

平成 22 年 5 月 30 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008 ~ 2009
 課題番号：20750032
 研究課題名 (和文) 高周期 15・16 族原子ラジカルの同定と反応性解明の基礎研究
 研究課題名 (英文) Fundamental study of the characterization and reactivity of Group 15 and 16 heteroatom radicals

研究代表者
 中村 泰之 (NAKAMURA YASUYUKI)
 京都大学・化学研究所・助教
 研究者番号：30456826

研究成果の概要 (和文)：

15、16 族高周期ヘテロ元素化合物のラジカル反応性について検討した。光照射により有機テルル化合物から効率的にラジカルが生成すること、およびこれを利用した光リビングラジカル重合法を開発した。さらに種々の構造をもつテルル化合物からのラジカル生成を基にしたリビングラジカル重合開発、およびその詳細な検討を行った。

研究成果の概要 (英文)：

The radical reactivity of Group 15 and 16 heteroatom compounds was studied. The photoinduced living radical polymerization using organotelluriums was developed based on the efficient radical generation from organotelluriums. The details of the polymerization mediated by organoheteroatoms were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：有機化学、高分子化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：有機元素化学・カルコゲン・テルル・ラジカル・リビング重合・光化学反応

1. 研究開始当初の背景

ラジカル反応は一般的に反応速度が大きいことや、溶媒効果が小さいこと、極性基を含む官能基共存性が高いなど、イオン反応などほかの有機化学反応と異なるさまざまな特徴を有している。これらのことから、ラジカル反応は有機 (合成) 化学において重要な位置を占めている。ラジカル反応は、その反応性や反応機構だけではなく、ラジ

カル種そのものの性質 (物理化学的性質) にも大きな興味が注がれてきた。

ヘテロ原子中心ラジカルの研究は、酸素などいくつかの詳細に検討されている元素を除き、ラジカル自身の構造と性質、反応性についてはいまだ発展途上である。さらにラジカル中心が高周期元素となると、研究例は限られ、未解明とされることが多く

残されている。これまでに 16 族カルコゲン元素のラジカル種は酸素、硫黄ラジカルを中心として多くの研究がなされている。一方、これら二つの元素に比べてより高周期側に位置するセレン、テルル化合物のラジカル種に関する研究はたとえば神戸らによる精力的な研究例があるが、いまだ多くの未解明領域が残されている。

このような状況の中、近年我々のグループではテルル化合物のラジカル反応性を応用したリビングラジカル重合反応を新たに開発している。この重合法は、高い重合制御能、官能基耐性、モノマー汎用性や、柔軟なリビング重合末端の官能基変換とブロック共重合体合成など、さまざまな優れた特長を持つ。さらに、アンチモン化合物、ビスマス化合物を用いても同様のリビングラジカル重合を行うことができることを明らかにしている。

2. 研究の目的

未だ明らかではない、高周期ヘテロ原子ラジカルの ESR による直接的な同定と、その反応性を明らかにし、新しい有機化学反応やリビングラジカル重合反応へと活かすことが本研究の目的である。テルル、アンチモン、ビスマスを用いたリビングラジカル重合において、化合物やラジカルの性質を明らかにすることは極めて重要であり、化合物の構造やラジカル生成法などについて検討を行い、本重合法の有用性を高めることを目指した。

3. 研究の方法

(1) テラニルラジカルの ESR による直接同定のためにはテラニルラジカルの発生方法と、ラジカル種の (安定化による) 長寿命化のためのテルル上の置換基の選択が必要である。本研究ではテラニルラジカルそ

のものの ESR シグナルを得ることを目的としたため、電子的な摂動を与えてテラニルラジカルを安定化させる方法ではなく、立体的にかさ高い置換基をもつテルル化合物を用いた。

(2) 立体的にかさ高い置換基によるテラニルラジカルの安定化効果に期待したリビングラジカル重合のための有機テルル化合物連鎖移動剤を設計し、合成およびこれを用いた重合反応検討を行った。

(3) 光照射による有機テルル化合物からのラジカル生成について、TEMPO を用いたラジカルの捕捉によるラジカル生成効率の検討、および光照射によるリビングラジカル重合の可能性について検討を行った。

4. 研究成果

(総論)

当初からの目的であった、テラニルラジカルなど高周期ヘテロ原子ラジカルの同定は、残念ながら達成にいたらなかった。またテルル化合物に嵩高い置換基を導入した連鎖移動剤は、期待するような高い重合制御を持たなかった。しかし、テルル化合物からのラジカル生成において、光照射を用いると非常に効率よく炭素-テルル結合のホモリシスを行えることを見出し、これを用いた有用性の高い光リビングラジカル重合反応を開発することに成功した。さらに、光重合反応研究から派生して、ポリマー中に含まれている副生成ポリマーの初めての定量的分析、種々の構造をもつテルル化合物の連鎖移動剤としての利用および末端官能基化ポリマー合成へと研究を発展させた。

(各論)

(1) かさ高い置換基をもつテラニルラジカルの合成と ESR 検討

長いテルル-テルル結合のため、速度論

的なテラニルラジカルの安定化基は広い距離範囲にわたりテルル上を覆う必要がある。Figure A1 に示した Mes、Tipp、Mes₂Ph、Tipp₂Ph および後藤らにより開発された Bpq 基を持つジテルリドについて合成検討を行い、それぞれ化合物 **A1**、**A2**、**A3**、**A4** を得た (Figure A1)。Bpq 基をもつジテルリド **A5** については単離同定には至らなかった。**A1-A4** について、1000 W キセノンランプと種々の波長フィルタを用いて光照射を行い、-25 °C–150 °C での ESR 測定を行ったが、テラニルラジカルに対応するシグナルを得ることはできなかった。Comasseto らの報告と同様にスピントラップ存在下、ジテルリドに光照射を行い ESR 測定を行ったがシグナルは得られなかった。テラニルラジカルがシグナルの観測されにくいラジカル種であると考えられる他に、今回 ESR に用いた化合物のテルル上置換基ではテラニルラジカルの安定性を向上させ、寿命を延ばすには十分な効果が得られなかったことが理由として挙げられる。

(2) 立体置換基を用いた重合反応

テルル上の置換基として立体的に嵩高い Mes₂Ph、Tipp₂Ph 基をもつ有機テルル化合物 **B1**、**B2** の合成を行った (Figure B1)。炭素-テルル結合のホモリシスにより発生する炭素ラジカル種が比較的安定な構造を持つテルル化合物は酸素に対して非常に不安定であるということがわかっているが、これに対して **B1**、**B2** は空气中で高い安定性を持っていることがわかった。これは **B1**、**B2** の嵩高い置換基が酸素分子のテルルへの攻撃を妨げているからであると考えられる。

加熱による炭素-テルル結合ホモリシスの効率は、置換基の小さな **1** に比べて **B1**

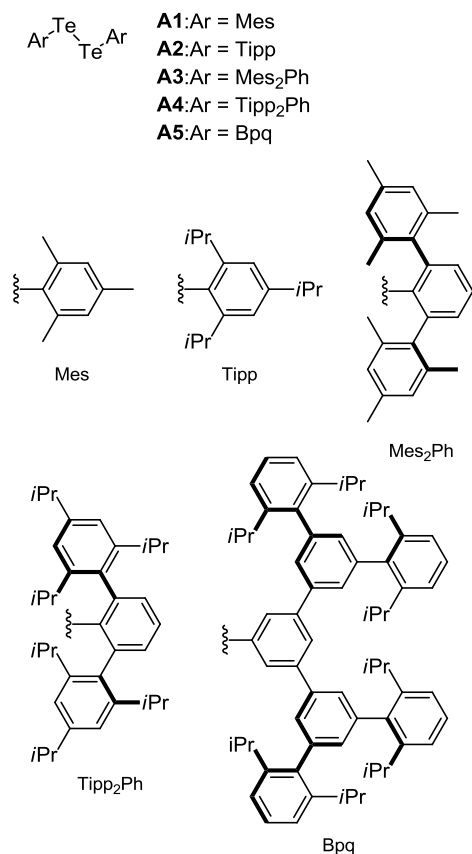


Figure A1.

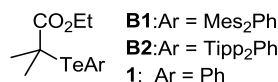
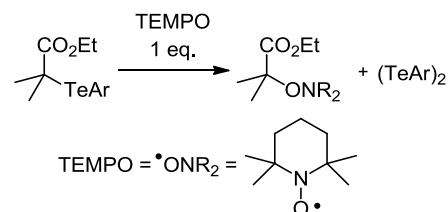


Figure B1

は速くなっており、**B2** はこれよりもさらに速いことがベンゼン中、TEMPO 存在下での加熱実験により示された (Scheme B1)。嵩高い置換基が加熱によるラジカル発生効率を高めることが明らかになった。理由としてテラニルラジカルが置換基により安定化を受けていることと、炭素側置換基とテルル上の置換基の立体反発が考えられる。



Scheme B1.

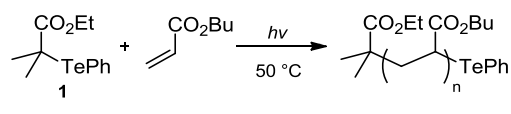
しかしながら、**B1**、**B2** を用いたスチレンの重合反応は制御して行うことができなかった。これはすなわち、立体障害によりテルルを用いるリビングラジカル重合反応の主な機構である交換連鎖反応の効率が低下したためであると考えられる。

(3) テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法と、光重合法の開発

① 炭素-テルル結合をもつテルル化合物が光照射下で効率的にラジカルを生成できることを見出し、これを用いた光リビングラジカル重合法を開発した (*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2100)。反応溶液中のラジカル濃度を調節することが重要であり、比較的弱いと考えられる照射条件となるようフィルタで照射光を調節したときのみにリビングラジカル重合が可能であった。光重合条件は従来法である強い加熱や AIBN をラジカル開始剤として加える条件とは、穏やかな温度で重合を進行させることができることや、添加物を必要としない点で優れている。実際このことを利用し、高分子量体ポリマーの合成にも成功している (Table C1)。この方法を用いても、有機テルル化合物を用いた重合法の特徴である、重合制御、汎用性を失わずに、様々なモノマー種に対して高い重合制御能を示した (Table C2)。

光照射により進行するリビングラジカル重合反応としては、RAFT 法を用いる方法がいくつか報告されているが、連鎖移動剤の分解や溶媒分子などからラジカル生成が起こってしまうなどの問題点がある。今回開発した光重合法はこのような問題点を持たず、また光照射源としても水銀ランプ、

Table C1. Polymerization of n-butyl acrylate in the presence of **1**.



Eq. of monomer	M_n (exp)	PDI
100	12800	1.09
10000	570000	1.23
20000	622000	1.20

Table C2. Polymerization of various monomers (100 eq.) in the presence of organotellurium (R = Ph).

Monomer (Y ¹ , Y ²)	M_n (exp)	PDI
CONHPr, H	11800	1.15
CO ₂ H, H	7000	1.34
CO ₂ (CH ₂) ₂ OH, H	11900	1.22
CN, H	5200	1.18
Ph, H	9000	1.11
CO ₂ Me, Me	10500	1.17
NVP*	9200	1.12
NVI*	9000	1.14
NVC*	21200	1.11

* NVP: N-vinyl pyrrolidone; NVI: N-vinyl imidazole; NVC: N-vinyl carbazole.

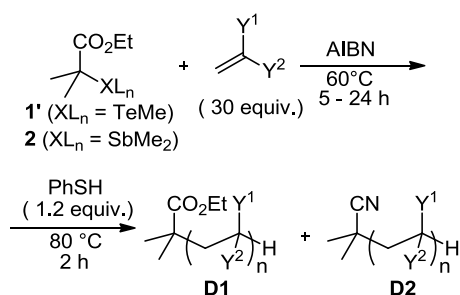
ブラックライト(安価な市販紫外線ランプ)、さらに日光も利用可能である。そのため、連鎖移動剤からの直接的なラジカル生成を用いた有用性の高い光重合法としては初めての例である。

有機テルル化合物 **1** の炭素-テルル結合解離の量子収率は 0.79 と高く、これが高い重合効率と汎用性にも寄与していると考えられる。

また、同様の光照射によるリビングラジカル重合法を有機アンチモン化合物、有機ビスマス化合物についても検討したが、これらでは重合は進行しなかった。

② 重合に用いられるラジカル開始剤は、反応の原理的にはこれ自身も重合開始末端

ラジカルとして働きうる。すなわち、望ましい構造をもつポリマー**D1** 以外にも開始末端構造の異なる副生成ポリマー**D2** を生じる。一方で光重合はラジカル開始剤を要しないため原理的には望ましい **D1** のみが生成するはずである。しかし、これまで **D2** の生成について定量的な検討はなされていなかった。種々のモノマーについて、ラジカル開始剤として AIBN を用いた場合の **D2** 生成量を MALDI-TOF-MS を用いて定量的に検討し、生成量は使用した AIBN 量の増加に伴って増加し、また成長速度定数が小さく、重合時間の長いモノマーほど多いことを明らかにした (論文投稿準備中) (Scheme D1)。さらに、光重合を用いた場合は予想通り **D1** 以外にポリマーは観測されなかった。これらは末端構造まで精密に制御されたポリマーを得る上での重要な知見である。



Scheme D1.

③ 種々の構造をもつテルル化合物について光照射下での炭素-テルル結合の直接ホモリシスによるラジカル生成について検討を行い、結合解離エネルギーと生成効率に相関があることを明らかにした。ここで得られた結果を基にし、従来はラジカル生成の効率が悪いと考えられた、リビングラジカル重合の連鎖移動剤としては用いられてこなかったアルキルテルル化合物のような化合物も連鎖移動剤として用いることが可能であり、ジテルリドを加えるなど反応条

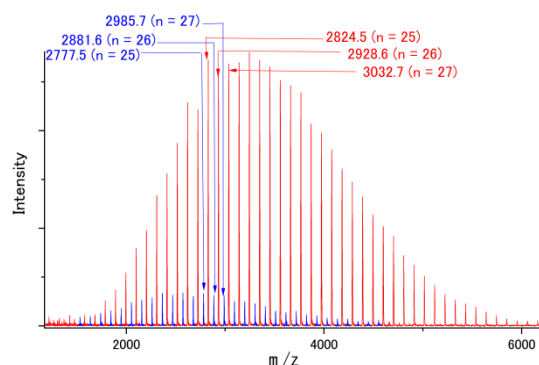
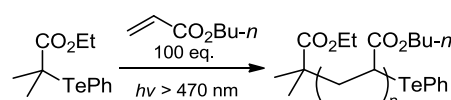


Figure D2. MALDI-TOF-MS of polystyrene synthesized in the presence of **1** and 0.5 eq. of AIBN. Red line indicates the signal of **D1**, and blue line indicates the signal of **D2**.

件を工夫することによりさらに連鎖移動剤として用いることのできるテルル化合物の幅が広がることを見出し (Table E1)。テルル化合物を用いたリビングラジカル重合の汎用性を押し広げるものであると同時に、イソプロピルテルリドのように空気中で安定なテルル化合物を用いても、重合制御が可能であることを示した。

Table E1. Polymerization of *n*-butyl acrylate in the presence of organotellurium.

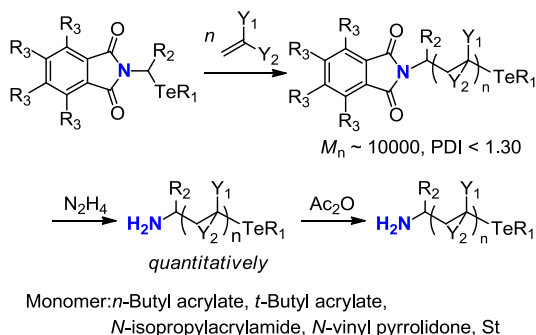


R	Time (h)	M_n (exp)	PDI
<i>t</i> -Bu	2	13900	1.17
<i>i</i> -Pr *	3	13900	1.26

* In the presence of 0.1 eq. of (TePh)₂.

④ フタルイミド基を置換基としてもつテルル化合物に着目し、一級アミノ基 α 末端ポリマーの合成法を開発した (論文投稿準備中) (Scheme F1)。これまで我々の重合法において α 末端の官能基化は、アンチモン化合物を連鎖移動剤として用いた方法が一例報告されているのみであり、導入された官能基も限定的だった (Yamago et al. *Chem.*

Eur. J. **2009**, *15*, 1018)。今回の合成法の開発は、アミノ基およびアミノ基より誘導できる官能基を末端に持つさまざまなポリマーの合成へと応用可能である。



Scheme F1.

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1件)

- ① 山子茂、鵜飼悠、松本篤、中村泰之、Organotellurium-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization Initiated by Direct C-Te Bond Photolysis、*Journal of the American Chemical Society*、査読有、131 巻、2009 年、2100-2101.

[学会発表] (計9件)

- ① 堀江慶太、中村泰之、山子茂、フタルイミドメチルテルリドを用いたリビングラジカル重合とアミノ基末端ポリマーの合成、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 27 日、横浜市
- ② 北田有希絵、中村泰之、小林優、Ray Biswajit、山子茂、有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合における AIBN の影響の定量分析、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 27 日、横浜市
- ③ 堀江慶太、中村泰之、山子茂、フタルイミドメチルテルリドを用いたリビングラジカル重合とアミノ基重合末端ポリマーの合成、日本化学会第 91 回春季年会、2010 年 3 月 27 日、東大阪市
- ④ 中村泰之、鵜飼悠、松本篤、山子茂、Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization by Direct C-Te Bond Photolysis、IKCOC-11、2009 年 11 月 12 日、京都市
- ⑤ 中村泰之、The Development of

Photoinduced Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization、The 1st FAPS Polymer Congress、2009 年 10 月 22 日、名古屋市

- ⑥ 中村泰之、鵜飼悠、松本篤、山子茂、有機テルル化合物を用いた光リビングラジカル重合、特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第 5 回若手コロキウム、2009 年 4 月 16 日、高崎市
- ⑦ 中村泰之、上田季子、山子茂、有機テルル化合物の光活性化による炭素ラジカルの発生、日本化学会第 91 回春季年会、2009 年 3 月 28 日、舟橋市
- ⑧ 鵜飼悠、松本篤、中村泰之、山子茂、有機テルル化合物を用いた光誘起型リビングラジカル重合、第 57 回高分子討論会、2008 年 9 月 24 日、大阪市
- ⑨ 鵜飼悠、松本篤、中村泰之、山子茂、有機テルル化合物を用いた光誘起型リビングラジカル重合、第 57 回高分子学会年次大会、2008 年 5 月 28 日、横浜市

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

- ① 名称：リビングラジカル重合開始剤及びそれを用いるポリマーの製造方法
発明者：山子茂、中村泰之、菅生久仁彦
権利者：大塚化学株式会社
種類：特許権
番号：特願 2009-59704
出願年月日：2009 年 3 月 12 日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ：

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

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・助教

研究者番号：30456826