

平成22年 5月31日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18064015  
 研究課題名（和文） 高周期ヘテロ元素の相乗効果を利用したラジカル反応の高次制御  
 研究課題名（英文） Precise control of radical reaction utilizing the synergistic effects of heavier heteroatom compounds  
 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

研究成果の概要（和文）：高周期ヘテロ元素化合物の反応性を解明することで、ラジカル反応およびラジカル重合反応をより高度に制御する方法の開発を行った。特に、1) 炭素ラジカル前駆体となるヘテロ元素化合物の効果の解明と、2) ヘテロ元素どうしが $\sigma$ 結合を持つジヘテロ元素化合物を用いるラジカル反応の新しい制御の可能性について主に検討を行った。それらの研究に加え、光刺激を用いる高効率的で高い重合制御を示す新しいリビングラジカル重合条件の開発や、ヘテロ元素種の反応性を活かしたリビング重合体の末端における反応の開発による、高分子化合物の超精密合成法の開発も行った。

研究成果の概要（英文）：New methods to increase the control of radical reactions and radical polymerization reactions have been developed through deep understanding of the reactivities of organoheteroatom compounds. We have mainly carried out 1) the elucidation of the reactivity difference of heteroatom species used as precursors of carbon centered radicals, and 2) the use of diheteroatom compounds, which possess heteroatom-heteroatom sigma bond, for the control of the reactions. Besides these results, we also developed a new condition for the highly controlled and efficient living radical polymerization, which is triggered by photo-irradiation, and the new synthetic route to structurally highly defined polymers through the selective transformation of living polymer ends.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,300,000	0	7,300,000
2007年度	7,300,000	0	7,300,000
2008年度	7,300,000	0	7,300,000
2009年度	7,200,000	0	7,200,000
年度			
総計	29,100,000	0	29,100,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：ヘテロ原子，ラジカル反応，テルル，アンチモン，ビスマス

1. 研究開始当初の背景  
 研究代表者は既に有機テルル、アンチモン化合物をドーマント種として用いるリビングラジカル重合反応 (TERP, SBRP, お

よび BIRP) を開発し、これが種々の官能基を持つ様々なビニルモノマーの重合制御に有効であり、合成的に優れた特長を持つことを明らかにしていた。

## 2. 研究の目的

本研究においては、高周期ヘテロ元素化合物の反応性を解明することで、ラジカル反応およびラジカル重合反応をより高度に制御する方法を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

1) 炭素ラジカル前駆体となるヘテロ元素化合物の効果の解明と、2) ヘテロ元素どうしが $\sigma$ 結合を持つジヘテロ元素化合物を用いるラジカル反応の新しい制御の可能性を明らかにした。さらに、光刺激を用いる高効率で高い重合制御を示す新しいリビングラジカル重合条件の開発や、ヘテロ元素種の反応性を活かしたリビング重合体の末端における反応の開発による、高分子化合物の超精密合成法の確立、についても検討した。

## 4. 研究成果

1) リビングラジカル重合に及ぼすヘテロ元素及びヘテロ元素上の置換基効果の解明：これまでメチルテラニル基およびジメチルスチバニル基を持つ連鎖移動剤 ( $X = \text{TeMe}$ ,  $\text{SbMe}_2$ ) を用いたスチレンの重合の機構解析により、ドーマント種(P-X)からの活性種(P ラジカル)の生成機構には、熱解離反応と交換連鎖反応があること、さらに、この二つの機構のうち、交換連鎖機構が主な活性化機構であり、この速度が重合末端ラジカルモノマーに対する付加反応速度  $k_p$  よりも十分速い (交換速度定数  $C_{ex} = k_{ex}/k_p = 17, 33$ ) ために重合が十分に制御されることを明らかにしている。交換連鎖反応で重合が進行する場合、その速度が速ければ速いほど分子量分布の狭い重合体を得られることが理論的に示されている。そこで、テルル上の置換基やヘテロ原子種に注目することで、より優れた連鎖移動剤の探索を行った。

まず、テルル上の置換基効果について検討を行ったところ、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-トリフルオロメチルフェニル基を持つ連鎖移動剤が、メチルテラニル基よりも交換速度定数が 1.7~2.5 倍大きいことを明らかにした。さらに、実際にこれらの連鎖移動剤を用いた重合反応が、メチルテラニル基を用いたものよりも高度に制御できることを明らかにした。次に、ヘテロ元素種について検討を行った。カルコゲン化合物やハロゲン化合物では、周期律表の下に位置する元素が交換反応に活性であることが知られていることから、周期律表でアンチモンの下に位置するビスマスに着目した。そして、ジメチルビスムタニル

基を持つ連鎖移動剤を合成してその効果について検討したところ、これまで検討したヘテロ元素種の中で最も交換連鎖反応に活性であると共に、最も高い重合制御を示すことを明らかにした。これまで有機ビスマス化合物のラジカル反応における有用性は全く知られておらず、新しい知見を与える結果である。

さらに、(メタ) アクリル酸エステル、酢酸ビニルの重合を例にとり、ドーマント種の構造が活性化速度に及ぼす効果についても反応速度論的な検討を行った。その結果、重合速度定数  $k_p$  が大きいアクリル酸メチルや酢酸ビニルの重合においては、交換速度定数  $k_{ex}$  も同様に速くなることから、原理的に十分に重合が制御できることが示された ( $C_{ex} = 19\sim 110$ )。一方、VAc の重合は実際には十分に制御できないが、これは副反応で起こる VAc の頭-頭付加反応による不活性ドーマント種の生成によることであることを強く示唆する結果である。一方、メタクリル酸メチルの重合は制御の程度が低い、これは  $k_p$  に比べて相対的に  $k_{ex}$  が遅いためである ( $C_{ex} = 3.6$ ) ことを明らかにした。

2) ジヘテロ元素化合物を用いるラジカル反応の新しい制御：有機テルル化合物を用いたメタクリル酸エステルの重合にジテルリド化合物を加えることで、重合の制御が向上することを我々はすでに明らかにしている。そこで、反応速度論的手法を用い、ジテルリドの働きについて検討を行った。その結果、ジテルリドが重合末端ラジカルと反応してドーマント種へと不活性化する反応が速やかに起こっており、その速度が上記で述べた交換連鎖反応より約 100 倍速いことを明らかにした。さらに、生成したテラニルラジカルが有機テルルドーマント種を再活性化していることも明らかにした。すなわち、ジテルリドの添加により、重合末端ラジカルとドーマント種との間に新しい形式の活性化・不活性化が起きていることが重合制御の向上に原因となっていることを明らかにした。

1) で示した結果より、アンチモン化合物の方がテルル化合物よりもラジカルに対する反応性が高い可能性が示唆されることから、ジスチビンの添加効果について検討を行った。その結果、有機アンチモン化合物を用いた重合系に、テトラメチルジスチビンを加えることで重合の制御が向上することを明らかにした。ジスチビンの添加により、分子量分布の極めて狭く ( $M_w/M_n \sim 1.1$ )、かつ分子量が 10 万を超える高分子体のポリメタクリル酸メチルが合成できることを明らかにした。ジテルリドが連鎖移動剤と当量程度必要であったのに対し、ジスチビ

ンは 1/10 量程度で十分であったことから、図 3 に示したような重合末端ラジカルの捕捉がジスチビンを用いることでさらに効率的に起こったためであると考えている。

ジテルリドやジスチビンが重合制御の向上に有効であったことから、そのビスマス誘導体であるジビスムチンを重合制御の助触媒として用いることはきわめて興味深い可能性である。しかし、ジビスムチンは室温程度でも不安定で分解することが知られているため、これを用いることができない。そこで、我々は Bi-S 結合を持つチオビスムチンに着目し、ジフェニルー(2,6-ジメシチル)フェニルチオビスムチン(**1**)を設計した。この化合物は重合末端ラジカル(P)と Bi 上で反応して有機ビスマスドーマント種と 2,6-ジメシチルフェニルチイルラジカル(**2**)とを生成することが期待される。また、チイルラジカルは一般にモノマーと反応するが、**2** は立体障害のためにモノマーと反応することなく、再びドーマント種を活性化して重合末端ラジカルと **1** とを再生すると期待した。そこで、実際に **1** を合成して高分子量体の重合体の合成制御について検討した。その結果、**1** を有機ビスマス化合物を用いる重合系に 0.2 当量程度加えることで、分子量が 280 万に達するポリアクリル酸ブチルを、狭い分子量分布 (PDI < 1.43) を保ったまま合成できることを明らかにした。この結果は、通常のリビングラジカル重合系では最も分子量の高い重合体の合成制御例である。さらに、反応機構の解析により、**1** が図 4 に示した機構で働いている可能性が高いことを明らかにした。

#### 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 11 件)

1. Precision Polymer Synthesis by Degenerative Transfer Controlled/Living Radical Polymerization Using Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Chain Transfer Agents, Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051-5068. (査読有)
2. Synthesis of Structurally Well-Controlled  $\omega$ -Vinylidene Functionalized Poly(alkyl Methacrylate)s and Polymethacrylonitrile by Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine-Mediated Living Radical Polymerizations, Yamago, S.; Kayahara, E.; Yamada, H. *React. Function. Polym.* **2009**, *69*, 416-423. (査読有)
3. Development of an Arylthiobismuthine Cocatalyst in Organobismuthine-Mediated Living Radical Polymerization. Applications for Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polystyrenes and Polyacrylates, Kayahara, E.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2508-2513. (査読有)
4. Organotellurium-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization Initiated by Direct C-Te Bond Photolysis, Yamago, S.; Ukai, Y.; Matsumoto, A.; Nakamura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2100-2101. (査読有)
5. Synthesis of Structurally Well-Defined Telechelic Polymers by Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization. *In Situ* Generation of Functionalized Transfer Agents and Selective  $\omega$ -End Group Transformations”, Yamago, S.; Yamada, T.; Togai, M.; Ukai, Y.; Kayahara, E.; Pan, N. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1018-1029. (査読有)
6. Arylthiols as Highly Chemoselective and Environmentally Benign Radical Reducing Agents”, Yamago, S.; Matsumoto, A. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7300-7304. (査読有)
7. Optimization of Organotellurium Transfer Agents for Highly Controlled Living Radical Polymerization, Kayahara, E.; Yamago, S.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 527-529. (査読有)
8. Kinetic Study on Role of Ditelluride for Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, Kwak, Y.; Tezuka, M.; Goto, A.; Fukuda, T.; Yamago, S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1881-1885. (査読有)
9. Highly Controlled Living Radical Polymerization through Dual Activation of Organobismuthines, Yamago, S.; Kayahara, E.; Kotani, M.; Ray, B.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1304-1306. (査読有)
10. Highly Controlled Synthesis of Poly-N-Vinylpyrrolidone and Its Block Copolymers by Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization, Ray, B.; Kotani, M.; Yamago, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5259-5265. (査読有)
11. A Systematic Study on Activation Processes in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerizations (TERPs) of Styrene, Methyl Methacrylate, Methyl Acrylate, and Vinyl Acetate, Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Kobayashi, Y.; Yamago, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4671-4679. (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

1. ヘテロ元素の特性を利用する精密ラジカル反応の開発, 山子茂, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26~30 日, 近畿大学, 大阪. (受賞講演)

2. Organotellurium-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization Initiated by Carbon-Tellurium bond Photolysis, Yamago, S.; Ukai, Y.; Matsumoto, A.; Nakamura, T., *11th Pacific Polymer Conference*, December 6-10, 2009, Cairns, Australia. (Invited)
3. Taming Controlled/Living Radical Polymerization Reactions Using Organoheteroatom Compounds, Yamago, S., *4th Pacific Symposium on Radical Chemistry*, November 19-22, 2009, Shanghai, China. (Invited)
4. Recent Advances in Organoheteroatom-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization, Yamago, S., *The 1st Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress*, October 20~23, 2009, Nagoya, Japan. (Invited)
5. Organotellurium Mediated Living Radical polymerization Initiated by Direct C-Te Bond Photolysis, Yamago, S., *International Symposium on Advanced Green Catalysis and Materials*, November 18~19, 2009, Taipei, Taiwan. (Invited)
6. A New Thiobismuthine Cocatalyst in Organobismuthine-mediated Living Radical Polymerization, Yamago, S.; Kayahara, E., *American Chemical Society National meeting, 5th Controlled/Living Radical Polymerization Symposium*, 2008, August 17~21, Philadelphia, USA. (Invited)
7. Effects of Heteroatoms in Highly Controlled Living Radical Polymerizations, Yamago, S., *2007 Japan-Korea Joint Forum on Living/Controlled Polymerization and the Related Subjects*, 2007, May 3, Gwanju, Korea. (Invited)
8. Recent Advances in Radical Reactions of Organotellurium Compounds, Yamago, S., *16th IUPAC International Conference on Organic Synthesis*, 2006, June 11-15, Merida, Mexico. (Invited)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称 : Manufacture of terminally modified acrylic polymer having excellent thermal decomposability at low temperature  
 発明者 : Yamago, S.; Fukui, H.  
 権利者 : Sekisui Chemical Co.  
 種類 : WO  
 番号 : 2009069778-A1  
 出願年月日 : 2009/06/04

国内外の別 : 国外

2. 名称 : Living radical polymerization auxiliary catalysts giving controlled molecular weight and polydispersity  
 発明者 : Yamago, S.; Sugoh, K.; Umemoto, H.  
 権利者 : Otsuka Chemical Co.  
 種類 : WO  
 番号 : 2008108500-A1  
 出願年月日 : 2008/09/12  
 国内外の別 : 国外

○取得状況 (計 1 件)

1. 名称 : 有機アンチモン化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造方法及びポリマー  
 発明者 : 山子茂、レイ ビスワジット、亀島隆  
 権利者 : 大塚化学株式会社、科学技術振興機構  
 種類 : 特許  
 番号 : 4477637  
 取得年月日 : 2010/03/19  
 国内外の別 : 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yasuyuki/>

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 : 30222368