

70年の時を経てアニオン重合反応の活性種観測に成功

～精密な高分子材料合成への貢献に期待～

ポイント

- ・数秒で分解してしまう、アニオン重合反応の活性末端を赤外分光法により観測。
- ・重合活性種の構造や安定性を解明し、ブロックコポリマー合成反応の指針を獲得。
- ・不安定中間体の性質解明と新規素材合成技術への応用に期待。

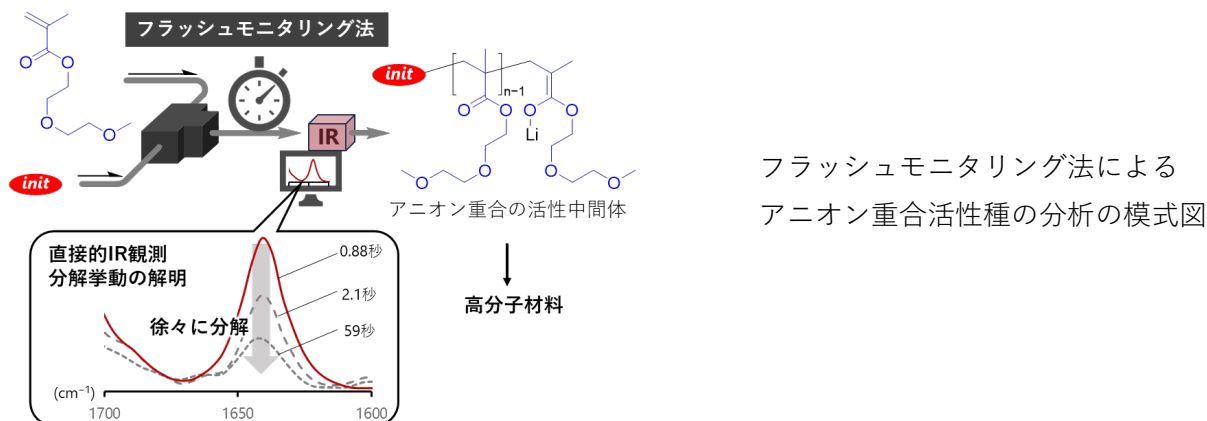
概要

北海道大学大学院理学研究院の永木愛一郎教授、芦刈洋祐特任助教、京都大学大学院工学研究科の吉岡里佳子修士課程学生（当時）らの研究グループは、フロー型反応器と赤外分光器を活用し、アニオン重合反応中における活性末端の直接観測に成功しました。

アニオン重合は1950年代に初めて報告された化学反応で、プラスチックなど高分子材料の精密な合成が可能です。アニオン重合では、負電荷を帯びた中間体（重合活性種）が発生するとされていますが、重合活性種は速やかに分解してしまうため、反応中にこれを直接観測した例はありませんでした。つまり70年もの間、アニオン重合反応の仕組みに関する重要な情報が不明なままでした。

研究グループは、反応時間を精密にコントロール可能なフローマイクロリアクター^{*1}と、高速な分析が可能なインライン分光装置を活用する「フラッシュモニタリング法」を開発し、重合活性種を発生直後に分析しました。オリゴエチレン系メタクリレート^{*2}由来の重合活性種を発生させ、その0.88秒後にIR測定することにより、この活性種の直接観測に成功しました。さらに反応時間の制御により、本活性種が発生の2.1秒後には分解する、極めて不安定な化学種であることを解明しました。この活性種の性質を利用し、従来は困難だったオリゴエチレン系メタクリレートのブロック共重合^{*3}反応を実現しています。この手法により、これまでアニオン重合反応に利用が困難あるいは不可能だった材料を使った高分子材料の合成が可能となり、さらなる高分子材料合成への展開が期待されます。

なお本研究成果は、2024年3月12日（火）公開のChemistry: A European Journal誌に掲載されました。また、今回の研究成果が高く評価され、同日付で、本研究が掲載誌の表紙に選出されました。



【背景】

高分子材料は現代社会のあらゆるものに利用されており、より洗練された機能を持った高分子材料の開発及び合成が現代化学における大きな課題の一つです。高分子とは小さなユニット（モノマー）の繰り返し構造を持った分子であり、その合成はいくつかの方法が知られています。特に、負電荷を帯びた化学種（アニオン）を開始剤とし、モノマーと順番に反応していくアニオン重合は、他の方法に比べて繰り返し構造の数を制御しやすいことから精密な高分子合成が可能です。

アニオン重合の成否は反応中に生じる高反応性の化学種（重合活性種）の安定性や反応性に大きく依存します。特に重合活性種が副反応により分解すると精密なアニオン重合が不可能なため、副反応が進行しない条件、すなわち安定的に重合活性種が存在できる反応条件を探索する必要があります。

しかし、アニオン重合の化学種は寿命が短いため、その様子を直接観測することは難しいのが現状で、実際にアニオン重合を行って得られたポリマーの解析をすることでしか、重合活性種の評価ができませんでした。逆に言えば、重合活性種の性質を直接的に解明できれば、アニオン重合の制御が容易となり、従来にはない材料開発への展開が可能になると期待されます（図 1）。

このため、およそ 70 年もの間、世界中の研究者達がアニオン重合反応の活性種観測を行おうと、研究を進めていました。

【研究手法】

研究グループは、反応時間をミリ秒スケールで精密に制御可能なフロー型反応器と、独自に設計したインライン分析セルを装着した赤外分光器の活用を考案しました。すなわち、フローマイクロリアクター内で重合活性種を発生させ、その溶液を、チューブ型反応器を経由してインライン分光セル内を通過させ、観測する手法です（図 2）。この方法の場合、重合活性種の発生から分析までの時間は、チューブの体積とそこを通過する溶液の速さによって一義的かつ精密に設定可能です。秒やそれ未満の時間スケールで分解する化学種を瞬間的に発生させ、分解前に測定するこの手法を「フラッシュモニタリング法」と名付け、この手法の開発及び活用による重合活性種の安定性評価を行いました。

【研究成果】

まずフラッシュモニタリング法の原理実証として、一般的なモノマーである *n*-ブチルメタクリレート の重合活性種の観測を行いました（図 2A）。モノマーと重合開始剤である 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム（DPHLi）を 1 対 1 の割合で混合し、その 2.1 秒後にインライン赤外分光分析^{*4}を行ったところ、モノマーとは異なるピークが観測できました。このピークは理論計算によって予測された重合活性種のピークとよく一致しました。また同様の実験から、4 分子以上のモノマーから生じる重合活性種が発生から数秒で徐々に分解し、1 分後にはほぼ完全に消失していることが分かりました（図 2B）。これらの実験により、フラッシュモニタリング法により不安定な化学種の観測が可能であり、重合活性種の分解している様子をリアルタイムに解析できることが実証できました。

そこで研究グループは、従来法では添加剤を必要とするオリゴエチレン系メタクリレートの精密なブロック重合を目的とし、その重合活性種の性質解明に着手しました。フラッシュモニタリング法によりオリゴエチレン系メタクリレートの一つである MEO₂MA の重合活性種を観測したところ、発生から 2 秒後の時点で大きく分解していることが分かりました（図 3A）。これは、本活性種が極めて不安定であり、そのため従来法では添加剤による安定化が必要であることを示唆しています。一方、発生から 0.88 秒の時点では十分な量の活性種が存在していたことから、この条件であれば添加剤を用いずともブロック共重合が可能であることが期待されました。実際、MEO₂MA の重合活性種を発生させ、その 0.88 秒

後に別のモノマー（*t*-ブチルメタクリレート）と反応させたところ、これら2種のモノマーが組み込まれたブロック共重合体が合成できました（図3B）。

【今後への期待】

本研究では、アニオン重合反応の活性種を直接解析する技術であるフラッシュモニタリング法を確立し、その知見をもとに高分子合成を設計できることを実証しました。この方法により重合活性種の安定性における知見を獲得すれば、そのモノマーを利用した重合や共重合の設計が可能です。また重合活性種の安定性を一義的に評価できるため、インフォマティクス等によりモノマー構造からその重合に適した反応条件を予測することができます。すなわち、今後の高分子合成研究における重要な指針が獲得でき、高分子材料開発の促進が期待されます。

【謝辞】

本研究は、文部科学省・日本学術振興会科学研究費助成事業「若手研究（JP20K15276）」、「国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B))（JP20KK0121）」、「基盤研究(B)（JP21H01936, JP21H01706）」、「学術変革領域研究(B)（JP21H05080）」、国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業（JPMJCR18R1）、国立研究開発法人日本医療研究開発機構（JP21ak0101156）、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（P19004）、公益財団法人JKA、公益財団法人小笠原敏晶記念財団の支援を受けて実施されました。

また本研究を実施するにあたり、メトラー・トレド株式会社の山崎陽一氏、原 祐樹氏よりオンラインIR分析に関するご助力を頂戴しました。この場を借りてお礼申し上げます。

論文情報

論文名	Flowmicro In-Line Analysis-Driven Design of Reactions mediated by Unstable Intermediates: Flash Monitoring Approach（フラッシュモニタリング法、すなわちフローマイクロインライン分析により駆動する、不安定中間体を介する反応の設計）
著者名	芦刈洋祐 ¹ 、吉岡里佳子 ² 、米倉裕哉 ^{3, 4} 、劉 東垠 ³ 、岡本和紘 ¹ 、永木愛一郎 ¹ （ ¹ 北海道大学大学院理学研究院、 ² 京都大学大学院工学研究科、 ³ 北海道大学大学院総合化学院、 ⁴ 東邦化学工業株式会社）
雑誌名	Chemistry: A European Journal（化学の専門誌）
DOI	10.1002/chem.202303774
公表日	2024年3月12日（火）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 教授 永木愛一郎（ながきあいichろう）

T E L 011-706-2622 メール nagaki@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~yuhan/>

北海道大学大学院理学研究院 特任助教 芦刈洋祐（あしかりようすけ）

T E L 011-706-2612 メール ashikari@sci.hokudai.ac.jp

U R L <https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~yuhan/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課（〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目）

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

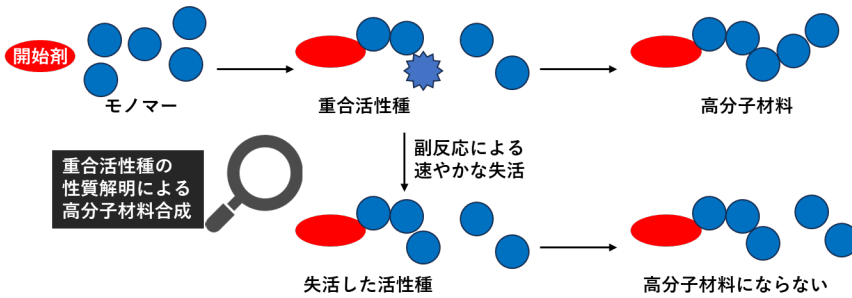


図 1. アニオン重合における重合活性種の直接観測の模式図

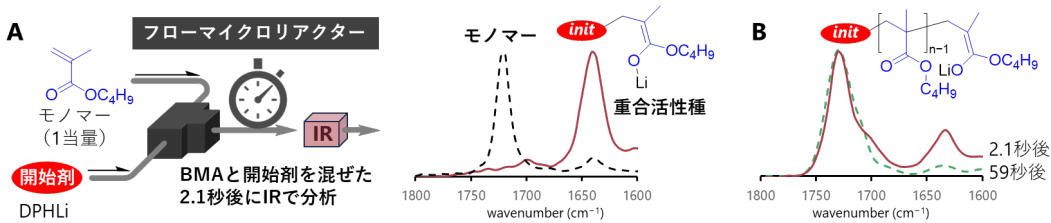


図 2. フラッシュモニタリング法による重合活性種の直接観測 (A) 及び分解挙動の観測 (B)

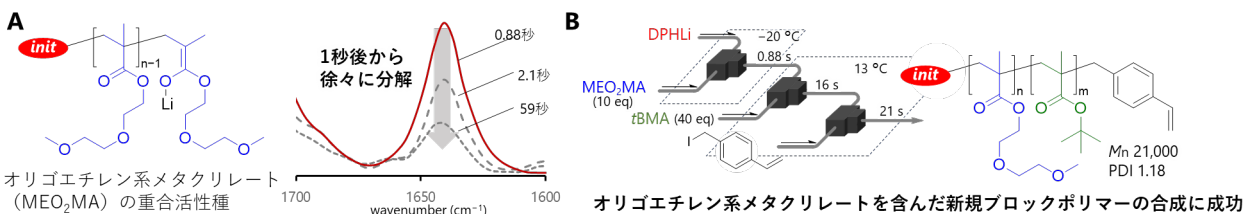


図 3. フラッシュモニタリング法によるオリゴエチレン系メタクリレート (MEO₂MA) の重合活性種の直接観測 (A) 及び分解前の反応利用によるブロックコポリマー合成 (B)

【用語解説】

- *1 フローマイクロリアクター … マイクロメートルサイズの流路内に試薬を流して反応させる反応装置のこと。一般に使われるフラスコや釜などの反応装置とは異なり、温度や時間の制御性に優れる。
- *2 オリゴエチレン系メタクリレート … 側鎖に(OCH₂CH₂)の繰り返し構造を持ったメタクリル酸エステルのこと。その重合体は温度応答性など様々な機能を持つ。
- *3 ブロック共重合 … 複数種類のポリマーが1本のポリマー内に連結したもの。連結したポリマーそれぞれの性質を有した複合型の高分子材料として利用される。
- *4 赤外分光分析 … 赤外線を照射し、その反射や透過光により対象の分析を行う手法。分子の構造に依存したピークが得られることから、化学物質の構造解析に利用される。