

## モノマー配列の制御された高分子の合成に成功

名古屋大学大学院工学研究科の佐藤浩太郎講師、上垣外正己教授らの研究グループは、モノマー配列の制御されたビニルポリマーを、遷移金属触媒を用いたラジカル重合反応により合成する手法を見出しました。

私たちの身のまわりにあるプラスチックの多くは、ビニルモノマーのラジカル重合によって合成されていますが、その構成単位であるモノマーの配列を制御することは困難でした。一方、私たちの生命活動に不可欠なタンパク質やDNAなどの天然高分子の多くは、分子レベルでモノマーの配列が制御された規則正しい構造を有しており、それにより優れた機能を発現しています。

今回、同研究グループは、予め分子レベルで配列を組み込んだモノマーを設計・合成し、それをつなげる新しい重合反応を開発することで、モノマー配列の制御されたビニルポリマーの合成を達成しました。この成果は、優れた性能や機能を有する合成高分子の新たな合成法を提供し、将来、私たちの生活をより豊かにする合成高分子の創出につながると期待されます。

なお、この研究成果は、4月から新たに発刊される電子ジャーナル「Nature Communications」誌の第一号（現地時間4月12日）に掲載される予定です。

### 【研究の背景】

私たちの身のまわりにあるプラスチックの多くは、石油などの原料から合成される安価なビニルモノマーをラジカル重合によりつないで、分子量の高い物質（高分子、ポリマー）にすることにより得られています。ビニルモノマーの種類によって高分子の性質は異なり、それに応じてさまざまな用途に用いられています（図1）。

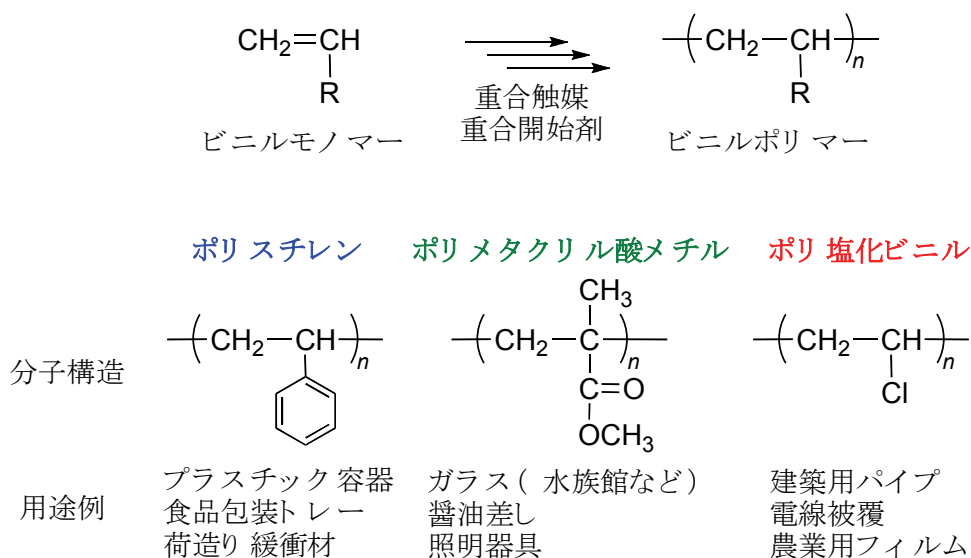


図1：身のまわりにある合成高分子の例

また、異なる種類のモノマーをつなぐことによっても、ポリマーの性質を変えることができ、このようにして合成された共重合体も私たちの生活で役立っています。しかし、その構成単位であるモノマーをつなぐ順序（配列）を制御することは、この重合反応の原理上、不可能とされてきました。

一方、私たちの体を構成しているDNAやタンパク質などの天然高分子は、私たちが摂取した食物などから得られる低分子化合物から、私たちの体の中で知らず知らずのうちに合成されています（図2）。このような天然高分子は、情報の伝達や酵素などさまざまな複雑な機能をもっており、私たちの生命活動を維持しています。これらの天然高分子の多くは、異なる種類のモノマーが分子レベルで規則正しくある配列をもってつなげられ、これによりその高分子の高次構造が制御されて、高度な機能を果たすことが可能となっています。

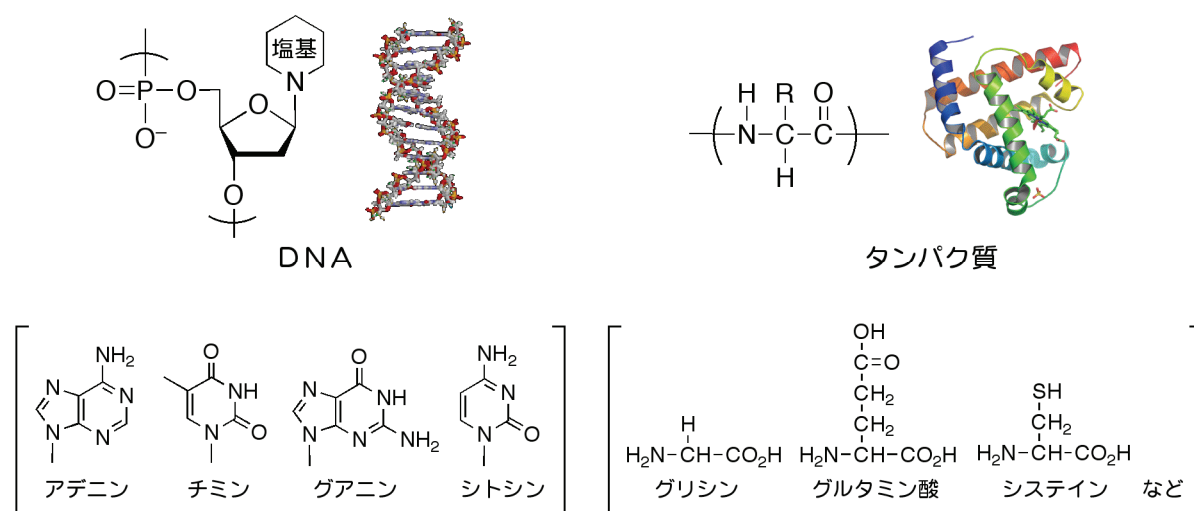


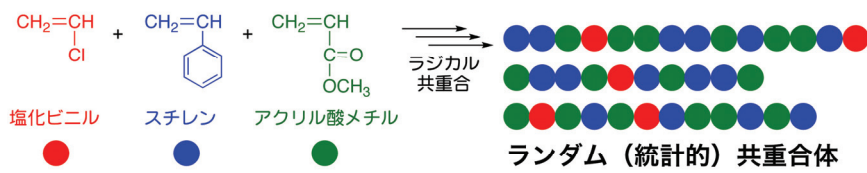
図2. 私たちの体の中にある天然高分子とその構成単位であるモノマーの例

このように天然高分子では、モノマー配列などが分子レベルで緻密に制御された構造に由来して、さまざまな機能が発現されているため、合成高分子においてもこのような精密な構造制御が可能となれば、新たな機能創出につながると期待され、合成高分子の構造制御は、これまでもさまざまな方法により研究されてきています。

### 【研究の内容】

今回、同研究グループは、予め異なる種類のビニルモノマーをつないで配列を組み込んだモノマーを合成しておき、このようにして新たに設計したモノマーを、同研究グループが最近見出した新しいラジカル重合法を用いることで、配列の制御されたビニルポリマーの合成に取り組みました。この方法は、従来のラジカル共重合では、異なる種類のモノマーを混ぜて一斉に重合を行うため、配列が必然的にランダムになってしまう方法とは根本的に合成法が異なります（図3）。

## ビニルモノマーの共重合（従来の方法）



通常のラジカル共重合では配列の制御は困難である。

## 新しいラジカル重付加（今回の方法）



予めモノマーを順番につなぐことにより配列制御を行う。

図3. 従来のラジカル重合と今回のラジカル重付加法の模式図

実際に、同研究グループはアクリル酸エステルやスチレンなどの異なる種類のビニルモノマーを原料として、シンプルな2ないし3段階の有機合成反応を経由することで、ビニルモノマーの配列が3つ或いは4つ組み込まれた、合計8種類の一連のモノマーを合成しました。これらの配列を組み込んだモノマーを、遷移金属触媒を用いることでラジカル種を生成させ、新しいラジカル重付加反応を用いてこれらをつなぐことで、高分子量化を検討しました。とくに銅などの適切な遷移金属触媒を用い、4つの配列を有するモノマーを用いることで、例えば、塩化ビニル-スチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸メチルのような、ABCC型の配列制御ビニルポリマーの合成に成功しました（図4）。これは、高度に配列が制御されたビニルポリマーの初めての合成例であります。

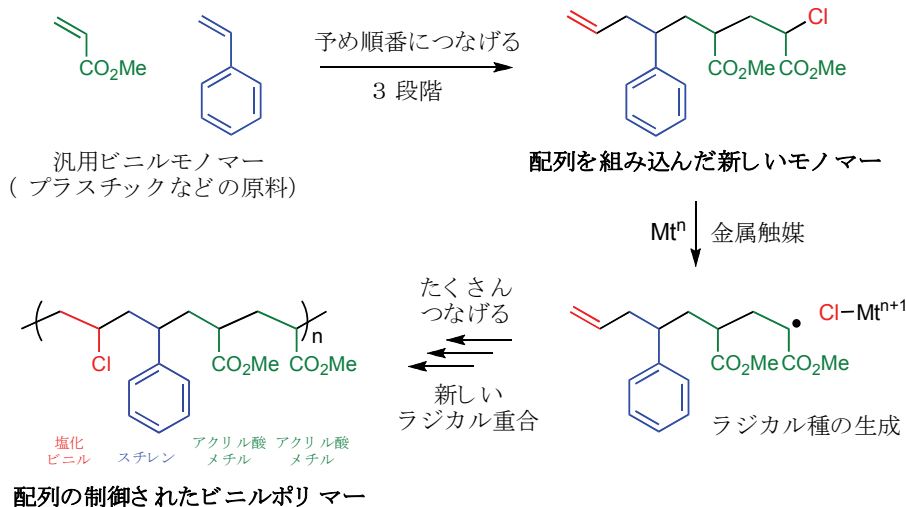


図4. 配列の制御されたビニルポリマーの合成法

## 【研究のまとめと展望】

このように、汎用ビニルモノマーを原料として配列を組み込んだモノマーを設計・合成し、工業的にも広く用いられるラジカル重合反応を工夫することで、高度にモノマー配列の制御されたビニルポリマーの合成が初めて可能となりました。この成果は、本来は混ざらない異なる性質のものを、モノマーの段階において分子レベルで融合しておくことで、新しいプラスチックを生み出せる可能性を秘めており、また高分子合成において最大の難題と言われて久しい「モノマーの配列制御」に新たな道を切り開くものであります。さらに、将来を見据えると、モノマー骨格に高次構造を形成する部位や機能性部位をもたせることにより、天然高分子のように1本の鎖として働く優れた機能を有する合成高分子の創出が期待されます。

## 【掲載誌名、論文名、著者】

*Nature Communications*

“Sequence-regulated vinyl copolymers by metal-catalysed step-growth radical polymerization”

(金属触媒を用いた逐次ラジカル重合による配列制御ビニルポリマー)

Kotaro Satoh, Satoshi Ozawa, Masato Mizutani, Kanji Nagai, Masami Kamigaito

(佐藤浩太郎、小澤聡史、水谷将人、永井寛嗣、上垣外正己)