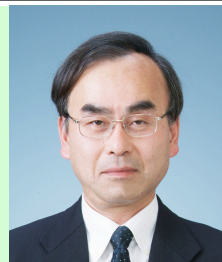


科学研究費補助金（学術創成研究費）公表用資料 〔研究進捗評価用〕

平成18年度採択分

平成21年3月31日現在

研究課題名（和文） シークエンス高分子—
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



推薦の観点： 創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究

研究の概要： 従来の合成高分子では、繰り返し単位の配列(シークエンス)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が行われてきた。本研究では、高分子合成を一新する触媒開発と制御機構解明に加えて、有機化学、超分子科学などが関与した「新高分子科学」を確立し、高分子化学の未踏分野であるシークエンス制御を目指す。

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）

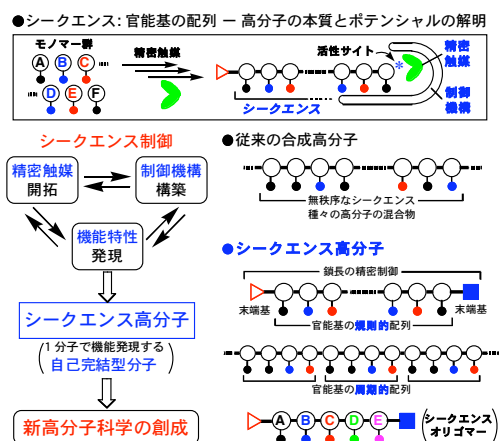
キーワード： 高分子合成 連鎖制御 重合触媒 精密重合 機能性高分子
鋳型 シークエンス 配位子

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（シークエンス）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、シークエ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」(シークエンス高分子)としての高分子の本質とポテンシャルが存在する(右図)。

しかし、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、これまでにシークエンス制御、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、シークエ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。シークエンス制御には、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。

シークエンス高分子



2. 研究の目的

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。

- 重合反応における「精密触媒」開拓
- シークエンスの「制御機構」構築
- シークエンス高分子の「機能・特性」発現

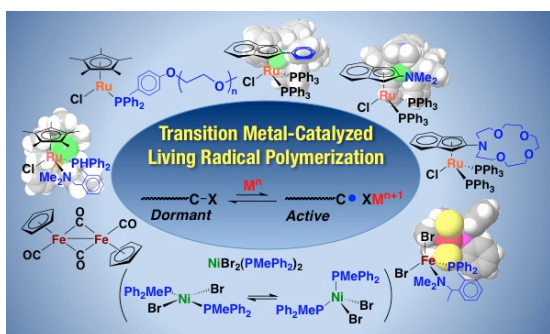
3. 研究の方法

シークエンス制御のターゲットとなる種々機能性モノマーに対し、十分な触媒活性・制御特性を示す高活性精密重合系を開発し、このような重合系を基盤とし、シークエンス制御機構構築に向けた重合成分のさら

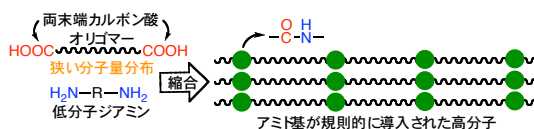
なる高度設計並びにシーケンス高分子の機能評価を検証する。

4. これまでの成果

(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・制御性・汎用性の両立が可能となった。

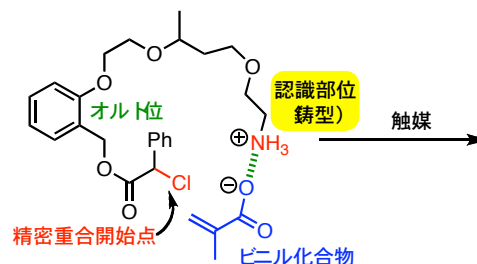


(2) テレケリックオリゴマーの合成と鎖延長反応 分子量分布が狭く、両末端に反応性基をもつテレケリックオリゴマーは、機能性基が規則的に配列したシーケンス高分子の前駆体となる。本研究では、独自の末端基変換反応等により、水酸基、カルボニル基など多種の反応性基をもつテレケリックオリゴマーを合成した。さらにこれらを鎖延長反応し、官能基がほぼ均等な周期で配列した配列制御高分子を合成した。このポリマーは、官能基がランダムに配列した従来の高分子と比べ特異な物性(結晶性等)を示し、配列制御による新たな機能発現の可能性を見出した。



(3) 鋳型重合系の構築：重合場・鋳型重合基盤モノマーの設計 鋳型重合によるシーケンス制御に向けて、鋳型を組み込んだ開始剤を設計した。鋳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、一方の開始点から鋳型高分子を合成した。例えば、アミノ基を鋳型に導入し、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、鋳型効果を

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、鋳型認識基、鋳型からの切り離し基を有する鋳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。



5. 今後の計画

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、シーケンス制御のためのより精密な鋳型重合触媒を開発する。また、これに基づくシーケンス高分子の構築手法の確立など、あらたな高分子科学の創成を目指す。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. Ishio, M; Katsube, M; Ouchi, M; Sawamoto, M; Inoue, Y, Active, Versatile, and Removable Iron Catalysts with Phosphazanium Salts for Living Radical Polymerization of Methacrylates, *MACROMOLECULES*, 42, 188-193 (2009)
2. 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)
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. 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)
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)

ホームページ

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