



2024 年 7 月 8 日

報道機関 各位

## プロトン移動アニオン重合の開発に成功 ～簡便に多様なポリマーの精密合成が可能に～

### 【本研究のポイント】

- ・適切な炭素-水素結合(C-H 結合)をもつ有機化合物に、単純な金属塩基を触媒量用いることで、温和な条件下でアクリル系モノマー<sup>注 1)</sup>のリビングアニオン重合<sup>注 2)</sup>を達成した。
- ・重合反応は、C-H 結合から塩基存在下でプロトン引き抜きが可逆的に起こることで、プロトン移動型の新しいアニオン重合機構で進行することが分かった。
- ・従来のリビングアニオン重合に比べて、ポリマー鎖1分子当たりの金属試薬量が軽減されると共に、重合系から水を厳しく取り除く必要がないことが明らかとなった。
- ・種々のメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリルアミドなど広範囲のアクリル系モノマーに適用可能であった。
- ・適切な有機化合物を用いることで簡便に、末端官能性ポリマー<sup>注 3)</sup>、ブロックポリマー<sup>注 4)</sup>、グラフトポリマー<sup>注 5)</sup>、星型ポリマー<sup>注 6)</sup>などの精密高分子合成が可能であった。

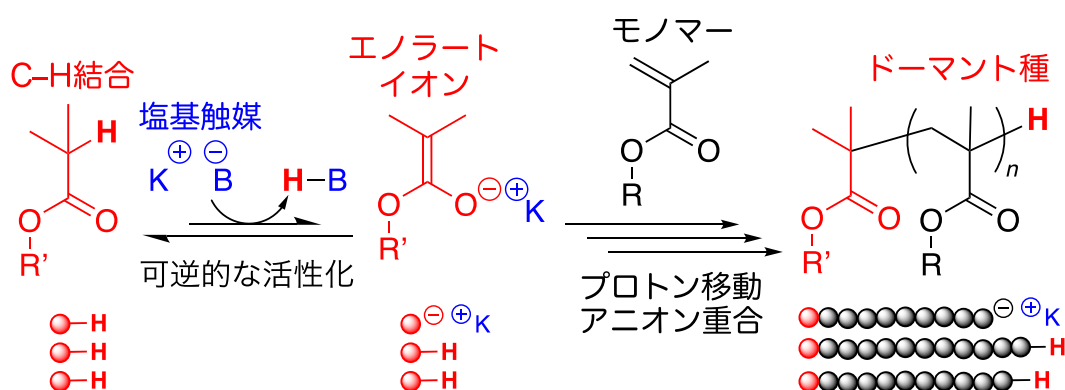
### 【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の内山 峰人 講師、上垣外 正己 教授らは、塩基触媒存在下で C-H 結合からプロトンを引き抜き、アニオンを可逆的に生成させることで、プロトン移動型のアニオン重合を世界で初めて見出し、温和な条件下でのリビングアニオン重合を達成しました。

リビングアニオン重合は、1956 年に初めて報告された最初のリビング重合であり、高分子の精密合成と機能材料の発展に大きく貢献してきました。しかし、ポリマー鎖に対して開始剤<sup>注 7)</sup>となる金属試薬が 1 分子必要なことや、水などのプロトン性化合物を極力除いて反応を行う必要があるなど、制約や条件が厳しいものでした。

本研究では、プロトンとして引き抜かれやすい C-H 結合をもつ有機化合物に対して、単純な塩基を触媒量用いることで、アクリル系モノマーのリビングアニオン重合が可能となることを見出しました。ポリマー1分子に対する金属試薬の量が軽減される上、水を完全に取り除く必要はありません。さらに、適切な有機化合物から末端官能性、ブロック、グラフト、星型ポリマーなどの精密高分子が簡便に合成可能であり、持続可能な新規精密高分子合成法として期待されます。

本研究成果は、2024 年 7 月 4 日付「Nature Chemistry」誌のオンライン速報版に掲載されました。



C-H 結合をドーマント種とするプロトン移動アニオン重合

## 【研究背景と内容】

リビングアニオン重合は、1956 年に Nature 誌に Michael Szwarc<sup>注 8)</sup>らによって初めて報告されたリビング重合です。この発見によりポリマーの分子量制御やブロックポリマーなどの精密高分子合成が可能となり、高分子の精密合成そして機能性高分子材料への道が拓かれたことは言うまでもありません。しかし、リビングアニオン重合では、開始剤となる金属試薬がポリマー鎖1本に対して1分子必要なことや、水などのプロトン性化合物を極力除いて反応を行う必要があることなど、制約や条件が厳しいものでした。

一方、1980 年以降、カチオン重合<sup>注 9)</sup>やラジカル重合<sup>注 10)</sup>においてもリビング重合が可能となりました。これらの重合では、比較的切れやすい炭素-ハロゲン結合などの共有結合を、金属触媒などにより可逆的に活性化してカチオン種やラジカル種を生成することで、ポリマー鎖が均等に生長し分子量がほぼ揃ったポリマーが生成します。このような共有結合種は一時的に寝ているという意味でドーマント種<sup>注 11)</sup>と呼ばれ、その存在がこれらのリビング重合の実現に不可欠であることが共通の概念として確立されてきました。これに対し、活性種が比較的安定なアニオン重合においては、ドーマント種は必須ではありませんが、ドーマント種を組み込むことでアニオン重合の多くの欠点が克服される可能性が期待されます。

本研究では、比較的酸性度の高い水素をもつ C-H 結合をドーマント種として、カリウムアルコキシドなどの単純な塩基を触媒として組み合わせることで、プロトンの可逆的な引き抜きによりアニオン種が生成する、プロトン移動アニオン重合 (Proton Transfer Anionic Polymerization: PTAP) の開発に取り組みました。C-H 結合は有機化合物に普遍に存在し、最もありふれた元素から成る究極のドーマント種としても期待されます。

実際に、イソ酪酸エチル(1)などのカルボニル基<sup>注 12)</sup>の隣に水素を有する有機化合物に対して、1/10 当量の嵩高いカリウム塩基(KHMDS)を加えて、添加物としてクラウンエーテル<sup>注 13)</sup>存在下で、メタクリル酸 *tert*-ブチル(TBMA)の重合をテトラヒドロフラン (THF) 中、0 °Cで行うと、分子量分布の狭いポリマーが得られました(図1)。またポリマーの分子量はモノマーと化合物 1 の比で決定され、1 の該当する C-H 結合からポリマー鎖が生じ、金属試薬は触媒として働きその量が軽減されることがわかりました。

一方、**1** を用いない場合は、分子量が高く分子量分布の広いポリマーが生成しました。金属試薬はカリウム *tert*-ブトキシドのような単純で安価な塩基でもよく、クラウンエーテルの添加も不要な系も見出されました。さらに、金属塩基より少ない量であればアルコールや水が存在しても同様なリビング重合が進行し、溶媒から水を取り除く作業が不要なこともわかりました。

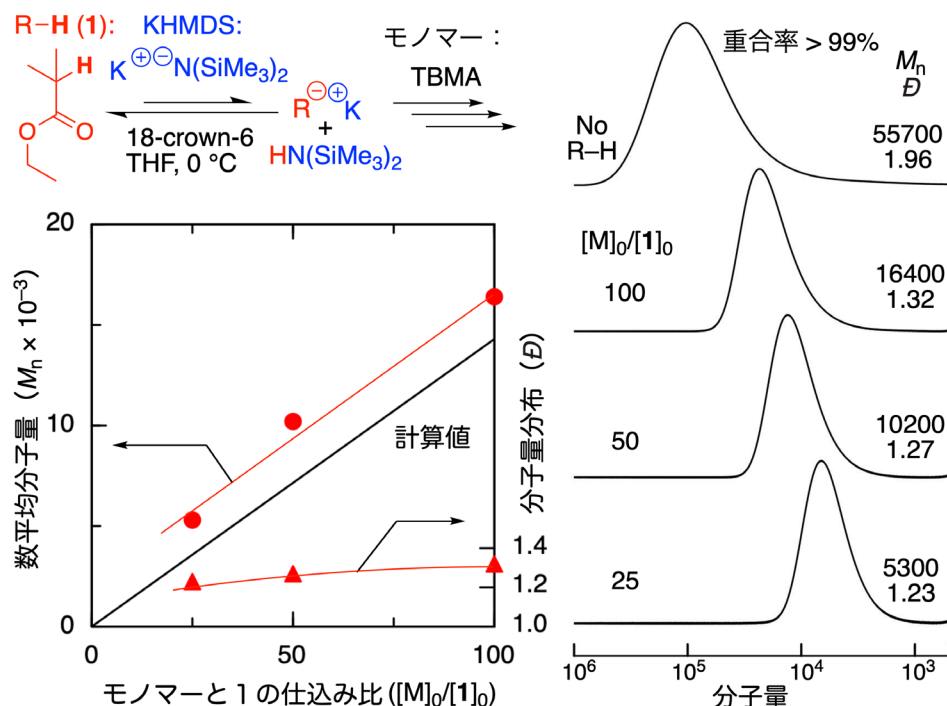


図1. プロトン移動アニオン重合における分子量制御

この重合反応は、触媒量の塩基によって、開始剤および連鎖移動剤<sup>注 14)</sup>として働く有機化合物の C-H 結合からプロトンが引き抜かれることによってアニオンのエノラートイオン<sup>注 15)</sup>が生じ、生長反応においてもアニオン生長種とドーマント種の C-H 結合との可逆的な交換反応を経て、重合がリビング的に進行することが明らかとなりました。アルコールや水がある場合も、アニオン生長種との反応によって生じる C-H 結合も同様に活性化され生長反応が継続することから、従来のアニオン重合の欠点が克服されたと考えられます。

本重合のモノマー適応範囲は広く、汎用モノマーのメタクリル酸メチル、さまざまなアルキル基、芳香環、フッ素、アミノ基、シリル基で保護された水酸基を有するメタクリル酸エステルに加え、アクリル酸エステルやアクリルアミド誘導体もリビング重合可能でした(図2)。

| モノマー                | メタクリル酸エステル |      |      |      |      |      |      |      |      | アクリル酸<br>エステル | アクリル<br>アミド |
|---------------------|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|-------------|
|                     |            |      |      |      |      |      |      |      |      |               |             |
| 数平均分子量 ( $M_n$ )    | 4500       | 2800 | 4200 | 7500 | 3400 | 3300 | 3400 | 4100 | 3400 | 2600          | 2300        |
| 分子量分布 ( $\bar{D}$ ) | 1.11       | 1.23 | 1.25 | 1.18 | 1.21 | 1.19 | 1.22 | 1.30 | 1.38 | 1.25          | 1.20        |

図2. プロトン移動アニオン重合において重合制御可能なモノマーと生成ポリマーの分子量

本研究は、文部科学省科学研究費助成事業と独立行政法人日本学術振興会科学技術研究費助成事業の支援のもとで行われたものです。

## 【用語説明】

### 注 1) アクリル系モノマー:

炭素-炭素二重結合( $C=C$ )に、エステル( $C(=O)O$ )、アミド( $C(=O)N$ )、ニトリル( $C\equiv N$ )などの極性の多重結合から成る置換基が結合した化合物であり、ラジカル重合やアニオン重合により重合されるモノマーで、そのポリマーは幅広くさまざまな用途に利用される。

### 注 2) リビングアニオン重合:

アニオン重合は、負電荷のアニオンを生長種として進行する重合反応。リビング重合は、生長種が失活しないで進行する重合反応で、ポリマーの分子量制御や高分子の精密合成を可能とする。リビングアニオン重合は、アニオン生長種で重合が進行するリビング重合。

### 注 3) 末端官能性ポリマー:

ポリマーの末端に官能基をもつポリマーであり、官能基に特有な性質や反応性を活かした機能性高分子材料設計に用いられる。

### 注 4) ブロックポリマー:

異なるポリマー鎖がブロックとしてつながった共重合体であり、それぞれのポリマー鎖の性質やお互いの成分が混ざり合わない性質などを利用して機能性高分子材料として用いられる。

### 注 5) グラフトポリマー:

あるポリマー鎖に異なるポリマーが枝のように何本もグラフト化されたポリマーであり、分岐構造を活かした機能性高分子材料として用いられる。

### 注 6) 星型ポリマー:

直鎖状枝ポリマーが片方の末端同士で多数結合した分岐構造をもつポリマーであり、その形状に基づく機能性高分子材料として用いられる。

### 注 7) 開始剤:

モノマーと反応して重合反応を開始する試薬。

### 注 8) Michael Szwarc:

リビング重合の発見によって、高分子を先端技術に不可欠な機能材料として発展させる道筋を拓くと共に、高分子化学者のみならず多くの研究者・技術者に、高分子材料の設計と合成のための画期的な方法を与え、材料科学における高分子材料の研究開発と発展に多大な貢献をした。第 7 回(1991)京都賞受賞者であり、本説明は京都賞ホームページより引用。

([https://www.kyotoprize.org/laureates/michael\\_szwarc/](https://www.kyotoprize.org/laureates/michael_szwarc/))

### 注 9) カチオン重合:

正電荷のカチオンを生長種として進行する重合反応。

### 注 10) ラジカル重合:

不対電子をもつ中性の化学種であるラジカルを生長種として進行する重合反応。

### 注 11) ドーマント種:

ポリマーの生長末端が、一時的に共有結合を形成して生長反応を休止している末端。

### 注 12) カルボニル基:

炭素と酸素の二重結合から成り、 $C=O$  で表される置換基。

注 13)クラウンエーテル:

構造式が $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  で表される大環状のエーテルであり、金属カチオンを取り込むことが可能である。

注 14)連鎖移動剤:

重合反応において、ポリマー鎖の生長種が移動する化合物であり、移動するとそこからポリマー鎖が生長する。

注 15)エノラートイオン:

カルボニル基の隣の水素が引き抜かれることによって生じるアニオン。カルボニル基との共役によって安定化されている。

## 【論文情報】

雑誌名:Nature Chemistry

論文タイトル:Proton transfer anionic polymerization with C-H bond as the dormant species

(C-H 結合をドーマント種とするプロトン移動アニオン重合)

著者:M. Uchiyama(講師)、N. Ohira(大学院博士前期課程学生(研究当時))、K. Yamashita (大学院博士前期課程学生(研究当時))、K. Sagawa(大学院博士前期課程学生)、M. Kamigaito(教授)

DOI: 10.1038/s41557-024-01572-3

URL: <https://doi.org/10.1038/s41557-024-01572-3>



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。  
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

