

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655103

研究課題名(和文)モノマーを認識する触媒による精密重合

研究課題名(英文)Precision Polymerizations with Monomer Recognizable Catalysts

研究代表者

大内 誠 (Makoto, Ouchi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90394874

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：「金属触媒によるリビングラジカル重合」に対し、溶媒分子が弱く配位した「カチオン性ルテニウム錯体」が触媒として機能することを見出し、モノマー認識触媒に対する足がかりを得た。また、このカチオン性錯体の触媒プロセスが、配位子の脱離を伴わない機構であることを見出し、組み合わせる配位子を多様化させ、金属まわりの環境設計が可能になった。さらにフェロセン助触媒を組み合わせた協奏触媒機構を見出し、触媒活性を著しく高めることに成功した。また、これらの知見から、超高活性水中重合触媒や、高耐性鉄触媒などを展開し重合触媒の機能化を実現した。

研究成果の概要(英文)：I found that some cationic metal complexes with weak solvent coordination express catalytic activities in living radical polymerization, indicating monomer-recognizable catalysts. Such catalysts allowed polymerization control without any ligand elimination, and thus variety of ligands can be introduced to create specific environment around the metal. The catalysis was promoted in conjunction with ferrocene as a cocatalyst, leading to very active concerted catalysis. Additionally, very active aqueous catalysts and tolerant iron catalysts were developed from the above-mentioned knowledge.

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 リビング重合 ラジカル重合 レドックス 有機金属錯体 分子認識 触媒 配位子

1. 研究開始当初の背景

生体内反応では、高選択的な分子認識を通じて、酵素が反応を触媒し、高度な基質選択性を発現する。特に、タンパク質のアミノ酸配列が、核酸塩基配列(コドン)によるアミノ酸モノマーの特異的認識によって制御される点は、分子認識に基づく重合制御の重要性を物語っている。

一方、申請者が研究してきたリビングラジカル重合では、触媒や開始剤の設計により重合活性種の副反応を抑制し、ポリマーの分子量や末端構造の精密制御が可能となる。しかし、生体内重合に迫る高度制御(立体構造と分子量の同時制御、共重合組成の任意制御、繰り返し単位(機能基)の配列制御など)を実現するには、新たな制御原理、触媒機構が求められる。

2. 研究の目的

そこで、生体内触媒である酵素の分子認識機能に着目して、分子認識型配位子をもつ新たな金属触媒を設計・構築し、モノマー認識による新しい精密重合を構築することを目的とした。

3. 研究の方法

酵素の分子認識機能と、金属触媒における配位子の多様性に着目し、配位子にモノマー認識機能を付与できれば、成長ラジカル種に新たな特異性が生まれると考え、モノマー認識能を有する触媒を設計することで、これまで困難であった重合の高度精密制御を目指した(図1)。

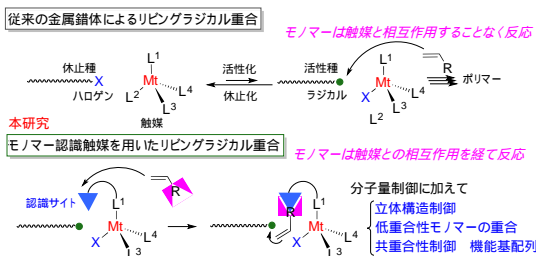
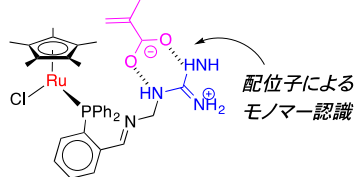


図1 モノマー認識触媒を用いた重合

4. 研究成果

4-1. グアニジンを含むホスフィン-イミン配位子を設計し、これをルテニウム触媒に導入することで、カルボン酸モノマー(メタクリル酸)のリビングラジカル重合を検討した。しかし、

カルボン酸によりルテニウム錯体の構造が潰れ、この認識による重合は困難であることがわかった。



4-1. カチオン性触媒の開発

次に、これまでのリビングラジカル重合ル

テニウム触媒は中性錯体であり、配位子の脱離と再配位を伴う触媒機構であった。この錯体を、安定アニオンを伴うカチオン性にする事で、弱く配位子した溶媒分子が脱離・再配位を繰り返し、触媒として機能することがわかった(図2)。

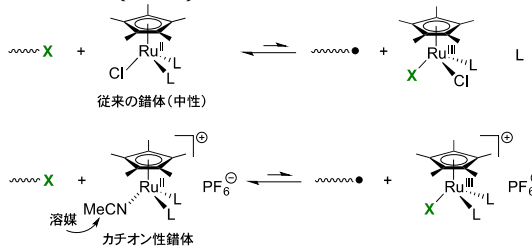


図2 カチオン性錯体によるリビング重合

これにより、強く配位する配位子の導入が可能になり、実際に、従来の中性錯体では適用できなかったピリジン配位子などの導入が可能になった。これはモノマー認識能を有する配位子設計への展開、溶媒分子に代わってモノマーが直接金属に配位する機構の可能性を示唆しており、意義深い結果と言える。

4-2. フェロセン助触媒の協奏触媒

フェロセンはレドックスを示すものの、重合の触媒活性を示さない安定な鉄錯体である。しかし、フェロセンをカチオン性ルテニウム触媒と組み合わせることによって、ルテニウムの触媒活性が向上することを見出した(図3)。

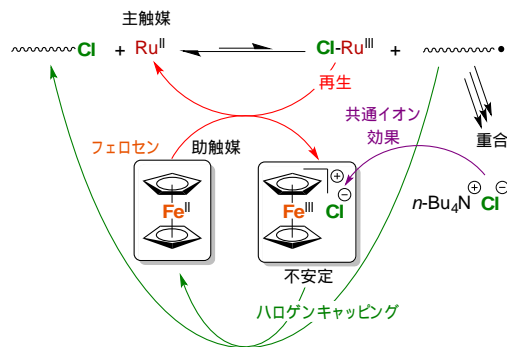


図3 フェロセン協奏レドックス触媒

さらに、フェロセン助触媒を鉄の主触媒と組み合わせても触媒活性向上に効果があることがわかり、配位子に頼らない高耐性鉄触媒を見出した。

4-3. 水中触媒、高耐性鉄触媒の開発

ホスフィン配位子の設計により、水中・低温でも活性を示すルテニウム触媒や、高極性モノマーにも耐性を示す鉄触媒を開発した(図4)。特に低温での重合が可能になったことで、モノマーと触媒の相互作用を保ちながら重合を制御する研究への展開が期待される。

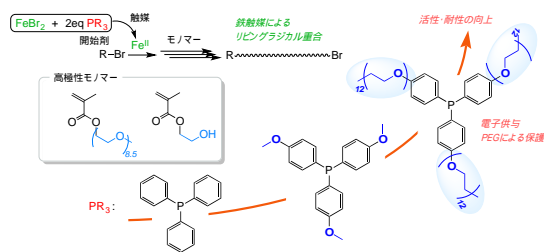


図4 高活性鉄触媒に向けた配位子設計

以上のように、金属まわりの環境構築やモノマーの直接配位が期待できるカチオン性錯体の触媒開発によって、モノマー認識触媒に対する足がかりとなる成果を得た。さらに、フェロセンの組み合わせや配位子設計によって触媒の活性を高めることが可能になった。これらを融合することで、モノマーが触媒に認識されるリビングラジカル重合の実現、ひいては立体規則性リビングラジカル重合の実現が期待される。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

1. 大内誠; 澤本光男, 高活性触媒を用いたリビングラジカル重合 錯体の動的変換による触媒サイクルの促進, 高分子論文集, 査読有, 68巻, 2011, 289-306.

2. Ouchi, M.; Yoda, H.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Aqueous metal-catalyzed living radical polymerization: highly active water-assisted catalysis, *Polymer Journal*, 査読有, 2012, 44, 51-58.

3. Fujimura, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Ferrocene Cocatalysis in Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Concerted Redox for Highly Active Catalysis, *Acs Macro Letter*, 査読有, 2012, 1, 321-323.

4. 大内誠; 澤本光男, 持続性を目指す金属触媒リビングラジカル重合, 科学と工業, 86巻, 2012, 354-363.

5. Nishizawa, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, Phosphine-Ligand Decoration toward Active and Robust Iron Catalysts in LRP, 査読有, 2013, 46, 3342-3349.

6. 大内誠; 寺島崇矢; 澤本光男, 金属触媒リビングラジカル重合: 触媒の高活性化・高耐性化・高機能化, 触媒, 55巻, 2013, 58-64.

7. 大内誠; 寺島崇矢; 澤本光男, 精密ラジカル重合の展開-反応制御と機能性分子鎖の精密構築, 高分子, 62巻, 2013, 252-255.

〔学会発表〕(計8件)

1. 大内誠, 金属触媒精密ラジカル重合: 触媒高活性化とモノマー配列制御に向けた分子デザイン, 高分子学会第57回高分子研究会

(神戸)

2. Ouchi, M., Catalytic Precision Radical Polymerization: Development of Highly Active Catalyst and Sequence- Controlled System, IPS-ESPCI Workshop on Polymer Science 2011 (Kyoto)

3. Fujimura, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. "Concerted" Redox Catalysis by Ferrocene Derivatives toward Active and Versatile Catalysis in Living Radical Polymerization, The 9th International Polymer Conference (IPC 2012) (Kobe)

4. Nishizawa, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. "Green" Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization via Ligand Decoration: Highly Active Ru Catalysts in Water and Robust Fe Catalysts for Functional Monomers, The 9th International Polymer Conference (IPC 2012) (Kobe)

5. 西澤 啓太; 大内 誠; 澤本 光男, 地球にありふれた水と鉄を用いたグリーン精密重合, 第2回 JACI/GSC シンポジウム (大阪)

6. 藤村幸次郎; 大内 誠; 澤本 光男, フェロセン協奏レドックスで実現する持続可能な精密ラジカル重合, 第2回 JACI/GSC シンポジウム (大阪)

7. Fujimura, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Sustainable Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization via Ferrocene-Assisted Concerted Redox Catalysis, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (Awaji).

8. Nishizawa, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. Green Metal Catalyzed Living Radical Polymerizations with Iron and Water: Highly Active Catalysis beyond Conventional Systems, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013 (Awaji).

〔図書〕(計1件)

1. 大内誠; 澤本光男, 触媒の設計・反応制御事例集(第9章第2節:配位子設計によるリビングラジカル重合触媒の高活性化), 2013

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://living.polym.kyoto-u.ac.jp/index.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大内 誠 (Makoto Ouchi)

京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：90394874

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし