

平成21年 4月30日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17065008

研究課題名（和文） アルケンへの高度なラジカル重合反応制御

研究課題名（英文） Precision Controlled Radical Polymerization of Alkenes

研究代表者

上垣外 正己 (KAMIGAITO MASAMI)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00273475

研究成果の概要：本研究では、アルケンへの高選択的なラジカル付加反応を可能とする高度分子変換反応を構築し、ラジカル重合反応において分子量や立体構造が高度に制御された高分子の精密合成を行うことを目的とした。とくに、金属触媒などを用いたリビングラジカル重合と、水素結合などに基づく立体特異性ラジカル重合を組み合わせることで、生成ポリマーの分子量と立体構造の同時制御を検討した。さらに、触媒系を設計することで、実用化に適した力量あるリビングラジカル重合系の開発を行った。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------|------------|
| 2005年度 | 3,800,000 | 0 | 3,800,000 |
| 2006年度 | 7,700,000 | 0 | 7,700,000 |
| 2007年度 | 7,700,000 | 0 | 7,700,000 |
| 2008年度 | 7,700,000 | 0 | 7,700,000 |
| 総計 | 26,900,000 | 0 | 26,900,000 |

研究分野：高分子合成

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ラジカル重合、リビング重合、立体特異性重合、アルケン、ラジカル付加、酸化還元、金属触媒、水素結合

1. 研究開始当初の背景

ラジカル重合は、アルケンを高分子へと変換する上で、最も効果的で汎用性も高く、工業的にも広く用いられている重合法である。しかし、生長種は活性の高いラジカル種であるため、反応制御および生成する高分子の構造制御は難しく、精密制御構造に基づく機能性高分子材料の創出には不向きであるとされてきた。しかし最近、ラジカル生長種を安定な共有結合種に可逆的に変換する方法により、リビングラジカル重合が可能となり、ラジカル重合でも分子量の制御や精密高分

子の合成が行われるようになってきた。また、極性溶媒やルイス酸を用いることで、立体特異性ラジカル重合が可能となることが報告されつつある。このような、ラジカル重合における分子量や立体構造の制御は、精密制御構造に基づく機能性高分子材料の実用的な合成プロセスになりうると期待され、今後の発展が大いに望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、アルケンの高選択的なラジカル付加反応を可能とする高度分子変換反応

を構築し、ラジカル重合反応において、分子量や立体構造が高度に制御された高分子の精密合成を行うことを目的とした。とくに、これまでにほとんど報告例がなく、より高度な構造制御である、分子量と立体構造の同時制御を可能とする立体特異性リビングラジカル重合の開発をめざした。

3. 研究の方法

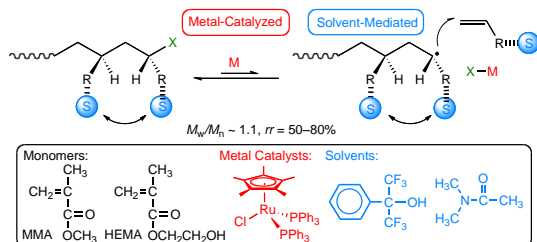
ラジカル重合における立体構造と分子量の同時制御を実現するための方法として、リビングラジカル重合と立体特異性ラジカル重合をうまく組み合わせることが一つの有力な方法である。この方法においては、一方の成分が他方の制御を阻害しない重合系を設計すると共に、それぞれの制御において耐性の高い重合系を確立する必要がある。また別の方法として、リビングラジカル重合において、光学活性部位を導入するなどにより立体構造制御を可能とする重合系を設計する方法も考えられる。本研究においては、これらの方法に基づき立体特異性リビングラジカル重合系の開発を行った。

4. 研究成果

(1)ルテニウム錯体と極性溶媒を用いたメタクリル酸エステルの重合

ルテニウム錯体を用いたリビングラジカル重合では、炭素—塩素結合が可逆的に活性化されて炭素ラジカル種が生成することで反応制御および分子量制御が可能となる。

メタクリル酸メチル (MMA) の重合において、 $RuCl(PPh_3)_2$ を炭素—塩素結合をもつ開始剤と共に、嵩高いフルオロアルコール $[PhC(CF_3)_2OH]$ 中で用いたところ、分子量分布が狭く、立体規則性としてシンジオタクチシターの高いポリマーが得られた。この重合では、ルテニウム錯体が酸性度の高いフルオロアルコール中でも活性を失うことなくリビング重合を進行させ、また、フルオロアルコールもルテニウム錯体存在下でも立体構造制御に有効に働いたため、両者の同時制御が達成された。

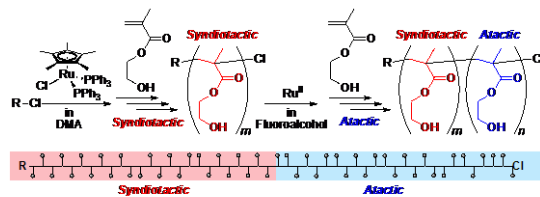


一方、側鎖に水酸基を有するメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) の重合では、ジメチルアセトアミド (DMA) のような非プロトン性極性溶媒中で、シンジオタクチシターの高いポリマーが得られ、一方、フルオロ

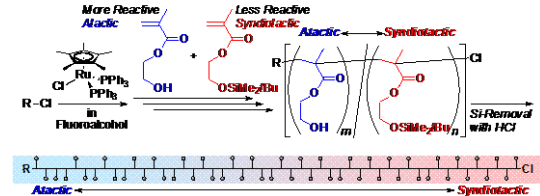
アルコール中では、アタクチックに近い立体規則性の低いポリマーが得られた。これは、モノマー側鎖水酸基が、これらの溶媒と特殊な水素結合を形成するためである。

このような立体特異性リビングラジカル重合を、溶媒を変えて連続的に行うことにより、シンジオタクチックとアタクチックの連鎖が共有結合でつながれたステレオブロック共重合体の合成が可能となった。さらに、HEMA の水酸基がシリル基で保護されたモノマーと HEMA の共重合を行うことで、両モノマーの反応性と立体選択性の違いを利用し、立体規則性がアタクチックからシンジオタクチックへ徐々に変化するステレオグラジエントポリマーの合成が初めて可能となった。

Stereoblock Polymer



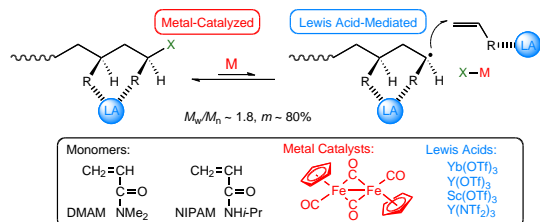
Stereogradient Polymer



(2)鉄錯体と希土類ルイス酸を用いたアクリルアミド類の重合

鉄 1 価の錯体 ($[FeCp(CO)_2]_2$) は、炭素—ヨウ素を可逆的に活性化して、アクリルアミド類の速いリビングラジカル重合を進行させる。一方、 $Y(OTf)_3$ のような希土類ルイス酸をラジカル重合系に添加すると、イソタクチックなポリマーを与えることが最近報告されている。

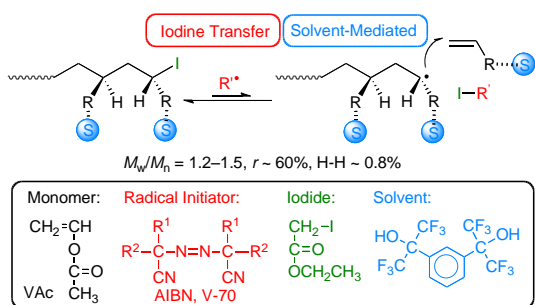
そこで、 $[FeCp(CO)_2]_2$ を用いて、種々のルイス酸存在下で、*N,N*-ジメチルアクリルアミド (DMAM) の重合を検討した。本鉄錯体は、ルイス酸存在下でも活性を失うことなく、速い重合を進行させ、分子量制御を可能とした。また、 $Y(OTf)_3$ を添加した系では、イソタクチックの高いポリマーが得られ、分子量と立体構造の同時制御が可能となった。さらに、この重合は、さらにステレオブロックポリマーの合成に有効であった。



(3) ヨウ素型可逆的連鎖移動剤と極性溶媒を用いた酢酸ビニルの重合

酢酸ビニル (VAc) のような非共役のリビングラジカル重合は一般的に困難であるが、これまでに炭素—ヨウ素結合をもつ化合物を可逆的な連鎖移動剤として用いることにより、分子量制御が可能となることを見出している。一方、嵩高いフルオロアルコールを VAc の重合溶媒として用いることで、シンジオタクチシターの高いポリマーが得られることが報告されている。

そこで、ヨウ素化合物の存在下、フルオロアルコール ($m\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}\}_2$) 中で、アゾ化合物を用いて、VAc の重合を行った。生成ポリマーの分子量は制御されており、バルク中よりも分子量分布の狭いポリマーが得られた。また、生成ポリマーのシンジオタクチシターは、フルオロアルコールの量の増加に伴い向上した。通常、VAc のラジカル重合においては、ビニル基の 1 位同士が結合してしまう頭—頭結合が 1.2% 程度生じるが、フルオロアルコール中ではこの割合が約 0.8% に低下し、付加における位置選択性の制御にもフルオロアルコールが有効に働くことが明らかとなった。また、ポリマーの生長末端においても、頭—頭結合の形成に伴って生じる反応性が低く活性化されにくい一級の炭素—ヨウ素結合の割合が低下しており、このため分子量の制御も向上したと考えられる。このように、嵩高いフルオロアルコールは VAc の重合において、立体選択性のみならず位置選択性も向上させることで、分子量のより精密な制御を可能とすることが明らかとなった。立体特異性リビングラジカル重合において、片方の成分がもう一方の制御を向上させる例は、この組み合わせにおいて初めて見出され、より精密な制御が可能となった。

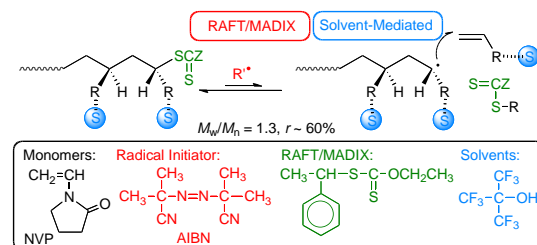


(4) チオエステル型可逆的連鎖移動剤と極性溶媒を用いたビニルアミドの重合

N-ビニルピロリドン (NVP) に代表されるビニルアミドは、酢酸ビニルと同様に非共役ビニルモノマーに分類され、ラジカル重合によってのみ高分子量体のポリマーが得られ、また生体適合性のあるポリマーとして工業的にも生産されている。しかし、これまでに NVP のリビングラジカル重合および立体特異性ラジカル重合の報告例は全く無く、この

ような制御が可能となればポリ (NVP) の新たな機能創出が期待される。

ここでは、NVP の重合においてチオエステル型の付加開裂型可逆的連鎖移動 (RAFT) 剤を用いて分子量制御を行うと共に、嵩高いフルオロアルコールを用いて立体構造制御を検討した。とくにザンテート型の RAFT 剤を用いると、分子量分布の狭いポリマーが得られることが明らかとなった。また、 $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ のような嵩高いフルオロアルコールを用いると、シンジオタクチシターに富んだポリマーが得られた。さらに、これら両者を組み合わせることで、分子量と立体構造の同時制御が可能となった。これにより、分子量と立体規則性の異なる一連のポリ (NVP) を合成し、ガラス転移温度 (T_g) を測定した結果、 T_g は分子量の増加またはシンジオタクチシターの低下 (63%→53%) に伴い上昇 (165→180°C) することが明らかとなった。



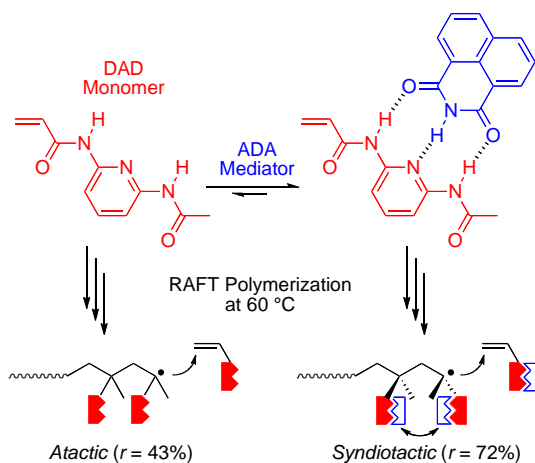
(5) 多重水素結合を用いた立体特異性ラジカル重合と可逆的連鎖移動剤との組み合わせによる分子量と立体構造の同時制御

① 相補的三重水素結合を用いた重合

これまでの、極性溶媒を用いた立体特異性ラジカル重合は、モノマーと溶媒との比較的小さい水素結合に基づいているが、より強い多重水素結合を用いることにより、高度かつ高温でも働く立体特異性ラジカル重合が可能となると期待される。

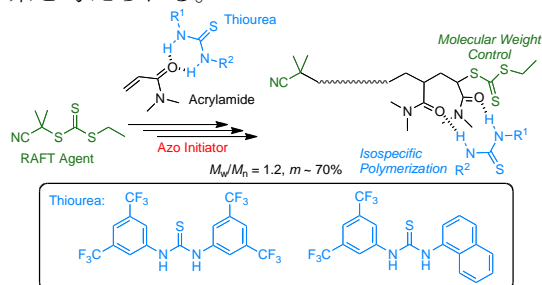
ここでは、まず、プロトンドナー部位 (D) となるアミド基とアクセプター部位 (A) となるピリジル基を、DAD の順に有するアクリルアミドモノマーを合成し、これと相補的な三重水素結合を形成すると期待される ADA 部位を有する種々のイミド化合物を添加して、立体特異性ラジカル重合を検討した。

有機溶媒中での重合では、DAD モノマーからほぼアタクチックなポリマーが得られたが、ここに嵩高いナフチルイミドを添加するとシンジオタクチシターの高いポリマーが、60°C という比較的高温でも得られた。モノマーとイミドの会合定数は類似の三重水素結合で観測される値とほぼ同じであり ($K \sim 6 \times 10^2$)、このような強い相互作用により、高温での立体構造制御が可能となることが示唆された。さらに、RAFT 剤を添加して重合を行うことにより、分子量と立体構造の同時制御が可能となることが明らかとなった。



②チオウレアを用いた重合

多重水素結合による立体構造制御をより一般化するために、有機反応や超分子の構築に広く利用されているチオウレアを用いて、立体特異性ラジカル重合を検討した。ここでは、種々のチオウレア誘導体を DMAM や NIPAN のような通常のアクリルアミド類の重合に添加した。例えば、図中に示すような電子吸引性と嵩高い置換基を有するチオウレア誘導体を用いることで、イソタクチックに富んだポリマーが生成した。これらチオウレア誘導体とモノマーおよびダイマーとの混合物を NMR で解析した結果、いずれの場合も、1:1 のモル比で相互作用していることが示された。とくに、ダイマーとの会合定数が約 1 桁大きく、生長末端近傍においては、チオウレア誘導体は複数のモノマーユニットと多重水素結合を形成している可能性が示唆され、これによりイソタクチックなポリマーが得られることが示された。またさらに、トリチオエステル型の RAFT 剤と組み合わせることにより、分子量との同時制御が可能となることも見出した。本重合系は、制御成分が金属を含まない有機化合物よりなる環境適合型の立体特異性リビングラジカル重合系と考えられる。

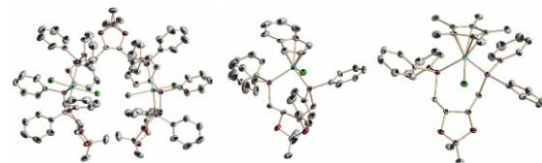
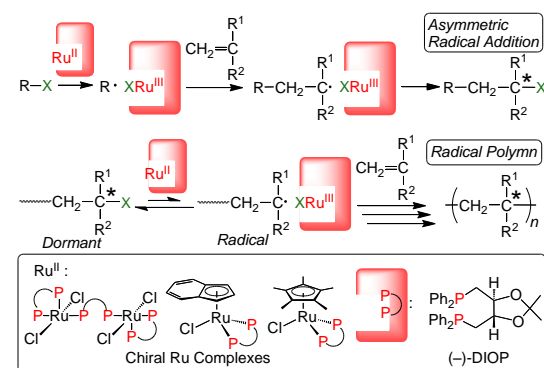


(6)キラル部位を有するルテニウム錯体による立体選択性ラジカル付加反応とラジカル重合への応用

ルテニウム錯体を用いたラジカル付加反応において、ラジカル付加はルテニウムの配

位圏内で進行することが提唱されている。ラジカル種の近傍にルテニウム錯体が存在すれば、重合反応においても立体選択性が発現する可能性が考えられる。そこで、さまざまなキラルホスフィン配位子を有するルテニウム錯体を用いて、ラジカル付加およびラジカル重合を検討した。

キラル配位子として(-)-DIOP をもつ種々のルテニウム錯体を合成、単離し、X線結晶解析を行い、その構造を決定した。これより、ルテニウム中心周りに不斉環境が形成されていることが明らかとなった。これらの錯体を、 CCl_3Br とスチレン (St)、アクリル酸メチル (MA)、MMA などのビニルモノマーとの 1:1 ラジカル付加反応に用いたところ、付加体が高い収率で生成すると共に、最高で 32% ee のエナンチオ選択的ラジカル付加反応が進行した。



そこで、これらの錯体を用いて、炭素—ハロゲン結合の活性化に基づく、St、MA、MMA のリビングラジカル重合を検討した。いずれの場合も重合は進行したが、生成ポリマーの分子量分布はやや広がった。また、ポリマーの立体規則性に関しては、通常ラジカル重合やアキラルなルテニウム錯体によるリビングラジカル重合で得られるポリマーのものと同様であった。これより、キラルルテニウム錯体によるラジカル重合における立体構造制御は困難であることが示唆された。おそらく、ハロゲンを引き抜いた高酸化状態にあるルテニウム種はラジカル生長種の近傍には存在せず、モノマーの付加における立体選択性を制御することは難しいことがわかった。一方で、ラジカル付加反応においては、不斉な環境を有する 3 価のルテニウム錯体上のハロゲンが炭素ラジカルに戻るにより不斉が誘起されることが示された。

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 12 件)

- ① H. Murayama, K. Satoh, M. Kamigaito, Thiourea-Mediated Stereospecific Radical Polymerization of Acrylamides and Combination with RAFT for Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity, ACS Symp. Ser., in press, 査読有
- ② M. Kamigaito, K. Satoh, Stereoregulation in Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 41, 269-272 (2008), 査読有
- ③ Y. Iizuka, Z. Li, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, J.-i Ito, H. Nishiyama, Chiral (-)-DIOP Ruthenium Complexes for Asymmetric Radical Addition and Living Radical Polymerization Reactions, *Eur. J. Org. Chem*, 782-791 (2007), 査読有
- ④ Y. Miura, T. Shibata, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, Stereogradient Polymers by Ruthenium-Catalyzed Stereospecific Living Radical Copolymerization of Two Monomers with Different Stereospecificities and Reactivities, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16026-16027 (2006), 査読有
- ⑤ D. Wan, K. Satoh, M. Kamigaito, Triple Hydrogen Bonding for Stereospecific Radical Polymerization of a DAD Monomer and Simultaneous Control of Tacticity and Molecular Weight, *Macromolecules*, 39, 6882-6886 (2006), 査読有
- ⑥ K. Koumura, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, Iodine Transfer Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Fluoroalcohols for Simultaneous Control of Molecular Weight, Stereospecificity, and Regiospecificity, *Macromolecules*, 39, 4054-4061 (2006), 査読有
- ⑦ M. Kamigaito, K. Satoh, Stereospecific Living Radical Polymerization for Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 44, 6147-6158 (2006), 査読有
- ⑧ T. Shibata, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, Ruthenium-Catalyzed Living Radical Polymerization of Methyl and 2-Hydroxyethyl Methacrylates and Sequential Synthesis of Stereoblock Polymers, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 44, 3609-3615 (2006), 査読有
- ⑨ Y. Sugiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, Iron-Catalyzed Radical Polymerization of Acrylamides in the Presence of Lewis Acid for Simultaneous

Control of Molecular Weight and Tacticity, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 44, 2086-2098 (2006), 査読有

- ⑩ M. Kamigaito, K. Satoh, D. Wan, K. Koumura, T. Shibata, Y. Okamoto, Stereospecific Living Radical Polymerization, ACS Symp. Ser., 944, 26-39 (2006), 査読有
- ⑪ 上垣外正己、佐藤浩太郎、立体特異性リビングラジカル重合、*高分子*、55, 250-253 (2006), 査読無
- ⑫ D. Wan, K. Satoh, M. Kamigaito, Y. Okamoto, Xanthate-Mediated Radical Polymerization of *N*-Vinylpyrrolidone in Fluoroalcohols for Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity, *Macromolecules*, 38, 10397-10405 (2005), 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① M. Kamigaito, Control of Radical Polymerization for Precision Polymer Synthesis, 2nd NU-UM Joint Symposium on Supramacromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century, 2008.11.24-25, Ann Arbor, USA
- ② 上垣外正己、立体特異性リビングラジカル重合：分子量と立体構造の制御、第 57 回高分子討論会、2008.9.24-26、大阪市
- ③ M. Kamigaito, Stereospecific Living Radical Polymerization for Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity, The 236th ACS National Meeting, 2008.8.17-21, Philadelphia, USA
- ④ M. Kamigaito, Stereospecific Living Radical Polymerization: Control of Molecular Weight and Stereochemistry, NU-UM Joint Symposium on Supramacromolecular Material Science and Engineering in the 21st Century, 2008.3.10-11, Nagoya, Japan
- ⑤ M. Kamigaito, K. Satoh, Stereospecific Living Radical Polymerization, Controlled/Living Polymerization (CLP07), 2007.10.25-29, Antalya, Turkey
- ⑥ 村山治美、佐藤浩太郎、上垣外正己、チオウレア誘導体存在下での立体特異性リビングラジカル重合、第 56 回高分子討論会、2007.9.19-21、名古屋市
- ⑦ 上垣外正己、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合、第 57 回錯体化学討論会、2007.9.25、名古屋市
- ⑧ 上垣外正己、アルケンへの高度なラジカル重合反応制御：分子量と立体構造の制御、炭素資源の高度分子変換 第 3 回公開シンポジウム、2007.6.18-19、札幌市
- ⑨ 村山治美、佐藤浩太郎、上垣外正己、水素結合性有機化合物を用いた立体特異性ラジカル重合、第 56 回高分子学会年次大会、2007.5.29-31、京都市

- ⑩ 上垣外正己、リビングラジカル重合における最近の展開、06-2 高分子学会講演会、2007.1.26、東京都
- ⑪ 上垣外正己、立体特異性リビングラジカル重合—ラジカル重合における分子量と立体構造の同時制御、高分子同友会、2006.9.29、東京都
- ⑫ 飯塚裕介、佐藤浩太郎、上垣外正己、キラル配位子を有する遷移金属錯体によるラジカル付加および精密ラジカル重合、第 55 回高分子討論会、2006.9.20-22、富山市
- ⑬ 村山治美、佐藤浩太郎、上垣外正己、水素結合性化合物を用いた立体特異性ラジカル重合、第 55 回高分子討論会、2006.9.20-22、富山市
- ⑭ M. Kamigaito, K. Satoh, Y. Okamoto, Living and Stereospecific Radical Polymerization and Precision Polymer Synthesis, 12th International Conference on Polymers and Organic Chemistry (POC'06), 2006.7.2-7, Okazaki, Japan
- ⑮ 香村和彦、佐藤浩太郎、上垣外正己、岡本佳男、酢酸ビニルの立体特異性リビングラジカル重合、第 55 回高分子学会年次大会、2006.5.24-26、名古屋市
- ⑯ 万徳成、佐藤浩太郎、上垣外正己、多重水素結合を用いた立体特異性ラジカル重合、第 55 回高分子学会年次大会、2006.5.24-26、名古屋市
- ⑰ 柴田拓哉、佐藤浩太郎、上垣外正己、岡本佳男、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの立体特異性リビングラジカル重合、第 55 回高分子学会年次大会、2006.5.24-26、名古屋市
- ⑱ 飯塚裕介、李照明、佐藤浩太郎、上垣外正己、岡本佳男、キラルルテニウム錯体によるラジカル付加反応及びラジカル重合反応の制御、第 55 回高分子学会年次大会、2006.5.24-26、名古屋市
- ⑲ M. Kamigaito, K. Satoh, Y. Okamoto, Living and Stereospecific Radical Polymerization: Simultaneous Control of Molecular Weight

and Tacticity, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005), 2005.12.15-20, Honolulu, USA

- ⑳ M. Kamigaito, Metal-Catalyzed Living and Stereospecific Radical Polymerization, Pacific Polymer Conference IX (PPC IX), 2005.12.10-14, Maui, USA

[図書] (計 1 件)

- ① 上垣外正己、極性ビニルモノマーの重合、講談社サイエンティフィック、触媒便覧、触媒学会編 (2008)、5 ページ

[その他]

ホームページ等

<http://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上垣外 正己 (KAMIGAITO MASAMI)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00273475

(2) 研究協力者

佐藤 浩太郎 (SATOH KOTARO)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：70377810

西山 久雄 (NISHIYAMA HISAO)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40135421

伊藤 淳一 (ITO JUN-ICHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20402480

岡本 佳男 (OKAMOTO YOSHIO)
名古屋大学・名誉教授
研究者番号：60029501