

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書

平成21年11月18日

財団法人京都大学教育研究振興財団  
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局・研究科 工学研究科 高分子化学専攻

職 名・学 年 博士後期課程1年

氏 名 三 島 絵 里

事業区分	平成21年度・中期派遣助成	
研究課題名	チタン及びテルル元素の特徴を生かした新しいリビングラジカル重合の開発	
受入機関	デンマーク オーフス大学 化学科 教授: Troels Skydstrup	
渡航期間	平成21年8月5日 ~ 平成21年11月1日	
成果の概要	タイトルは「成果の概要/報告者名」として、A4版2000字程度・和文で作成し、添付して下さい。「成果の概要」以外に添付する資料 無 有( )	
会計報告	交付を受けた助成金額	750,000 円
	使用した助成金額	750,000 円
	返納すべき助成金額	0 円
	助成金の使途内訳 (使用旅費の内容)	渡航費: 17万円
		滞在費: 58万円

## 成 果 の 概 要

所属：京都大学 工学研究科 高分子化学専攻 高分子制御合成分野

学年：博士後期課程 1 年

氏名：三島 絵里

事業区分：平成 21 年度 中期助成

研究内容：チタン及びテルル元素の特徴を生かした新しいリビングラジカル重合の開発

受入研究先：(国) デンマーク

(都市名) オーフス

(研究機関名) オーフス大学 化学科 有機合成化学研究室

(受入研究職・氏名) Professor Troels Skydstrup

### チタン及びテルル元素の特徴を生かした新しいリビングラジカル重合の開発

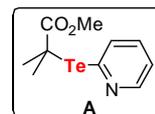
京都大学 工学研究科 高分子化学専攻 高分子制御合成分野

博士後期課程 1 回生 三島 絵里

#### 1. 序論

申請書でも述べた通り、本研究では、リビングラジカル重合(LRP)により合成した重合体の成長末端を選択的に有用な置換基に変換する新しい方法の開発について検討を行った。これにより、分子量、分子量分布、重合末端構造のいずれもが高度に制御された有用高分子材料創製の基礎を確立することを目的とした。

具体的には、受け入れ研究者はすでに誘導置換基を持つカルコゲン元素(特にイオウ化合物)と低原子価金属との相互作用に基づく有機合成反応の開発において顕著な成果を挙げている。<sup>1</sup>そこで、“Cp<sub>2</sub>Ti”(Cpはシクロペンタジエニル基)などの低原子価金属を用いる方法を、申請者の研究室で開発したテルル(Te)を鍵元素とするLRP(TERP)<sup>2</sup>へ応用する可能性を図った。すなわち、誘導置換基を持つ有機テルル連鎖移動剤(例えば右図Aの化合物)の合成と、それをを用いた重合後における“Cp<sub>2</sub>Ti”さらにはその他の金属(SmI<sub>2</sub>)等とのテルル-金属交換反応、さらに、それに引き続く求電子剤との反応により、選択的な-重合末端の変換法について検討した。



リファレンス：1) (a) Ricci, M.; Skrydstrup, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12413. (b) Hansen, T.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8645. 2) (a) Yamago, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1. (b) Yamago, S. *Proc. Japan Acad. Ser. B.* **2005**, *81*, 117.

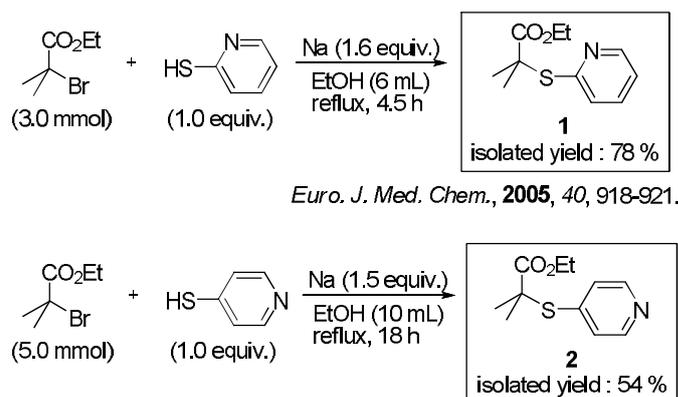
## 2. 実験

### 2-1. イオウ化合物を用いた検討

#### 1) イオウ化合物の合成

本実験ではまず、受入先研究室でとりわけ研究されているイオウ化合物を参考に、序論の図1に示す化合物Aの類似体であるイオウ化合物(1 および 2) を合成し、それについて検討を行うことにした。まず、合成法を Scheme 1 に示す。

Scheme 1

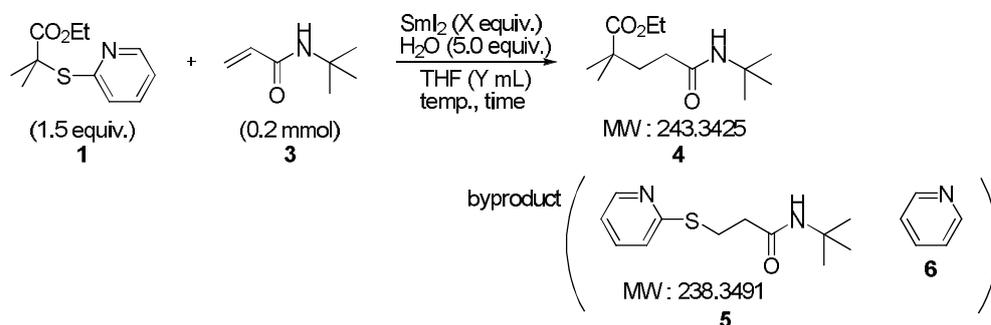


**合成方法** アルゴン雰囲気化、ナトリウム(1.5-1.6 当量) を 0 でエタノールに溶解し攪拌しているところへ、エチルプロモイソブチレートと 2-メルカプトピリジンあるいは 4-メルカプトピリジン(いずれも 1 当量) をエタノールに溶解させたものをゆっくりと滴下させた。滴下後、還流を行い、TLC にて反応を追跡した。反応終了後、後処理を行い、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにて精製を行った(単離収率：1-78 %、2-54 %)。

## 2) イオウ化合物(1) と *N*-ブチルアクリルアミンとの反応

重合反応に持っていく前のコントロール実験として、Scheme 2 に示す実験を行った。

Scheme 2



**反応** アルゴン雰囲気化、イオウ化合物 **1** (1.5 当量)、*N*-ブチルアクリルアミン **3** (0.2 mmol)、水(5.0 当量) を 2.5 mL の THF 溶液に溶かし、-78 に冷却しているところへ、0.1 M に調製した二ヨウ化サマリウム(以下、 $\text{SmI}_2$  と表記) を各当量滴下し、各温度、各時間で反応を行った。結果は Table 1 に記載。

申請書では、「 $\text{Cp}_2\text{Ti}$ 」( $\text{Cp}$  はシクロペンタジエニル基)などの低原子価金属を用いる」と記載したが、受入先研究室の教授よりアドバイスを頂いたところによると、 $\text{SmI}_2$  を用いた方がはるかに良い結果を与えることがすでにわかっているとのことであったため、本実験でも  $\text{SmI}_2$  を用いることにした。

Table 1

Run	$\text{SmI}_2$ (X equiv.)	THF (Y mL)	Temp./time (°C/h)	Product			Recover		Exp. No.
				<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	
1	4.5	11.5	-78/24	0	2	96	19	88	EM006
2 <sup>a</sup>	2.5	7.5	-78/1 r.t./16	0	17	26	8	66	EM005
3	4.0	10.0	-78/1.5	0	0	0	62	100	EM007

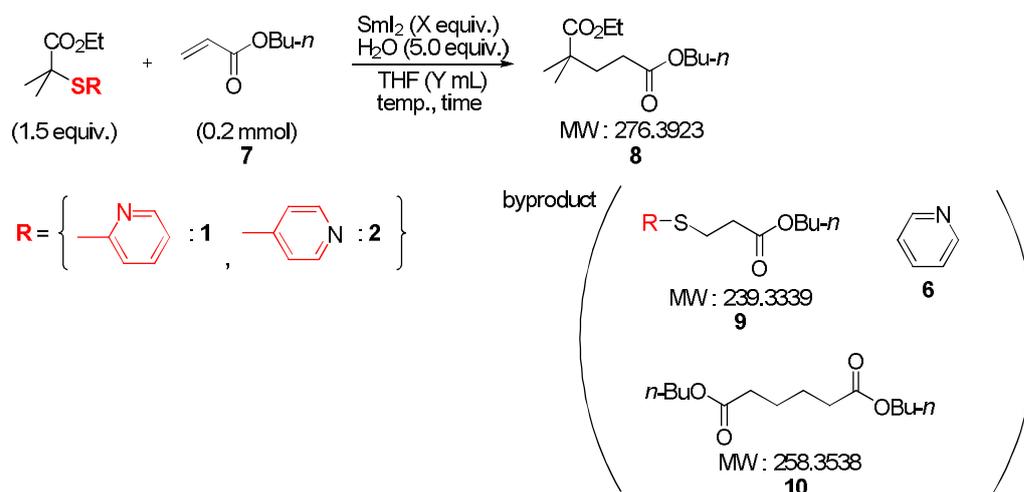
<sup>a</sup> 10 equiv. of HMPA was added.

Table 1 に示すような様々な実験条件で検討を行ったが、目的物 **4** は全く得られなかった。また、予期に反して、一部で、イオウ化合物 **1** のピリジル基が *N*-ブチルアクリルアミン **3** と反応したのも(Scheme 2、副生成物 **5**) が取れた。これは、ピリジル基の高い求核性のためであると考えられる。

### 3) イオウ化合物(1 あるいは 2) と *n*-ブチルアクリレートとの反応

前述の実験 2) で目的化合物 4 が全く取れてこなかったことから、上記で用いた *N*-ブチルアクリルアミン 3 をラジカル反応においてより反応性の高い、*n*-ブチルアクリレート 7 (以下、BA と表記) へと変えることにした。これにより、SmI<sub>2</sub> が作用することでイオウ化合物から発生したラジカルを BA が素早く捕獲してくれることを期待した。

Scheme 3



**反応** アルゴン雰囲気化、イオウ化合物 1 および 2 (1.5 当量)、BA 7 (0.2 mmol)、水(5.0 当量) を 2.5 mL の THF 溶液に溶かし、-78 に冷却しているところへ、0.1 M に調製した SmI<sub>2</sub> を各当量滴下し、各温度、各時間で反応を行った。結果は Table 2 に記載。

Table 2

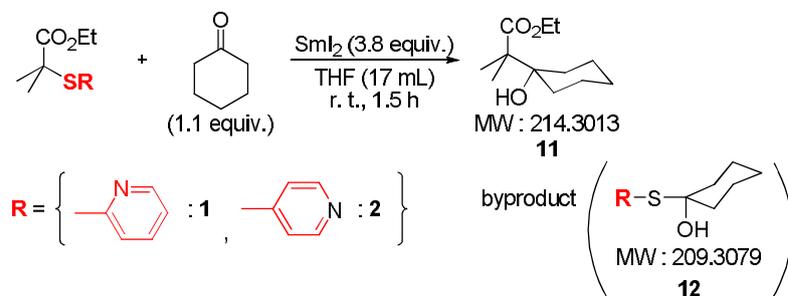
Run	Init.	SmI <sub>2</sub> (X equiv.)	THF (Y mL)	Temp./time (°C/h)	Product <b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>6</b>	Recover <b>1 or 2</b>	Exp. No.
1	<b>1</b>	4.0	10.0	-78/1.5	0	0	0	0	79	EM008
2	<b>1</b>	10.0	22.5	0./1.5	0	10	0	84	20	EM012
3	<b>1</b>	10.0	22.5	r.t./20	0	35	14	72	0	EM010
4	<b>2</b>	8.5	19.5	-78/26	0	7	0	0	0	EM020
5	<b>2</b>	4.5	11.5	r.t. /3	0	100	0	0	0	EM021

イオウ化合物 1, 2 とともに目的化合物 8 は全く得られなかった。また、前述の実験 2) と同様に、イオウ化合物 1, 2 のピリジル基が BA 7 と反応したのも(Scheme 3、副生成物 9) が取れた。この化合物の収率は反応温度を上げるとともに増加した。BA の反応性の高さを持って目的物は得られないという結果に終わった。

#### 4) イオウ化合物 1 および 2 とシクロヘキサノンとの反応

上記の実験では望みの化合物を全く得ることができなかったため、求核剤を水からシクロヘキサノンへ変えることにし、これとイオウ化合物、SmI<sub>2</sub>のみを用いるシンプルな反応を行うことにした(Scheme 4)。

Scheme 4



**反応** アルゴン雰囲気化、イオウ化合物 1 および 2、シクロヘキサノン(1.1 当量) を 2 mL の THF 溶液に溶かし、-78 に冷却しているところへ、0.1 M に調製した SmI<sub>2</sub>(15 mL, 3.8 当量) を滴下し、室温で 1 時間半反応を行った。結果は Table 3 に記載。

Table 3

Run	Init.	Product (%)		Exp. No.
		<b>11</b>	12	
1	<b>1</b>	<b>68</b>	3	EM037
2	<b>2</b>	<b>79</b>	4	EM038

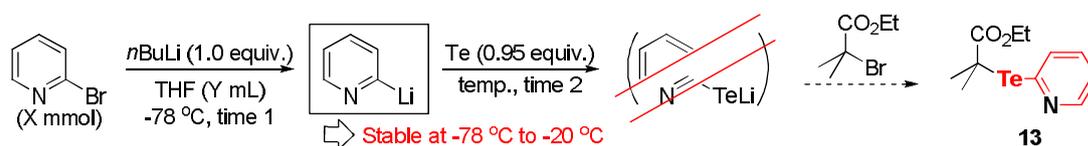
それぞれのイオウ化合物で、目的化合物 **11** が 7-8 割の比較的高収率で得られた。

## 2-2. 有機テルル化合物を用いた検討

### 1) 有機テルル化合物の合成

2-1 のイオウ化合物を用いた検討により、求核剤としてシクロヘキサノンを用いることで比較的高収率で望みのカップリング体が得られることがわかった。そこで、Scheme 5 に示すような有機テルル化合物 **13** を合成し、同様の検討を行うことにした。

Scheme 5



**合成** ‘Bullock T. H. et. al, *Dalton Trans.*, **2009**, 1046.’ の論文を参考に、まず、*n*-ブチルリチウム(1 当量) を用いて 2-ブロモピリジンのリチオ化を-78 °C で行った。そこへテルル(0.95 当量) を加え、各温度で各時間反応させた。その後、エチルプロモイソブチレートを加えた。

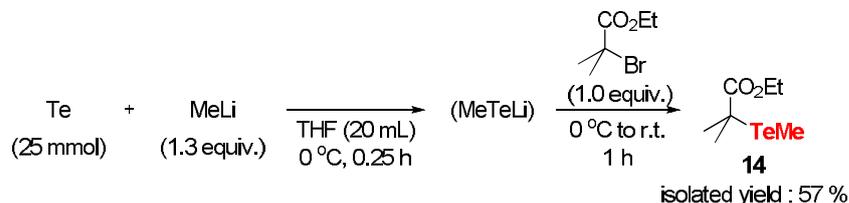
Table 4

Run	2-Bromopyridine (mmol)	THF (mL)	Time 1 (h)	Temp/Time 2 (°C / h)	Result of transmetalation	Exp. No.
1	35	40	3	0 / 1	×	EM027
2	21	15	1	-78 / 6 r.t. / 0.75	×	EM028

Table 4、Run 1, 2 とともにリチオ化まではうまくいっていることが伺えた。問題はテルルを加える際のトランスメタル化にある。0 °C での反応ではテルルを加えた途端すみやかにテルルは消費されるものの最終目的物 **13** は得られず、また-78 °C でテルルを反応させようとした場合はテルルが全く消費されなかった。リチオ化体は-78 °C ~ -20 °C で安定なため、温度の制御が鍵となることは確実だが、時間の都合上ここで **13** の合成を断念した。

しかしこのままでは何も結果が出ないため、当研究室で既に合成されており、かつ、比較的容易に合成可能な有機テルル化合物 **14** を合成し、これを用いて検討を行うことにした。

Scheme 6

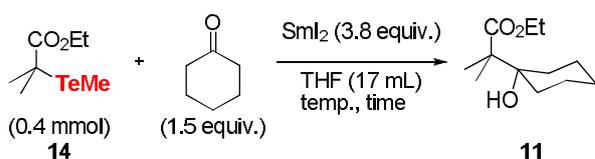


**合成** テルル(25 mmol) を 20 ml の THF に加え、0 に冷却した。そこへ、メチルリチウム(1.3 当量) を滴下することでトランスメタル化を行い、エチルプロモイソブチレート(1 当量) を滴下し、室温で 1 時間反応させることで望みの有機テルル化合物 **14** を 57 % の収率で得た。

## 2) 有機テルル化合物 **14** とシクロヘキサノンとの反応

イオウ化合物の検討と同様に、有機テルル化合物 **14**、シクロヘキサノン、SmI<sub>2</sub> のみを用いるシンプルな反応を行うことにした

**Scheme 7**



**反応** アルゴン雰囲気、有機テルル化合物 **14**、シクロヘキサノン(1.5 当量) を 2 mL の THF 溶液に溶かし、-78 に冷却しているところへ、0.1 M に調製した SmI<sub>2</sub> (15 mL, 3.8 当量) を滴下し、各温度で各時間反応を行った。結果は **Table 5** に記載。

**Table 5**

Run	Temp (°C)	Time (h)	Product (%)	Exp. No.
1	-78	21.5	<b>10</b>	EM034
2	r. t.	2	<b>100</b>	EM035

反応温度を室温に上げ、2 時間反応させることで、望みのカップリング体が定量的に得られることがわかった。

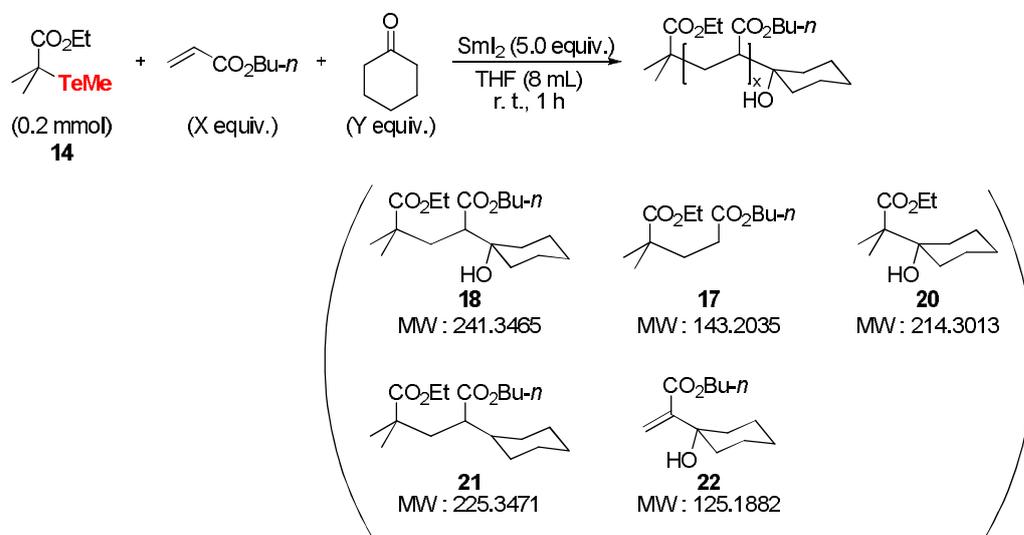
### 3) SmI<sub>2</sub>、シクロヘキサノンを用いた重合末端の変換

実際に、有機テルル化合物 **14** を用いて重合を行い、重合末端の変換を試みた。今回は 2 種類の手法を用い、検討を行った。結果は Table 6。

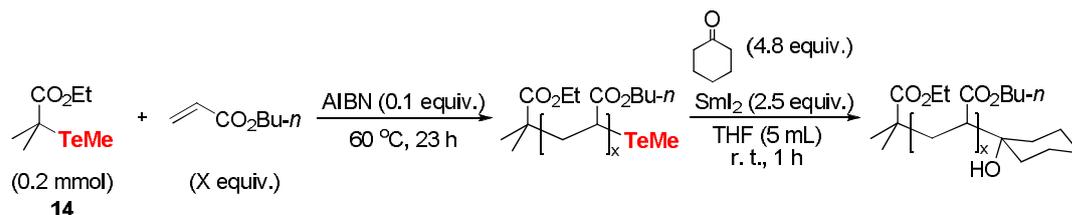
**手法 A (Scheme 8)** : 2 ml の THF 溶液に、**14** (0.2 mmol), BA (X 当量), シクロヘキサノン(Y 当量) を加えて -78 °C に冷却し、そこへ 0.1 M に調製した SmI<sub>2</sub> の THF 溶液 を滴下し、室温で 1 時間反応させた。

**手法 B (Scheme 9)** : **14** (0.4 mmol), BA (X 当量), AIBN (アゾ開始剤、0.1 当量) を混合し、60 °C で 23 時間かけて重合を行った。その後、そこに室温でシクロヘキサノン(4.8 当量) を加え、-78 °C に冷却し、0.1 M に調製した SmI<sub>2</sub> の THF 溶液を滴下し、室温で 1 時間反応させた。

**Scheme 8**



**Scheme 9**



**Table 6**

Run	Method	BA (X equiv.)	Conv. (%) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (theo) <sup>a</sup>	Cyclohexanone (Y equiv.)	Product (%)	Exp. No.
1 <sup>b</sup>	A	1.0	---	---	1.1	<b>17</b> : 50, <b>21</b> : 14	EM036
2	A	5.2	---	---	5.3	<b>18</b> : 47, <b>22</b> : 56	EM039
3	A	10.1	---	----	10.1	<b>18</b> : 24, <b>20</b> : 34, <b>22</b> : 18	EM040
4	B	1.1	---	---	4.8	---	EM044
5	B	5.2	97	900	4.8	---	EM045
6	B	10.1	97	1500	4.8	---	EM046

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR. <sup>b</sup> **14** (70 μl, 0.4 mmol), SmI<sub>2</sub> (3.8 equiv.) was used.

手法 A を用いた場合、BA の当量を変えてもいずれもポリマーは得られることはなかった。そこで手法 B のようにまず重合を行い、その後末端変換を行うことにした。こちらの場合、ポリマーを得て、末端変換を行うところまで行ったが、質量分析により末端変換の有無を確認するところまで進むことができなかった。こちらについては帰国後に再度実験を行い、確認する必要があると考えている。