

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名：新しいリビングラジカル重合による有機ナノ分子合成

### 2 研究者氏名：山子 茂

研究員：Ho-Gyun Kim(研究期間 H.15.5～H.15.7)

研究員：Biswajit Ray(研究期間 H.16.3～H.17.2)

研究員：Na Pan(研究期間 H.17.4～H.18.3)

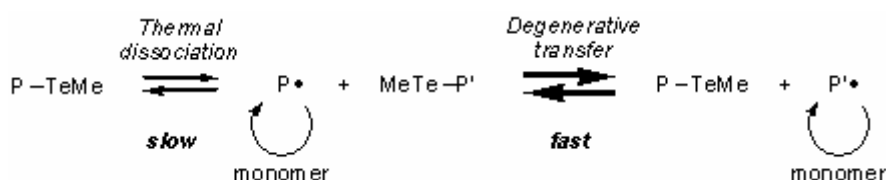
### 3 研究のねらい：

大きさと構造が高度に制御されたマクロ分子の合成法の開発は、ナノサイエンス、ナノテクノロジーの基盤となる重要な課題である。リビングラジカル重合は多くの極性官能基と共存できるラジカル重合の特長を活かしつつ、分子構造の精密制御を可能にする重合法であり、新しい機能や従来品を凌駕する機能を持つ機能性ナノ構造有機材料の合成法として大きな威力を示すことが期待されている。本研究では、当該研究者が開発した有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP を基盤として、この方法を実践的に利用するための問題点の解決を図ると共に、基礎化学の見地から、生成する重合体の分子量およびその分布をさらに高度に制御する方法の確立を図った。そして、開発した方法を利用して、構造の制御された有機材料、有機－無機ハイブリッド材料などのナノ構造材料を創製することを目指した。

### 4 研究成果：

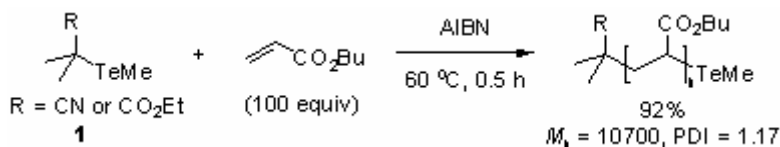
#### (1)TERP の重合機構の解明

当時開発していた TERP(第1世代)を実践的に使うための大きな問題点として、重合条件に高い温度と長い時間を必要とする点で挙げられた。この点の解決と共に、より高度に重合を制御できる開始剤の設計を目指し、反応動学的な手法を用いて TERP の反応機構の解明を行った。その結果、TERP が熱解離機構と交換連鎖機構の二つの活性化機構で進行していることを明らかにした(下図)。熱解離機構は炭素－テルル結合の熱解離により炭素ラジカルが生成する機構であり、交換連鎖機構は重合末端ラジカルと有機テルル化合物との間のテルルグループ移動反応に基づく有機テルル化合物の活性化機構である。さらに、実験結果は二つの活性化機構のうち、交換連鎖機構が主な活性化機構であることを強く示唆していた。すなわち、ひとたび熱解離により有機テルル化合物から炭素ラジカルが生成すると、主として交換連鎖機構により重合が進行することを明らかにした。



#### (2)第2世代 TERP の開発

上記の結果より、第1世代TERPにおいては熱解離による重合開始ラジカル供給過程が律速段階であり、そこに高温と長い時間が必要であることが強く示唆された。そこで、アゾ開始剤を炭素ラジカル供給源として加えることで、交換連鎖反応のみを利用した高速重合系の開発に成功した。アクリル酸ブチルの重合を例にとると、第1世代では1とモノマーとを100℃、24時間加熱しても7割程度の収率であったが、AIBNを加えることで60℃、0.5時間で重合が完結した。さらに、AIBNを加えてもフリーなラジカル重合が併発することなく、高度な重合の制御が行えた。



本重合系は高い汎用性を持ち、代表的な共役モノマーである、スチレン系、(メタ)アクリル酸エステル、アミドなどの重合を高度に制御できた。さらに、様々な極性官能基を持つビニルモノマーの重合制御も可能であった。

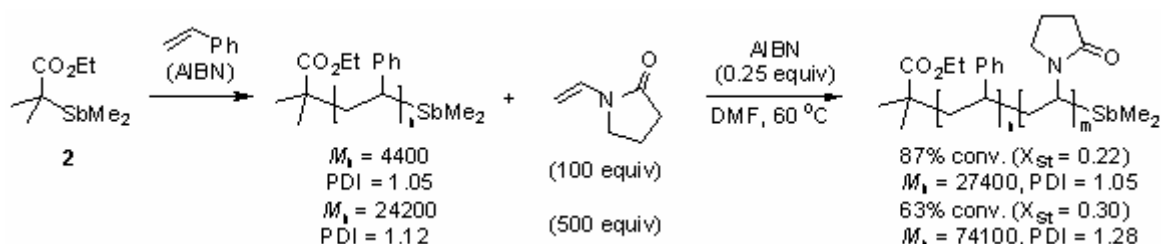
すなわち、配位性を持つ窒素官能基を持つモノマーや、フリーな水酸基やカルボン酸も重合系に共存できた。さらに、従来法では重合制御が困難である、ビニルピロリドンのような非共役モノマーの重合も高度に制御できることがわかった。いずれの場合にも短時間で高いモノマー転化率に達することから、現在、この重合系を中心として、TERP を大スケールで行う検討を進めているところである。

### (3) 有機アンチモンを用いるリビングラジカル重合 SBRP の開発

(1) で述べた反応機構解析の結果は、用いるヘテロ元素化合物をうまく選択することで、交換連鎖反応をより活性に行い、それによりさらに高度に重合を制御できる可能性を示唆している。これまで炭素ラジカル前駆体として用いられるヘテロ元素化合物は有機ハロゲン化合物と有機カルコゲン化合物に限られており、その他のヘテロ元素化合物の重要性は全く認識されていなかった。そこで、量子化学計算を用いてモデル反応を検討することで、ヘテロ元素化合物の反応性の予測しながら、新しい重合系の開発について検討を行った。

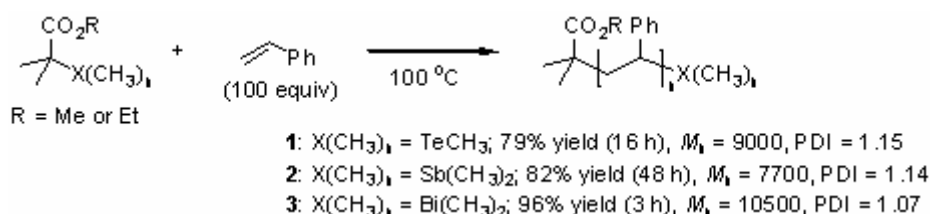
量子化学計算より交換連鎖反応に対して高い活性を持つことが予想された、有機アンチモン化合物を用いて重合反応の検討を行った。その結果、スチレン、アクリル酸エステル、アミド、ニトリルなどの共役モノマーや N-ビニルピロリドンや酢酸ビニルなどの非共役モノマーの重合を高度に制御できることがわかった。これらのモノマーにおける SBRP の重合制御の程度は TERP とほぼ同程度であった。一方、MMA の重合にでは SBRP は TERP よりも優れていた。すなわち、TERP を用いた重合ではジテルリドを加えることで初めて重合制御が可能であったが、SBRP では添加剤を加えることなく重合制御が行えた。この結果は、ヘテロ元素の違いによる効果であると考えている。実際、速度論的解析により交換連鎖速度を見積もったところ、アンチモンはスチレンよりも交換連鎖反応速度が 2 倍であり、重合の制御の結果と良い一致を示した。

SBRP が N-ビニルピロリドンの重合制御に有効であることを利用して、このポリマーを含むブロック共重合体の合成について検討を行った。例えば、1 とスチレンとから合成したポリスチレンブロックに対して N-ビニルピロリドンを作用させたところ、構造の制御された対応するジブロック共重合体を得られた(下図)。このブロック共重合体は、共役ビニルモノマーと非共役ビニルモノマーを逐次重合させた初めての例である。また、ここで得られ共重合体は両親媒性の化合物であり、その溶液物性についても興味深いものと考えている。



### (4) 有機ビスマス化合物を用いるリビングラジカル重合 BIRP の開発

有機ビスマス化合物も興味深いことから、3 を合成して重合反応へ利用した。理論計算より有機ビスマス化合物は熱解離が容易に起こることが期待されたため、AIBN を加えない第 1 世代 TERP と同様の条件下において、スチレンおよび MMA の重合について検討を行なった。スチレンの重合を例に取り、TERP、SBRP と比較した結果を下表に示した。BIRP は重合速度および反応制御のいずれにおいても、TERP や SBRP より短い時間で重合が完了すると共に、低い多分散度を持つポリマーを与えることから、この重合系が極めて優れていることを明らかにした。



## 5 自己評価:

本研究を行うまでは、全く高分子化合物を研究対象として取り扱った経験が無く、大変不安を抱えてのスタートであった。その一方では、有機合成の視点を最大限利用して高分子合成の研究を行うことに注意を払った。その点において、高分子専門の研究者とは少し違った研究展開が行えたのではないかと考えている。

本研究を通じて、我々の開発した TERP、SBRP、および BIRP が既存のリビングラジカル重合法には無い、多

くの合成的な利点を持つことを明らかにした。これらの方法を実際に産業界で利用するにはまだいくつかのハードルがあるが、うまく産業界のニーズと結びつけることで、本重合系の産業界での利用へと是非発展させたいと考えている。一方、申請時に提案をしたラジカル重合における立体規則性の制御については、まだほとんど手がついておらず、今後さらに検討を行う必要がある。

これまで有機テルル化合物はラジカル化学にほとんど利用されておらず、その重要性は十分に認識されていなかった。また、有機アンチモンおよびビスマス化合物を炭素ラジカル前駆体としてラジカル反応に利用した例はこれまで全くなく、本研究結果が初めての例である。本研究の発展により、これまで全く未開拓の分野であった、高周期ヘテロ元素化合物を用いる新しいラジカル化学を創造できるものと期待している。

## 6 研究総括の見解:

分子量分布の極限まで小さいポリマーの合成は、サイエンスとして重要である。当研究では、テルル、アンチモン、ビスマスという炭素との結合エネルギーの小さい元素の系を用いて、開始剤をうまく組合せると、狭い分子量分布が達成できることを示した。一部非共役系モノマーも使えることは画期的である。ブロック共重合とも組合せ、新しい材料の入手に道を開いた点が高く評価される。

## 7 主な論文等:論文 (5 件)、

1. Yamago, S.; Iida, K.; Nakajima, M.; Yoshida, J., "Practical Protocols for Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) by in situ Generated Initiators from AIBN and Ditellurides", *Macromolecules* 2003, 36, 3793-3796.
2. Goto, A.; Kwak, Y.; Fukuda, T.; Yamago, S.; Iida, K.; Nakajima, M.; Yoshida, J. "Mechanism-Based Invention of High-Speed Living Radical Polymerization Using Organotellurium Compounds and Azo-Initiators", *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8720-8721.
3. Yamago, S.; Ray, B.; Iida, K.; Yoshida, J.; Tada, T.; Yoshizawa, K.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. "Highly Versatile Organostibine Mediators for Living Radical Polymerization", *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13908-13909.
4. Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Yamago, S.; Ray, B. "Mechanism and Kinetics of Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene", *Z. Phys. Chem.* 2005, 219, 283-293.
5. Yamago, S. "The Development of Organotellurium-Mediated and Organostibine-Mediated Living Radical Polymerization Reactions", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, 1-12.

## 特許 (7件)

1. 発明者: 山子茂  
発明の名称: 不安定物質の精製装置、不安定物質の精製方法  
出願番号: 特願 2004-114703 出願日: 2004年 4 月 8 日  
出願人: J 科学技術振興機構
2. 発明者: 山子茂、亀島隆  
発明の名称: 有機アンチモン化合物の合成とそれを用いたリビングラジカル重合反応によるポリマーの製造方法およびポリマー  
出願番号: 特願 2004-135493 出願日: 2004年 6 月 23 日  
出願人: 科学技術推進機構・大塚化学株式会社
3. 発明者: 山子茂、Ray Biswajit、亀島隆、河野和浩  
発明の名称: 有機アンチモン化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造方法およびポリマー  
出願番号: 特願 2004-265223 出願日: 2004年 9 月 23 日  
出願人: 科学技術推進機構・大塚化学株式会社
4. 発明者: 山子茂、伊東治、亀島隆、大門恵美子、河野和浩、周健  
発明の名称: 有機ビスマス化合物、その製造方法、リビングラジカル重合反応、それを用いるポリマーの製造方法およびポリマー  
出願番号: 特願 2004-255327 出願日: 2004年 12 月 14 日  
出願人: 科学技術推進機構・大塚化学株式会社
5. 発明者: 山子茂、菅生久仁彦、亀島隆、大門恵美子、河野和浩、周健、伊東治

発明の名称:有機ビスマス化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造方法及びポリマー

出願番号:特願 2005-255327 出願日:2005 年 9 月 2 日

出願人:科学技術推進機構・大塚化学株式会社

6. 発明者:山子茂, Ray Biswajit, 亀島隆, 河野和浩

発明の名称:有機アンチモン化合物を用いたリビングラジカル重合反応によるブロック共重合体、ランダム共重合体の製造方法およびポリマー

出願番号:PCT/JP2005/012016 出願日:2005 年 6 月 23 日

出願人:科学技術推進機構・大塚化学株式会社

7. 発明者:山子茂, 菅生久仁彦, 亀島隆, 大門恵美子, 河野和浩, 周健, 伊東治

発明の名称:有機ビスマス化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造方法及びポリマー

出願番号:PCT/JP2005/023093 出願日:2005 年 12 月 14 日

出願人:科学技術推進機構・大塚化学株式会社

#### 招待講演 (3件)

1. Yamago, S. "Tellurium for New Radical Reactions", 2003, October, Academia Sinica, Taipei, Taiwan (Invited lecture from National Science Foundation in Taiwan).
2. 山子茂"有機テルル化合物を用いた新しいリビングラジカル重合", 第 53 回高分子学会年次大会, 2004 年 5 月, 神戸.
3. Yamago, S. "Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP)", Pacific Polymer Conference IX, 2005, December, Maui, USA.