

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		相互作用設計による水中特異的精重合			
研究テーマ (欧文) AZ		Aqueous Precision Polymerization via Design of Interaction			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓)オオウチ	名)マコト	研究期間 B	2010 ~ 2011 年
	漢字 CB	大内	誠	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	Ouchi	Makoto	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学大学院工学研究科・准教授			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>生体高分子の構造は、合成高分子とは比較にならないくらい高度に制御されている。その合成は水中で行われており、特に疎水性基の相互作用、水素結合・イオン結合などの弱い結合を利用することで、反応場形成・選択的基質認識などを実現し、効率良く高選択的な反応を達成している。一方、合成高分子に関しては、分散・乳化重合などの工業プロセスでは水が使われるが、構造制御のための精密重合については、ほとんどの場合、有機溶媒中で検討される。水溶性の合成高分子は、水中で合成されるものの、水中で、有機溶媒中に秀でた制御性や選択性を実現した研究例は少ない。</p> <p>本研究では、「金属触媒を用いたリビングラジカル重合」を基盤システムとして、水中特有の相互作用や自己組織化を設計することで、通常の有機溶媒中では困難な重合制御を目指した。まず、水中リビングラジカル重合系を開発するために、高活性な水溶性金属触媒の開発を行った。ルテニウム触媒の配位子として、種々の親水性ホスフィン系配位子を検討したところ、フェノール系ホスフィン配位子 [P(PhOH)Ph₂] を用いた場合に、水中リビングラジカル重合が制御できることがわかった。この配位子を用いると、高分子量体合成、ブロック共重合、少ない金属量での重合制御、が可能であることがわかった。</p> <p>しかし、この配位子を用いた場合、水に溶解させるために pH 調整が必要であった。そこで、水溶性分子であるポリエチレングリコール (PEG) を導入した配位子を新たに設計したところ、pH 依存性の無い高活性水中重合触媒の開発に成功した。現在、この触媒系をベースとして、水中でモノマーと相互作用するような、あるいは可逆的な結合を形成しうる低分子化合物を添加物として存在させて、水中精密重合を検討している。特に、低重合性モノマーの重合性を高めるための添加物や、みかけの側鎖をかき高くし、立体特異性を制御するための添加物を検討している。</p>					
キーワード FA	リビングラジカル重合	水	金属触媒	配位子	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Aqueous metal-catalyzed living radical polymerization: highly active water-assisted catalysis							
	著者名 ^{GA}	Ouchi, M.; Yoda, H.; Terashima, T.;	雑誌名 ^{GC}	Polymer Journal					
	ページ ^{GF}	51~58	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	44
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

A really catalytic aqueous living radical polymerization was achieved through ligand design for ruthenium-based catalyst. A phenolic phosphine ligand [PPh₂(*p*PhOH)] was combined with a Cp*-based tetramer ruthenium complex, and the formed complex showed a high catalytic activity for aqueous living radical polymerizations of hydrophilic methacrylates (e.g., PEGMA and HEMA) in conjunction with a chlorine initiator [H-(MMA)₂-Cl]. The catalytic aqueous system allowed a very fast living polymerization, a block copolymerization and syntheses of high molecular weight polymers (DP_n = 1000) with narrow MWDs. Importantly, the activity was enough high to control these polymerizations using just catalytic amount of the complex, although the polymerizations were performed at low temperature (40° C). Such an advanced catalysis would be caused not only by a simple hydrophilicity of the ligand but also by a water-assisted dynamic transformation from the original saturated form [Cp*RuCl(PR₃)₂; 18e] into an unsaturated but active one [Cp*RuCl(PR₃); 16e] upon which water molecule(s) may additionally coordinate for further stabilization, as demonstrated by ³¹P NMR analyses. The catalytic activity was further enhanced by an introduction of PEG chain on the phosphine ligand. Now, such aqueous catalytic systems are applied for “advanced” control through specific interactions of monomers with additives in water.