

平成21年5月29日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750093
 研究課題名（和文） 「非遷移金属触媒」および「光」で制御する新しい型のリビングラジカル重合の開発
 研究課題名（英文） Novel Classes of Living Radical Polymerization controlled by non-transition metal catalysts and light

研究代表者

後藤 淳 (GOTO ATSUSHI)
 京都大学・化学研究所・助教
 研究者番号：20335219

研究成果の概要：リン、窒素、および酸素化合物を触媒とするリビングラジカル重合に成功し、スチレンおよび各種の機能性メタクリレートの単独重合、ランダム共重合、およびブロック共重合を制御することができた。触媒には、亜リン酸エステル類、イミド類、およびフェノール類等が利用でき、特に、これらが汎用の化合物である点は特色である。さらに、フェニルフルオレン基およびキノリン基を光吸収アンテナとして用いた光誘起型リビングラジカル重合を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	300,000	3,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：リビングラジカル重合、非遷移金属触媒、可逆移動触媒重合、リン触媒、窒素触媒、酸素触媒、光重合、光アンテナ

1. 研究開始当初の背景

リビングラジカル重合法（LRP）は、高分子の分子量や分子量分布を制御する汎用性と簡便性に優れた精密重合法であり、新しい機能性材料を創製する有効な手段として注目されている。

(1) 当研究代表者らは、本研究の開始時点で、保護基にヨウ素を、触媒にゲルマニウム（Ge）化合物を用いた新しい型の LRP を開

発し、主にスチレンの重合の制御に成功していた。この重合は、非遷移金属（典型元素）化合物を触媒とする初の LRP であり、反応機構的にも、触媒ラジカルを媒介する新しいタイプの反応機構（後述）で進行することを明らかにし、その新しい機構に因み、研究代表者らは、この重合を可逆連鎖移動触媒重合（RTCP）と命名している。ゲルマニウム触媒の特徴は、その高い活性にあり、少量の触媒

で重合の制御が可能であった。触媒の高い反応性は典型元素一般にみられる特徴的現象と認識され、RTCP は大きな発展性と可能性を秘めると考えられた。

(2) 光は、重合を局所的に望むタイミングで誘起する有効な手段であり、また、熱が不要なため、高温で分解する機能性モノマーを制御しうるなど、その LRP への利用が強く望まれている。研究代表者は、本研究の開始時点で、ポリスチレンの単量体モデルであるフェニルエチル基と、ビフェニルを有するフェニルフルオレン (PF) 基の付加体が、ビフェニル部位をアンテナとして 280-320 nm の光を効率的に吸収し、そのエネルギー移動により、効率的にフェニルエチルラジカルと PF ラジカルに光解離することを発見した。これは、PF 基を保護基として用いる光誘起型 LRP の実現の可能性を示唆するものであった。

2. 研究の目的

(1) 本研究の第一の目的は、RTCP に関する上記の初歩的な成果を端緒とし、RTCP を本格的に開拓することにあつた。触媒の元素種の拡張に基づき、各元素の特性を活かした幅広い触媒を創出し、それらの最適化により、広範なモノマー種の制御と、触媒活性の更なる向上を目指した。

(2) 第二の目的は、PF 基を保護基として用いる光誘起型 LRP を実現することにあつた。さらに、PF 基の類似基の設計と活用を行い、より優れた系の実現を目指した。

3. 研究の方法

(1) 触媒の元素種を、周期律表 (図 1) でゲルマニウムに隣接するリン、窒素、および酸素に拡張し、各種のモノマーの制御を検討した。潜在的に触媒に利用可能な化合物の数は膨大であり、本研究では、反応速度論的手法に基づき、触媒の構造と活性の相関を定量的に明らかにし、その知見に基づき、理想とする触媒を着実に創出することを目指した。

(2) PF 基を保護基とする光 LRP を検討した。さらに、光解離の量子収率のより高い保護基としてキノリン基を光アンテナとする保護基の開発を試みた。

4. 研究成果

(1) RTCP の開拓

① **新触媒の開発** 触媒の元素種をそれまで未開拓であったリン、窒素、および酸素に拡張し、図 1 に例示する多彩な新触媒を創出した。中心元素にヨウ素の結合したヨウ化物触媒では、例えば、 PI_3 (リン)、*N*-ヨウ化コハク酸イミド (NIS) (窒素)、およびヨウ化チモール (TI) (酸素) が有効であった。図 2 に PI_3 および NIS を用いたスチレンの重合の

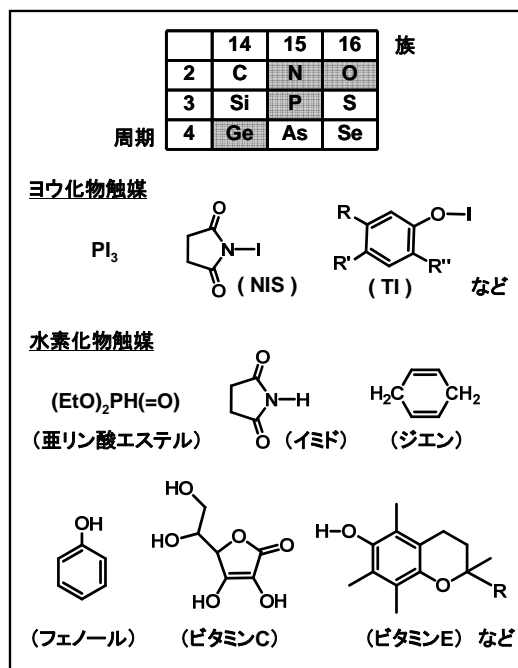


図 1 周期律表と本研究で開発されたリン、窒素、酸素触媒

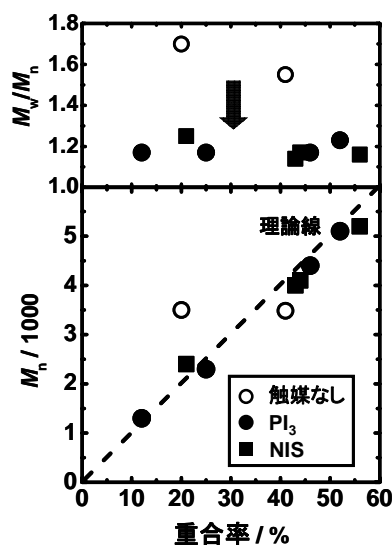


図 2 スチレンの重合の例

例を示す。数平均分子量 M_n は重合率に比例し、理論値とよく一致した。分子量分布指数 PDI (M_w/M_n) は重合初期から約 1.2 と小さかった。良好な分子量分布の制御は、既開発のゲルマニウム触媒 (GeI_4) よりも少量の 0.5 mM (50 ppm) ないし 5 mM (500 ppm) という微量の触媒で達成され、これらの触媒の活性の高さが示唆される。なお、触媒を加えない場合 (図 2) は、分子量分布の制御は限定的で、上述の分子量分布の制御は触媒の作用によ

る。NISは汎用の試薬であり、TIは香草のタイムの香り成分の誘導体であるなど、これらが汎用の化合物であることは特色である。さらに、中心元素に水素が結合した水素化物を触媒として利用する新たな重合技法を開発した。水素化物触媒では、亜リン酸エステル類（リン）、イミド類（窒素）、およびアルコール類（酸素）が利用でき（図1）、これらが特に入手容易で汎用な点は魅力である。アルコール類には、ビタミンE、ビタミンC、およびフラボノイド等の天然物も利用でき、これらは環境安全性に特に優れる。

② モノマー汎用性の拡大 研究開始時点で制御が可能であったスチレンに加え、新触媒の開発により各種のメタクリレート（図3）の制御に成功した。触媒の高い官能基耐性を活用し、機能性基としてベンジル基やエポキシ基（電子材料用途等）、ポリエチレンオキシド基や水酸基（生体材料用途等）、ジメチルアミノ基やアミノ基（水溶性塩基）、およびカルボキシル基（水溶性酸基）をもつ各種の機能性メタクリレートの単独重合および共重合に成功した。RTCPの触媒の多くは、低毒性で非導電性であることから、RTCPは医用材料や電子材料分野への応用が期待される。また、触媒は汎用化合物であり、RTCPは種々の構造制御性高分子材料の低コストな製造法にもなりうると期待される。

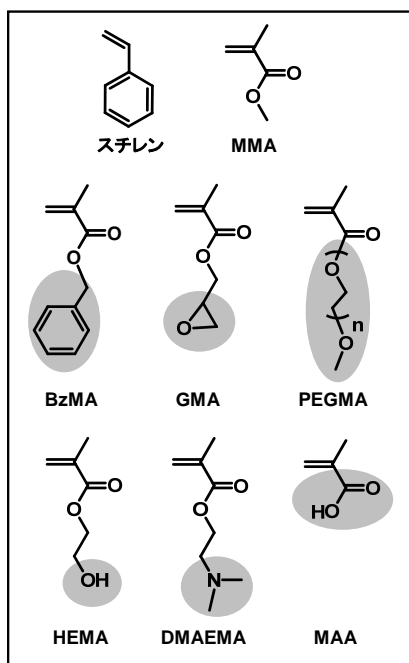


図3 本研究で重合が制御されたモノマーの例

③ ヨウ化アルキル開始剤のin situ 生成法の開発 RTCPでは、重合の開始剤（ドーマント

種）としてヨウ化アルキル（ヨウ素を保護基とする低分子化合物）を用いる。本研究では、その原料となるアゾ化合物とヨウ素（ I_2 ）を重合の仕込み化合物として用い、重合中in situで生成したヨウ化アルキルをそのまま重合に用いる技術を確認した。ヨウ化アルキルの単離を要さず、実際的に有効な手法であり、本重合の簡便性を著しく向上させた。

④ 反応速度論的研究 図4に、一例として、スチレンの重合におけるNISの活性を評価した例を示す。詳細は省略するが、図は、リビングラジカル重合の鍵となる反応の頻度（縦軸）が、NIS濃度（横軸）とともに、直線的に増加し、通常、重合で使用するNIS濃度では、NISを添加しない場合に比べて、その頻度が約12倍も大きくなっていることを意味する。NISの添加により、重合初期から分子量分布の狭い高分子が得られるのはこの高い頻度のためと説明される。直線の傾きが大きいほど、触媒の活性は高く、その数値的評価を、各種の触媒に対して行った。触媒の種類により、直線の傾き（活性）は非常に大きく異なることが判明し、それらの知見は、上記の触媒開発に活用された。

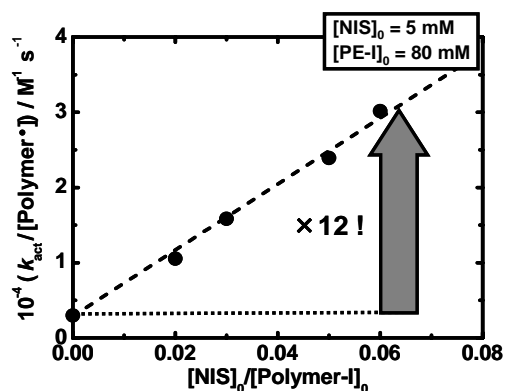


図4 NIS のスチレンの重合における触媒活性の評価

(2) 光誘起型 LRP の開発

PF基を保護基とするスチレンの光重合を検討し、分子量分布の初歩的な制御を達成した。その発展として、次いで、より吸光係数の大きいキノリン基を光アンテナとする保護基を開発した。ポリスチレンの単量体モデル（フェニルエチル基）とこの保護基の付加体について反応速度論的研究を行ったところ、その光脱保護反応は、キノリン基による光吸収とその分子内エネルギー移動に基づく一分子反応で生じていることが確認され、また、この脱保護は、重合の制御に十分な速度で生じていることが定量的に判明した。こ

の結果に鑑み、この保護基をスチレンの光重合に利用したところ、例えば、 $M_n = 50,000$ 、 $PDI = 1.4$ の比較的分子量分布の狭いポリマーが合成された。

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 後藤淳, “アルコールなどを触媒とする新しいタイプのリビングラジカル重合”, 化学工業, 60 (2), 1-7 (2009), 査読無
- ② A. Goto, N. Hirai, T. Wakada, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) with Alcohol Catalysts”, *ACS Symp.*, 印刷中 (2009), 査読有
- ③ A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP): A New Class of Living Radical Polymerization”, *Polymer*, 49, 5177-5185 (2008), 査読有 (Feature article)
- ④ A. Goto, N. Hirai, T. Wakada, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Living Radical Polymerization with Nitrogen Catalyst – Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP) with *N*-Iodosuccinimide”, *Macromolecules*, 41, 6261-6264 (2008), 査読有
- ⑤ A. Goto, N. Hirai, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Reversible Transfer Catalyzed Polymerizations (RTCPs) of Styrene and Methyl Methacrylate with Phosphorus Catalysts”, *Macromol. Symp.*, 261, 18-22 (2008), 査読有
- ⑥ A. Goto, H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Living Radical Polymerizations with Germanium, Tin, and Phosphorus Catalysts - Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerizations (RTCPs)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 13347-13354 (2007), 査読有
- ⑦ A. Goto, J. C. Scaiano, L. Maretta, “Photolysis of an Alkoxyamine Using Intramolecular Energy Transfer from a Quinoline Antenna – Towards Photo-Induced Living Radical Polymerization”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6, 833-835 (2007), 査読有

など

[学会発表] (計 12 件)

- ① A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Reversible Chain-Transfer Catalyzed Polymerizations

(RTCPs) with Ge, Sn, P, N, and O Catalysts”, *Materials of the Future, Science of Today: Radical Polymerization – The Next Stage* (2009.2.17) 豪国 Victoria 州 Melbourne (招待)

- ② 長澤浩司、後藤淳、辻井敬亘、福田猛、“アルコールおよび炭化水素を触媒とするリビングラジカル重合—可逆移動触媒重合” 第 57 回高分子学会討論会 (2008.9.25) 大阪市立大学 (大阪)
- ③ A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP): A New Family of Living Radical Polymerization with Germanium, Tin, Phosphorus, and Nitrogen Compound Catalysts”, 236th American Chemical Society National Meeting (2008.8.17) 米国 Pennsylvania 州 Philadelphia
- ④ 後藤淳、“典型元素を触媒として利用する新しい型のリビングラジカル重合—可逆移動触媒重合—の開発”、第 54 回高分子学会高分子研究発表会 (2008.7.18) 兵庫県中央労働センター (神戸) (ヤングサイエンティスト講演・講演賞)
- ⑤ 後藤淳、平井規晋、若田務、辻井敬亘、福田猛、“窒素化合物を触媒として用いたリビングラジカル重合—可逆移動触媒重合” 第 57 回高分子学会年次大会 (2008.5.28) パシフィコ横浜 (横浜)
- ⑥ 後藤淳、平井規晋、若田務、辻井敬亘、福田猛、“ゲルマニウムおよびリン化合物を触媒として用いた新しいリビングラジカル重合” 第 56 回高分子学会討論会 (2007.9.19) 名古屋工業大学 (名古屋)
- ⑦ 若田務、後藤淳、辻井敬亘、福田猛、“ゲルマニウムおよびリン化合物を触媒として用いたリビングラジカル重合の反応速度論的研究” 第 56 回高分子学会討論会 (2007.9.19) 名古屋工業大学 (名古屋)
- ⑧ A. Goto, N. Hirai, T. Wakada, H. Zushi, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Germanium-, Tin-, and Phosphorus-Catalyzed Living Radical Polymerizations of Styrene and Methacrylates” ICRIS'07 (2007.6.12) 京都大学 (京都)
- ⑨ A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, “Germanium-, Tin-, and Phosphorus-Catalyzed Living Radical Polymerizations of Styrene and Methacrylates” Hangzhou International Polymer Forum (2007.5.13) 中国 浙江省 Hangzhou (招待)

など

[産業財産権]

○出願状況（計4件）

- ① 名称：アルコールを触媒として用いた新規リビングラジカル重合法
発明者：後藤淳、福田猛、辻井敬亘
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：PCT/JP2009/52115
出願年月日：2009年2月6日
国内外の別：外国
- ② 名称：アルコールを触媒として用いた新規リビングラジカル重合法
発明者：後藤淳、福田猛、辻井敬亘
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：特願 2008-123817
出願年月日：2008年5月9日
国内外の別：国内
- ③ 名称：リン化合物または窒素化合物を触媒として用いた新規リビングラジカル重合法
発明者：後藤淳、福田猛、辻井敬亘
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：出願 PCT/JP2008/58438
出願年月日：2008年5月2日
国内外の別：外国
- ④ 名称：リン化合物を触媒として用いた新規リビングラジカル重合法
発明者：後藤淳、福田猛、辻井敬亘
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：特願 2007-125099
出願年月日：2007年5月9日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 淳 (GOTO ATSUSHI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：20335219