

山子 茂氏(京都大学化学研究所・教授)
Shigeru Yamago



(業績)「高性能リビングラジカル重合制御剤の開発」

High-Performance Controlling Reagents for Living Radical Polymerization

ラジカル重合は高分子材料を合成する最も汎用性の高い方法であり、産業界でも幅広く利用されている。しかし、生成する重合体の分子量、分子量分布、モノマー配列等の構造を制御できないことから、分子レベルで高分子材料の機能を高めることに限界があった。この問題点の解決にむけて、リビングラジカル重合の開発が世界中で活発に行われてきている。しかし、いまだに産業界で十分に利用できる技術とはなっていない。従って、実行力の高い新しいリビングラジカル重合の開発は学術的に重要であるのみならず、機能性高分子材料を創出する基盤技術として産業界へ直接波及する極めて重要な課題である。山子氏は、有機合成化学の視点からラジカル重合の制御に取り組み、有機テルル、アンチモン、ビスマス化合物をラジカル重合制御剤として用いる新しいリビングラジカル重合法の開発に成功した。さらに、これらの方法が基礎化学として新しいのみならず、「モノづくり」技術としても強力であり、高い機能を持つ高分子材料の創製法として優れていることを明らかにした。以下にその業績の概要を示す。

1. 高周期ヘテロ元素化合物を用いるリビングラジカル重合法の開発

有機テルル化合物からの可逆的なラジカル生成を利用した合成反応の開発に基づき、重合反応に適したテルル化合物の設計を行うことで、新しいリビングラジカル重合反応の開発に成功した。さらに、反応機構の解明に基づき、有機アンチモン化合物と有機ビスマス化合物もリビングラジカル重合の制御剤として極めて有効であることを明らかにした。これらのヘテロ元素化合物のラジカル反応における重要性は全く認知されていなかったが、優れた着想に基づき、新しい重合制御剤の開発に成功した。さらに、これらの化合物を用いる重合法は、加熱や光照射条件下で高効率的に進行するとともに、様々なモノマーに対しても適応できる広い汎用性を持つこと、種々の極性官能基と共存できる高い官能基耐性を持つこと、機能性高分子材料の宝庫である共重合体や末端変換重合体の合成にも優れていることから、既存の方法に比べて技術的に優位であることを明らかにした。

2. 重合機構の解明

リビングラジカル重合においては、休止種と重合末端ラジカルとの間の可逆的な活性化・不活性化が重合制御

の鍵となっている。同氏は、動力学的な手法を用いた重合機構の解析により、この重合系では炭素-ヘテロ元素結合のホモ開裂による可逆的結合開裂機構と、生成した炭素ラジカルとヘテロ元素休止種とが反応する交換連鎖機構の2つの活性化機構が共存していること、そしてこれらのうち交換連鎖機構が主要な機構であることを明らかにした。さらに、テルル、アンチモン、ビスマス化合物の交換連鎖反応性がこれまで最も反応性が高いとされていたヨウ化物よりも高く、これが重合制御の違いの主要な要因であることを明らかにした。

3. ジヘテロ元素化合物を用いる新しいラジカル重合制御剤の開発

同氏は、重合をさらに高度に制御する「助制御剤」の探索を行い、ジテルリド、ジスチビン、チオビスムチン等のジヘテロ元素化合物が有効であることを見出した。これらの化合物は、重合末端ラジカルの捕捉反応に極めて活性であるため、これらを重合系に加えることで、極めて狭い分子量分布を持つ重合体や超高分子量の重合体の合成が達成できることを明らかにした。このようなラジカル反応の制御法はこれまでに例がなく、ラジカル反応の制御に新しい方法論を提供するものである。

4. 機能性高分子材料の創製

同氏は共同研究を通じて、この重合法が機能性高分子材料の創製に適していることを明らかにした。例えば、本重合系の特徴を生かすことで、従来の方法では合成できない構造の制御された多孔質ポリマーゲルや、新しい高密度ポリマーブラシ等の機能性材料の開発に成功した。さらに、産学共同研究を通じ、優れた物性を示す感圧接着剤や相容化剤を開発し、この重合法が産業界でも利用できる信頼性の高い方法であることを実証した。

以上のように山子氏は、基礎的な研究であるヘテロ元素化合物の反応性の解明に源を発し、重合を制御するのに最適なヘテロ元素化合物の構造最適化により、実用的にも有用なりビングラジカル重合法の開発に成功した。これらの成果は、高周期ヘテロ元素化合物を用いるラジカル化学の新しい基礎分野を切り開くものであるのみならず、次世代の高機能性高分子材料の創製に大きく寄与する成果である。よって、同氏の業績は有機合成化学協会DIC・機能性材料賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。