

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655039

 研究課題名（和文） 重合活性末端における分子内関与を利用した  
立体規則的カチオン重合の開発

 研究課題名（英文） Development of Stereospecific Cationic Polymerization  
through Intramolecular Participation at Polymer-end

 研究代表者 山子 茂 (YAMAGO SHIGERU)  
京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30222368

研究成果の概要（和文）：重合末端におけるモノマー由来の置換基の分子内関与に基づく、カチオン重合における立体規則性制御を目的とし、モデルとなるモノマーを合成し、モデル反応について検討した。その結果、モノマーの選択と、反応条件を精査することで、90%以上の高選択性で対応する反応が進行することを明らかにした。これは、従来法が重合末端の前末端基により立体規則性を制御していたのに対し、モノマーに由来する置換基の重合末端カチオンへの分子内関与により、前末端基効果に寄らない新しい立体規則性重合の可能性を示唆する結果である。同様な発想をラジカル重合の立体規則性に展開することで、99%以上の高立体選択的ラジカル重合の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：New monomers for the stereospecific cationic polymerization were designed and synthesized, and model reactions for the polymerization reaction were investigated. The monomer was designed to utilize intramolecular participation of the olefin-pendant group to the polymer-end cation, which would regulate the direction of an incoming monomer. The model reaction proceeded in good yield with >90% diastereoselectivity by an appropriate choice of the pendant group and Lewis acid used as an activator. The results suggest a new possibility for the control of stereoselectivity by using the polymer-end group, while the conventional method so far utilized steric effects of the penultimate group. The same concept was applied to the monomer design for the stereospecific radical polymerization, and a conditions for the extremely high (>99%) stereospecific radical polymerization was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

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：立体規則性重合、立体選択的反応、カチオン重合、ラジカル重合

## 1. 研究開始当初の背景

高分子化合物における立体規則性は、高分子化合物の物性に直接影響を与える重要な要素であるため、これを制御することは極めて重要な課題である。カチオン重合の中で、ビニルエーテルの重合が最も立体規則性重合が検討されており、エーテル置換基の立体的な要因や、活性化剤として用いるルイス酸

を選択することである程度の選択性でカチオン重合が進行することが報告されている。しかし、その程度は十分に高いとは言えない。また、立体規則性の発現機構として、ルイス酸と錯形成をした重合末端前末端基と立体的要因により、立体規則性が制御されていると提唱されているが、その詳細は不明である。このため、その後の進展はほとんどない。

研究代表者はこれまでに炭素カチオン種を経る典型的な反応であるグリコシル化反応を繰り返すことで、オリゴ糖を選択的に合成する研究を行ってきた。その過程において、グリコシルカチオンの隣接位にあるエステル置換基の隣接基関与を利用することで、生成するグリコシド結合の立体化学を制御すると共に、新たにリン酸誘導体が立体選択的なグリコシド形成に有効であることを明らかにしている。

さらに研究代表者は、有機テルル化合物などの高周期ヘテロ元素化合物を用いたリビングラジカル重合の開発の過程において、有機テルル化合物がリビングカチオン重合の優れた開始剤となることも明らかにしている。

## 2. 研究の目的

本研究では分子内関与を利用する新しい立体規則的なリビングカチオン重合の開発を行うことを目的とする。さらに、これをリビングカチオン重合系へと展開することを図る。また、ラジカル重合もカチオン重合と同様に、立体規則性の制御が困難な重合法である。そこで、本カチオン重合制御法を発想の源とし、重合末端の置換基のみで、すなわち、従来法の前末端基の構造を利用することの無い、新しい立体規則性ラジカル重合の開発についても併せて検討を行った。

## 3. 研究の方法

モノマー**1**では、カチオンに対して分子内関与できる置換基  $X(=O)Z$  が適切な炭素鎖でビニルエーテルと結合していると共に、その結合している炭素上に置換基  $R$  を持つ光学活性なモノマーである。これに対して開始剤 ( $R^+$ ) が反応することで生成するカチオン中間体 **2** は、 $X(=O)Z$  基の分子内関与により環化体 **3** との平衡にあると考えられる。**3** において、置換基  $R$  との立体反発を避けて次のモノマーが反応することで、立体化学が決まると期待される。この反応が繰り返されることで立体規則的の重合が進行すると期待される (図1)。

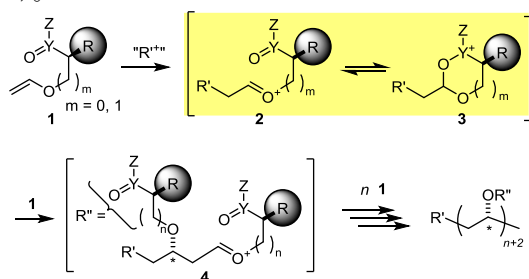


図1. 立体規則的カチオン重合の作業仮説

実際には、本研究では立体規則的の重合の基礎となる想定反応機構を小分子系のモデル

実験により検証を行うとともに、究極の目的である立体規則的なリビングカチオン重合に向けた有効なリビングカチオン系の開発について検討した。

## 4. 研究成果

モデル実験においては、重合末端に生じるカチオン種に分子内関与できる置換基として、エステルおよびアミドを持つビニルエーテル  $H_2C=CHOCH(R)CHCO_2R'$  および  $H_2C=CHOCH(R)CHCONR'$  ( $R'$ ) をオレフィン基質 (モノマー) として合成して用いた。

反応としては、リビングカチオン重合の素過程を模倣した反応を行った。すなわち、ビニルエーテルに対して塩化水素を付加させることで、まずヘテロアセタールを合成した後、ルイス酸とモノマーモデルであるアリルシランを加えることで、炭素-炭素結合生成反応を行い、この時における立体選択性、反応効率を最大化する検討を行なった。その結果、基質としてメチルエステルを持つ基質 **5** から生成したヘテロアセタール **6** に対し、 $AgOTf$  を作用させて基質を活性化した後、アリルシランを加えることで 90%以上のジアステレオ選択性で反応が進行することを明らかにした (図2)。

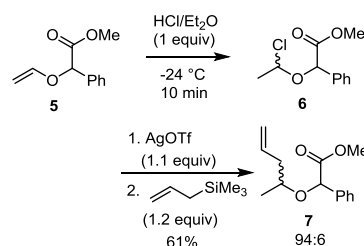


図2. 立体選択的アリル化反応

一方、*t*-ブチルエステルを持つ基質 **8** に対して  $HCl$  を作用させたところ、望みのクロロ体 **9** と共に、環化体 **10** が種生成物として得られた (図3)。**10** の生成は、**8** に対するプロトン化により生じたカチオン **11** に対し、*t*-ブチルエステル基が分子内関与をすることで環状中間体 **12** が生成し、ここから *t*-ブチル基が脱離したためと考えられる。すなわち、予想通りの分子内関与が起こることを示唆した結果である。一方、**9** に対して、図3と同様のアリル化反応を検討したところ、アリル化生成物は全く得られず、環化体 **10** が選択的に得られた。このことから、図2の条件においても、反応中間体として **12** のような中間体を経ることで、立体選択性が発現したことを強く支持する結果である。

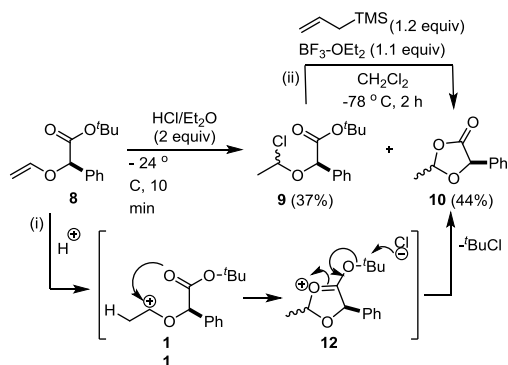


図3. 分子内関与の存在を示す実験結果

新しいリビングカチオン重合の開発においては、研究代表者がラジカル重合系で用いている有機テルル化合物を用い、適切な開始剤の分子デザインと活性化剤であるルイス酸の選択により、ビニルエーテルの重合がリビング的に進行することを明らかにした。さらに、リビングラジカル重合と子のカチオン重合とを組み合わせることで、従来法では合成できなかった、新しいハイブリッドブロック共重合体が合成できることを明らかにした。

さらに、立体規則的ラジカル重合の開発においては、アミノ酸由来の不斉補助基であるオキサゾリジノンを持つアクリルイミドをモノマーとして用い、そこにマグネシウム系のルイス酸を添加してラジカル重合を行うと、99%以上の高いイソ立体規則性を持つ重合体が得られることを見いだした。これまで、極めて構造の特殊なモノマーを用いることで、本系と同等の高い立体規則性重合の進行が報告されている。しかし、このような構造の単純なモノマーを用いて、このような高度な立体規則性重合が達成されたのは初めてである。

本重合系のもうひとつの特徴は、触媒量のルイス酸で高い立体規則性が発現する点である。すなわち、モノマーに対し、20%量程度のルイス酸を加えた場合に置いても、>99%以上の高いイソ立体規則性が発現した。これは、触媒量の不斉ルイス酸を用いることで、立体規則的ラジカル重合が進行する可能性を示した結果であり、大変興味深い結果である。

#### 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. “Highly Controlled Random and Alternating Copolymerization of (Meth)acrylates, Acrylonitrile, and (Meth)acrylamides with Vinyl Ethers by Organotellurium, Organostibine, and Organobismuthine Mediated Living Radical

Polymerization Reactions”, Mishima, E.; Yamago, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2254-2264. DOI: 10.1002/pola.26004 (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

1. “光学活性オキサゾリジノンを持つアクリルイミドのルイス酸存在下における立体特異的ラジカル重合”, 藤田健弘, 山子茂, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29-31 日, 京都

[図書] (計 3 件)

1. “有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP の最近の進歩”, 山子茂, 触媒, **2013**, *55*, 65-70.  
 2. “有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP の開発と応用”, 山子茂, 未来材料, **2013**, *13*, 15-21.  
 3. “Organotellurium compounds as chain transfer agents for living radical polymerization”, Yamago, S.; Nakamura, Y. *Patai's Chemistry of Functional Groups, Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 3*. Rappoport, Z., Marek, I.; Liebman, J. F. Eds, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2012**, pp585-622. DOI: 10.1002/9780470682531.pat0579

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:  
 発明者:  
 権利者:  
 種類:  
 番号:  
 出願年月日:  
 国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
 発明者:  
 権利者:  
 種類:  
 番号:  
 取得年月日:  
 国内外の別:

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山子 茂 (YAMAGO SHIGERU)  
 京都大学・化学研究所・教授  
 研究者番号: 30222368

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：