

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	1-7-3. シーケンス (モノマー)

概要 (200字以内)	
<p>定序性高分子の合成は、生体系の力を借りたり、固相合成法によって、実現されてはいるが、これらは天然高分子類似の基本骨格を持ったポリマーに限られる方法である。一般的なポリマーの合成において、定序性を最も簡単に達成する方法は、定序構造を持ったオリゴマーをモノマーとすることであるが、結晶中や分子集合体での規則的なモノマー配列をうまく利用して、最小単位のモノマーから定序性を達成しようとする動向も出て来ている。他方、リビング重合法や重縮合法の発展に伴って、ブロック共重合体の合成の多様性はますます大きくなっている。</p>	
現状と最前線	
<p>1) 核酸・ペプチド (蛋白質)・糖鎖</p> <p>生体中では、核酸の持つ情報の発現や酵素の働きによってモノマー配列の決まった核酸・ペプチド (蛋白質)・糖鎖の合成が行われている。微生物を利用した発酵合成やそれに遺伝子組み換え技術を組み合わせることによって所望のモノマー配列をもった天然・非天然高分子の合成が可能である。酵素を使って invitro で行う合成反応では、PCR 法を使った DNA の増幅が広範囲行われており、遺伝子組み換えだけでなく、分子生物学の研究から医療・犯罪捜査など DNA を扱う課題全般に極めて重要手法となっている。ただ、PCR 法においても最初にプラマーとなるオリゴマーを人為的に合成する必要があり、これについては、固相合成法に基づく自動合成装置を使うことになる。固相合成は、ポリペプチドについて行われたのが最初であり、ポリマー担体へのモノマー成分の順次添加と担体からの切り出し過程を経て行われる。現在は自動合成装置が市販されており、ごく最近、糖鎖合成についても自動化が可能となった。</p> <p>2) 交互共重合体、周期共重合体</p> <p>スチレンと無水マレイン酸が典型的な例であるが、電子供与的なモノマーと電子受容的なモノマーの混合物をラジカル重合させるだけで、ほぼ交互構造を持った共重合体が合成できる。電子供与性・受容性が強い場合には、2 種のモノマーを混合するだけで開始剤を加えなくてもジラジカル、または、双性イオンが中間体となって交互共重合体が得られる場合があり、特別</p>	

な場合には、1:2の2元周期共重合体（ABBの連続）や3元周期共重合体（ABCの連続）が生成する。配位重合では、触媒サイトの構造を設計することで、エチレンとプロピレンの交互共重合が達成されている。メタセシス重合を用いると、大環状シクロオレフィンなどの開環重合や α , ω -ジエン化合物の脱エチレン重縮合によって、形式的にはビニルモノマーの周期共重合構造を持ったポリマーが得られる。重縮合においては、モノマー自体がすでに規則配列をもったオリゴマーであれば、結果的に周期構造をもったポリマーが生成するが、官能基の反応性に十分差を設けると、3成分以上のモノマー混合物の中から一度に定序構造を持った共重合体が得られる（ $A-A + A' -A' + 2B-B \rightarrow (-a-a-b-b-a' -a' -b-b-)_n$ ）。

3) ブロック共重合体、傾斜共重合体

リビング重合は所望の鎖長を持ったブロック共重合体を最も効率よく作ることができる方法である。モノマー転化後に別のモノマーを加えることによってブロック共重合体が得られるが、現在までに最大8つのブロック鎖を持った共重合体の合成が報告されている。リビング重合において、最初のモノマーの転化が終了する前に、ゆっくり次のモノマーを加えていくと傾斜構造を持った共重合体が得られる。また、2種のモノマーの反応性に大きな差がある場合には、それらの混合物に開始剤を加えて重合させるだけで、ブロック共重合体が得られる。末端官能基化ブロック共重合体の選択溶媒中での自己集合による末端官能基の部分濃縮効果を用いると、効率的な末端基間反応を行うことが可能であり、結果的に40-50のブロック鎖を持った共重合体を合成することができる。2種のビニルモノマーの結晶を機械的に混合し固体状態のまま重合させると、まずはひとつの結晶内での単独重合が進行し次に別のモノマー結晶との間で重合が起こるのでブロック共重合体が得られる。結晶性のポリマーが析出し結晶化しながら生成する重縮合反応では、第二のモノマーを加えるとポリマー結晶上に次の重合体が成長するため、ブロックポリマーが生成することが見出されている。また、光学異性体の共結晶において、結晶内のモノマー配列を反映して、条件によっては、光学異性体を成分とするブロック性の高い共重合体が生成するとの報告がある。

将来予測と方向性

蛋白質のような定序モノマー配列を持った高分子を自由に人為的に合成することは、高分子合成における長年の夢であるが、生体中で行われているようにモノマー配列情報の認識・発現を行うシステムを人工的に構築することはかなり高いハードルである。それに向けた不断の努力は行われており、少しずつではあるが進歩が見られてはいる。ただし、何かブレイクスルー的な発想がないと実現は難しい。

・5年後、10年後までに解決・実現が望まれる課題

周期共重合体やブロック共重合体の高効率合成法の事例の拡張。

所望の配列を持った高分子を化学合成するための基本コンセプトの提示。

キーワード

定序性高分子、天然高分子、交互共重合体、周期共重合体、ブロック共重合体

(執筆者：鈴木将人)