

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24245026

研究課題名(和文) 高活性レドックス触媒による超精密ラジカル重合

研究課題名(英文) Advanced Precision Radical Polymerization with Highly Active Redox Catalysts

研究代表者

澤本 光男 (Sawamoto, Mitsuo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90150325

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：配位子と助触媒の設計により、精密ラジカル重合触媒となる金属錯体のレドックス特性を自在に操り、触媒の高活性化と高耐性化を実現した。特に、鉄触媒の高活性化、鉄触媒の官能基耐性の向上、触媒活性と触媒除去の両立、乳化重合の制御と生成ポリマーからの金属除去、などを実現した。こうして、持続性と環境適合性に優れた精密ラジカル重合系の開発に至った。

研究成果の概要(英文)：By designing the ligand and cocatalyst, the redox features of the metal complexes as catalysts for precision radical polymerization were controlled to improve the polymerization catalytic activity as well as the tolerance to polar functional groups. In particular, we have developed active iron catalysts, robust iron catalysts, removable but active catalysts, and removable catalysts for controlled emulsion polymerization. These catalysts would lead to sustainable and environmentally benign systems for precision radical polymerization.

研究分野：高分子合成

キーワード：精密重合 ラジカル重合 触媒 レドックス 水中重合 鉄 立体規則性 配位子

1. 研究開始当初の背景

ラジカル重合は、高分子化学において学術的にも工業的にもきわめて重要であるが、ラジカル中間体に特有の二分子停止（再結合と不均化）のために、その精密制御は原理的に困難と長く考えられてきた。しかし最近になって、我々が開発した「遷移金属触媒によるリビングラジカル重合」を含め、種々の方法による「精密ラジカル重合」が報告され、分子量や末端基などの一次構造の制御された高分子の精密合成が可能となりつつある [M. Sawamoto et al. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963–5050; *ibid.* **2001**, *101*, 3689–3745.]. とくに精密ラジカル重合は、高分子化学のみならず、高分子物理、有機合成、生物学、医学など、本来高分子科学を専門としない領域で、「自らが簡単に再現性よく適用できる」高分子精密合成法として波及効果大きい。

これらの展開にも関わらず、ラジカル重合の精密制御あるいはより一般的な高分子化学において、下記の点が課題として残されている:

(1) 持続型金属触媒重合: 希少金属元素によらない遍在金属元素による持続型高活性触媒の開発

(2) 環境低負荷プロセス: 水溶媒など穏和な条件での次世代の環境低負荷型精密重合系の開拓

(3) 立体特異的精密重合: ラジカル重合で従来不可能な初めての立体構造制御と一次構造制御

(4) 非共役モノマーの精密重合: 酢酸ビニルなどの不安定ラジカルを与える非共役モノマーの初めての精密ラジカル重合の開拓とそのための触媒設計

2. 研究の目的

これらの背景を踏まえて、本研究計画では、「金属触媒によるリビングラジカル重合」を基軸として、独自の発想に基づき、下記の未到課題を実現することを目的とした。

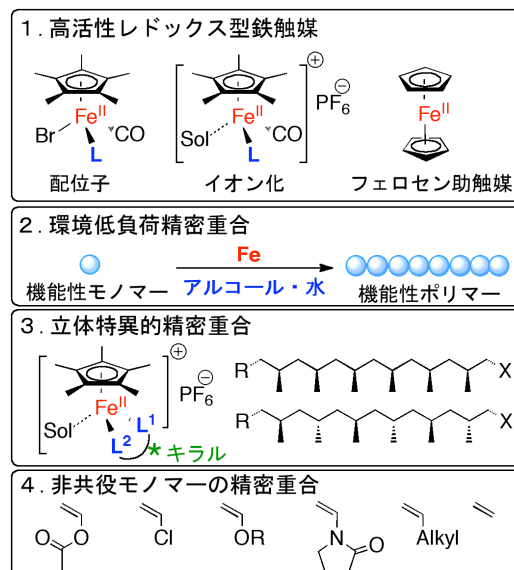
(1) 高活性レドックス型・鉄触媒: 従来のルテニウム錯体（希少元素）から鉄錯体（遍在元素）へ触媒設計を展開して、高活性・高効率の持続型触媒重合を開拓する。とくに精密ラジカル重合のための「レドックス型触媒」に焦点を当てる。

(2) 環境低負荷精密重合プロセス: これらの触媒の官能基耐性を高め、有機溶媒から水・アルコール溶媒へと反応系を展開して、精密ラジカル重合における環境低負荷プロセスを実現する。

(3) 立体特異的精密ラジカル重合: 金属触媒の配位子を精密設計し、とくにイオン型金属錯体にキラル配位子を導入した触媒による、ラジカル重合で初めての立体構造精密制御を目指す。

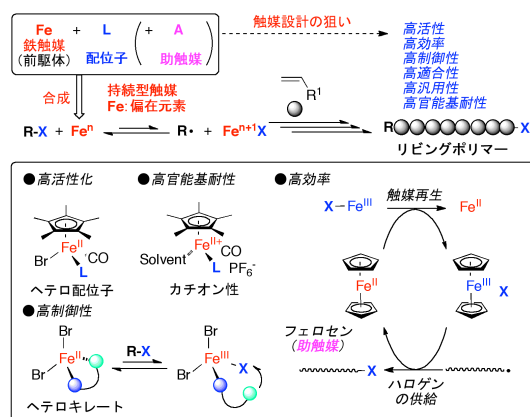
(4) 非共役モノマー群の精密重合: 本研究で開発する高活性鉄触媒などに基づいて、酢酸ビニルや塩化ビニルなどの非共役モノマ

ーの精密重合を検討し、さらに、同じく非共役モノマーである α -オレフィンと機能性モノマーとの精密ラジカル共重合系を構築する。



3. 研究の方法

特に鉄触媒の高活性化を目指し、助触媒や配位子の設計を検討し、一電子レドックスサイクルの活性化を目指した。



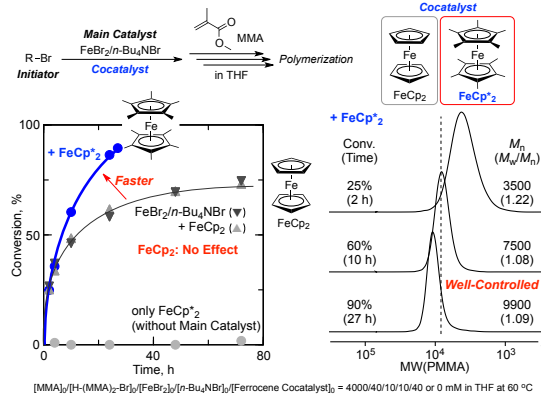
4. 研究成果

(1) 鉄触媒とフェロセン助触媒の組み合わせによる高活性オール鉄触媒系

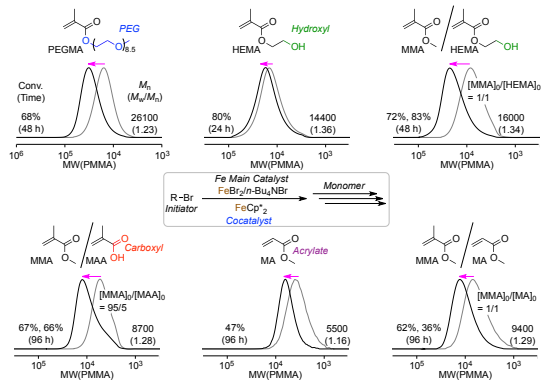
我々はこれまでにルテニウム触媒を用いたリビングラジカル重合にフェロセン助触媒を組み合わせると、ルテニウム触媒の活性が向上し、ルテニウムの必要量を低減できることを見出した (Fujimura, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 321-323).

本研究ではこのフェロセンの助触媒効果による鉄主触媒の活性化を検討した。ルテニウム触媒の検討で、サイリックボルタンメトリーの一電子レドックスポテンシャルが主触媒と同程度、あるいは低い場合に、助触媒の効果が発現する傾向が得られていたので、様々な鉄触媒とフェロセン誘導体について、サイリックボルタンメトリーで一電子レドックスポテンシャルを比較した。その結果、

臭化鉄にテトラブチルアンモニウム塩を組み合わせた触媒系 ($\text{FeBr}_2/n\text{-Bu}_4\text{NBr}$) に、デカメチルフェロセン (FeCp^*_2) を助触媒として組み合わせ、臭素開始剤を用いてメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合を行うと、鉄触媒の活性が向上することを見出した。なお、同じ条件でフェロセンは助触媒の効果を得られなかった。



この触媒系は制御性に優れており、モノマー添加による鎖延長、高分子量体合成 (1000 量体条件) などが可能であった。また、従来の鉄触媒は配位子によって触媒活性を向上させていたが、高極性モノマーに対して用いると、配位子が不可逆に脱離し、触媒活性が著しく低下する問題があった。しかし、 $\text{FeBr}_2/n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 触媒系に FeCp^*_2 を組み合わせた場合は、配位子に頼ることなく触媒活性が向上したので、極性モノマーに対して用いても、触媒活性がそれほど低下しない。この特徴によって、PEG、カルボン酸、水酸基などの極性の高い側鎖を有するモノマーの重合制御が可能となった。



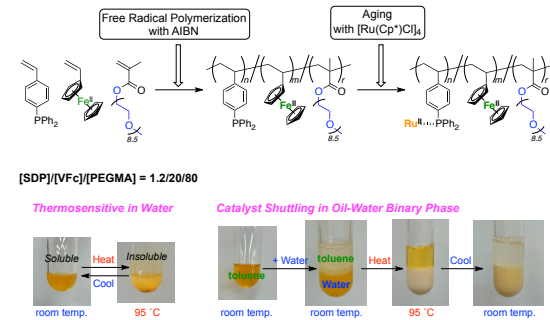
本研究成果をまとめた論文はアメリカ化学会の *Macromolecules* に掲載され、雑誌のカバーに採択されるほど高評価を得た。

(2) 高分子担持高活性触媒：金属残渣の低いポリマーの精密合成

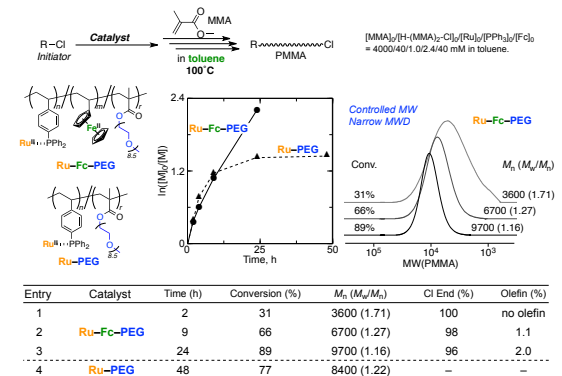
フェロセンの Cp 環は芳香族性を有しており、官能基の導入が可能である。これにより、助触媒に機能を付与できると考えた。例えばビニルフェロセンのビニル基はラジカル重合が可能なので、高分子鎖にフェロセンを導入可能である。この特徴を活かし、高分子担

持型触媒/助触媒を設計し、これを用いた重合で触媒残渣の除去を検討した。

そこで、ルテニウムを担持するトリフェニルホスフィンモノマー、高温では疎水性、低温では親水性になる PEG を側鎖に有するモノマー、ビニルフェロセンの三元ランダム共重合でポリマーを合成し、ルテニウム触媒をホスフィンに担持させた。このポリマーの水溶液は感温性を示し、低温では溶けたが、高温になると不溶化した。また、室温でトルエンに溶かし、そこに水を足すと、水相に移動した。しかし、加熱すると、トルエンの有機相に移動し、さらに冷却すると水相に再移動した。これら結果は、有機溶媒中、高温で行う重合ではよく溶けて触媒として機能し、重合後冷却して水を加えるとこの高分子担持触媒が水相に移動することを示唆した。

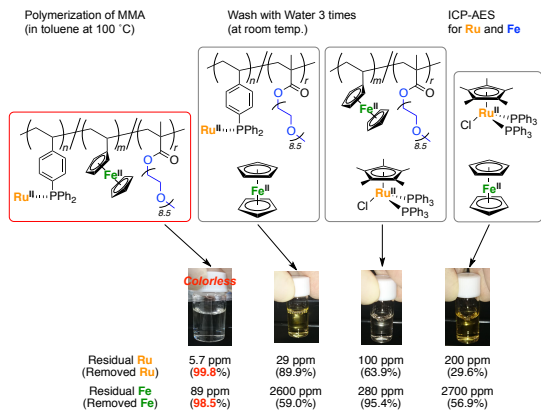


実際にこの高分子担持触媒を用い、ハロゲン開始剤と組み合わせると、メタクリル酸メチルの重合を行うと、重合はよく制御された。なお、ビニルフェロセンを用いずに合成した高分子担持触媒も検討したが、重合が途中で停止し、フェロセン助触媒の効果を確認された。



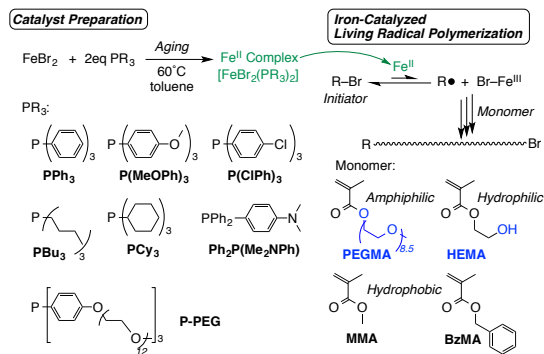
Entry	Catalyst	Time (h)	Conversion (%)	M_n (M_w/M_n)	Cl End (%)	Olefin (%)
1		2	31	3600 (1.71)	100	no olefin
2	Ru-Fc-PEG	9	66	6700 (1.27)	98	1.1
3		24	89	9700 (1.16)	96	2.0
4	Ru-PEG	48	77	8400 (1.22)	-	-

こうして得られたポリマーについて、重合後に水で三回洗浄したところ、金属触媒の色がつかない無色のポリマーを得た。金属残渣を ICP 発光分光分析法で評価したところ、生成ポリマーの金属量は極めて少ないことがわかった。比較として、金属を担持せずに重合を行ったが、この場合は同じ操作で洗浄しても金属が除去されていないことも示された。

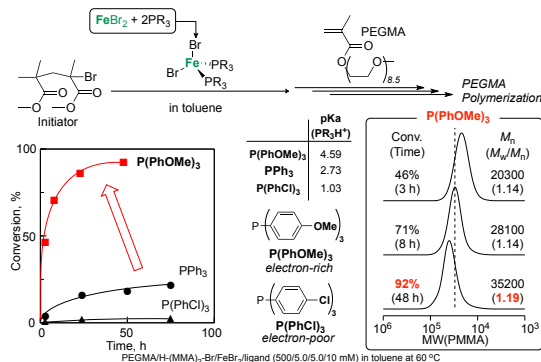


(3) 配位子設計による高活性鉄触媒系

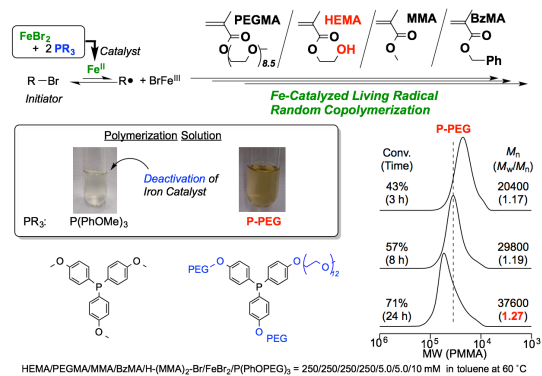
臭化鉄 (FeBr_2) に様々なホスフィン配位子を組み合わせたところ、電子供与性を高め、鉄中心をプロテクトする配位子を用いると、触媒活性が高まることを見出した。



例えば、側鎖に PEG 鎖を有するメタクリレート重合に対し、パラ位にメトキシ基を有するトリフェニルホスフィンを用いると、重合が高重合率まで進行し、分子量分布の狭いポリマーを与えることがわかった。



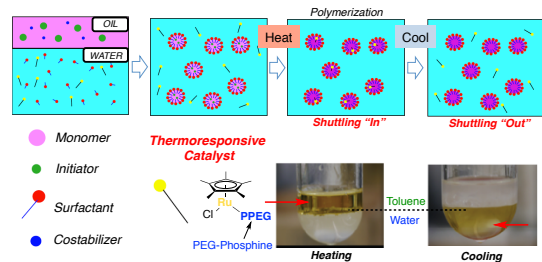
さらにメトキシ基を PEG 鎖に置換すると、極性基に対する耐性が向上することがわかった。例えば、水酸基含有モノマーを含む共重合で、メトキシ基のホスフィンを用いると、触媒の色に基づく色が薄くなり、触媒活性が低下するが、PEG 鎖を導入した配位子を用いると、触媒の色を維持し、重合が円滑に進行した。このように、電子供与性に加えて、分子量の大きい置換基を導入することで、鉄触媒の活性・官能基耐性が向上することがわかった。



(4) 高活性乳化重合系の開発

乳化重合は工業的によく用いられる重合プロセスであるが、金属触媒系を用いると、重合後の金属除去が難しい。

本研究では高温では疎水性に低温では親水性を示し、感温性を有する PEG を配位子に導入することで、乳化重合で用いた時に、重合後に金属触媒が水相に移動することを期待して、PEG を有するルテニウム触媒を用いた乳化重合を検討した。



実際に、このようなルテニウム錯体が乳化重合で触媒として機能し、さらに水洗で金属を除去できることを示した。さらに、上述したフェロセンの組み合わせによって、触媒活性をさらに向上させた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

(1) Nishizawa, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.: Phosphine-Ligand Decoration toward Active and Robust Iron Catalysts in LRP. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3342-3349.

(2) Fujimura, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.: A thermoresponsive polymer supporter for concerted catalysis of ferrocene with a ruthenium catalyst in living radical polymerization: high activity and efficient removal of metal residues. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 7821-7826.

(3) Bultz, E.; Ouchi, M.; Nishizawa, K.; Cunningham, M. F.; Sawamoto, M.: Shuttling Catalyst for Living Radical Miniemulsion Polymerization: Thermoresponsive Ligand for Efficient Catalysis and Removal. *Acs Macro Lett.* **2015**, *4*, 628-631.

(4) Fujimura, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.: Ferrocene Cocatalysis for Iron-Catalyzed Living Radical Polymerization: Active, Robust, and Sustainable System under Concerted Catalysis by

Two Iron Complexes. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4294-4300. (Selected as Front Cover)

(5) Nishizawa, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.: Design of a hydrophilic ruthenium catalyst for metal-catalyzed living radical polymerization: highly active catalysis in water. *Rsc Adv.* **2016**, *6*, 6577-6582.

(6) Fujimura, K.; Ouchi, M.; Tsujita, J.; Sawamoto, M.: Cationic Cp*-Ruthenium Catalysts for Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Cocatalyst-Independent Catalysis Tuned by Counteranion. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2962-2970.

(7) Su, X.; Nishizawa, K.; Bultz, E.; Sawamoto, M.; Ouchi, M.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F.: Living CO₂-Switchable Latexes Prepared via Emulsion ATRP and AGET Miniemulsion ATRP. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6251-6259.

(8) Bultz, E.; Ouchi, M.; Fujimura, K.; Sawamoto, M.; Cunningham, M. F.: Ferrocene cocatalysis for ruthenium-catalyzed radical miniemulsion polymerization. *Polymer*, **2016**, *106*, 313-319.

(9) Ouchi, M.; Sawamoto, M.: Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Discovery and Perspective. *Macromolecules*. **2017**, *50*, 2603-2614

(10) 大内誠, 澤本光男, 金属触媒リビングラジカル重合: 配位子設計によるリビングラジカル重合触媒の高活性化, 触媒の設計・反応制御 事例集, **2013**, *62*, 586-595.

(11) 大内誠, 寺島崇矢, 澤本光男, 金属触媒リビングラジカル重合: 触媒の高活性化・高耐久性・高機能化, 触媒, **2013**, *55*, 58-64.

(12) 大内誠, 寺島崇矢, 澤本光男, 精密ラジカル重合の展開 反応制御と機能性分子鎖の精密構築, 高分子, **2013**, *52*, 252-255.

[学会発表] (計 16 件)

(1) Sawamoto, M.; “Frontiers in Precision Polymer Synthesis by Precision Radical Polymerization”, The Third Elsevier International Symposium: Frontiers in Polymer Science; Meliá Sitges Hotel Congress Centre, Sitges, Spain, May 21-23, 2013.

(2) Sawamoto, M.; “Precision Radical Polymerization: Catalysis and Functional Polymers”, The 34th Australasian Polymer Symposium (34APS); Darwin Convention Centre, Darwin, Australia July 7-10, 2013.

(3) Sawamoto, M.; “Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Perspective and Future”, The 10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME-10); Durham University, Durham, UK., August 18- 22, 2013.

(4) Sawamoto, M.; “Precision Polymers and Self-Folding Macromolecules by Metal-Mediated Precision Radical Polymerization”; European Polymer Conference 2014 (EUPOC 2014),

European Polymer Federation (EPF); Palazzo Feltrinell, Gargnano, Lago de Garda, Italy, May 25-29, 2014.

(5) Sawamoto, M.; “Living Cationic and Living Radical Polymerizations: From Designed Catalysis to Precision Functional Polymers”; NIMS Conference “A Strong Future from Soft Materials”, National Institute for Materials Science (NIMS), つくば市, 2014年7月1-3日

(6) Sawamoto, M.; “Precision Radical Polymerization by Transition Metal Catalysts: Catalyst Design and Functional Polymers”, 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2014), Polymer Division, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); Chiang Mai, Thailand, July 6-11, 2014.

(7) 澤本 光男; “精密重合と精密高分子合成: 次世代を目指して”, 高分子学会, 第59回高分子夏季大学; 東京お台場, July 17, 2014.

(8) Sawamoto, M.; “Precision Radical Polymerization by Transition Metal Catalysts: Catalyst Design and Functional Polymers”, 2014 Inter-Academy Seoul Science Forum (2014 IASSF); Seoul, Korea, November 14, 2014.

(9) Sawamoto, M.; “Precision Radical Polymerization with Metal Catalysts and Precision Functional Polymers Thereby”, The European Polymer Federation Congress 2015 (EPF 2015); Dresden, Germany, June 15-21, 2015.

(10) Sawamoto, M.; “Precision Functional Polymers by Living Radical Polymerization”, The 4th Federation of Asian Polymer Societies - International Polymer Congress (4FAPS-IPC2015); Kuala Lumpur, Malaysia, October 5-8, 2015.

(11) Sawamoto, M.; “Precision Functional Polymers by Precision Polymerization”, The 14th Pacific Polymer Conference (PPC15); Kauai, Hawaii (HA), U. S. A., December 9-11, 2015.

(12) Sawamoto, M.; “Precision functional polymers by precision radical polymerization”, Symposium on Controlled Macromolecular and Supramolecular Architectures for Sustainability, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015); Honolulu, Hawaii (HA), U. S. A., December 15-20, 2015.

(13) Sawamoto, M.; “Precision Polymerization for Precision Functional Polymers”, The Humboldt Foundation Seminar at the University of Hamburg; Hamburg, Germany, August 30, 2016.

(14) Sawamoto, M.; “Living Radical and Living Cationic Polymerizations: Emerging Technology for Precision Functional Polymers”, The Emerging Polymer Technologies Summit; Melbourne, Australia, September 14-16, 2016.

(15) Sawamoto, M.; “Frontiers in Polymer

Synthesis for Molecular Engineering”, The 1st International Conference of Molecular Engineering of Polymers (MEP-1); Shanghai, China, October 14–16, 2016.

(16) Sawamoto, M.; “Precision Polymerization and Precision Synthesis of Designed Functional Polymers”, International Conference on Polymer Science and Technology: Advances in Polymer Science and New Generation Technologies (MACRO-2017); Thiruvananthapuram, India, January 8–11, 2017.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤本 光男 (SAWAMOTO Mitsuo)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 90150325

(2) 研究分担者

大内 誠 (OUCHI, Makoto)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 90394874

寺島 崇矢 (TERASHIMA, Takaya)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 70452274