

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. 研究計画の概要

(1) 研究の背景：「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「多数の繰り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、繰り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（右図）。

(2) 学術創成：従来の合成高分子では、繰り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い。これは、シーケンスという視点が希薄であり、これを精密制御しうる重合が未成熟であったためである。シーケンス制御には、高分子合成を一新する触媒と制御機構など、有機化学、超分子科学などが関与し、これらを統合した「新高分子科学」の創成が求められる。

(3) 研究目的：本研究は、上記の背景と認識に基づき、以下の3課題を設定する。

- (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

2. 研究の進捗状況

本代表者らは、金属触媒を通じた反応中間体の設計により種々の「精密重合」を開拓してきた。本研究では、これらの精密重合に基づいて、シーケンス制御重合の基盤となる精密重合系の開発とシーケンス高分子の構築および機能発現を目指している。これまでの成果は以下に要約される。

(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・制御性・汎用性の両立が可能となった。

(2) テレケリックオリゴマーの合成と鎖延長反応：分子量分布が狭く、両末端に反応性基をもつテレケリックオリゴマーは、機能性基が規則的に配列したシーケンス高分子の前駆体となる。本研究では、独自の末端基

変換反応等により、水酸基、カルボニル基など多種の反応性基をもつテレケリックオリゴマーを合成した。さらにこれらを鎖延長反応し、官能基がほぼ均等な周期で配列した配列制御高分子を合成した。このポリマーは、官能基がランダムに配列した従来の高分子と比べ特異な物性(結晶性等)を示し、配列制御による新たな機能発現の可能性を見出した。

(3) 鑄型重合系の構築： 重合場・鑄型重合基盤モノマーの設計 鑄型重合によるシークエンス制御に向けて、鑄型を組み込んだ開始剤を設計した。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を導入し、一方の開始点から鑄型高分子を合成した。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。また、機能基、鑄型認識基、鑄型からの切り離し基を有する鑄型重合基盤モノマーを設計し、その精密重合にも着手した。

3. 現在までの達成度

②概ね順調に進展している。

(理由)

本研究の目的達成には、(1) 精密重合系の開発、(2) シークエンス制御機構の構築、および(3) 構築したシークエンス高分子の構造・機能の解明が不可欠である。この観点からみて、現在までに、第一の目的(精密重合の開発)はほぼ目的が達成されつつある。第二の目的(目的高分子の精密構築)にも着手しており、同時に第三の目的(構造・機能発現)も進行している。

4. 今後の研究の推進方策

上記の現状から、今後は、これまでに開発した重合系の展開により、シークエンス制御のためのより精密な鑄型重合触媒を開発する。また、これに基づくシークエンス高分子の構築手法の確立などがこれらのあらたな高分子科学の創成を目指す。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Ishio, M; Katsube, M; Ouchi, M; **Sawamoto, M**; Inoue, Y, Active, Versatile, and Removable Iron Catalysts with Phosphazene Salts for Living Radical Polymerization of Methacrylates, *MACROMOLECULES*, 42, 188-193 (2009)

2. Uchiike, C; Ouchi, M; Ando, T; Kamigaito, M; **Sawamoto, M**, Evolution of Iron Catalysts for Effective Living Radical Polymerization: P-N Chelate Ligand for Enhancement of Catalytic Performances, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY*, 46, 6819-6827 (2008)
3. 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, *CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL*, 3, 1358-1364 (2008)
4. Ouchi, M; Terashima, T; **Sawamoto, M**, Precision control of radical polymerization via transition metal catalysis: From dormant species to designed catalysts for precision functional polymers, *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, 41, 1120-1132 (2008)
5. Nakatani, K; Ouchi, M; **Sawamoto M**, Terminal umpolung in metal-catalyzed living radical polymerization: Quantitative end-capping of carbon-halogen bond via a modifier monomer, *MACROMOLECULES*, 41, 4579-4581 (2008)
6. Ouchi, M; Tokuoka, S; **Sawamoto, M**, Halogen donors in metal-catalyzed living radical polymerization: Control of the equilibrium between dormant and active species, *MACROMOLECULES*, 41, 518-520 (2008)
7. Uchiike, C; Terashima, T; Ouchi, M; Ando, T; Kamigaito, M; **Sawamoto, M**, Evolution of iron catalysts for effective living radical polymerization: Design of phosphine/halogen Ligands in $FeX_2(PR_3)_2$, *MACROMOLECULES*, 40, 8658-8662 (2007)
8. Terashima, T; Ouchi, M; Ando, T; Kamigaito, M; **Sawamoto, M**, Amphiphilic, thermo-sensitive ruthenium(II)-bearing star polymer catalysts: One-pot synthesis of PEG armed star polymers with ruthenium(II)- enclosed microgel cores via metal-catalyzed living radical polymerization, *MACROMOLECULES*, 40, 3581-3588 (2007)
9. Terashima, T; Ouchi, M; Ando, T; **Sawamoto, M**, In situ hydrogenation of terminal halogen in poly(methyl methacrylate) by ruthenium-catalyzed living radical polymerization: Direct transformation of "polymerization catalyst" into "hydrogenation catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11014-11015 (2006)

[学会発表]

(計 60 件: 18 件の基調・招待講演を含む)

[その他] ホームページ:

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