

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名：重縮合における分子量と分子量分布の制御

### 2 研究者氏名：横澤 勉

グループメンバー：棚谷 綾(平成 14 年 4 月～平成 15 年 3 月)

金 善郁(平成 14 年 4 月～平成 15 年 12 月)

鈴木幸光(平成 15 年 4 月～平成 16 年 5 月)

### 3 研究の狙い：

ポリアミドやポリエステルのような高分子は水やアルコールが脱離して縮合する重縮合によって作られている。しかしながらモノマーおよび反応途中に生成するオリゴマーがそれぞれ無秩序に反応するため種々の分子量のポリマーが生成する。本研究ではモノマーが開始剤およびポリマー末端に選択的に反応する重縮合を開発し、分子量のそろったポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルなどの縮合系高分子およびそれらを含むアーキテクチャーを合成することを目的とした。

### 4 研究成果：

重縮合における分子量と分子量分布の制御を連鎖重合で進行する重縮合(連鎖重縮合)によって検討した。その結果、連鎖重縮合を行う3つのアプローチ、すなわち(1)共鳴効果を利用する方法、(2)誘起効果を利用する方法、そして(3)重合触媒移動法を開発できた。この3つのアプローチによって合成された分子量分布の狭い縮合系高分子を図1に示す。特に触媒移動型連鎖重縮合では、触媒がない限りモノマーどうしの反応は起こらないため、分子量の高い領域まで分子量が制御できた。前二者は常に成長末端へのモノマーの反応とモノマーどうしの反応の競争となるため制御できる分子量に限界があった。したがって触媒移動型重合アプローチのほうが連鎖重縮合として進化しており、次世代連鎖重縮合としてさらに展開されるものと思われる。

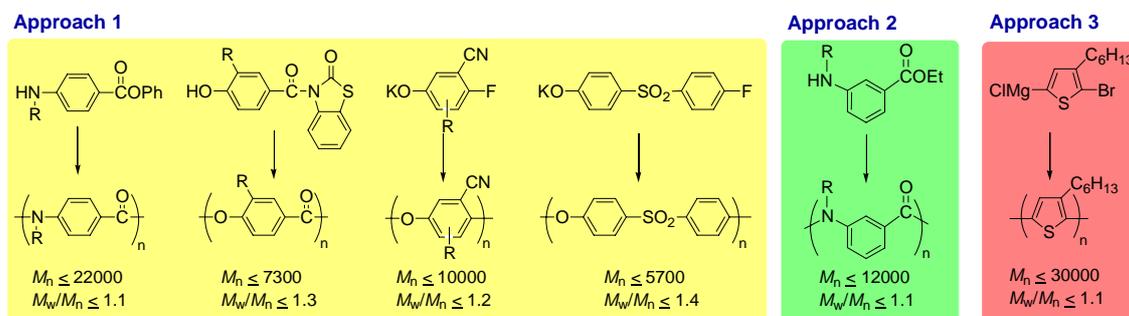


図1 連鎖重縮合によって得られる縮合系高分子

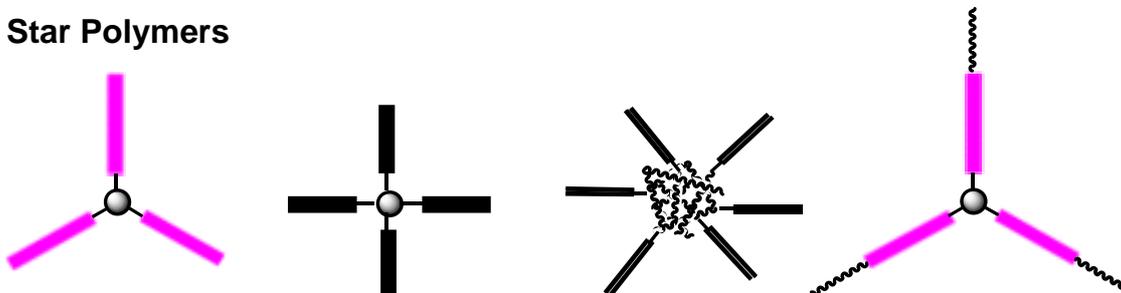
さらにこの連鎖重縮合法によって縮合系高分子を含むアーキテクチャーが可能になったことからより多種類のブロック共重合体や星型ポリマーを合成した。その形式図を図2に示す。さらにこれまでのコイル状共重合体では見られなかった自己組織化現象を見だし、生体材料のような自己組織化に基づく階層構造を持つナノまたはマイクロ材料の開発に応用できるものと考えている。

## Block Copolymers

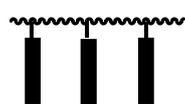


— : Condensation Polymers (Rod segment)  
~~~~~ : General Polymers (Coil segment)

## Star Polymers



## Graft Copolymers



## Comb-like Polymers



図2 縮合系高分子を含むアーキテクチャー

### 5 自己評価:

研究を開始した時点では、上記研究成果で述べたアプローチ1によってどれだけ多くの種類の縮合系高分子の分子量制御ができるか、およびそれらの縮合系高分子を含むアーキテクチャーの合成と自己組織化を計画して予定通りに進めることができた。そして研究途中にアプローチ2と3を見出すことができたのは単に分子量を制御できる縮合系高分子の幅が広がっただけではなく、当初計画していなかった連鎖重縮合の新しい方法論を提唱できた点で大きな成果であると思われる。特にアプローチ3の触媒移動型連鎖重縮合は有機金属化学においてもまだ見出されていなかった触媒の新しい特質を提示することができた。

### 6 研究総括の見解:

従来の重縮合手法での限界を破るべく、新しい方法論に基づく重縮合研究を行った。特に、共鳴効果の利用、誘起効果の利用を設計指針とした系が分子量分布の狭い縮合系高分子を得る優れた方法であることを示した。さらに、新しいアプローチとして触媒移動型連鎖重縮合法を提唱し、その有効性を示した点が高く評価される。これらの方法の適用できる系の拡大が今後の課題である。

### 7 主な論文等:

#### 原著論文

- 1) T. Yokozawa, T. Taniguchi, Y. Suzuki, and A. Yokoyama: Chain-Growth Polycondensation of Monomer Consisting of Two Aromatic Rings. Synthesis of Well-Defined Poly(ether sulfone) from 4-Fluoro-4'-Hydroxydiphenyl Sulfone; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40** (20) 1965-1974 (2002).
- 2) T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, and A. Yokoyama: Chain-Growth Polycondensation for Well-Defined Aramide. Synthesis of Unprecedented Block Copolymer Containing Aramide with Low Polydispersity; *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (51) 15158-15159 (2002).

- 3) R. Sugi, Y. Hitaka, A. Sekino, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Bidirectional Propagation of Chain-Growth Polycondensation. Its Application to Poly(ethylene glycol)-Aromatic Polyamide- Poly(ethylene glycol) Triblock Copolymer with Low Polydispersity; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41** (9) 1341-1346 (2003).
- 4) A. Yokoyama, K. Iwashita, K. Hirabayashi, K. Aiyama, and T. Yokozawa: Investigation of Aromatic Polyester Synthesis by Chain-Growth Polycondensation Method; *Macromolecules*, **36** (12) 4328-4336 (2003).
- 5) Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation for Aromatic Polyethers with Low Polydispersities. Living Polymerization Nature in Polycondensation; *Macromolecules*, **36** (13) 4756-4765 (2003).
- 6) Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation of Potassium 3-Cyano-4-fluorophenolate Derivatives for Well-Defined Poly(arylene ether)s; *Macromol. Symp.*, **199**, 37-46 (2003).
- 7) T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, and A. Yokoyama: Synthesis of Well-Defined Poly(*p*-benzamide) from Chain-Growth Polycondensation and Its application to Block Copolymers; *Macromol. Symp.*, **199**, 197-208 (2003).
- 8) R. Sugi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Telechelic Aromatic Polyamides by Chain-Growth Polycondensation. Application to the Synthesis of Block Copolymers of Polyamide and Poly(tetrahydrofuran); *Macromol. Rapid Commun.*, **24** (18) 1085-1090 (2003).
- 9) Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Solvent Effect on Chain-Growth Polycondensation for Aromatic Polyethers; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42** (5) 1198-1207 (2004).
- 10) A. Yokoyama, R. Miyakoshi, and T. Yokozawa: Chain-Growth Polymerization for Poly(3-hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity; *Macromolecules*, **37**, 1169 (2004).
- 11) T. Yokozawa, R. Sugi, T. Asai, and A. Yokoyama: Self-Initiated Chain-Growth Polycondensation for Aromatic Polyamides; *Chem. Lett.*, **33** (3) 272-273 (2004).
- 12) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Synthesis of Poly(3-hexylthiophene) with a Narrower Polydispersity; *Macromol. Rapid Commun.*, **25** (19) 1663-1666 (2004).
- 13) A. Tanatani, A. Yokoyama, I. Azumaya, Y. Takakura, C. Mitsui, M. Shiro, and T. Yokozawa: Helical Structure of *N*-Alkylated Poly(*p*-benzamide)s; *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.
- 14) K. Iwashita, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Synthesis of Well-Defined Aromatic Polyesters by Chain-Growth Polycondensation under Suppression of Transesterification; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, submitted.
- 15) R. Sugi, Y. Hitaka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa: Well-Defined Star-Shaped Aromatic Polyamides from Chain-Growth Polycondensation of Phenyl 4-(Alkylamino)benzoate with Multifunctional Initiators; *Macromolecules*, submitted.
- 16) T. Yokozawa, D. Muroya, R. Sugi, and A. Yokoyama: Convenient Method of Chain-Growth Polycondensation for Well-Defined Aromatic Polyamides; *Macromol. Rapid Commun.*, submitted.
- 17) A. Yokoyama, Y. Shimizu, and T. Yokozawa: Switch from Polymerization to Cyclization by Using Dimerized Monomer: Selective Cyclic Trimerization of 4-(alkylamino)benzoic Acid Dimer Phenyl Esters; *Macromol. Rapid Commun.*, submitted.

## 総説

- 1) 横澤 勉: 連鎖重縮合による縮合系高分子の分子量および分子量分布の制御; 有機合成化学協会誌, **60** (1) 62-73 (2002).
- 2) T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation for Condensation Polymers with Defined Molecular Weights and Low Polydispersities. In *Recent Progress in Polycondensation*, T. Matsumoto, Ed.; Research Signpost (2002).
- 3) 横澤 勉, 横山明弘: 精密縮合系ブロックポリマーと新規熱可塑性エラストマーとしての可能性; 日本ゴム協会誌, **76** (8) 304-309 (2003).
- 4) 杉 龍司, 横山明弘, 横澤 勉: 連鎖重縮合による芳香族ポリアミド合成法を利用したブロック共重合体およびスターポリマーの合成; 高分子加工, **52** (10) 435-442 (2003).
- 5) T. Yokozawa and A. Yokoyama: Chain-Growth Polycondensation: Living Polymerization Nature in Polycondensation and Approach to Condensation Polymer Architecture; *Polym. J.*, **36** (2) 65-83 (2004).
- 6) 横澤 勉: 連鎖重縮合を基盤とした縮合系ブロック共重合体の合成と高次構造制御; 高分子の精密合成と高次構造制御, 高分子学会編, p. 63-102, NTS (2004).
- 7) 横澤 勉, 横山明弘: 高分子合成化学の最近の進展と接着技術への応用の可能性「重縮合」; 日本接着学会誌, **41** (2) 72-83 (2005).
- 8) T. Yokozawa and A. Yokoyama: Chain-Growth Polycondensation for Well-Defined Condensation Polymers and Polymer Architecture; *The Chemical Record*, in press.
- 9) 宮越 亮, 横山明弘, 横澤 勉: 金属触媒の分子内移動による特異な重縮合挙動; 高分子加工, 印刷中.
- 10) 横澤 勉: 重縮合における有機化学の新しい研究領域; 高分子, 印刷中.

## 招待講演

- 1) 横澤 勉: 重縮合における最近の進歩; 平成 14 年度東海シンポジウム, 2003 年 1 月 (名古屋).
- 2) 横澤 勉: 連鎖重縮合を基盤とした縮合系ブロックコポリマーの合成と高次構造形成; ポリマーフロンティア 21 高分子の精密合成と高次構造制御 - 機能性制御ポリマー創製のフロンティア - (高分子学会主催), 2003 年 11 月 (東京).
- 3) T. Yokozawa: Well-Defined Condensation Polymers with Low Polydispersities from Chain-Growth Polycondensation; 3rd International Symposium on High-Tech Polymers and Polymeric Complexes (HPPC-III), Lanzhou, China, July, 2004.
- 4) T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation: Living Polymerization Nature in Polycondensation; XIII International Materials Research Congress, Symposium 12 "New Trends in Polymer Chemistry and Characterization", Cancun, August, 2004.
- 5) 横澤 勉: 高分子合成における有機化学の新現象: 連鎖重縮合; 有機合成化学ミニシンポジウム, 2004 年 9 月 (東京).
- 6) T. Yokozawa: Control over Molecular Weight and Polydispersity in Polycondensation; 2005 USA-Japan Forum: Advances in Polymer Chemistry and Their Impacts upon Society, Oregon, June, 2005 (scheduled).
- 7) T. Yokozawa: Condensation Polymers of Defined Architecture from Chain-Growth Polycondensation; The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2005), Fukuoka, July, 2005 (scheduled).
- 8) T. Yokozawa: Condensation Polymer Architecture from Chain-Growth Polycondensation; Pacific Polymer Federation IX Meeting (PPF IX) "Novel Synthetic Routes in Polymer Chemistry" Symposium, Hawaii, December, 2005 (scheduled).

- 9) T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation: Living Polymerization Behavior in Polycondensation; Pacific Polymer Federation IX Meeting (PPF IX) "Frontiers in Living Polymerization" Symposium, Hawaii, December, 2005 (scheduled).
- 10) T. Yokozawa: Chain-Growth Polycondensation for Well-Defined Condensation Polymers and Polymer Architecture; Pacificchem 2005 Symposium "The New Age of Advanced Materials: The Integration of Supramolecular/Macromolecular Chemistry and Biotechnology", Hawaii, December, 2005 (scheduled).

出願特許

- 1) 特願 2002-282638・横澤 勉・ポリ(3 - 置換チオフェン)の製造方法・2002 年 9 月 27 日 .
- 2) 特願 2004-131363・横澤 勉・芳香族ポリアミドの製造方法・2004 年 4 月 27 日 .