

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685025

研究課題名(和文)有機触媒で制御する「二元制御」リビング重合

研究課題名(英文)Dual control living polymerizations using organic catalysts

研究代表者

後藤 淳(Goto, Atsushi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：20335219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,500,000円、(間接経費) 6,750,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二つの役割を担う有機触媒を開発し、二元制御型のリビング重合を企図した。第一に、分子量とモノマー配列(共重合反応性比等)を制御する触媒を開発した。酸性や超塩基性の有機触媒を用いて、共重合反応性比などを変化させた。第二に、分子量と分岐構造を制御する触媒を開発した。水酸基を有する化合物や固体表面から直接的に重合を開始可能な触媒を開発し、分岐鎖や表面グラフト鎖を簡便に合成した。第三に、熱とともに光で重合を誘起する触媒の開発を行った。光重合では幅広い励起波長域(350 nmから750 nm)を利用できた。構造の大きく異なる様々な有機分子を触媒として利用できる本重合ならではの特色である。

研究成果の概要(英文)：We developed new organic catalysts that play dual roles in living polymerizations. We developed three types of catalysts. The first type can control both molecular weight and monomer distribution. We used organic acids and organic superbases to vary copolymerization reactivity as well as to control molecular weight. The second type can control both molecular weight and branch structure. We used N-iodosuccinimide to transform a hydroxyl group to a polymerization initiator as well as to control molecular weight. This technique allows direct synthesis of branched and graft polymers from molecules and solid surfaces that have hydroxyl groups. The third type can induce polymerization by both thermal heating and photo irradiation. We used, e.g., amines, indoles, and cyanine iodides to induce the polymerization by photo irradiation as well as thermal heating. This photo-polymerization is unique in that we can utilize a wide range of irradiation wavelength (350-750 nm).

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：高分子合成 触媒・化学プロセス リビング重合 有機触媒 二元制御

として用い、分岐高分子の合成に応用された。分岐高分子の簡便性に優れた合成法となりうる。

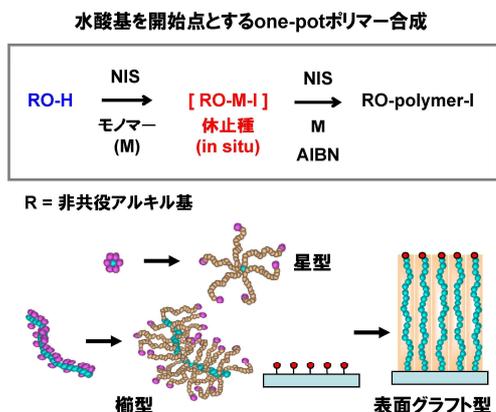


図 4 非共役水酸基からの直接重合とその分岐高分子合成への応用の概念図

さらに、無機水酸基への適用を試みた。例えば、シリコン基板からの MMA の重合を試みたところ、約 10^2 chains/nm² の桁の表面密度でシリコン基板上にポリマーをグラフトすることができた (図 5)。無機水酸基では、OH 基は、イオ的に解離した O⁻基の形で高い割合で存在する。O⁻基は重合の開始点とならないため、開始効率はやや低い。それでも、特に簡便に準希薄ポリマーブラシを合成できる点は、様々な応用に供しうると期待される。

また、触媒として、NIS に代えて、ヨウ化ベンゼンジアセテート/ヨウ素分子の利用にも成功した。

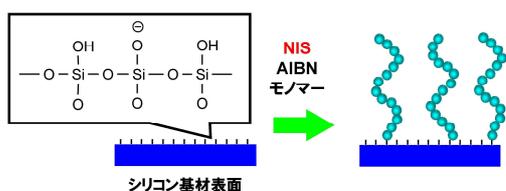


図 5 シリコン基材表面からの直接表面グラフト重合の概念図

熱とともに光で誘起される重合

熱とともに光で重合を誘起する触媒を検討した。ヨウ化アルキルに配位して、ヨウ化アルキル触媒錯体を与える触媒を利用し、生成する錯体の熱解離と光解離を利用した熱重合と光重合を行った。その結果、トリブチルアミン (TBA)、ベンゾピランインドール類 (DHMI)、シアニイオダイド類 (DCI) など (図 6) が、熱重合と光重合の両方を誘起可能な触媒として有効であることが分かった。光重合では、触媒は光吸収アンテナと

して働き、それぞれ、約 380 nm、約 600 nm、約 720 nm に吸収極大を有することから、これらの触媒を使い分けることにより、多様な励起波長で重合を誘起可能となった。

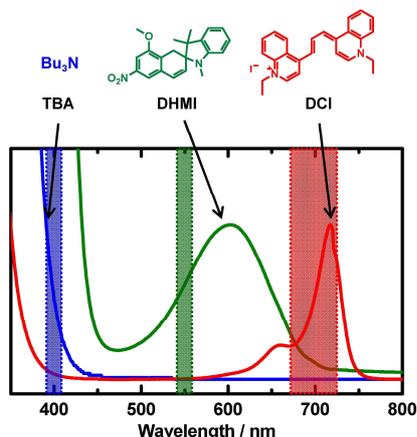


図 6 光重合に使用した触媒とその紫外可視近赤外吸収スペクトル

図 7 に、触媒を使い分けて、400 (± 10) nm (TBA 触媒)、550 (± 10) nm (DHMI 触媒) および 700 (± 50) nm (C3-DCI 触媒) の波長の光を照射して行った MMA の重合結果を示す。いずれの場合も、24 h で重合率は 50% から 70% と比較的高重合率に達した。重合を通して、 M_n は理論値にはほぼ一致し、分子量分布指数 (M_w/M_n) も 1.1-1.4 と小さく、光解離が十分に高い頻度で生じていたことが示唆される。触媒を含まない場合や、触媒の吸収範囲外の波長の光を照射した場合では、重合はほとんど進行せず、触媒の吸収波長域に対応して、重合が進行したことが分かる。

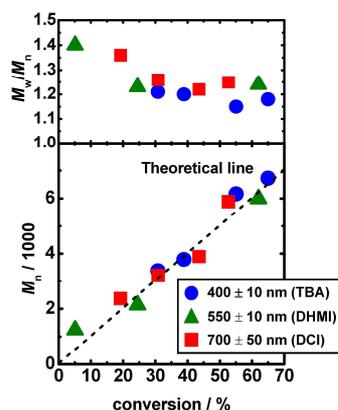


図 7 異なる励起波長で行った光重合

このように、幅広い波長域において、重合を誘起可能なリビングラジカル重合ははじめてである。構造の大きく異なる様々な有機分子を触媒として利用できる本重合ならで

はの特色である。また、この重合は、光照射を停止すると、すみやかに重合は停止し、照射を再開すると、すみやかに重合は再開した(図8) 光の on-off で明確に重合の on-off を制御できることを示している。重合速度も、光照射の強度で、細かく制御できた(図8)。所望の幅広い波長で、高重合率まで分子量分布を制御可能であり、さらに光照射のタイミングと強度で重合を自在に制御できる点は、本重合の魅力となりうる。さらに、各種の機能性メタクリレートに適用され、幅広い用途に応じる素地を備えた。

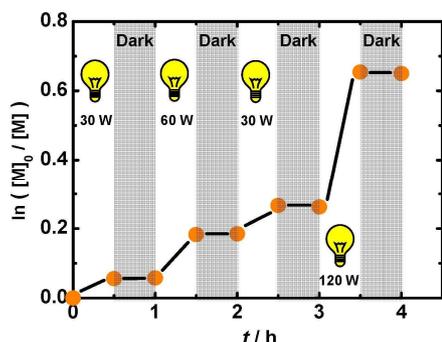


図8 光照射のオンオフと照射強度に応じた重合の制御

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9件)

L. Lei, M. Tanishima, A. Goto, H. Kaji, "Living Radical Polymerization via Organic Superbase Catalysis", *Polymers*, 査読有, 6, 860-872 (2014). DOI: 10.3390/polym6030860

M. Tanishima, A. Goto, L. Lei, A. Ohtsuki, H. Kaji, A. Nomura, Y. Tsujii, Y. Yamaguchi, H. Komatsu, M. Miyamoto, "Macromolecular Architectures Designed by Living Radical Polymerization with Organic Catalysts", *Polymers*, 査読有, 6, 311-326 (2014). DOI: 10.3390/polym6020311

A. Goto, A. Ohtsuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, H. Kaji, "Reversible Generation of a Carbon-Centered Radical from Alkyl Iodide Using Organic Salts and Their Application as Organic Catalysts in Living Radical Polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 135, 11131-11139 (2013). DOI: 10.1021/ja4036016

A. Ohtsuki, A. Goto, H. Kaji, "Visible-Light-Induced Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates with

Organic Catalysts", *Macromolecules*, 査読有, 46, 96-102 (2013). DOI: 10.1021/ma302244j

A. Goto, "A New Class of Living Radical Polymerization with Organic Amines as Catalysts", *高分子*, 査読無, 61, 179-179 (2012). DOI: 該当なし

T. Kuroda, A. Tanaka, T. Taniyama, H. Minami, A. Goto, T. Fukuda, M. Okubo, "Iodide-Transfer Dispersion Polymerization (dispersion ITP) with CHI₃ and Reversible Chain Transfer Catalyzed Dispersion Polymerization (dispersion RTCP) with GeI₄ of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide", *Polymer*, 査読有, 53, 1212-1218 (2012). DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.038

後藤 淳, "有機触媒で制御する新しい型のリビングラジカル重合", *触媒*, 査読無, 54, 257-262 (2012). DOI: 該当なし

A. Goto, Y. Tsujii, H. Kaji, "Reversible Complexation Mediated Polymerization (RCMP) of Methyl Methacrylate", *ACS Symp. Ser.*, 査読有, 1100, 305-315 (2012). DOI: 10.1021/bk-2012-1100.ch020

A. Goto, T. Suzuki, H. Ohfuji, M. Tanishima, T. Fukuda, Y. Tsujii, H. Kaji, "Reversible Complexation Mediated Living Radical Polymerization (RCMP) Using Organic Catalysts", *Macromolecules*, 査読有, 44, 8709-8715 (2011). DOI: 10.1021/ma2014589

[学会発表](計35件)

後藤 淳, "有機触媒を用いたリビングラジカル重合の開発と展開", 早稲田大学高等研究所 高分子研究講演会(2014.2.27), 早稲田大学(東京)(招待)
後藤 淳, "有機触媒を用いたリビングラジカル重合の開発と展開", 高分子学会東海支部 平成25年度東海シンポジウム(2014.1.23), 名古屋国際会議場(名古屋)(招待)

A. Goto, "Living Radical Polymerization with Organic Catalysts: From Fundamental Reactions to Polymer Material Design", Departmental Seminar of Agency for Science, Technology and Research (2013.11.21), シンガポール国 Singapore City (招待)

後藤 淳, "有機触媒を用いた熱で誘起する制御ラジカル重合", 第112回触媒討論会(2013.9.19), 秋田大学(秋田)

大舘 彰道、後藤 淳、梶 弘典 "有機触媒を用いた光で誘起する制御ラジカル重合", 第112回触媒討論会(2013.9.19), 秋田大学(秋田)

後藤 淳, "有機触媒を用いたリビングラジカル重合 - アミン触媒と有機塩触媒 -", 第62回高分子学会討論会(2013.9.11), 金沢大学(金沢)

大舘 彰道、後藤 淳、梶 弘典 “有機触媒を用いた光誘起型リビングラジカル重合 - 励起波長依存性に関する検討 - ”, 第62回高分子学会討論会 (2013.9.11), 金沢大学 (金沢)

雷 琳、後藤 淳、谷嶋 美保、梶 弘典 “有機超塩基を触媒として用いたリビングラジカル重合”, 第62回高分子学会討論会 (2013.9.11), 金沢大学 (金沢)

A. Goto, “Living Radical Polymerization with Organic Catalysts: From Fundamental Reactions to Material Design”, Departmental Seminar of Nanyang Technological University (2013.8.5), シンガポール国 Singapore City (招待)

A. Goto, “Thermally and Photochemically Induced Living Radical Polymerization with Organic Catalysts”, 34th Australasian Polymer Symposium (34APS) (2013.7.9), 豪国 Darwin (招待)

A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts Induced by Thermal Heating and Photo Irradiation”, 6th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-6) (2013.6.18), カナダ国 Vancouver (招待)

A. Goto, “Living Radical Polymerization with Organic Catalysts - Induced by Thermal Heating and Photo Irradiation”, Departmental Seminar of University of Ottawa (2013.6.14), カナダ国 Ottawa (招待)

後藤 淳, “有機分子を触媒として用いた熱・光誘起型リビングラジカル重合”, 日本化学会 第93回春季年会 (2013.3.22), 立命館大学 (滋賀) (招待)

A. Ohtsuki, A. Goto, H. Kaji, “Living Radical Polymerization with Organic Catalyst Induced by Photo-Irradiation”, The 9th SPSJ International Polymer Conference (2012.12.12), 神戸国際会議場 (神戸)

A. Goto, “Living Radical Polymerization (LRP) with Organic Catalysts”, Merck Day of Kyoto University (2012.11.19), 京都大学 (京都) (招待)

A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts As Useful Synthetic Tools for Polymer Material Design”, International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2012) (2012.10.24), 豪国 Brisbane (招待)

A. Goto, “Kinetics and Organic Catalysts for Living Radical Polymerization (LRP)”, Departmental Seminar of CAMD, The University of New South Wales (2012.10.23), 豪国 Sydney (招待)

A. Ohtsuki, A. Goto, H. Kaji, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts As Useful Synthetic Tools for Polymer Material Design”, International

Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2012) (2012.10.22), 豪国 Brisbane

大舘 彰道、後藤 淳、梶 弘典, “有機触媒を用いた光誘起型リビングラジカル重合”, 第61回高分子学会討論会 (2012.9.20), 名古屋工業大学 (名古屋)

後藤 淳, “有機触媒で制御するリビングラジカル重合 - 機能性高分子材料のメタルフリー合成法として - ”, 日本化学会 R&D懇話会 (2012.7.6), 化学会館 (東京) (招待)

21 A. Goto, “Living Radical Polymerization with Organic Catalyst via Reversible Complexation Mechanism”, IUPAC World Polymer Congress (2012.6.26), 米国 Blacksburg (招待)

22 A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts”, International Symposium on Polymer Chemistry (PC-2012) (2012.6.4), 中国 Changchun (招待)

23 後藤 淳, “有機触媒を用いたリビングラジカル重合 - 高機能性材料の簡便な合成に向けて”, 高分子学会高分子同友会関西勉強会 (2012.4.13), 薬業年金会館 (大阪) (招待)

24 後藤 淳, “有機触媒を用いたリビングラジカル重合 - 高機能高分子に向けて”, 平成23年度 (第27回) 新材料・新技術利用研究会 (2012.1.20), 生産開発科学研究所 (京都) (招待)

25 H. Ohfuji, A. Goto, H. Kaji, Y. Tsujii, “Living Radical Polymerizations with Non-Transition-Metal Catalysts”, KIPS-ESPCI (2011.11.28), 京都大学 (京都)

26 後藤 淳, “有機触媒で制御するリビングラジカル重合の基礎と展開”, 第11回高分子学会中国四国支部高分子材料研究会 (2011.11.4), 徳島大学 (徳島) (招待)

27 後藤 淳、鈴木 智博、大藤 晴樹、辻井 敬亘、梶 弘典, “アミンを触媒とするリビングラジカル重合”, 第60回高分子学会討論会 (2011.9.29), 岡山大学 (岡山)

28 大藤 晴樹、谷嶋 美保、後藤 淳、梶 弘典, “有機塩を触媒とするリビングラジカル重合”, 第60回高分子学会討論会 (2011.9.29), 岡山大学 (岡山)

29 A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts via Reversible Chain Transfer and Reversible Complexation Mechanisms”, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry (2011.9.27), ホテルシーモア (和歌山) (招待)

30 A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts”, 242nd American Chemical Society National Meeting (

- 2011.8.28), 米国 Denver(招待)
- 31 後藤 淳, “有機触媒を用いたリビングラジカル重合”, 第136回東海高分子研究会講演会(2011.6.25), 名古屋大学(名古屋)(招待)
- 32 後藤 淳, “材料設計のための有機触媒を用いた新規リビングラジカル重合”, 第60回高分子学会年次大会(2011.5.25), 大阪国際会議場(大阪)(招待)
- 33 大藤 晴樹, 後藤 淳, 梶 弘典, “13族触媒を用いたリビング重合 -分子量分布の制御とタクティシティの可変の検討-”, 第60回高分子学会年次大会(2011.5.25), 大阪国際会議場(大阪)
- 34 A. Goto, “Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts”, Hangzhou International Polymer Forum (HIPF)(2011.5.23), 中国 Hangzhou(招待)
- 35 後藤 淳, “有機触媒で制御する新しい型のリビングラジカル重合”, 近畿化学協会平成23年度第1回合成フォーラム(2011.4.28), ダイキン工業(株)淀川製作所(大阪府摂津市)(招待)

〔図書〕(計3件)

後藤 淳, 分担著書「リビングラジカル重合における触媒残渣の除去と低減化」触媒の設計・反応制御 事例集(第6章第3節) 技術情報協会, 8 pages(2013)

A. Goto, Y. Tsujii, H. Kaji, Book chapter "Living Radical Polymerizations with Organic Catalysts" in "Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization" (Chapter 7: pages 250-286) Royal Society of Chemistry (London), 37 pages(2013)

T. Fukuda, A. Goto, Book chapter "Controlled and Living Radical Polymerization - Principles and Fundamentals" in "Polymer Science: A Comprehensive Reference" (Chapter 3.05: pages 120-157) Elsevier BV (Amsterdam), 38 pages(2012)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称:リビングラジカル重合触媒およびそれを用いた重合体の製造法

発明者:後藤 淳

権利者:国立大学法人京都大学

種類:特許

番号:特願 2014-025589

出願年月日:2014.2.13

国内外の別:国内

名称:リビングラジカル重合触媒および重合方法

発明者:後藤 淳、梶 弘典

権利者:国立大学法人京都大学

種類:特許

番号:PCT/JP2012/005336

出願年月日:2012.8.24

国内外の別:外国

名称:リビングラジカル重合触媒および重合方法

発明者:後藤 淳、梶 弘典

権利者:国立大学法人京都大学

種類:特許

番号:特願 2011-184173

出願年月日:2011.8.25

国内外の別:国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

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・准教授

研究者番号:20335219