

平成 21 年 4 月 20 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064015

研究課題名（和文） 高周期ヘテロ元素の相乗効果を利用したラジカル反応の高次制御

研究課題名（英文） Precision control of radical reaction based on synergistic effects of heavier heteroatom species

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

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：ラジカル反応、リビングラジカル重合、高周期ヘテロ元素、テルル、アンチモン、ビスマス、反応機構、機能性材料

## 1. 研究計画の概要

ラジカル反応における高周期ヘテロ元素化合物の反応性を解明すると共に、その特性を生かしたラジカル反応を制御する新しい化合物の創出を図る。有機ヘテロ元素ラジカル前駆体からのラジカル発生（活性化）とそのヘテロ元素化合物への再変換（不活性化）を含むヘテロ元素移動ラジカル付加反応に着目し、この活性化・不活性化を高度に制御する方法の開発を行う。

具体的には、本研究者のこれまでの研究成果を発展させて、新しいヘテロ元素化合物の設計を行う。特に、ヘテロ元素同士が $\sigma$ 結合したジヘテロ元素化合物に着目する。ヘテロ元素の種類、元素の組み合わせ、さらにヘテロ元素上の置換基の立体的・電子的チューニング等を検討することで、有効にラジカル反応を制御できる化合物を開発する。これらの結果をリビングラジカル重合反応などの産業界へもインパクトの大きな反応の高度な制御へと応用を図る。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 炭素ラジカル前駆体として働くヘテロ元素化合物として有機ビスマス化合物に注目したところ、これがこれまで知られているヘテロ元素化合物の中で元素移動ラジカル付加反応に最も活性が高い化合物であることを明らかにした。そこで、これを連鎖移動剤として用いることで、リビングラジカル重合を極めて高度に制御できることを明らかにした。

(2) 高周期ヘテロ元素化合物とチオールと

のラジカル条件下における反応について検討したところ、これがビスマス、アンチモン、テルル化合物の還元試薬として優れていることを明らかにした。さらに、チオールはヨウ素化合物を還元できないと共に、アンチモンとテルル化合物においても大きな反応性の差があることから、複数のヘテロ元素化合物の共存下においてチオールを元素選択的な還元剤として利用できることも明らかにした。

(3) ジテルリドが有機テルル化合物を用いたリビングラジカル重合の制御を向上させる機構を反応動力的検討により行った。その結果、ジテルリドが重合末端ラジカルを素早く捕捉（不活性化）し、その速度はジテルリドが無いときよりも100倍速く、このことが重合制御の向上に重要であることを解明した。

(4) 上記の検討の延長として、ジスチビンが有機アンチモン化合物を用いた重合に及ぼす効果を検討した。その結果、ジスチビンがジテルリドよりも効率的に、重合の制御を向上させることができることを明らかにした。さらにその特徴的な反応性を利用することでアンチモン連鎖移動剤の新しい合成法となること、さらにこの方法で合成した官能基を持つ連鎖移動剤を用いることでテレケリックポリマーが効率的に合成できることを明らかにした。

(5) 異なるヘテロ元素が $\sigma$ 結合を持つ化合物として Bi-S 結合を持つチオビスムチンに着目した。イオウ元素上に嵩高い置換基を持つチオビスムチン化合物を合成して有機ビ

スマス化合物を用いるリビングラジカル重合の助触媒として用いたところ、これが分子量300万に達する高分子量重合体の合成制御に有効な優れた助触媒であることを明らかにした。

(6) リビングラジカル重合のさらに高度な制御を目的とし、開始反応の高次制御についても検討を行った。その結果、光による炭素-テルル結合の直接活性化を用いることで、温和な条件下で高い重合制御を示す光リビングラジカル重合系の開発に成功した。さらに、本重合系が0℃といった低温で行えることや、官能基との共存性やモノマーの汎用性が高いなど、合成的に優れた特徴を持つことを明らかにした。

### 3. 現在までの達成度

#### <区分> ①

ラジカル反応やラジカル重合の分野において、いくつかの重要なブレイクスルーを行った。例えば、有機ビスマス化合物がラジカル反応に利用できることを初めて明らかにしたのみならず、これがヘテロ元素化合物の中で最も反応性の高い優れたラジカル前駆体であることを明らかにした。さらに、ジヘテロ元素化合物がラジカル反応の制御に有効であることを初めて明らかにした。積極的に新しい分子のデザインを行い、成功を収めている。これらの研究成果は単に基礎化学として重要であるのみならず、リビングラジカル重合の制御という点において、産業界へも直接波及する成果である。

### 4. 今後の研究の推進方策

これまでは従来の実験結果と経験をもとにジヘテロ元素化合物の選択と設計を行ってきた。しかし、原理的に考えられるヘテロ元素の組み合わせの数は極めて多く、未知の化合物も多い。このため、すべての組み合わせを実際に合成して検討することは極めて困難である。また、これまで知られているジヘテロ元素化合物も含め、それらの反応性やその違いの原因は十分に解明されていない。そこで、計算化学を用いてジヘテロ元素化合物の反応性・安定性を網羅的に明らかにすることで、これらの化合物のラジカルに対する反応性を統一的に理解することを図ると共に、新しい有望なジヘテロ元素化合物の探索を行う。理論と実験とを相乗的に利用することで、ヘテロ元素を用いる化学の新しい基盤を確立する。

### 5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 23 件)

(1) Kayahara, E.; Yamago, S., "Development of an Arylthiobismuthine Cocatalyst in Organobismuthine-Mediated Living Radical

Polymerization. Applications for Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polystyrenes and Polyacrylates", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2508-2513.

(2) Yamago, S.; Ukai, Y.; Matsumoto, A.; Nakamura, Y., "Organotellurium-Mediated Controlled/Living Radical Polymerization Initiated by Direct C-Te Bond Photolysis", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2100-2101.

(3) Yamago, S.; Yamada, T.; Togai, M.; Ukai, Y.; Kayahara, E.; Pan, N., "Synthesis of Structurally Well-Defined Telechelic Polymers by Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization. *In Situ* Generation of Functionalized Transfer Agents and Selective  $\omega$ -End Group Transformations", *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1018-1029.

(4) Yamago, S.; Matsumoto, A., "Arylthiols as Highly Chemoselective and Environmentally Benign Radical Reducing Agents", *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7300-7304.

(5) Kwak, Y.; Tezuka, M.; Goto, A.; Fukuda, T.; Yamago, S., "Kinetic Study on Role of Ditelluride for Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)", *Macromolecules* **2007**, *40*, 1881-1885.

(6) Yamago, S.; Kayahara, E.; Kotani, M.; Ray, B.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T., "Highly Controlled Living Radical Polymerization through Dual Activation of Organobismuthines", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1304-1306.

〔学会発表〕(計 80 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

○取得状況(計 1 件)

〔その他〕

ホームページ

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