

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810021

研究課題名(和文)有機テルル化合物の光反応性の解明と、リビングラジカル重合への応用

研究課題名(英文) Study on the photochemical reactivity of organotellurium, and its application for living radical polymerization

研究代表者

中村 泰之(Nakamura, Yasuyuki)

京都大学・化学研究所・特定准教授

研究者番号：30456826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：種々の構造を持つ有機テルル化合物について、光照射による炭素-テルル結合開裂反応の効率を明らかにし、これら化合物をリビングラジカル重合反応へ適用した。有機テルル基を末端に持つポリマーの効率的な光ラジカル生成反応を用いて、ポリマーのラジカルカップリング反応を開発し、さらにラジカル重合反応機構の解析に応用できることを見出した。有機テルル化合物を用いた酢酸ビニルのリビングラジカル重合反応について詳細な検討を行った。当初目的とした高度な重合制御を達成することはできなかった。

研究成果の概要(英文)：The reactivity of C-Te bond photolysis of various organotellurium compounds was studied, and the living radical polymerization employing these compounds was examined. The efficient radical generation from living polymer bearing organotellurium group at chain end under photoirradiation was utilized for the radical coupling reaction of polymers, and also the clarification of the mechanism of radical polymerization. Although the living radical polymerization of vinyl acetate using organotellurium compounds was studied in detail, a highly controlled polymerization was not achieved as targeted.

研究分野：有機化学

キーワード：ラジカル反応 ラジカル重合 光反応 リビングラジカル重合 テルル 高分子反応

### 1. 研究開始当初の背景

リビングラジカル重合反応は機能性高分子材料の合成法のきわめて優れた方法であることから、高い合成力を持つリビングラジカル重合の開発は学術的にも産業的にも重要な課題である。申請者のグループでは優れた合成力を持つ、有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合法 TERP を開発している。さらに、本反応が光照射により効率的に進行することを見出している。一方、有機テルル化合物の光反応性は十分には明らかにされていない。そのため、これを解明することは、TERP の合成力を拡大させると期待された。

### 2. 研究の目的

有機テルル化合物の光照射による C-Te 結合の活性化、すなわち結合のホモ開裂によるラジカル生成について、定量化を行う。これをもとに、高い光活性化効率(ラジカル生成効率)を持つ有機テルル化合物の合成、および光(重合)反応への利用を行う。本研究により光 TERP の精密化と適用範囲の拡大を行い、合成反応としての有用性を拡大する。具体的には、以下の項目について明らかにすることを研究目的とした。

- (1) 有機テルル化合物の光反応性(光ラジカル生成)を定量化する。
- (2) 有機テルル化合物の構造を変化させることにより光反応を制御する。
- (3) 有機テルル化合物を用いた光リビングラジカル重合法(光 TERP)の精密化と合成適用範囲の拡大を図る。とくにこれまで制御重合が困難であった酢酸ビニルの重合について検討する。

### 3. 研究の方法

有機テルル化合物の光反応性の定量化は TEMPO との反応を光照射下で行うことにより行った。光反応の量子収率を求めることによる定量化を行うとともに、構造の異なるテルル化合物の反応性については、反応速度の比較から相対的な定量化を行った。一方、フラッシュレーザーフォトリシスを用いた検討もあわせて行い、ラジカル生成効率と、生成したラジカルの寿命について調べた。

種々の構造を持つテルル化合物を用いて光照射によるリビングラジカル重合反応を行い、構造と重合制御能の関係について検討を行った。さらに光重合がラジカル生成に熱を必要としない特徴を生かした高分子合成について検討を行った。一方、有機テルル化合物を用いて合成した、末端に有機テルル基を持つリビングポリマーからの光ラジカル生成を利用したカップリング反応の開発、およびこの反応を利用した高分子合成を行うとともに、ラジカル重合反応の停止反応機構の解析にも応用した。

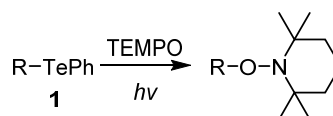
酢酸ビニルの TERP について、開始剤や反応条件の重合制御能に対する効果、および頭

結合の割合の変化について詳細に検討を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 有機テルル化合物の定量化

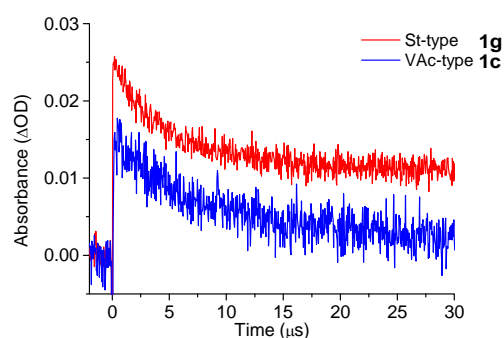
光照射により有機テルル化合物からラジカルを生成させ、それを TEMPO でトラップすることで、光反応量子収率を求めた (Scheme 1)。TERP でもっともよく用いられている化合物 **1a** について検討を行ったところ、量子収率は 0.84 であった。非常に高い量子収率はテルル化合物の高い光反応性をよく説明した。化合物の置換構造を変えて反応速度を比較したところ、より C-Te 結合解離エネルギーが小さい化合物ほど速度が大きいことがわかった。光ラジカル生成の反応性と結合解離エネルギーに相関があることが示唆された。



R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Et)C (**1a**),  
(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>Et)C (**1b**), (CH<sub>3</sub>)(OAc)C (**1c**),  
tBu (**1d**), iPr (**1e**), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (**1f**), Ph (**1g**)

**Scheme 1.** Reaction of organotellurium compounds with TEMPO under photoirradiation.

有機テルル化合物における光 C-Te 結合開裂をより詳細に明らかにするため、フラッシュレーザーフォトリシス (PLP) を用いた測定を行った。C-Te 結合に対応する 355 nm のピコ秒レーザーパルス照射し、過渡吸収スペクトルを測定した。検討は光ラジカル生成の効率が良いと考えられるポリスチレン末端構造のテルル化合物 **1g** と、比較して光ラジカル生成効率が低いポリ酢酸ビニル末端構造の **1c** について行った。その結果、いずれの化合物においても PhTe ラジカルに対応すると考えられる 320 nm の吸収帯の発生とその減衰が観測された (Figure 1)。



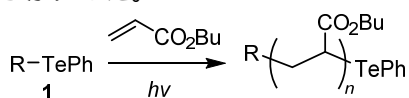
**Figure 1.** Transient absorption spectra of the photolysis of organotellurium compounds.

パルス照射直後に最大吸収変化が観測され、**1g** の変化量は **1c** のおよそ 1.5-2 倍であった。すなわち、この差は C-Te 結合開裂の起こりやすさをあらわしている。一方、吸収差の減衰より PhTe ラジカルが炭素ラジカルあるいは

は PhTe ラジカルと結合して消失する速度を求めたところ、1c のほうが 1g よりも速度が大きかった。反応速度に関するより詳細な測定および、構造の大きく異なるテルル化合物を用いた実験が必要である。本実験により、PLP が有機テルル化合物の光反応の定量化に有効であることを明らかにした。

## (2) 有機テルル化合物を用いた光リビングラジカル重合 (光 TERP)

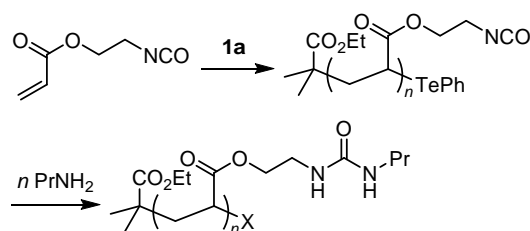
さまざまな構造の有機テルル化合物から光照射により効率よくラジカルが生成することを利用し、これら化合物を光リビングラジカル重合の制御剤として用いた。従来用いられてきた 1a に加え、1b~1e を制御剤としてアクリル酸ブチルの光重合を行ったところ、十分な制御が行えた (Scheme 2)。これより、光 TERP においてはさまざまな構造の有機テルル化合物が制御剤として利用できることを明らかにした。



Scheme 2. Polymerization of butyl acrylate.

光 TERP の特徴としてラジカル生成に加熱を必要としない点があり、これは熱的な副反応を含むラジカル重合の制御に有利である。アクリル酸ブチルの重合を加熱条件と 0 での光条件で TERP を行ったところ、光条件のほうが優れた分子量制御を示した。<sup>13</sup>C NMR によりバックバイティング反応に由来する分岐構造の量を求めたところ、モノマー単位数に対して加熱条件では 2% であったのに対し、光条件では 0.1% 以下であった。主鎖中の分岐構造は、ポリマーの熱安定性を下げることが知られており、材料としては分岐のないポリマーが求められる。低温での光 TERP が分岐を持たないポリアクリル酸エステルの合成に有効であることを明らかにした。

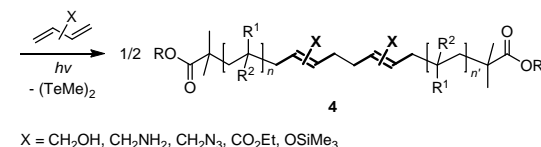
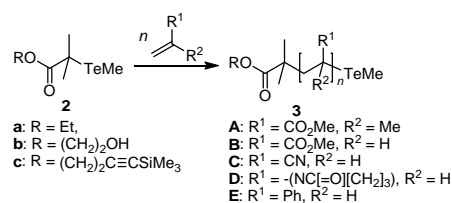
次に、熱的に不安定な官能基であるイソシアネート (NCO) 基をもつアクリル酸エステルの重合を行った (Scheme 3)。熱条件での重合では生成ポリマーの分子量分布が大きくな一方、光条件では分子量分布の狭い、分子量制御されたポリマーが得られた。NCO 基はアルコールやアミンに対して高い反応性を持つ。そこで、生成物に対してプロピルアミンを作用させたところ、NCO 基は完全に対応するアミド基に変換された。このように、NCO 基を側鎖にもつポリマーは容易に修飾ができるため、機能性ポリマーの前駆体としての利用が可能であることを示した。



Scheme 3. Polymerization of (2-isocyanatoethyl)acrylate.

## (3) ポリマーの光ラジカルカップリング反応

本研究開始前に TERP により合成したポリイソプレンの光ラジカルカップリング反応を開発している。上記の研究によりさまざまな末端構造を持つ有機テルル基を末端に有するリビングポリマーからも、効率的な光ラジカル生成と、ラジカルカップリングが行えることが示唆された。



Scheme 4. Diene-assisted radical coupling of living polymer.

まず有機テルル基を末端に有するポリメタクリル酸メチル (PMMA) に対して光照射を行ったところ、ラジカルカップリング生成物は 32% のみであり、ほかは不均化生成物であった。イソプレンを 50 当量添加したところ、狭い分子量分布を持つカップリング生成物が 95% の収率で得られた (Scheme 4)。用いたリビングポリマーの末端活性度が 96% であったことから、実質のカップリング収率は 99% であった。MALDI-TOF-MS による分析により、イソプレンのポリマー末端へ挿入を伴ったラジカルカップリングが起きていること、および大過剰のイソプレンを用いているにもかかわらず、イソプレンが 2 分子挿入した生成物が選択的 (97%) に得られたことがわかった。イソプレンの当量を 10 当量に減らすことで、高いカップリング収率 (94%) を保ったまま、イソプレン 2 分子挿入生成物の割合を 99% に上がった。本反応は一般的には困難とされる高分子量ポリマーのカップリングをも効率的に行うことができた。分子量 38800 の PMMA のカップリング反応も収率 90% でカップリング体をえることに成功した。

続いて、官能基をもつ共役ジエンを用いて、興味深い「中央官能基化」構造をもつポリマーを合成した。ヒドロキシル基やアミノ基、

アジド基など種々の官能基をもつ共役ジエンを用いてラジカルカップリング反応を行うことにより、ポリマー鎖中央に官能基が2個挿入されたポリマーを選択的に合成することに成功した。導入できる官能基の幅が広いことが本反応の合成的に有用な点である。また、(修飾)スチレンもカップリングの添加剤として用いることができた。さらに、これら得られたカップリング生成物における、イソプレン(またはスチレン)挿入部分の構造について検討を行った。小分子テルル化合物を用いたモデル反応により、ジエンを用いたときは1,4付加構造が主であることを明らかにした(Figure 2)。

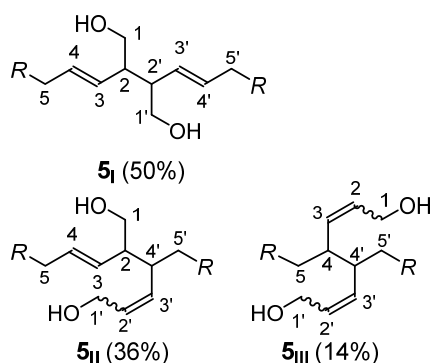
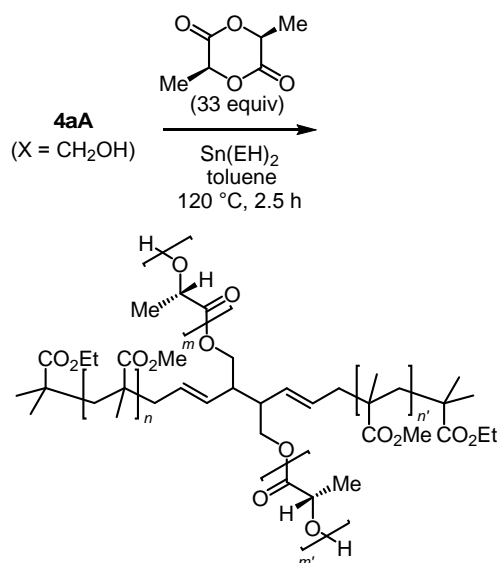


Figure 2. Structures of diene-assisted RC products prepared from **1a** and 2-hydroxymethyl-1,3-butadiene.

本反応の合成的に優れた点は、さまざまなポリマーのカップリング反応を行える点である。すなわち、同様の反応により、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、オポビニルピロリドン、ポリスチレンのラジカルカップリング反応を行うことができた。

本反応は対称的な構造をもつ種々のポリマーの合成に有用である。たとえば、ヒドロキシル基またはトリメチルシリルプロパルギル基で修飾された有機テルル化合物を開始剤に用い、重合と、ヒドロキシル基をもつジエンを用いたカップリングを行うことで、両末端と中央に2個官能基をもつポリマーを合成することができた。一方、ヒドロキシル基を持つジエンを用いてPMMAのラジカルカップリング反応をおこなった後、生成物の中央の2つのヒドロキシル基を開始基としてL-ラクチドの開環重合を行うことで、簡便に狭い分子量分布をもつ混合鎖星型ポリマーの合成に成功した(Scheme 5)。



Scheme 5. Synthesis of 4-miktoarm star polymer.

これらのように、本ラジカルカップリング反応は、対称構造を持つポリマーおよび中央官能基化ポリマーの新しい合成法として、非常に優れた合成力を持つ。これを用いたさまざまなポリマーの合成が期待できる。

#### (4) ラジカル重合停止反応機構の解明

ラジカル重合の停止反応はポリマー末端ラジカル同士の反応であり、結合または不均化のいずれかの反応が起こる。これにより、生成物の分子量と末端構造が大きく異なるため、停止反応の機構(選択性)の理解は高分子合成において不可欠である。しかし今までに機構は十分には明らかにされておらず、多くのモノマーについていまだに議論がある。

研究成果(3)で開発した光ラジカルカップリング反応は、イソプレンを添加しない場合はポリマー末端ラジカル同士の反応を選択的に行える。そのため、生成物の分子量がもとの2倍であるか、もとのままであるかの分析により、直接的に停止反応の結合と不均化の選択性を明らかにすることができる。この手法はこれまでの停止反応研究にはなかった、分析における高い明瞭さを持っている。

この方法を用いて、PMMAラジカルの停止反応を分析したところ、結合と不均化の選択性はおよそ従来知られている値と同様であった。しかし、温度を上げるにしたがって結合反応が増えることを明らかにし、この変化における熱力学的パラメータを決定することに成功した。結合反応の増加は、従来の認識とは異なるものであるのに加え、本件旧は温度依存性を精密に定量化した初めての例である。

一方、ポリアクリル酸メチルラジカルの停止反応を分析したところ、従来の選択的な不均化という一般認識に反して、選択的な不均化反応が起きることを明らかにした。これらの成果より明らかのように、本手法はラジカル停止反応機構を詳細に明らかにできると

期待できる。

#### (5) 酢酸ビニルの TERP

まず開始剤 (1a~1d) の構造が酢酸ビニルの TERP における重合制御に与える効果について検討を行った。その結果、アゾ化合物を用いた場合は 1a と 1b の差はなかったものの、光重合においては 1b がもっともよい制御能を示した。しかし一方で、分子量が 3000 程度よりも大きくなると分子量分布が広くなり、重合制御が失われた。この問題点は光照射の波長の変更では変化しなかった。

重合中における頭頭結合の量の変化を追跡し、問題点を明らかにした。頭頭結合末端の重合進行にともなう増加と、これまでに明らかにされている、モノマーへの頭尾付加と頭頭付加の起こる確率比にしたがった理論的な頭頭結合末端の増加を比較したところ、両者はほぼ一致した。この結果は、TERP において、頭頭結合末端ラジカルが生成すると、次のモノマー付加より早く速やかにドーマント種へと変換され、このドーマント種は再活性化されない停止種となることを示唆した。

次に頭頭付加反応の確率が低下する低温での光重合を検討した。0、-20 で反応を行ったところ、温度を下げることにより、頭頭結合末端の割合は増加したが、十分な重合制御は得られなかった。またこのとき、光ラジカル開始剤を併用した重合条件も検討したが、望ましい結果は得られなかった。以上のように、酢酸ビニルの TERP による制御重合は目的を達成することはできなかった。

#### 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 5 件)

Yasuyuki Nakamura, Mengmeng Yu, Yu Ukai, Shigeru Yamago, "Organotellurium-mediated radical polymerization under photo irradiation", *ACS Sym. Ser.*, 査読あり, 掲載決定済み (2015 年発行予定)

Yasuyuki Nakamura, Kouji Nakanishi, Shigeru Yamago, Yoshinobu Tsujii, Kenichi Takahashi, Takashi Morinaga, Takaya Sato, "Controlled polymerization of Protic Ionic Liquid Monomer by ARGET-ATRP and TERP", *Macromol. Rapid. Commun.*, 査読あり, 35 巻, 2014, 642-648. DOI: 10.1002/marc.201300855

Yasuyuki Nakamura, Takahiro Arima, Shigeru Yamago, "Modular Synthesis of Mid-Chain-Functionalized Polymers by Photoinduced Diene- and Styrene-Assisted Radical Coupling Reaction of Polymer-End Radicals", *Macromolecules*, 査読あり, 47 巻, 2014, 582-588. DOI:

10.1021/ma402354m

Shigeru Yamago, Yasuyuki Nakamura, "Recent progress in the use of photoirradiation in living radical polymerization", *Polymer*, 査読あり, 54 巻, 2013, 981-994. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.11.046

Yasuyuki Nakamura, Shigeru Yamago, "Organotellurium-mediated living radical polymerization under photoirradiation by a low-intensity light-emitting diode", *Beilstein. J. Org. Chem.*, 査読あり, 9 巻, 2013, 1607-1612. DOI: 10.3762/bjoc.9.183

[学会発表](計 12 件)

萩原祐, 中村泰之, 山子茂, "ラジカル-ラジカル反応の選択性における溶媒ケージ効果", 日本化学会第 95 春季年会, 2015, 3 月 28 日, 船橋

中村泰之, 山子茂, "(メタ)アクリル酸エステルのラジカル重合における停止反応機構の解明", 日本化学会第 95 春季年会, 2015, 3 月 28 日, 船橋

中村泰之, 山子茂, "有機テルル化合物の光活性化を用いたラジカル重合停止機構の解明", 第 41 回有機典型元素化学討論会, 2014, 11 月 28 日, 宇部

萩原祐, 中村泰之, 山子茂, "メタクリロニトリルのラジカル重合停止反応機構の解明", 第 63 回高分子討論会, 2014, 9 月 25 日, 長崎

范唯佳, 中村泰之, 登阪雅聡, 山子茂, "構造制御されたテレケリックポリマーと多分岐架橋剤のチオール・エン反応によるゲルの合成", 第 63 回高分子討論会, 2014, 9 月 25 日, 長崎

中村泰之, 山子茂, "ビニルモノマーのラジカル重合停止反応機構の解明", 第 63 回高分子年次大会, 2014, 5 月 28 日, 名古屋

仲内阿季, 中村泰之, 登阪雅聡, 山子茂, "TERP-RC 反応により合成した、テレケリックポリマーを用いた、構造の制御されたポリ(N-ビニルピロリドン)ゲルの合成", 日本化学会第 94 春季年会, 2014, 3 月 27 日, 名古屋

中村泰之, 山子茂, "ラジカル重合停止機構の解明", 日本化学会第 94 春季年会, 2014, 3 月 27 日, 名古屋

中村泰之, 仲西幸二, 山子茂, 辻井敬亘, 森永隆志, 佐藤貴哉, "高度に構造制御されたプロトン性アンモニウム塩型イオン液体ポリマーのリビングラジカル重合を用いた合成", 第 63 回高分子討論会, 2013, 9 月 13 日, 金沢

Yasuyuki Nakamura, Naoki Noguchi, Shigeru Yamago, "Determination of the termination mechanism in radical polymerization of conjugated monomers", 第 63 回高分子討論会, 2013, 9 月 11 日, 金

沢

中村泰之、有馬隆弘、山子茂, “有機テルル化合物の光活性化に基づくポリマーの精密ラジカルカップリング反応の開発”, 高分子研究発表会(神戸)2013, 2013, 7月12日, 神戸

榊原 正也、登阪 雅聡、中村 泰之、山子茂, “TERP により合成したテレケリックポリマーと四分岐架橋剤との反応による構造制御されたゲルの作製”, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29 日, 京都

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

中村 泰之 ( NAKAMURA, Yasuyuki )

京都大学・化学研究所・特定准教授

研究者番号：30456826