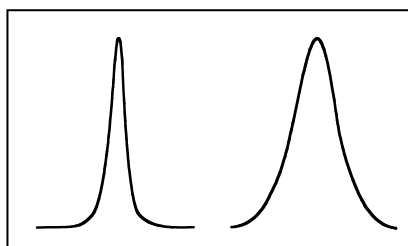


ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	1. 高分子の合成
中項目	1-7. 高分子の構造規制
小項目	1-7-1. 分子量、分子量分布

概要（200字以内）

合成高分子は、一般に分子量の異なった分子の集合体で幅広い分布を有する。一方、生体の蛋白質や酵素は分子量数万から百万に達する高分子にも関わらず、単一の分子量を持ち分子量分布はない。合成高分子においても、固相合成法などで分子を1個ずつ結合して



いくと単一の分子になるが、数千から数万が限界である。一方、リビング重合を用いると、分子量分布はあるがポアソン分布に従い極めて狭いポリマーを得ることができる。

現状と最前線

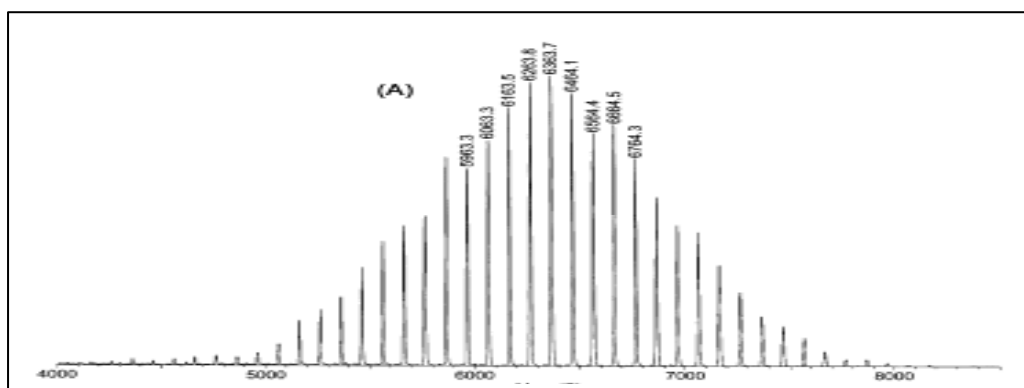
上述したように合成高分子は、異なった分子量を有する分子の集合体で広い分子量分布を有している。分子量分布は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比で表される。一般に逐次法で合成されたポリマーでは、その比は5-10、連鎖法を用いて合成するとやや狭く2-5程度になる。連鎖移動や停止反応のないリビング重合を用いると、得られたポリマーの分子量は著しく狭くなり、ポアソン分布に従い理想的には $M_w/M_n = 1 + 1/DP$ (DP : 重合度) となるため、重合度100で1.01となり、1000で1.001まで下がる。実際にはこのような値を取ることは難しいが、スチレンや1,3-ジエン類のリビングアニオン重合では、1.05あるいはそれ以下も可能である。言うまでもないが、単一の分子量を有する酵素では、この値は1である。

一般に M_n は浸透圧法、蒸気圧法、GPC、 M_w は光散乱法や超遠心法で求めることができるため、分子量分布は別々に求めた M_w と M_n の比より算出するのが理想であるが、各々の誤差があり、GPCで求めるのが最も簡便である。また最近では、マススペクトルの進歩が著しく、分子量が万を超える場合でもすべての分子の割合と分子量が検出できるため、正確に分子量分布を測定できる。さらに検出した分子量より、重合の開始、成長、連鎖移動や停止反応まで追跡出来るため、従来推定の域をでなかった重合反応機構全体が把握可能となり、大きな進歩に

つながっている。

高分子の諸物性が分子量に大きく依存することは周知の事実であるが、物性と分子量の関係を議論するためには、分子量分布は必須であり分布が広ければ分子量の意味を持たないか、極めてあいまいになる。従来高分子材料は分子量や分子量分布の厳密な制御が困難であり、また制御可能なリビング重合が極めて特殊な系でしか実現出来なかったため、おおまかな議論に終始していた。昨今の高分子の精密な機能材料の分子設計や機能性発現の要求、またナノレベルでの Patterning が強く望まれるレジスト材料、さらに将来を見据えた機能性ナノ物質の創製では、分子量の精密な制御と狭い分子量分布は必須の条件である。要はナノテクノロジーを考えると使用される高分子材料においても分子レベルのサイズが要求されるからである。

最近のリビング重合の著しい進歩により、相当広範囲の高分子の精密合成が可能となってきた。また比較的古くから行われているアミノ酸の固相合成による 100 量体を超えるポリペプチドの合成、さらにナノ物質を目的とした dendrimer や分子電線、超分子創製を目指した有機合成からのアプローチも盛んになり、低分子合成用の有機反応を駆使することでも分子量数万に達する単一分子の合成も可能になってきた。以上分子量の制御と狭い分子量、あるいは単一の高分子量化合物の合成は、極めて重要な課題になってきている。



MALDI-TOF MASS スペクトル

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

新規のリビング重合系の開発による幅広いモノマー類の精密重合

MALDI-TOF MASS スペクトルの進歩による高分子量ポリマーの分子量、分子量分布測定

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

立体規制、シーケンス規制可能なリビング重合の実現

結合順が厳密に規制された単一の高分子化合物の合成

キーワード

MALDI-TOF MASS スペクトル、GPC、光散乱、超遠心分離、リビング重合

(執筆者： 平尾 明)