子と合成高分子に大別される。代表的な天然高分子であるタンパク質は 20 種類ものアミノ酸モノマーから構成される共重合体であるが、その側鎖の並び方、すなわち配列は完全に制御されている。そして、配列に基づいて特定の形に折りたたまれ、優れた機能・性質を発現すると言われている。すなわち、配列は天然高分子の特性を決定づける最重要構造因子である。



一方、ビニルポリマーは炭素-炭素二重結合を持つビニルモノマーを連鎖的に反応させる連鎖重合反応で合成され、身の回りで多く用いられている合成高分子である。複数のモノマーを混ぜて行う共重合により複数種類のモノマーユニットが組み込まれた共重合体を得られるが、その配列はモノマーの反応性に応じた統計的ランダム配列となる。例えば、たった 2 種類のモノマーの共重合でさえ配列の制御は特殊な組み合わせに限られ、配列の制御は困難とされている。そのため、天然高分子とは対照的に、ビニルポリマーの共重合体は各モノマーの性質を平均化したような性質を示すにとどまる。もし合成高分子でも配列を制御して合成できれば、モノマーの平均を超えた新たな性質の発現が期待される。

交互配列制御の方法：選択的環化重合と側鎖変換

交互配列ポリマーの合成に向け、二つの異なる反応性を示すモノマーを切断性のリンカーで繋いだジビニルモノマーを設計した。このモノマーを希釈条件で重合すると、環化反応と反応性の差により選択的環化重合が進行する。

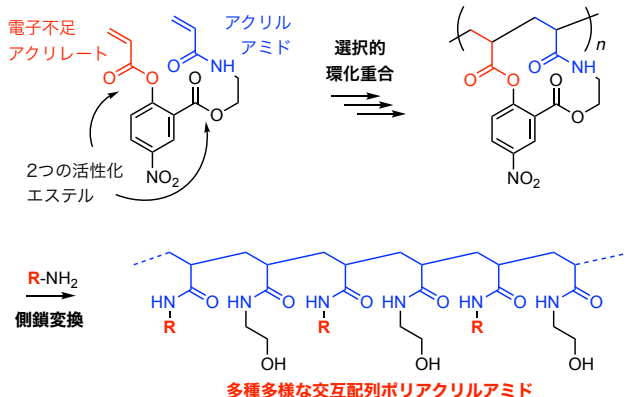


そして得られた環化ポリマーには交互配列が組み込まれており、続く側鎖変換で交互配列ポリマーとなる。この方法ではモノマー設計が重要であり、分子設計次第で様々な交互配列ポリマー合成へ展開できる。そして通常のランダムコポリマーと物性を比較すれば配列特異的な性質¹を明らかにできる。

均一主鎖構造に対する側鎖交互配列制御²

側鎖配列の影響を明らかにするためには、天然高分子のような「均一な主鎖骨格構造に対して側鎖が配列制御されているポリマー」を合成することが重要である。本研究では上述した選択的環化重合と側鎖変換による配列制御法によって、アクリルアミド主鎖構造に対して側鎖交互配列制御を実現したので、以下にその戦略的分子設計について述べる。

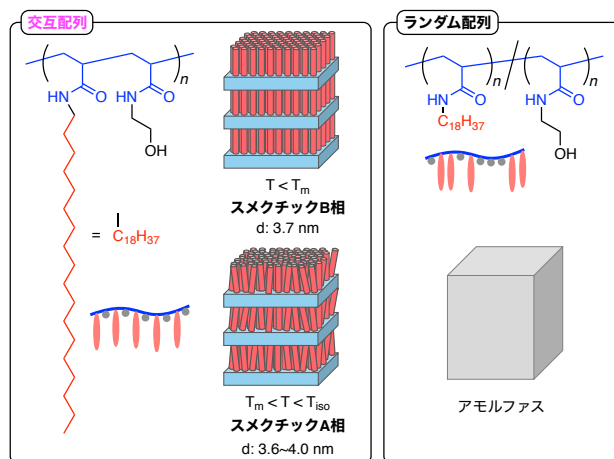
右図のように電子不足なアクリレートとアクリルアミドが二つの活性化エステルを介してつながった分子を設計した。共重合におけるモノマー反応性比に基づいて分子間成長の選択性が発現するように設計されており、選択的環化重合を制御できた。続いて、その重合溶液に直接アミンを加え二つの活性化エステルを切断した。アクリレート骨格がアクリルアミド骨格に変換され、アミン由来の構造と水酸基が側鎖に交互に並んだポリアクリルアミドが得られた。このポリマーが交互配列ポリマーであることは環化重合の環化率とモデルモノマーの反応性、得られたポリマーの NMR 測定、そして MALDI-TOF-MS 測定から確認した。



交互配列特異的な特性評価

側鎖変換に用いるアミンの種類を変え、10 種類以上の交互配列ポリアクリルアミドを合成した。対応するランダム配列のポリマーを別途合成し、溶液物性、固体物性、熱特性などを比較した。

- 側鎖にブチル基 ($-C_4H_9$) を導入した交互配列ポリマーの水溶液は温度をあげると白濁し、その温度応答性はランダム配列のものに比べて明らかにシャープであった。配列制御によって組成分布がなくなったことが関係していると考えられる。
- 側鎖にステアシル基 ($-C_{18}H_{37}$) 基を導入した交互配列ポリマーは広い温度範囲で液晶性を示し、X 線散乱により 4 ナノメートル程度の非常に細かな構造が観測された。



対応するランダムコポリマーでは、そのような構造は観測されなかった。配列制御によって、自己組織化挙動にこれほど顕著な違いが観測された例はない。

このように、モノマー種や組成が同じポリマーであっても側鎖の配列によって明確に異なる性質を示すことを明らかにし、合成高分子における配列制御の重要性を示すことができた。

参考文献

- (1) Y. Kametani, M. Sawamoto, M. Ouchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, (34) 10905–10909
- (2) Y. Kametani, F. Tournilhac, M. Sawamoto, M. Ouchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, (13) 5193–5201.