

機関番号：14301

研究種目：学術創成研究費

研究期間：2006～2010

課題番号：18GS0209

研究課題名（和文）シーケンス高分子—学際融合による新高分子科学の創成

研究課題名（英文）Sequenced Precision Macromolecules: Interdisciplinary Creation of Novel Polymer Science

研究代表者

澤本 光男 (SAWAMOTO MITSUO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90150325

研究成果の概要（和文）： 高分子は主鎖に沿った繰返し単位（モノマー単位）からなり、タンパクや DNA に見られるように、これによる多種多様な機能基の配列（シーケンス）が本質的に重要である。本研究では、従来の合成高分子では困難であった「シーケンス制御」に取り組み、独自の重合触媒系によりシーケンス精密制御方法を開拓し、高分子鎖の特定の位置に、特定の機能基を特定の順序で配置・配列する「シーケンス制御」の先駆的な成果を得た。

研究成果の概要（英文）： The most fundamental in macromolecules (polymers) is "sequence", the placement and the order of functional groups (repeat units from monomers) along a backbone, as seen in proteins and DNA. Pioneering and unprecedented in polymer science, this project is to achieve the precision "sequence control" in synthetic macromolecules and has eventually led to novel catalysts and promising methodologies that enable placing multiple functional groups at specific positions in a specific order (i.e., sequence) in macromolecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	69,000,000	20,700,000	89,700,000
19年度	48,100,000	14,430,000	62,530,000
20年度	33,900,000	10,170,000	44,070,000
21年度	20,200,000	6,060,000	26,260,000
22年度	21,100,000	6,330,000	27,430,000
総計	192,300,000	57,690,000	249,990,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学（細目番号 4703）

キーワード： 高分子合成 連鎖制御 重合触媒 精密重合 機能性高分子
 鋳型 シーケンス 配位子

1. 研究開始当初の背景

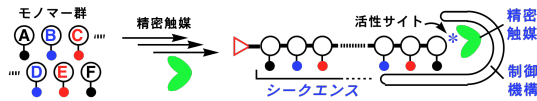
「高分子とは何か？」という問いに「高分子量の巨大分子」と答えるのが一般的であるが、むしろ「多数の繰返し単位が配列した巨大分子」と認識するのが本質的である。すなわち、高分子では、酵素や遺伝子のように、分子骨格に沿って多数の官能基・機能基が特定の順序（シーケンス）に配列していることが重要である。ここでは、繰返し単位は情報単位（ビット）であり、シーケンス制

御された機能基の協調で特定の構造と空間形態が一分子で発現し、ここにこそ、単一分子でも機能しうる「自己完結型分子」（シーケンス高分子）としての高分子の本質とポテンシャルが存在する。しかし、従来の合成高分子では、繰返し単位の配列は無秩序に近く、各単位間の微小な分子間力を多数蓄積した単純な集合体として研究と開発が行われ、これまでにシーケンス制御、とくに自己完結型精密高分子を主題とする研究はほ

とんど行われていなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、シーケンス制御に向けて開始剤やモノマーをデザインし、高活性重合触媒による精密重合に用いることで、配列制御の実現を目指した。



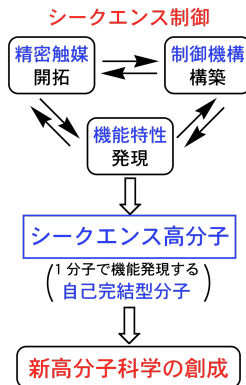
3. 研究の方法

本研究は、上記の背景と認識に基づき、以下の3課題を設定した。

(A) 重合反応における「精密触媒」開拓

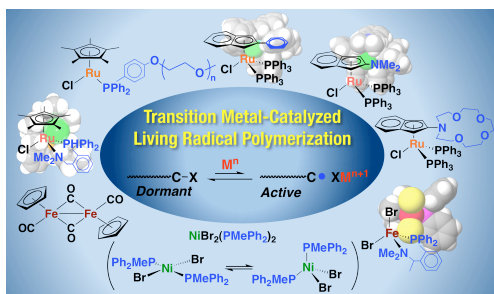
(B) シーケンスの「制御機構」構築

(C) シーケンス高分子の「機能・特性」発現

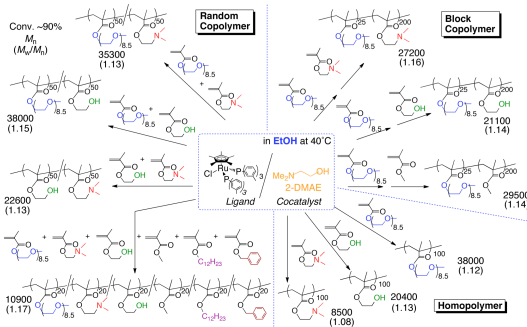


4. 研究成果

(1) 高活性・高汎用性精密重合系の開発 シーケンス制御重合の基盤となる、高活性で機能性モノマーに適応可能な精密重合系を開発した。特に、配位子、助触媒などの設計により、従来に比べて活性が飛躍的に向上し、機能性モノマーに耐性のある一連のルテニウム、鉄、ニッケル錯体を見出した。また、触媒使用量もモノマーに対し50ppm以下まで低減し、活性・汎用性の両立が可能となった。

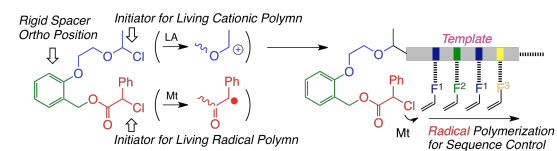


本研究で見出した高活性ルテニウム触媒の一例を下図に示す。例えばこの触媒系を用いると、種々の機能性モノマーの精密重合が

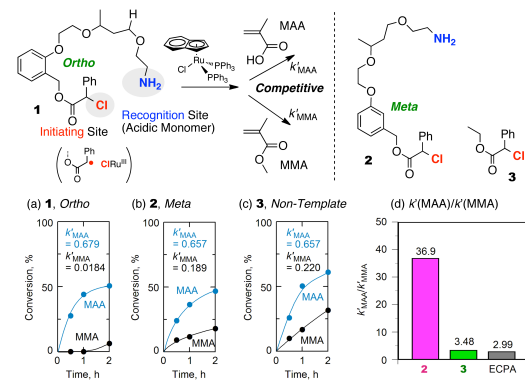


可能である。

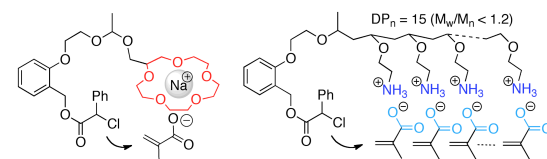
(2) 開始剤設計による鑄型重合系の構築 天然高分子であるタンパク質のアミノ酸配列（シーケンス）がRNAを鑄型とする鑄型重合で制御されていることに着目し、鑄型重合によるシーケンス制御を検討した。ここでは、精密重合で用いる開始剤に対し、配列情報を組み込んだ「鑄型開始剤」について検討した。これを用いたリビング重合を実現できれば、鑄型分子近傍で生長反応を制御できるため、特定モノマーを選択的に生長させることが可能になると期待される。鑄型近郊で重合させるために、ベンゼン環のオルト位に、二種類の精密重合開始点（リビングカチオン/ラジカル重合）を導入し、一方の開始点から鑄型高分子を、もう一方の開始点から配列制御重合を検討した。



例えば、アミノ基を鑄型に導入し、カルボン酸含有モノマーを用いて重合のモデルとなるラジカル付加反応を調べると、鑄型効果を反映して選択的な反応が起こることがわかった。



同様の効果は、クラウンエーテルを導入した鑄型開始剤に対する、メタクリル酸ナトリウムの選択的反応においても実証された。さらに、アミノ基を複数導入した鑄型開始剤も合成し、これを用いて、認識されるモノマー（メタクリル酸）と認識されないモノマー（ベンジルメタクリレート）の共重合を検討したところ、認識されるモノマーが選択的に消費された。以上の結果から、鑄型開始剤に対する本設計が、配列制御に向けて有用であ



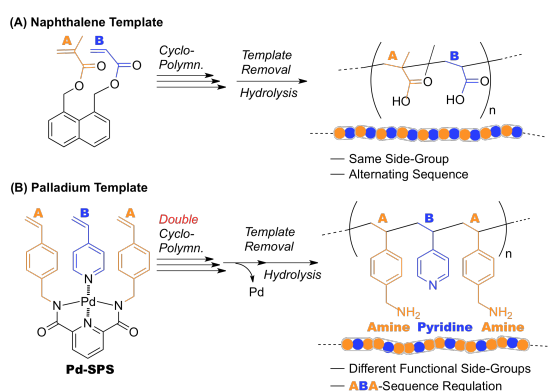
ることが示された。

(3) モノマー設計による鑄型重合系の構築

配列を制御するための別のアプローチとして、複数のビニルモノマーをあらかじめ鑄型に組み込み、そのまま、鑄型上で重合を制御する検討を行った。

例えば、ナフタレンの peri 位に、切断性基であるエステル基を介して、メタクリレートとアクリレートを導入したジビニルモノマーを設計し、このモノマーの精密ラジカル重合を検討した。上述(1)で開発した高活性ルテニウム触媒を組合せることで、希薄条件での重合が可能になり、その結果、架橋反応を起こすことなく、重合制御が可能になった。得られたポリマーを加水分解し、さらにメチル化することでメタクリル酸メチルとアクリル酸メチルの共重合体へと変換し、その配列を ^1H NMR により解析したところ、90%以上の割合で交互配列に制御されていることがわかった。

別の設計として、パラジウム錯体を鑄型とし、2種モノマーから成るトリビニルモノマーを合成した。ここで、スチレンとビニルピリジンをモノマーとして導入しているが、これらの $\pi\pi$ スタッキング相互作用を強めることが鑄型上の配列重合制御に重要であることがわかった。特に、アミド基と親和性の高いフッ素アルコールを溶媒とすることで、両端モノマーのスペーサー回転が抑制され、その結果、 $\pi\pi$ スタッキング相互作用が向上し、効率良く鑄型重合が進行することがわかった。重合後に、パラジウムを除去し、加水分解することで、鑄型を除去し、 ^{13}C NMR で配列を解析したところ、アミンとピリジンが ABA で配列した配列制御ポリマーの生成が確認された。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 30 件) 全て査読あり

- ① Hibi, Y., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Sequence-Regulated Radical Polymerization with Designer

Metal-Template Monomer: Double Cyclopolymerization to Control Repetitive ABA Sequence. *Angew. Chem. Int. Ed.* in Press.

- ② Ida, S., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Designer Template Initiator for Sequence Regulated Polymerization: Systems Design for Substrate-Selective Metal-Catalyzed Radical Addition and Living Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Comm.* **32**, 209-214, (2011).
- ③ Hibi, Y., Tokuoka, S., Terashima, T., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Design of AB divinyl "template monomers" toward alternating sequence control in metal-catalyzed living radical polymerization. *Polym. Chem.* **2**, 341-347, (2011).
- ④ Yoda, H., Nakatani, K., Terashima, T., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Ethanol-Mediated Living Radical Homo- and Copolymerizations with Cp*-Ruthenium Catalysts: Active, Robust, and Universal for Functionalized Methacrylates. *Macromolecules* **43**, 5595-5601, (2010).
- ⑤ Ida, S., Terashima, T., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Selective Single Monomer Addition in Living Cationic Polymerization: Sequential Double End-Functionalization in Combination with Capping Agent. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **48**, 3375-3381, (2010).
- ⑥ Ida, S., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Template-Assisted Selective Radical Addition toward Sequence-Regulated Polymerization: Lariat Capture of Target Monomer by Template Initiator. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14748-14750, (2010).
- ⑦ Fukuzaki, Y., Tomita, Y., Terashima, T., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Bisphosphine Monoxide-Ligated Ruthenium Catalysts: Active, Versatile, Removable, and Cocatalyst-Free in Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **43**, 5989-5995, (2010).
- ⑧ Nakatani, K., Terashima, T. & Sawamoto, M. Concurrent Tandem Living Radical Polymerization: Gradient Copolymers via In Situ Monomer Transformation with Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13600-13601, (2009).
- ⑨ Ida, S., Terashima, T., Ouchi, M. & Sawamoto, M. Selective Radical Addition with a Designed Heterobifunctional Halide: A Primary Study toward Sequence-Controlled Polymerization upon Template Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10808-10809 (2009).

- ⑩ Ouchi, M., Ito, M., Kamemoto, S., & Sawamoto, M. Highly active and removable ruthenium catalysts for transition-metal-catalyzed living radical polymerization: Design of ligands and cocatalysts. *Chem. Asian Journal* **3**, 1358-1364 (2008).

〔学会発表〕（計 130 件：49 件の基調・招待講演を含む）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤本 光男 (MITSUO SAWAMOTO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90150325

(2) 研究分担者

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