

## 分子の並び方でつながる分子の数が変化

～分子の並び方により高分子の重合度を制御できる可能性を示唆～

### ポイント

- ・固定された分子同士をつなぐことで高分子を合成。
- ・固定された分子の並び方によって、高分子の重合度が変化。
- ・高分子の重合度を制御する新しい方法となる可能性。

### 概要

北海道大学大学院理学研究院の佐田和己教授、小門憲太助教、阿南静佳博士研究員らの研究グループは、固定された分子同士をつなぐことで高分子を合成する新しい方法を開発しました。

複数の分子がつながってできた高分子は、つながった分子の数（重合度）によってその性質が変化します。多数の低分子をつないで高分子を合成するとき、通常はすべての分子が自由に動ける状態で溶液中に存在し、それぞれが衝突することで結合ができ、高分子が合成されます。

本研究では、異なる反応点を2つずつ持つ、規則的に固定した分子（A-Aモノマー）と自由に動ける分子（B-Bモノマー）の2種類の環境にある分子を交互につなぐことで高分子を合成しました（下図）。近くに固定されたA-Aモノマー同士を自由に動けるB-Bモノマーでつなぐことができます。隣接するA-Aモノマーはそれぞれ限られた数（下図の場合4つ）があり、そのうち、どのA-Aモノマー同士をつなぐかは確率的に決まります。実際の並び方に即したシミュレーションを行ったところ、予想された高分子の重合度は実験で生成した高分子の重合度と一致しました。

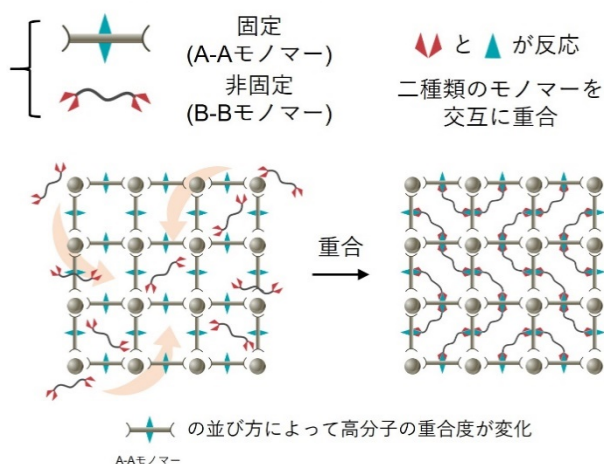
また、A-Aモノマーを異なる並び方で固定したところ、高分子の重合度が固定された分子の並び方によって変化する現象が見出されました（下図）。実験とシミュレーションの結果から、A-Aモノマーの固定した並び方によって重合度が決定されることが示唆されました。

本研究により、分子の並び方を変えることが重合度を制御するための新しい方法論になる可能性が示されました。

なお、本研究成果は、ドイツ時間2019年4月8日（月）公開のAngewandte Chemie International Edition誌（オンライン公開）に掲載されました。

本研究はJSPS科研費JP17H03062, JP18H04495, JP15K17861の助成を受けて実施されました。

### ●新しく開発した高分子の合成方法



本研究グループが開発した高分子の新しい合成方法。

## 【背景】

多数のモノマー\*<sup>1</sup>がつながってできた高分子は、その重合度が性質に大きな影響を与えるため、重合度を制御する方法の開発は重要な課題です。溶液中での重合では、すべてのモノマーがランダムに分散し、衝突した分子同士が反応して高分子が生じるため、分子の反応性を制御しなければ重合度を制御できません（図1左）。反応性を制御しない場合、環状の高分子の生成などにより重合度を制御することは困難とされてきました。

そこで、研究グループは、従来の重合とは異なる新しい重合法の開発に着手しました。

## 【研究手法】

本研究では、反応点を2点ずつ有するA-AモノマーとB-Bモノマー（AとBが反応して重合する）を交互に重合しました（図1右）。まず、A-Aモノマーと金属イオンから多孔性の結晶を作製し、A-Aモノマーが規則的に固定された結晶を作製しました。さらに、自由に運動可能なB-Bモノマーの溶液中に結晶を浸すことで、結晶の内部にB-Bモノマーを取り込みながら、固定されたA-AモノマーをB-Bモノマーによってつなぎました。近くに固定されたA-Aモノマー同士を自由に動けるB-Bモノマーでつなぐことで、結晶の中で高分子を合成しました。

## 【研究成果】

溶液中では反応時間と共に重合度が増加しますが、今回の重合法では特定の重合度に収束していく様子が観測されました。また、A-Aモノマーの並び方が異なる結晶を用いると、収束する重合度が変化しました。

結晶中に固定されたA-Aモノマーは、近くにあるA-Aモノマー同士のみをB-Bモノマーによってつなぐことができます（図2）。近くに存在している4つのモノマーからランダムに2つを選んで反応することで高分子が伸長しますが、周りのA-Aモノマーがすでに反応している場合には伸長できません。A-Aモノマーの配列により、伸長する確率が変化するため重合度が変化したと考えられます。

また、実際の結晶と同じ配列にモノマーを固定化した重合度のシミュレーションを行ったところ、実験で得られた高分子の重合度とよく一致しました。

さらに、様々な構造中でシミュレーションを行ったところ、構造に応じて得られる重合度が変化したことから、モノマーの空間的な配列によって高分子の重合度が決定されることが示唆されました。

## 【今後への期待】

モノマーを固定した配列によって重合度が増加するという今回の発見は、重合度制御のための新しい方法論として期待され、高度に構造を制御した高分子材料の開発につながります。

## 論文情報

論文名 Step-growth copolymerization between immobilized monomer and mobile monomer in metal-organic frameworks (固定したモノマーと運動可能なモノマーの金属-有機構造体中における逐次共重合)

著者名 阿南静佳<sup>1</sup>, 望月裕美<sup>2</sup>, 小門憲太<sup>1,2</sup>, 佐田和己<sup>1,2</sup> (1 北海道大学大学院理学研究院, <sup>2</sup> 北海道大学大学院総合化学院)

雑誌名 Angewandte Chemie International Edition

DOI 10.1002/anie.201901308

公表日 ドイツ時間 2019年4月8日(月)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 教授 佐田和己(さだかずき)

TEL 011-706-3473 FAX 011-706-3474 メール sadatcm@sci.hokudai.ac.jp

URL <https://www.chem.sci.hokudai.ac.jp/~matchemS/>

## 配信元

北海道大学総務企画部広報課(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

## 【参考図】

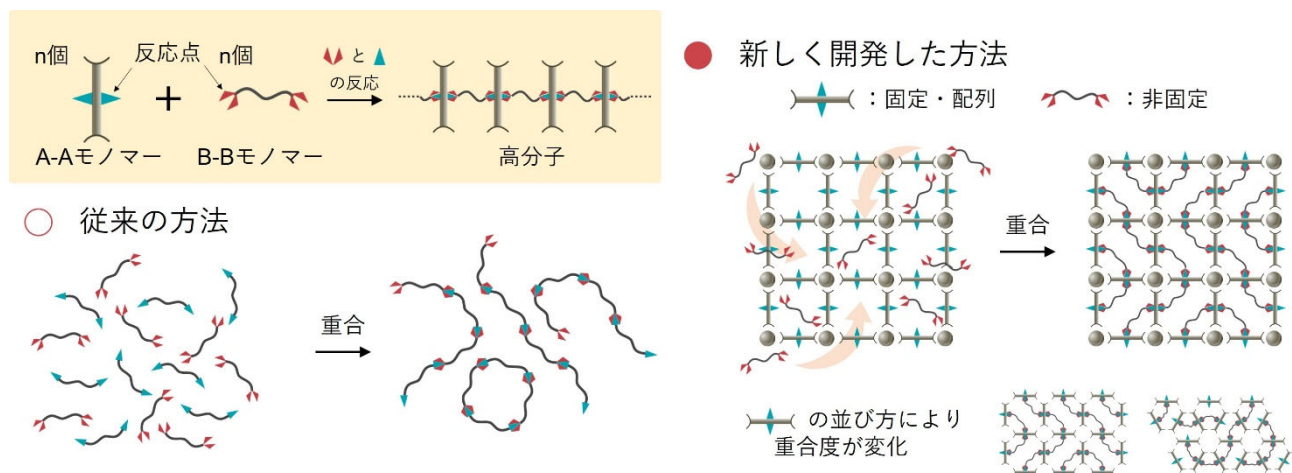


図 1. 従来の方法(左)と本研究グループが開発した新しい重合法(右)。固定したモノマーからなる結晶中に、非固定のモノマーを導入して重合する。

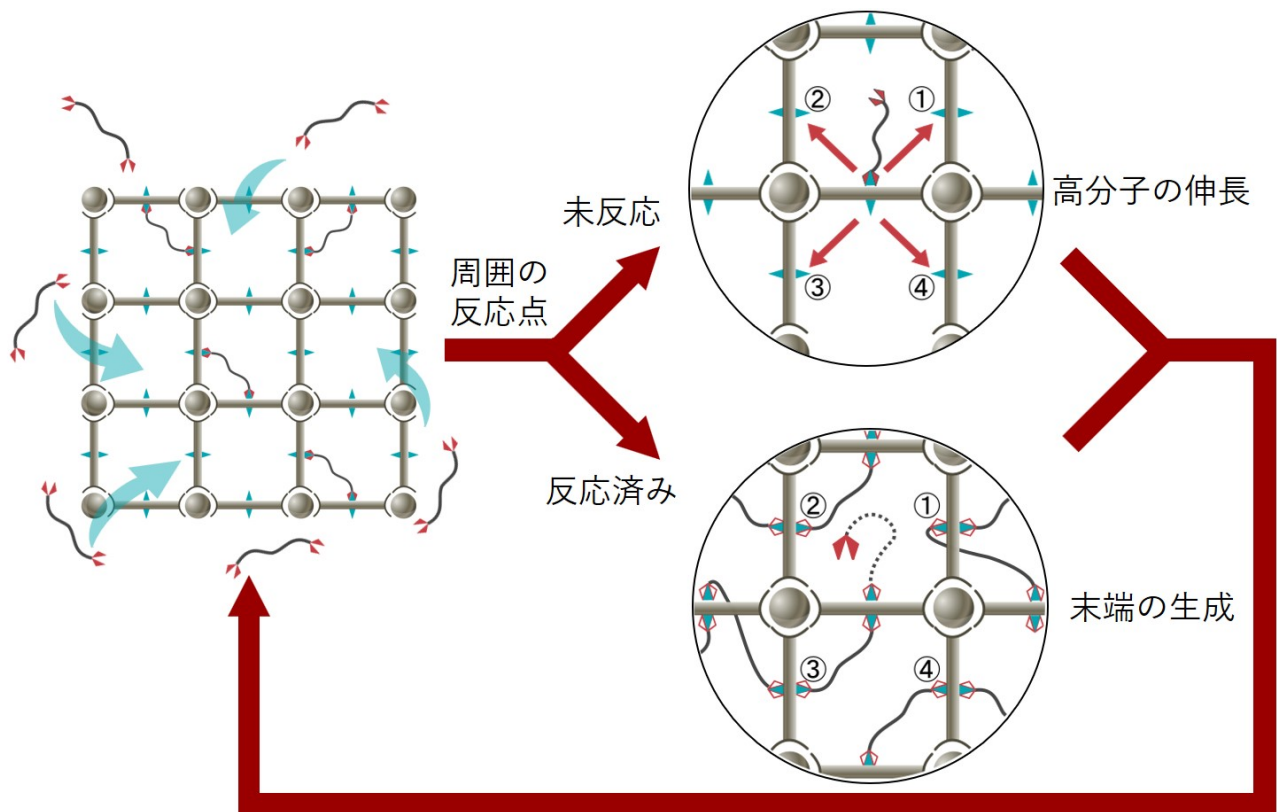


図 2. 本研究グループが開発した重合法の重合機構。近くのモノマーがすべて反応済みであった場合、伸長できずに末端が生成する。

**【用語解説】**

\*1 モノマー … 重合（化学反応）を行う際の基質のこと。