高周期ヘテロ元素化合物を用いるリビングラジカル重合

有機テルル、アンチモン化合物などの高周期ヘテロ元素化合物を用いることで、リビングラジカル重合の高度な制御が行えることを明らかにした。これらの重合系は高い汎用性、重合制御、重合効率をもつ興味深い重合系である。これらの重合系はブロック共重合体の合成にも優れており、高機能性高分子材料の合成に有用であると考えられる。

山 子 茂

1. はじめに

リビングラジカル重合 (LRP) 法に現在多大の注目が集まっている。この方法は多くの極性官能基と共存できるラジカル重合の特徴を活かしつつ、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もつ有機高分子材料の合成法として大きな威力を発揮することが期待されている¹⁾。これまでに NMP (Nitroxide-mediated polymerization)²⁾, ATRP (Atom transfer radical polymerization)³⁾, RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer)^{4), 5)} が次々と開発されてきており、これらを用いた機能性高分子合成の報告が世界中から相次いでいる。

一方、筆者らは独自の視点から新しい LRP 法の開発を検討してきた。その結果、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物といった、高周期ヘテロ元素化合物が LRP の優れたプロモーターとなることを見いだした。有機ヨウ素化合物を用いたリビングラジカル重合の試みはこれまですでに報告されていたが、その汎用性は低いものであった⁶⁾。それに対し、筆者らが見いだした重合系は、きわめて高い汎用性をもつ興味深い重合系であることが明らかになってきている。本稿では、新しい重合系である TERP (Organotellurium-mediated living radical polymerization) と SBRP (Organostibine-mediated living radical polymerization) の特徴について解説する^{7), 8)}。

2. プロモーターの設計^{9)~13)}

スチレンの重合を例にして、有機テルル、アンチモン化合物 **1**~**10** を用いた場合の重合結果 (収率, 数平均分子量 $[M_n]$, 多分散度 $[PDI = M_w/M_n]$) を図 1 に示した。TERP および SBRP は、プロモーターとモノマーとを加えて加熱する方法と (第 1 世代), そこにアゾ化合物などのラジカル開始剤を加える方法 (第 2 世代) で行うことができる。図 1 に示した結果は、いずれもアゾ化合物として AIBN を用いた第 2 世代の方法で重合を行った結果である。両者の違いの詳細は反応機構に関連して後述するが、第 2 世代は第 1 世代より温和な条件で重合を行うことができる。また、第 2 世代では、アゾ開始剤を添加してもフリーなラジカル重合が併発することなく、第 1 世代と同等の高度な重合制御が行える点が特徴である。

プロモーター **1**, **2**, **3**, **8**, **9**, **10** を用いた場合には、いずれも生成する重合体の数平均分子量はスチレンとプロモーターの比率から予測される値と良い一致を示すとともに、

1 (114 kJ/mol) 88% $M_n = 11500$ $PDI = 1.18$	2 (120 kJ/mol) 98% $M_n = 9400$ $PDI = 1.15$	3 (123 kJ/mol) 91% $M_n = 9100$ $PDI = 1.18$	4 (142 kJ/mol) 70% $M_n = 3100$ $PDI = 1.33$	5 (142 kJ/mol) 86% $M_n = 8300$ $PDI = 1.34$
6 (182 kJ/mol) 78% $M_n = 19300$ $PDI = 2.24$	7 (112 kJ/mol) 91% $M_n = 15900$ $PDI = 1.45$	8 99% $M_n = 8700$ $PDI = 1.17$	9 95% $M_n = 9000$ $PDI = 1.17$	10 99% $M_n = 9300$ $PDI = 1.22$

図 1 スチレン重合におけるプロモーターの効果
重合反応は AIBN 共存下、100 当量のスチレンを用い (4 を用いた例のみ 30 当量) 60℃で行った。プロモーターの構造、収率、数平均分子量 (M_n), 多分散度 (PDI) を示した。かっこ内の数字は DFT 計算により求めた炭素-テルル結合解離エネルギーである。

YAMAGO, Shigeru 大阪市立大学理学研究科物質分子系 (558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)・教授, 理学博士, 1991年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了 専門は合成化学。

Living Radical Polymerization Mediated by Organoheteroatom Compounds

その多分散度は小さかった ($PDI < 1.2$)。これらの重合系では生成するポリマーの分子量は反応の転化率や用いるモノマーの当量に比例して増大することから、リビング的に重合が進行していることが示唆された。また、プロモーター 4, 5, 7 を用いることで、まずまずの重合制御が行えることがわかった。それに対し、6 は十分に重合を制御できなかった。

有機テルル化合物 1~7 におけるかっこ内の値は、理論化学計算により求めた、炭素-テルル結合の結合解離エネルギーである。X 置換基としてメチルテラニル (MeTe) 基をもつプロモーター 1~6 の中では、結合解離エネルギーの大きさと重合の制御の程度が定性的に相関しており、結合解離エネルギーの低いプロモーターが高い重合の制御を示した。このことは、プロモーターからの炭素ラジカル生成の容易さが重合制御の重要な要素となっていることを示唆している。一方、フェニルテラニル (PhTe) 基をもつプロモーター 7 は 1~3 に比べて低い結合解離エネルギーをもつが、重合の制御を十分に行うことができなかった。この結果は、後述するように、本重合系が主として交換連鎖機構で進行するためである。

3. モノマーの汎用性^{10)~14)}

第 2 世代の条件で、さまざまなビニルモノマーを用いて TERP を行った結果を図 2 に示した。共役モノマーである、スチレン誘導体、(メタ)アクリル酸エステル、アミド、ニトリルなどの重合を検討したところ、いずれも単分散で狭い分子量分布をもつ重合体を得られた。なお、メタクリル酸エステル誘導体の重合において十分な重合の制御を行うためには、ジテルリド化合物を加えることが必要であった。さらに、非共役モノマーであるビニルピロリドンの重合も、高度に制御できることがわかった。非共役モノマーの重合制御は一般に困難であり、その解決は LRP 法における大きな課題になっている。本結果は、その解決のきっかけとなるものと考えている。このように、さまざまなモノマーの重合が制御できる、高い汎用性が本重合系の大きな特長である。

本重合系のもうひとつの大きな特徴は、重合に共存でき

る官能基が多い点である。*p*-(*t*-ブトキシ)スチレンのような酸化されやすいモノマーや、配位性の極性官能基であるピリジン、ニトリル、アミド官能基や、酸性度の高いアミド水素や水酸基、さらにはカルボン酸官能基と共存できることが明らかになった。このような酸化・還元活性な官能基や極性官能基との共存性は、金属触媒を用いる ATRP でとくに問題になってくる場合が多く、それらの結果と対照的である。

高いモノマー転化率も本重合系の大きな特長である。反応の完結時間は加えるアゾ開始剤の量や重合温度に依存するが、図 2 に示した条件では、ほとんどの場合において数時間以内にほぼ定量的に重合が完結した。

SBRP も TERP と同様の高い汎用性をもつ。詳細は略するが、種々の共役ビニルモノマーやビニルピロリドンなどの非共役モノマーの重合を高度に制御できた。ほとんどのモノマーの重合において重合制御の程度はほぼ同じであるが、メタクリル酸エステルの重合においては、SBRP が TERP より高い制御を示した。すなわち、TERP では十分な制御を行うにはジテルリドのような添加剤を加える必要があったが、SBRP ではそのような添加剤を加えることなく、十分に重合の制御を行うことができた。

4. 共重合体の合成^{10), 13)}

“生きている”重合末端を利用して、ブロック共重合体の合成も可能である。たとえば、第 1 世代の条件を用いた TERP により、スチレン、MMA、*tert*-ブチルアクリレートとの組合せによるブロック共重合体合成を行った。その結果、いずれの組合せにおいても、モノマーの加える順序にかかわらず、対応するジブロック共重合体を得ることができた。さらに、ジブロック共重合体に対して異なるモノマーを加えることで、トリブロック共重合体の合成も可能であった。一般に、ブロック共重合体の合成ではモノマーを加える順序が重要であるため、合成の自由度がきわめて限られている。しかし、TERP, SBRP ではモノマーの加える順序にあまり影響されことなく、高い自由度でブロック共重合体を合成できる点が大きな特長である。

さらに、TERP, SBRP が非共役モノマーの重合にも適し

92 % $M_n = 14300$ $PDI = 1.15$	94 % $M_n = 35800$ $PDI = 1.10$	99 % $M_n = 13300$ $PDI = 1.12$	99 % $M_n = 13800$ $PDI = 1.16$	99 % $M_n = 17400$ $PDI = 1.18$
99 % $M_n = 37800$ $PDI = 1.16$	99 % $M_n = 7500$ $PDI = 1.35$	92 % $M_n = 9200$ $PDI = 1.18$	90 % $M_n = 22300$ $PDI = 1.18$	99 % $M_n = 18000$ $PDI = 1.19$

図 2 有機テルル化合物 5, 6 を用いた種々のビニルモノマーの重合
重合反応は AIBN 共存下、60°C で行った。モノマーの構造、収率、数平均分子量 (M_n)、多分散度 (PDI) を示した。

図3 SBRPを用いたブロック共重合体合成

ている特徴を活かすことで、新しい共重合体の合成も行えることがわかった(図3)。すなわち、ポリスチレンマクロプロモーターに対し、ビニルピロリドン(VP)を加えたり、ポリビニルピロリドンマクロプロモーターに対してMMAを加えることで、対応するジブロック共重合体が高収率で得られた。いずれの場合も、単分散で低い多分散度をもつジブロック共重合体を得られた。

5. 反応機構^{12), 13), 15)}

LRP法の合成的な特徴は、その反応機構に由来するところが多い。そこでまず、TERPおよびSBRPの重合機構を他のLRP法の機構と比較し、その機構面での特徴を示す。一般に、すべてのLRPは活性化反応、成長反応、不活性化反応、の3つの素反応から成り立っている(図4(a))。すなわち、ドーマント種と呼ばれる不活性炭素ラジカル前駆体(P-X)からの活性な炭素ラジカル(P・)の生成と(活性化)、生成したPラジカルとモノマーとの反応(成長)、それに続く活性種からドーマント種への変換反応(不活性化)である¹⁾。

TERPの反応機構について反応速度論的な解析を行ったところ、熱解離機構と交換連鎖機構とが共存していることがわかった。熱解離機構は、有機テルル化合物における炭素-テルル結合がホモ解裂して、炭素ラジカルが生成する機構であり、NMPがこの機構で進行していることが知られている。一方、交換連鎖機構は炭素ラジカルと有機テルルドーマント種との二分子反応により、新しい炭素ラジカルとドーマント種が生成する機構であり(図4(b))、RAFTがこの機構で進行していることが知られている(図4(c))。さらに、TERPでは、これら2つの機構のうち、おもに交換連鎖機構が大きく寄与していることがわかった。

第1世代の重合条件では、高温・長時間の加熱が必要である。これは、炭素-テルル結合の熱解離が律速段階であり、これにより初めて重合開始ラジカルが生成するためである。一方、第2世代においては、重合開始ラジカルはアゾ開始剤から温和な条件で供給される。したがって、交換連鎖反応のみを利用して重合が進行した。

SBRPについても反応機構解析を行ったところ、熱解離

(a) LRPの一般的な機構

(b) TERP・SBRPにおける活性化・不活性化機構

(c) RAFTにおける活性化・不活性化機構

図4 反応機構: (a) LRPの一般的な機構, (b) TERPの機構, および(c) RAFTの機構

機構の寄与がなく、交換連鎖反応のみで進行していることがわかった。有機ヨウ素化合物を用いたラジカル重合系も、交換連鎖反応で進行することもすでに知られている。したがって、高周期ヘテロ元素化合物を用いる重合系は、いずれもRAFTと同じ交換連鎖により活性化・不活性化が進行していると結論できる。

交換連鎖反応では、交換連鎖が速く起こるほど生成する重合体の多分散度(分子量分布)が小さくなる。スチレンの重合における交換連鎖反応の速度を比べると、TERP系は有機ヨウ素化合物を用いる重合系よりも約5倍速いが¹⁶⁾、SBRP系より約2倍、RAFT系より約10倍遅い¹⁷⁾。この結果は、TERPとSBRPの制御がヨウ素重合系よりも高いが、RAFTよりも若干劣っている事実と良い一致を示す。

交換連鎖の速度だけを比較すると、原理的にはTERP、SBRPは重合制御においてRAFTに及ばない。しかし、実際には利用できるモノマーに関する汎用性や、ブロック共重合体の合成などにおいて、TERP、SBRPはRAFTを上回る結果を示している。その理由の詳細についてはまだ不明な点が多いが、これは交換連鎖機構の違いによるものであると考えている。

RAFTではジチオエステル基が連鎖移動基としてはたらく、ジチオアセタール構造をもつ中間体12を経て連鎖移動が進行する。12は硫黄原子によるラジカル安定化効果があるために、Pラジカル、P'ラジカルに比べてより安定で寿命の長いラジカル種である。また、付加反応の活性化エネルギーもきわめて低い¹⁸⁾。この12が他のラジカル種とカップリングを起こす副反応のために、連鎖停止が起こる可能性が指摘されている。

TERP、SBRPにおける交換連鎖反応は、ヘテロ元素上でのホモリチック置換反応であり、高原子価状態の11を経て進行する。11が中間体であるか遷移状態であるのかはいまだ議論の余地があるが、中間体が存在したとしてもそ

れは遷移状態にきわめて近いエネルギー状態にある^{19), 20)}。したがって、長寿命の安定な中間体を経ることなく、実質的には協奏的な単段階の反応で交換連鎖が進行する。したがって、11 に起因する副反応が起こらないものと考えられる。

6. おわりに

以上述べてきたように、TERP, SBRP は汎用性の高い、きわめて有効な LRP 法である。さまざまな高機能性のビニルモノマーの重合を高度に制御できるとともに、ブロック共重合体を自由度高く合成できる点で、従来法には無い大きな特徴をもつ。また、ごく最近、筆者らは有機ビスマス化合物もリビングラジカル重合のプロモーターとしてきわめて優れていることを見いだした²¹⁾。本稿により、これらの新しいリビングラジカル重合系に興味をもっていただければ幸いである。

文 献

- 1) K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Eds., "Handbook of Radical Polymerization," Wiley-Interscience, New York, 2002
- 2) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth: *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001)
- 3) K. Matyjaszewski, J. Xia: *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
- 4) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto: *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- 4) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang: *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998)
- 5) M. Destarac, D. Charnot, X. Franck, S. Z. Zard: *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 1035 (2000)
- 6) M. Oka, M. Tatamoto, "Contemporary Topics in Polymer Science," W. J. Bailey, T. Tsuruta, Eds., Plenum, New York, 1984, pp. 763-777
- 7) S. Yamago: *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **81**, 117 (2005)
- 8) S. Yamago: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1 (2006)
- 9) S. Yamago, K. Iida, J. Yoshida: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2874 (2002)
- 10) S. Yamago, K. Iida, J. Yoshida: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13666 (2002)
- 11) S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J. Yoshida: *Macromolecules*, **36**, 3793 (2003)
- 12) A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J. Yoshida: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8720 (2003)
- 13) S. Yamago, B. Ray, K. Iida, J. Yoshida, T. Tada, K. Yoshizawa, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13908 (2004)
- 14) 山子 茂, 飯田和則, 中島 充, 吉田潤一: 高分子学会予稿集, **52**, 1526 (2003)
- 15) Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, S. Yamago, B. Ray: *Z. Phys. Chem.*, **219**, 283 (2005).
- 16) A. Goto, K. Ohno, T. Fukuda: *Macromolecules*, **31**, 2809 (1998)
- 17) A. Goto, K. Sato, Y. Tsujii, T. Fukuda, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang: *Macromolecules*, **34**, 402 (2001)
- 18) M. L. Coote, L. Radom: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1490 (2003)
- 19) C. H. Schiesser, B. A. Smart: *Tetrahedron*, **51**, 6051 (1995)
- 20) S. Yamago, H. Miyazoe, R. Goto, M. Hashidume, T. Sawazaki, J. Yoshida: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3697 (2001)
- 21) 山子 茂, 小谷真志: 高分子学会予稿集, **54**, 2480 (2005)