

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620084

研究課題名(和文)立体規則的リビングラジカル重合反応の開発

研究課題名(英文)Development of Stereospecific Living Radical Polymerization

研究代表者

山子 茂 (Shigeru, Yamago)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30222368

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、立体規則性の制御が難しいことが知られているラジカル重合において、新しい方法の開発について検討した。すなわち、従来法が成長末端の前末端基を用いた立体制御に基づいているのに対し、本研究では成長末端置換基のみによる立体化学制御法の開発を行った。その結果、アクリルイミドモノマーとルイス酸としてMgBr₂を組み合わせることで、四連子のメソ選択性(mmm)として99%以上の高い立体規則性が発現することを見出した。触媒量のルイス酸でも高い立体規則性が発現した。さらに、重合で得られたポリアクリルイミドを立体規則性をほぼ損なうことなく、対応するイソタクチックポリアクリレートへと変換できた。

研究成果の概要(英文)：A new stereospecific radical polymerization reaction has been developed. While the conventional methods use on the penultimate effect, the current method relies on the auxiliary control at the propagating polymer-chain end. Lewis acid (MgBr₂)-catalyzed radical polymerization of acrylimides bearing chiral oxazolidinones gave highly isotactic polyacrylimides with up to >99% meso tetrad (mmm) selectivity. Polymerization in the absence of Lewis acid gave atactic polymers with 80% racemo diad (r) selectivity; the selectivity was deliberately tuned from 80% r to >99% mmm by varying the polymerization conditions. The polyacrylimide was quantitatively converted to corresponding polyacrylates while preserving the stereoregularity, thus providing a general method for the synthesis of atactic to isotactic polyacrylates.

研究分野：高分子合成

キーワード：立体規則的重合 ラジカル重合 立体選択的反応 ルイス酸 イソタクチックポリアクリレート リビングラジカル重合

1. 研究開始当初の背景

高分子主鎖の立体規則性は高分子材料の力学強度などの諸物性に大きく影響を及ぼすことから、その制御法の開発は重要な課題である。配位重合やアニオン重合では、高い立体規則性を示す重合系が数多く報告されているのに対し、ラジカル重合ではほとんど無い。これは、配位重合やアニオン重合においては、成長末端に存在する金属種が重合末端の構造と、活性種とモノマーとの反応における面選択性の二つの因子を制御しているのに対し、ラジカル重合ではそのような制御因子に欠けるためである。

これまで、極めて嵩高い置換基を持つメタクリレートを用いることや、メタクリレートやアクリルアミドにプレソテット酸やルイス酸を添加することで、二連子の選択性で90%を超える立体規則性ラジカル重合が報告されている。しかし、モノマー汎用性や立体規則性の高さの点で必ずしも満足できる結果ではなく、新しい立体規則性重合系の開発が求められている。さらに、これらの立体規則性重合をRAFT法やATRP法と呼ばれるリビングラジカル重合と組み合わせることにより、二元同時制御を試みている。しかし、嵩高いモノマーでは解重合が競争することや、リビングラジカル重合が酸性条件に弱いことなどから、その制御は極めて限定的であった。

2. 研究の目的

ラジカル重合は高分子化合物のもっとも汎用性の高い合成法であり、産業界でも広く用いられている。しかし、生成する重合体の構造制御が困難であり、高分子主鎖の立体化学を制御する立体規則性重合においても、極めて限られた重合系が報告されているのみである。本研究では、新しい概念に基づく立体規則性ラジカル重合反応の開発を図る。すなわち、従来法が成長末端の前末端基を用いた立体制御に基づいているのに対し、本研究では成長末端置換基のみによる立体化学制御法の開発を図る。さらに、この方法を重合体の分子量と分子量分布を制御する技術であるリビングラジカル重合とハイブリッド化することで、立体規則性と共に分子量・分子量分布を同時に制御する、二元同時制御法を確立の可能性についても検討した。

3. 研究の方法

ラジカル重合において立体規則性重合の開発が難しいのは、成長末端における構造制御因子が欠如しているためである。本研究では、成長末端の構造をより高度、かつ明確に制御することで、新しい立体規則性重合の開発が可能になる可能性に着目した。具体的には、小分子合成における立体選択的ラジカル反応ですでに用いられている、オキサゾリジノンを持つアクリルイミドとルイス酸とを組み合わせる方法に着目した。この反応系で

は、ルイス酸による基質の配座固定により、アクリルイミドに対してラジカルが付加するときの面選択性と、付加により生じたラジカルが次のアクリルイミドに反応するときの面選択性が規定されることにより、高い立体規則性重合の進行が期待できる。

4. 研究成果

光学活性オキサゾリジノン置換基を持つアクリルイミド (*S*)-**1a** (R = Bn) をモノマーとして用い、重合条件について検討した (図1)。この手の化合物のホモ重合性は極めて低いとの報告があったが、**1** を CH₂Cl₂/THF の混合溶媒中に溶解し、AIBN をラジカル開始剤として用いて -50 °C で照射下において重合を検討したところ、ゆっくりと重合が進行することがわかった。さらに NMR から、得られたポリマー **2** の二連子のメゾ選択性 (*m*) は 20% であった (図 2a, b)。一方、この重合系にルイス酸として MgBr₂ を **1** に対して 1 当量加えて重合を行ったところ、重合速度の向上とともに、立体規則性の格段の向上が観測され、四連子の選択性 (*mmm*) で 99% 以上の高い選択性が発現することが分かった (図 2c, d)。

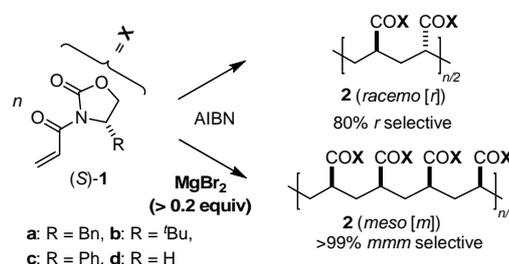


図 1. アクリルイミド **1** を用いたラジカル重合

種々ルイス酸を検討したが、MgBr₂ が最も良い結果を与えた。さらに、高い立体規則性の発現には溶媒の組成が重要であり、塩化メチレンと THF の混合比が 1/3 ~ 3/1 の割合で用いることで、再現性良く高い立体特異性が発現した。塩化メチレンの比率が多くなるとルイス酸が溶解しなくなる一方、THF の組成が多くなると溶媒のルイス酸への配位がモノマーのそれと競争するためと考えられる。

本立体規則重合系はいくつかの優れた特徴を持つことが分かった。すなわち、比較的高温でも高い立体規則性を示し、-50 °C から室温において、いずれも二連子 *m* 選択性で 99% 以上であった。さらに、用いるルイス酸をモノマーに対して 30% 程度に減らしても、高い立体規則性を保ったままであった。この結果は、触媒的にルイス酸が働いていることを示しており、触媒による立体規則性重合の可能性を開く重要な結果である。

さらに、オキサゾリジノンの置換基の効果について検討した。ベンジル置換体 **1a** のみならず、*t*-ブチル置換体 **1b** も MgBr₂ 共存下

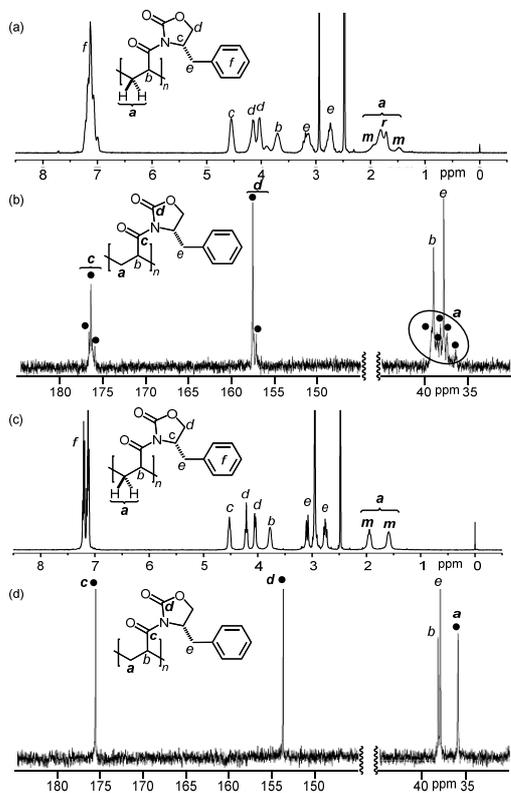


図2. 生成ポリマー2のNMRスペクトル

で99%以上の高いメソ体(*m*)二連子選択性が発現した。一方、フェニル置換体1c、置換基のないオキサゾリジノン1dでは、*m*選択性がそれぞれ84%、60%まで低下し、置換基の選択が重要であることを明らかにした。さらに、これまでは(*S*)体のオキサゾリジノンを持つアクリルイミド用いていたが、(*R*)体のアクリルイミド(*R*)-1aを用いたところ、*m*選択性が99%以上の対掌体のポリマーが得られた。

さらに、ルイス酸とモノマーとの相互作用を明らかにするために¹H NMRを用いた滴定実験を行った。CD₂Cl₂/THF-D₈ (1/1)の条件において、ジョブプロットよりルイス酸とモノマーとが1/1で錯形成を行うことと、さらにその錯形成の結合定数*K*_aが0.4 L mol⁻¹であることがわかった。結合定数が極めて低かったが、これはルイス酸が触媒量で高い立体規則性が発現できる結果と良い一致をしている。一方、ルイス酸がモノマーに配位することでモノマーの反応性が大きく向上することから、反応系にはダイナミックな平衡が存在し、ルイス酸と配位して活性化したモノマーだけが選択的に重合に関与していることが示唆された。

以上の結果から推定される重合機構を図3に示した。モノマー(*S*)-1がルイス酸であるMgBr₂と二座配位することでモノマーの配座が固定される(3 vs. 3')と共に、反応性が向上する。そこに重合末端ラジカルが付加して生成した4において、モノマーがオキサゾリジノンの置換基Rを避けるように選択的にRの反対側で反応することで、主鎖の立体化学

が決まる、という機構である。これが繰り返されることで、メソ体が優先して生成する。モノマーとルイス酸との錯形成は原型側に片寄っているが、ルイス酸が配位することでモノマーの反応性が極めて高くなることから、3のみが反応に関与する。この結果も、触媒的な不斉合成の可能性を示唆する結果である。

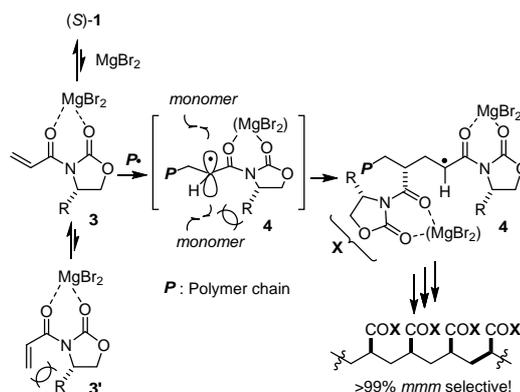


図3. 推定重合機構

立体規則性がポリマーの物性に及ぼす影響について明らかにすることと、本重合体を汎用モノマーから得られるポリマーへと変換できることを明らかにするため、オキサゾリジノンの加溶媒分解について検討した。その結果、ルイス酸共存下において高圧下で加メタノール分解を行うことで、幾分のエピメリ化が観測されたが、高い立体規則性を保ったまま、定量的にポリアクリル酸メチルへと変換できた(図4)。

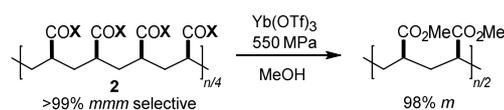


図4. オキサゾリジノンの加メタノール分解

なお、我々が開発したリビングラジカル重合系である有機テルル化合物を用いたラジカル重合 TERP がルイス酸と共存可能かについて、予備的検討も行った。すなわち、ルイス酸存在下におけるアクリルアミドの重合を TERP 条件下で行ったところ、ルイス酸が立体規則性を制御し、TERP が分子量制御をおこなう二元同時制御が行えることを明らかにした。今後、上記のアクリルイミドを用いた重合系と TERP とのハイブリッド化による二元同時制御についても検討する予定である。

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 4 件)

“Lewis-acid-mediated Stereospecific Radical Polymerization of Acrylamides bearing

Chiral Oxazolidinones”, Fujita, T.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18547-18550. DOI: 10.1002/chem.201504184

“An Innovative Approach to Implementation of Organotellurium-Mediated Radical Polymerization (TERP) in Emulsion Polymerization”, Sugihara, Y.; Yamago, S.; Zetterlund, P. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4312-4318. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00995

“Controlled Polymerization of a Protic Ionic Liquid Monomer by ARGET ATRP and TERP”, Nakamura, Y.; Nakanishi, K.; Yamago, S.; Tsujii, Y.; Takahashi, K.; Morinaga, T.; Sato, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 642-648. DOI: 10.1002/marc.201300855

“Expanding the scope of controlled radical polymerization via cobalt-tellurium radical exchange reaction”, Kermagoret, A.; Nakamura, Y.; Bourguignon, M.; Detrembleur, C.; Jerome, C.; Yamago, S.; Debuigne, A. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 114-118. DOI: 10.1021/mz400635h

〔学会発表〕(計 6 件)

藤田健弘, 小林優, 山子茂 “ルイス酸存在下における有機テルル化合物を用いたアクリルアミドの立体特異的リビングラジカル重合”, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016/5/26, 神戸

山子茂, 藤田健弘 “立体規則的ラジカル重合の開発”, 財団法人日本化学繊維研究会第 73 回講演会, 2015/11/10, 京都

Fujita, T.; Yamago, S. “Stereospecific Radical Polymerization of Acrylamides bearing Chiral Oxazolidinones”, International Science & Nature Congress 2015, 2015/9/22, Kuala Lumpur (Malaysia)

荻原祐, 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, 2015/3/28, 船橋

Yamago, S. “Photo-Induced Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) and Radical Coupling Reaction”, MACRO2015, International Symposium on Polymer Science and Technology, 2015/1/26, Kolkata (India) (招待講演)

Yamago, S. “Recent Development in Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)”, EUChem Conference on Organic Free Radicals, 2014/7/2, Prague (Czech Republic)(招待講演)

〔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〕

ホームページ等

<http://os.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

(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 : 3 0 2 2 2 3 6 8