

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24109005

研究課題名（和文）高周期元素ラジカルの高次制御法の開拓と応用

研究課題名（英文）Control and Applications of Radical Species of Heavier Main Group Elements

研究代表者

山子 茂（Yamago, Shigeru）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30222368

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 25,000,000円

研究成果の概要（和文）：有機テルル化合物の光活性化において、光量を調整することで官能性化学種であるラジカルの発生濃度の制御に成功した。例えば光量の調整により、リビングラジカル重合からラジカルカップリング反応への選択的な反応スイッチを達成した。さらに、効率的なラジカル発生法の延長により、従来のラジカル重合の停止機構の定量的な解明に成功した。すなわち、アクリレートの重合停止では、教科書では結合反応と記載されているのに対し、選択的に不均化反応が進行することを明らかにした。また、スチレンの重合停止では、溶媒の粘性により選択性が大きく変化し、結合反応から不均化反応へと、溶媒の粘度により機構が変化することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Control of concentration of carbon-centered radicals generated from organotellurium compounds was achieved. Selective switching of reaction course from living radical polymerization (by applying low intensity light) to radical coupling reaction (by applying high intensity light) was achieved by using this control. The termination mechanism of conventional radical polymerization was also unambiguously determined by using photo-activation of organotellurium compounds; a new method based on product analyses in the reaction of polymer-end radicals generated from structurally controlled organotellurium "living" polymers. The termination of acrylate polymerization is determined to be disproportionation (Disp), and the conclusion contradicts to the description in textbooks (combination [Comb]). The mechanism of styrene polymerization is completely reversed from Comb to Disp by changing the viscosity of a reaction media. This is the first example to control the termination reaction. .

研究分野：合成化学

キーワード：ラジカル リビングラジカル重合 ラジカルカップリング反応 重合停止機構 有機テルル化合物

1. 研究開始当初の背景

1900年に Gomberg が安定ラジカルであるトリフェニルラジカルを初めて報告して以来、炭素およびヘテロ元素中心ラジカルの反応性と安定性、およびその合成反応や材料への利用は重要な研究対象であり続けている。なかでも、近年は安定ラジカル効果を利用したリビングラジカル重合の開発による高機能高分子材料の開発と、その産業界での利用をはじめとして、ラジカル種の基礎化学に基づく次世代産業が育ってきている。したがって、官能性化学種であるラジカル種の化学の進展は、基礎化学として重要であるのみならず、次のハイテク産業の芽を生み出す重要な課題である。

我々はすでに、有機テルル化合物から可逆的な炭素ラジカルの生成を明らかにし、それを発展させることで新しいリビングラジカル重合法である TERP (Organotellurium-Mediated Radical Polymerization)を開発している。さらに、この方法の合成的な汎用性を利用した産学共同研究により、すでに機能性高分子材料の開発にも成功していた。

2. 研究の目的

本研究では、低原子価および高原子価のヘテロ元素ラジカル活性種に着目する。これらのラジカル種の発生法とその安定性・反応性の制御は、その対ラジカルである炭素ラジカルの高度な反応制御を可能にすると期待されることから、リビングラジカル重合のさらなる発展へと繋がる重要な課題である。そこで本研究では、ラジカル前駆体である高周期ヘテロ元素化合物からのラジカル種の生成と、生成したラジカルの反応性・安定性の高度な制御を、分子デザインとラジカル発生法により達成することを目的とする。これにより、新しいリビングラジカル重合法とラジカル反応の開発を図る。なお、高周期ヘテロ元素化合物として、申請者がこれまで研究を進めてきた有機テルル化合物を中心として用いる。

3. 研究の方法

本研究では、1) 光反応を利用した C-Te 結合活性化の精密化と、2) 4 価の有機テルル化合物からのラジカル発生法の制御と応用、について主に取り組む。以下にその具体的な内容を示す。

1) 有機テルル化合物の光照射による C-Te 結合のホモ開裂により、炭素ラジカルが生成することを明らかにしていたが、その定量化についてはなされていない。そこで、その定量化を行うと共に、テルル上の置換基効果および、生成する炭素ラジカルにおける置換基効果について検討を行う。さらに、後者においては、従来の TERP では不活性な重合末端の活性化へ、光の利用を進める。さらに、光照射強度によるラジカル濃度の変化を利用した、新しい反応開発へと発展を図る。

2) 2 価のテルル化合物を用いる TERP で観測された、構造—ラジカル生成活性相関に基づき、4 価の有機テルル重合開始剤の開発について検討を行う。4 価の有機テルル化合物は極めて熱的に不安定であるとの報告もあることから、置換基効果を十分に考慮した分子設計を図る。

4. 研究成果

前項の 2) で研究提案を行った、テルル化合物の価数を変えることで熱的なラジカル生成を高度に制御する課題については、化合物の不安定さから、極めて困難であることがわかった。その一方、1) で提案を行った、有機テルル化合物の光に対する高い活性を利用する内容については、予期した反応制御の他にも新たな知見を数多く得た。以下に、その結果を示す。

4-1. 光反応を利用した C-Te 結合活性化の精密化と光カップリング反応の開発

すでに明らかにしていた、光活性化に基づく TERP 条件において、モノマーの代わりにラジカル捕捉剤として TEMPO を用いて生成ラジカルの補足を検討した (図 1)。その結果、50 °C、10 分で完全に有機テルル連鎖移動剤 1 は消失し、TEMPO 捕捉体 2 とメタクリル酸エチルとがそれぞれ 96%、4% で得られた。これらは生成した炭素ラジカルが、TEMPO により直接捕捉される、あるいは、β-水素が引き抜かれることにより生成したものである。なお、テルル基はジテルリドとして定量的に回収された。さらに、光活性化の量子収率を求めたところ、0.79 と極めて高かった。一方、同じ TEMPO 捕捉実験を暗所で行ったところ、1 の消失には 100 °C、94 時間の加熱が必要であった。このことから、光照射下において有機テルル化合物の活性化が極めて高効率に進行していることが示された。なお、テルル上の置換基効果についても検討したが、その効果は小さく、いずれも高効率で活性化されることがわかった。

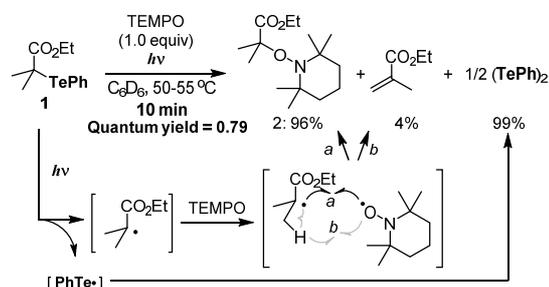


図 1. 有機テルル化合物の光活性化

さらに、従来は光 TERP を行う場合には、500W 水銀ランプと減光フィルターや波長選別フィルターを組み合わせ、減光していたのに対し、市販の 6W の白色発光ダイオードを用いても十分に活性化が行われることを明らかにした。これにより、エネルギー効率のみならず、

らず、装置の導入の点でも優位な重合反応条件を明らかにした。

弱い光を用いるのは、リビングラジカル重合ではラジカル濃度を低く保つことで、停止反応を減らす必要があるためである。一方、強い光を当てるとラジカル濃度を増えることから、重合末端の停止反応を合目的に誘起できるのではと考えた。すなわち、光反応で反応のスイッチを行う可能性である。そこで、イソプレンをモノマーとして選んで検討を行った(図2a)。その結果、加熱条件(120°C)でイソプレンの重合が制御されて進行する一方、得られたポリイソプレンに高強度光を照射したところ、出発ポリマーの倍の分子量を持つカップリング体が90%以上のカップリング効率で得られた。同様の方法にて、ポリスチレンやポリメタクリル酸エステルをマクロ開始剤に用い、イソプレンの重合によるジブロック共重合体の合成とそれに続く光カップリング反応により、対称な構造を持つ対応するトリブロック共重合体の合成も行えることを明らかにした。

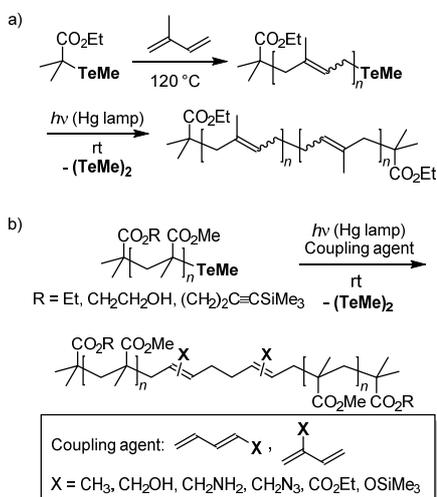


図2. ポリマー末端ラジカルの生成とそのカップリング反応

本カップリング効率はモノマーの重合停止機構に依存する。例えばポリメタクリル酸メチル (PMMA) 末端ラジカルでは不均化が主として起こるため、望みのカップリング体の生成は少ない。そのような場合には共役ジエンをカップリング剤として用いることで、ジエンの挿入を伴いながらカップリング反応が選択的に進行した(図2b)。挿入されるジエンは2分子に制御されることから、官能基を持つジエンを用いることで、ポリマー中央部に選択的に2個の官能基が導入できることを明らかにした。

4.2. ラジカル重合停止機構の解明

ジエンが無い場合の光カップリングの効率は、それぞれのモノマーの重合停止機構によって決まる。したがって、この反応を解析することで、ラジカル重合停止機構の解明が可

能となる。そこで、リビングラジカル重合で合成をした構造の制御されたポリマーをラジカル前駆体として利用することで、停止反応生成物の構造解析により、定量的に停止反応を解析する方法を提案した。さらに、その方法を用いて典型的な共役モノマーである、スチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルの重合停止反応について調べた。ラジカル重合は産業的に最も汎用性の高い高分子化合物の合成法であると共に、その重合機構も高分子化学のすべての教科書に記載されている基本的重合法であるが、停止機構に関する記述は必ずしも統一されていない。さらに、停止機構により、生成ポリマーの分子量と末端構造が変わるため、停止機構は最終的な高分子材料の物性までも影響を与える重要な段階である。

その結果、通常の溶液重合の条件下では、スチレン、メタクリル酸エステルは従来の報告通り、それぞれ主に結合反応 (Comb.)、不均化反応 (Disp.) で進行しており、その分子量や温度の効果などの詳細を定量的に明らかにできた。一方、アクリル酸エステルの停止反応は、従来の報告では結合反応が起こるとの記述が多いのに対し、選択的に不均化反応が進行することを明らかにした(図3, R = CO₂R')。

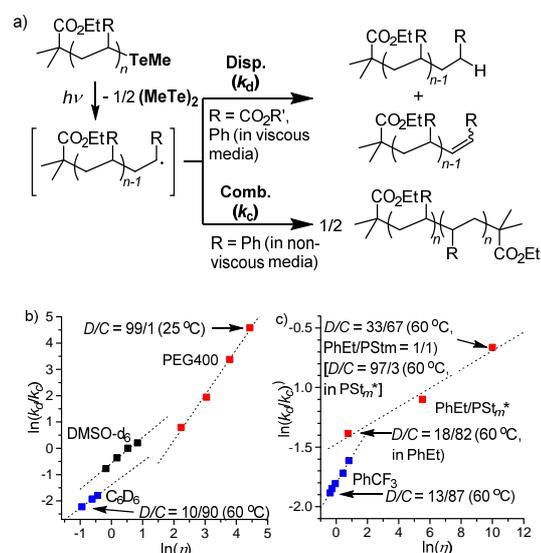


図3. a) ラジカル重合停止機構と、b) ポリスチレン末端モデル、c) ポリスチレンの重合停止における粘度の効果

さらに、いずれのモノマーの停止機構においても、反応温度の上昇共に結合反応が増える傾向があった。その詳細について解明を行ったところ、溶媒粘度が選択性(結合反応 vs. 不均化反応)に大きく影響することを明らかにした。すなわち、高温では粘度が低くなるため、結合反応が優先することを明らかにした。さらに、この効果を利用することで、停止反応機構の制御が行えることも明らかにした。なかでも、スチレン重合の停止機構は、

小分子モデル及びポリスチレンを用いたいずれの場合にも、重ベンゼンなどの粘度の低い溶媒中では、従来知られているように再結合体が主であるのに対し、ポリエチレングリコール(PEG)のような高粘度媒体中では不均化反応が主となった(図 3b, c)。この粘度の効果を利用することで、ポリスチレンを用いた検討では、低粘度中では 18/82 の選択性で結合反応が進行するのに対し、高粘度溶媒中では 97/3 とほぼ完全に不均化反応が進行し、ほぼ完全に停止機構の選択性を逆転できた。これはラジカル重合停止機構を制御した初めての例である。さらにこの結果は、バルク重合ではモノマー転化率により選択性が変わること示唆しており、従来のラジカル重合に基づく材料設計に新たな指針を与える結果であると考えている。

上記に加え、臭素末端を持つポリマーに低原子価の銅試薬を反応させてカップリング反応を行う反応において、その機構がラジカルカップリングであると提唱されていたが、ポリアクリレートを用いた場合には、有機銅アニオン種を経る機構であることも明らかにした。

4-3. 光活性化を利用した TERP の合成的有用性の拡大

光照射が不活性な有機テルル休止種の活性化に有効であることも明らかにした。すなわち、アクリル酸エステルと α -オレフィンの共重合をリビングラジカル重合により制御することは重要な課題であるが、これまで達成された例は無かった。これは、 α -オレフィン由来の重合末端の結合が強いために不活性であるためである。実際、有機テルル重合制御剤を用いて加熱条件下で共重合を行ったところ、その制御は十分ではなかった。しかし、同じ重合を光照射下で行ったところ、狭い分子量分布を持つ、構造の制御された共重合体が得られた。光照射により、不活性な重合末端の活性化が促進されたためであると考えている。

4-4. ラジカル前駆体の選択による新規高分子合成

TERP は極めて汎用性の高い重合法であるが、酢酸ビニルの重合の制御はこれまで困難であった。それは、重合で生じる頭-頭結合に由来する休止種の活性化が困難であるためである。一方、Co 触媒を用いた重合は、多くの共役モノマーの重合制御は困難である一方、酢酸ビニルの重合制御を高度に行える興味深い重合系である。そこで、重合末端での Co から Te への変換反応を行うことで、Co 触媒を用いて合成した構造の制御されたポリ酢酸ビニルをマクロ開始剤として用い、TERP を行う検討を行った。その結果、Co から Te への交換反応を行う条件を明らかにすると共に、それにより合成したマクロ開始剤から共役モノマーの重合を行うことで、従来法では合成できない新規ブロック共重合体

の制御合成に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 17 件)

Mishima, E.; Yamago, S. Controlled Random and Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates, Acrylonitrile, and (Meth)acrylamides with Vinyl Ethers by Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Mediated Living Radical Polymerization Reactions., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 査読有, **2012**, 50, 2254-2264.

DOI: 10.1002/pola.26004

Nakamura, Y.; Arima, T.; Tomita, S.; Yamago, S. Photoinduced Switching from Living Radical Polymerization to a Radical Coupling Reaction Mediated by Organotellurium Compound., *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **2012**, 134, 5536-5539.

DOI: 10.1021/ja300869x

Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S. Controlled Copolymerization of Acrylate and 6-Methyleneundecane by Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP), *Macromolecules*, 査読有, **2012**, 45, 2989-2994.

DOI: 10.1021/ma300325r

Nakamura, Y.; Yamago, S. Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization under Photoirradiation by a Low-Intensity Light-Emitting Diode., *Beilstein J. Org. Chem.*, 査読有, **2013**, 9, 1607-1612.

DOI: 10.3762/bjoc.9.183

Yamago, S.; Yahata, Y.; Nakanishi, K.; Konishi, S.; Kayahara, E.; Nomura, A.; Goto, A.; Tsujii, Y. Synthesis of Concentrated Polymer Brushes via Surface-Initiated Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (SI-TERP), *Macromolecules*, 査読有, **2013**, 46, 6777-6785.

DOI: 10.1021/ma401385a

Kernagoret, A.; Nakamura, Y.; Bourguignon, M.; Detrembleur, C.; Jerome, C.; Yamago, S.; Debuigne, A. Expanding the scope of controlled radical polymerization via cobalt-tellurium radical exchange reaction., *ACS Macro Lett.*, 査読有, **2014**, 3, 114-118.

DOI: 10.1021/mz400635h

Nakamura, Y.; Arima, T.; Yamago, S. Modular Synthesis of Mid-Chain Functionalized Polymers by Photoinduced Diene- and Styrene-Assisted Radical Coupling Reaction of Polymer-End Radicals., *Macromolecules*, 査読有, **2014**, 47, 582-588.

DOI: 10.1021/ma402354m

Nakamura, Y.; Nakanishi, K.; Yamago, S.; Tsujii, Y.; Takahashi, K.; Morinaga, T.; Sato, T. Controlled Polymerization of a Protic Ionic Liquid Monomer by ARGET ATRP and TERP., *Macromol. Rapid Commun.*, 査読有, **2014**, 35, 642-648.

DOI: 10.1002/marc.201300855

Sugihara, Y.; Yamago, S.; Zetterlund, P. An Innovative Approach to Implementation of Organotellurium-Mediated Radical Polymerization (TERP) in Emulsion Polymerization., *Macromolecule*, 査読有, **2015**, 48, 4312-4318.

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00995

Nakamura, Y.; Yamago, S. Termination Mechanism in the Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene Determined by the Reaction of Structurally Well-defined Polymer End Radicals., *Macromolecules*, 査読有, **2015**, 48, 6450-6456.

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01532

Fujita, T.; Yamago, S. Lewis-acid-mediated Stereospecific Radical Polymerization of Acrylamides bearing Chiral Oxazolidinones., *Chem. Eur. J.*, 査読有, **2015**, 21, 18547-18550.

DOI: 10.1002/chem.201504184

中川ひなり, 山子茂, 石原一彦, 遊佐真一, 「有機テルル化合物を用いた制御ラジカル重合 (TERP) による生体適合性ポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)(PMPC)の合成」., *高分子論文集*, 査読有, **2015**, 72, 335-340.

DOI: 10.1295/koron.2014-0084

Nakamura, Y.; Yu, M.; Ukai, Y.; Yamago, S. Organotellurium-Mediated Radical Polymerization under Photo Irradiation, Controlled Radical Polymerization, *ACS Symposium Series*, American Chemical Society: Washington DC., 査読有, **2015**, 1187, 295-309.

DOI: 10.1021/bk-2015-1187.ch016

Nakamura, Y.; Lee, R.; Coote, M.; Yamago, S. Termination mechanism of the radical polymerization of acrylates: Elucidation of the reactivity of polymer-end and mid-chain radicals., *Macromol. Rapid Commun.*, 査読有, **2016**, 37, 506-513.

DOI: 10.1002/marc.201500677

Nakamura, Y.; Ogihara, T.; Yamago, S. Mechanism of Cu(I)/Cu(0)-mediated reductive coupling reactions of bromine-terminated polyacrylates, polymethacrylates, and polystyrene., *ACS Macro Lett.*, 査読有, **2016**, 5, 248-252.

DOI: 10.1021/acsmacrolett.5b00947

Fan, W.; Nakamura, Y.; Yamago, S. Synthesis of Multivalent Organotellurium Chain Transfer Agents by Post-modification and Their Applications in Living Radical Polymerization., *Chem. Eur. J.*, 査読有, **2016**, 22, 17006-17010 (Selected as a hot paper)

DOI: 10.1002/chem.201603682

Nakamura, Y.; Ogihara, T.; Hatano, S.; Abe, M.; Yamago, S. Control of the termination mechanism in radical polymerization by viscosity: Selective disproportionation in viscous media., *Chem. Eur. J.*, 査読有, **2017**, 23, 1299-1305. (Selected as a Hot Paper, Inside cover)

DOI: 10.1002/chem.201604659

〔学会発表〕(計 93 件)

〔図書〕(計 11 件)

Yamago, S.; Kayahara, E. *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology & Materials*, Chatgililoglu, C.; Studer, A. Eds, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, Sb, Bi, Te, and I-Transfer Polymerization and Applications., **2012**, 34.

Kayahara, E.; Yamago, S. *Progress in Controlled Radical Polymerization Materials*, Matyjaszewski, K.; Sumerlin, B. S.; Tsarevsky, N. V., Eds; American Chemical Society: Washington, DC., **2012**, Chap. 7, 16.

Yamago, S.; Nakamura, Y. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 3 (Chain Vinyl

Polymerization), Matyjaszewski, K.; Moeller, M.; Eds, Elsevier BV, Amsterdam, Other Degenerative Transfer Systems., **2012**, 21.

Yamago, S.; Nakamura, Y. *Polymer*, Recent Progress in the Use of Photoirradiation in Living Radical Polymerization., 2013, 14.

DOI:10.1016/j.polymer.2012.11.046

山子茂, 未来材料, 有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP の開発と応用., **2013**, 7.

山子茂, 触媒, 有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP の最近の進歩., **2013**, 6.

山子茂, 現代化学, 新規リビングラジカル重合 TERP の開発., **2014**, 5.

山子茂, 中村泰之, 高分子, 光リビング・制御ラジカル重合, **2015**, 4.

中村泰之, 山子茂, ファインケミカル, 有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合, **2015**, 7.

山子茂, 最新の制御重合: 高度な制御と進む実用化 (カレントレビュー20) ., 澤本光男, 横沢勉, 上垣外正己, 高田十志和編, ラジカル重合 (3) 可逆的連鎖移動, **2016**, 7.

藤田健弘, 山子茂, ネットワークポリマー., リビングラジカル重合の進展, **2017**, 10.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: ラジカル重合開始剤、および重合体の製造方法

発明者: 坂東文明、山子茂

権利者: 日本ゼオン株式会社、国立大学法人京都大学

種類: 特願

番号: 2015-550980

出願年月日: 2014/11/27

国内外の別: 国内

名称: 多分岐ポリマーの製造方法及び多分岐ポリマー

発明者: 山子茂、山本実

権利者: 大塚化学株式会社、国立大学法人京都大学

種類: PCT

番号: JP2017/016008

出願年月日: 2017/4/21

国内外の別: 国外

○取得状況 (計 1 件)

名称: ポリマーの製造方法及び該方法により製造されたポリマー

発明者: 山子茂、中村泰之、亀島隆

権利者: 大塚化学株式会社、国立大学法人京都大学

種類: 特許

番号: 5963516

取得年月日：2016/7/8

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://os.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山子 茂 (YAMAGO, Shigeru)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：3 0 2 2 2 3 6 8

(4)研究協力者

中村 泰之 (NAKAMURA, Yasuyuki)