

研究種目： 若手研究(S)

研究期間： 2007 ~ 2011

課題番号： 19675003

研究課題名 (和文) ラジカル重合に基づく多重制御精密重合体の構築

研究課題名 (英文) Precision Synthesis of Multiple Controlled Polymers via Radical Polymerization

研究代表者

上垣外 正己 (KAMIGAITO MASAMI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 00273475

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 複合化学 ・ 高分子化学

キーワード： 高分子合成、重合触媒、機能性高分子、環境関連高分子

1. 研究計画の概要

本研究では、ビニル基への炭素ラジカルの付加を生長反応経路とし、連鎖機構で進行するラジカル付加重合と逐次機構のラジカル重付加において、モノマーおよび金属触媒、開始剤、添加物、溶媒などの反応系の設計を多角的に進めることで、生成ポリマーの分子量、立体構造、モノマー配列などが制御された多重制御精密重合体を構築することを目的とする。

2. 研究の進捗状況

以下、いくつかの項目に分けて、研究の進捗状況を述べる。

(1) 金属触媒ラジカル重付加反応系の確立

本研究の基盤となる金属触媒ラジカル重付加反応系を確立するため、本重合反応の必須骨格である炭素-炭素二重結合と炭素-塩素結合をもつ基本モノマーとして、これらの必須骨格がエステル結合で結ばれた一連の化合物を用い、触媒や反応条件を検討することで、理想的な逐次機構でラジカル重付加反応が進行することを明らかとした。さらに、本方法が、ラジカル重合を用いたポリエステルの新規合成法となることを示した。

(2) ビニルモノマーをビルディングブロックとする配列制御ビニルポリマーの構築

ビニルモノマーを出発原料とし、これらの配列を組み込んだ ABC, ABCC 型などの重付加モノマーを合成し、金属触媒によりラジカル重付加を行うことで、モノマー配列の制御されたビニルポリマーの構築に成功した。

(3) 異種モノマー間でのラジカル重付加による高次配列制御ビニルポリマーの構築

ジビニル化合物とジハロゲン化合物の異種モノマー間でラジカル重付加を行うことで、単純な骨格を有する二つの化合物から、ABAC 型などより高次の配列を有するビニルポリマーの合成が可能なることを見出した。

(4) 同時ラジカル連鎖・逐次重合によるランダムおよびマルチブロックポリマーの構築

連鎖重合であるラジカル付加重合と、逐次重合であるラジカル重付加を、同じ金属触媒を用いて同時に行うことで、ビニルポリマーとポリエステル骨格を有するランダムからマルチブロックポリマーの合成に成功した。

(5) ラジカル付加重合における分子量と立体構造の同時制御

嵩高い置換基を有するビニルモノマーをリビングラジカル付加重合し、重合・解重合の平衡を利用することで、鎖に沿って立体構造が徐々に変化するステレオグラジエントポリマーの合成に成功した。

(6) ラジカル付加重合における分子量と配列の同時制御

非共役モノマーと共役極性モノマーの組み合わせにおいて、ルイス酸添加物やフルオロアルコール溶媒などを用いた系で、リビングラジカル共重合を行うことにより、付加重合でも AAB などの従来にない規則的なモノマー配列を有し、開始末端から停止末端まで配列と分子量が制御されたポリマーが得られることを見出した。

3. 現在までの達成度

- ②おおむね順調に進展している。
(理由)

研究計画調書に掲げた8項目のうち6項目にすでに着手し、順調に成果をあげている。

4. 今後の研究の推進方策

研究は当初の計画通りほぼ順調に進んでおり、今後は、ラジカル重付加を用いたより高次のモノマー配列を有する配列制御ビニルポリマーの構築、ラジカル付加重合における分子量、立体構造、配列のさらなる制御、重付加と付加重合の併用などによる新たな多重制御精密重合体の構築などを行う。今後の具体的な研究項目は以下の通りである。

- (1)ラジカル重付加反応に基づく高次の配列制御重合体の構築
- (2)付加重合と重付加の組み合わせによる新規共重合体の構築
- (3)ラジカル付加重合における分子量、立体構造、配列の制御
- (4)ラジカル重付加における立体構造制御への展開
- (5)ラジカル重付加反応に基づく多分岐ポリマーの構築
- (6)ラジカル重付加モノマーへの官能基の導入と高次構造制御ポリマーの合成

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計22件)

- ① K. Satoh, S. Ozawa, M. Mizutani, K. Nagai, M. Kamigaito, Sequence-Regulated Vinyl Copolymers by Metal-Catalysed Step-Growth Radical Polymerization, *Nature Commun.*, **1**, 6 (2010) (DOI: 10.1038/Ncomms1004). 査読有
- ② K. Satoh, M. Kamigaito, Stereospecific Living Radical Polymerization: Dual Control of Chain Length and Tacticity for Precision Polymer Synthesis, *Chem. Rev.*, **109**, 5120-5156 (2009). 査読有
- ③ K. Ishitake, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, Stereogradient Polymers Formed by Controlled/Living Radical

Polymerization of Bulky Methacrylate Monomers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1991-1994 (2009). 査読有

- ④ K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Mn₂(CO)₁₀-Induced Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Acrylate and 1-Hexene in Fluoroalcohol: High α -Olefin Content Copolymers with Controlled Molecular Weights, *Macromolecules*, **42**, 2497-2504 (2009). 査読有
- ⑤ M. Mizutani, K. Satoh, M. Kamigaito, Metal-Catalyzed Radical Polyaddition for Aliphatic Polyesters via Evolution of Atom Transfer Radical Addition into Step-Growth Polymerization, *Macromolecules*, **42**, 472-480 (2009). 査読有
- ⑥ M. Mizutani, K. Satoh, M. Kamigaito, Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization and Radical Polyaddition for Precision Polymer Synthesis, *J. Phys. Conf. Ser.*, **184**, 012025 (2009). 査読有

[学会発表] (計96件)

- ① M. Kamigaito, K. Satoh, Stereospecific Living Radical Polymerization for Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity, The 236th ACS National Meeting, August 17-21, 2008, Philadelphia, USA.

[図書] (計2件)

- ① 佐藤浩太郎、上垣外正己、リビングラジカル重合における遷移金属触媒の最近の展開、触媒年鑑 触媒技術の動向と展望 2008；触媒学会編、2008、pp. 51-64.

[その他]

- (1)報道関連情報
 - ①中日新聞、2010年4月13日朝刊
 - ②読売新聞、2010年4月13日朝刊
- (2)ホームページ等
 - ① <http://www.nagoya-u.ac.jp/research/activities/archieve/>
 - ② <http://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html>