

付加重合でポリアミドを作る

—多段階ラジカル異性化による新たな高分子合成—

概要

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻の黒田啓太 博士後期課程学生、大内誠 教授のグループは、ラジカル重合中に複数の異性化反応 [注 1] を連続的に起こす「カスケード型ラジカル異性化重合」により、主鎖にアミド結合を周期的に含む新たな高分子を合成することに成功しました。付加重合によって得られる高分子は通常は炭素-炭素結合のみからなる主鎖構造を有しますが、今回見いだした重合はアミド結合 [-CONH-] やエーテル結合 [R-O-R'] を主鎖に導入できる新しい高分子合成反応であり、分子設計を工夫することで分解性の付与も可能です。本異性化重合で得られる高分子は従来の重合では得られなかった主鎖構造を有しており、機能性材料や環境調和型材料の開発につながる可能性があります。

ビニルモノマーの付加重合によって得られる高分子は、主鎖が炭素-炭素結合のみで構成されるため、優れた安定性を示す一方で、主鎖構造の多様化や分解性の付与が難しいという課題があります。主鎖に酸素や窒素などのヘテロ原子を導入できれば、高分子の物性や機能を大きく拡張できると期待されています。これまでに、ラジカル重合や他の付加重合に対して、成長活性種が側鎖に異性化する「異性化重合」は見いだされてきましたが、重合中に複数の異性化反応を連続して進行させ、それによって生成する高分子の主鎖構造を多様化した例はほとんどありませんでした。

本研究では、側鎖のアミド基が「アリールスルホニル基」と「ラジカル安定化基を含むアルキル基」で置換されたアクリルアミドモノマー **1** を設計しました (図 1)。このモノマーを用いるとラジカル重合中に① ラジカル Smiles 転位 [注 2]、② 二酸化硫黄の脱離 (SO₂脱離)、③ 1,5-水素移動 [注 3]、という複数の異性化反応が連続的に起こります (図 1)。このカスケード反応によって生成したラジカルはモノマーの二重結合に付加し、付加と複数の異性化反応を繰り返しながら**主鎖にアミド結合を周期的に導入した高分子**が生成します。構造を拡張すること

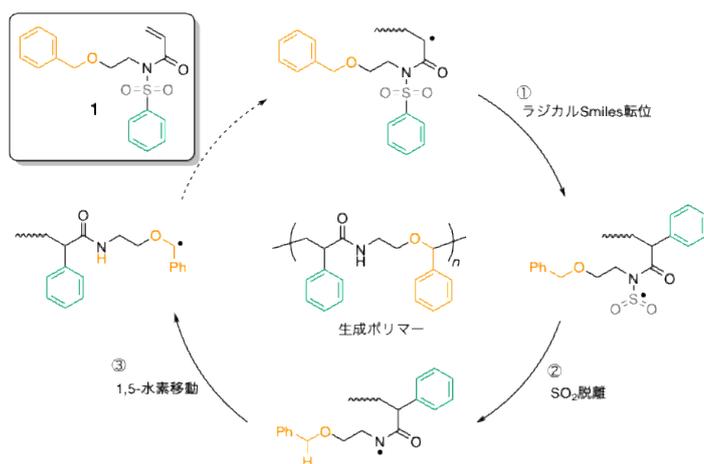


図 1 カスケード型ラジカル異性化重合による主鎖にアミド結合を周期的に導入した高分子の合成

も可能であり、アミド基の置換基構造を変えることで得られる高分子のガラス転移温度 [注 4] を制御可能です。また、アミド基に加えてエーテル結合も主鎖に導入することで、**酸性条件で主鎖を分解できるポリマーを設計できる**ことも明らかにしました。本研究で開発した異性化重合は、従来の付加重合では困難であった主鎖構造の設計を可能にするものであり、高分子材料の設計自由度を大きく拡張します。今後、高機能材料の創出に加え、分解性を有する持続可能な高分子材料の開発にもつながることが期待されます。

本研究成果は、2026 年 3 月 23 日 (現地時間) に、国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」のオンライン版に掲載されました。

1. 背景

生体高分子であるタンパク質はペプチドからできており、ペプチドはアミノ酸がアミド結合によって連結した構造を有します。タンパク質は主鎖のアミド結合の水素結合と、複数の側鎖置換基 (アミノ酸残基) の並び方 (配列) に基づいて、高次構造を形成し、効率的に機能を発現しています (図 2A)。一方、人類はこれまで

図3 これまで報告されている異性化重合の例（単一の異性化を伴う）

2. 研究手法・成果

ラジカル Smiles 転位は、分子内で芳香環が移動すると同時にラジカルの位置が変わる特異な分子変換反応です。特にスルホンアミド類では、ラジカルが分子内の特定の位置に生成すると、スルホン基に結合した芳香環が窒素原子から炭素原子へと移動する 1,4-Smiles 転位が起こります（図 4A）。この反応では、芳香環の移動とともに二酸化硫黄（SO₂）の脱離が起こり、新しいラジカル種が生成します。このような反応はこれまで主に小分子の有機合成で利用されてきましたが、重合反応に応用する例はほとんどありませんでした。本研究グループは、このラジカル Smiles 転位と 1,5-水素移動を重合過程に組み込み、複数のラジカル異性化反応が連続して進行する「カスケード反応」として利用することで、従来のビニル重合では得られなかった高分子主鎖構造を構築することに成功しました。

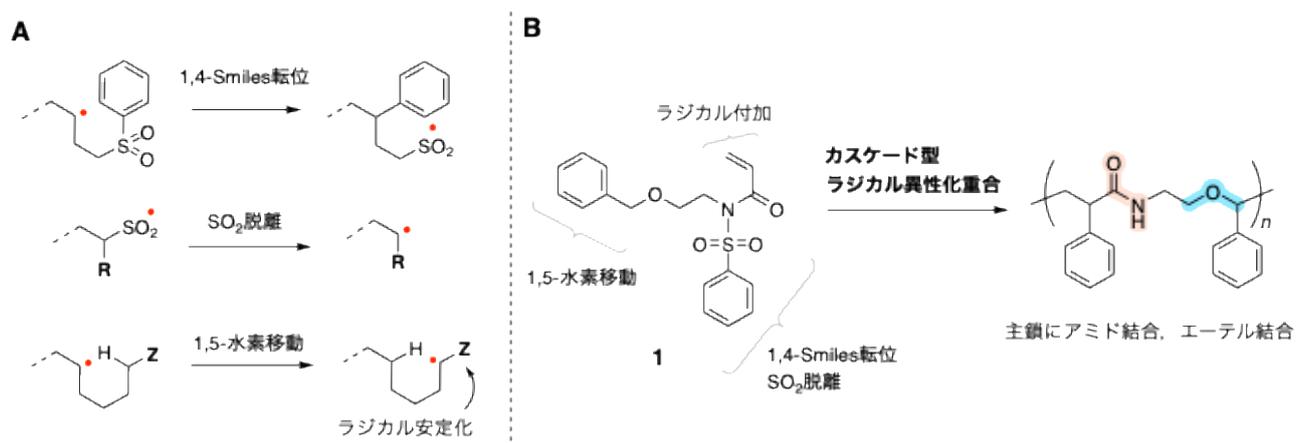


図4 A. ラジカル Smiles 転位、SO₂脱離、1,5-水素移動、B. これらの異性化反応が組み込まれたカスケード型ラジカル異性化重合

具体的には二置換アクリルアミドの置換基としてラジカル Smiles 転位を起こすベンゼンスルホン基と、二酸化硫黄（SO₂）脱離で生成するアミジルラジカル種が 1,5 水素移動によってより安定なラジカル種に異性化するためフェニル基を組み込んだアルキル基をデザインし、モノマー**1**を合成しました（図 4B）。モノマー**1**にラジカル種が付加すると、1,4-Smiles 転位が起こり、芳香環が分子内で移動し、続いて SO₂の脱離と水素

移動が連続して進行し、新しい炭素ラジカルが生成します。このラジカルは求核性を持ち、求電子性のアクリルアミドの二重結合への付加活性が高いと考えられます。こうして 1,4-Smiles 転位を含むカスケード異性化反応が起こりながら重合が進行し、主鎖にアミド結合、エーテル結合を周期的に含む高分子の合成に成功しました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究で開発した重合反応はラジカル重合を基盤としているため、他のモノマーとの共重合などへの展開も可能と考えられます。これにより、主鎖構造と側鎖構造を同時に設計できる新たな高分子材料の開発につながると期待されます。今回得られたポリマーではアミド結合を含むものの、タンパク質のような強い結晶性は観測されませんでした。しかし、分子設計をさらに発展させることで、優れた力学特性をもちながら分解可能な結晶性高分子の開発にもつながる可能性があります。本研究は、従来のビニル重合では困難であった主鎖構造の設計を可能にするものであり、今後、機能性材料や環境調和型材料の開発に新たな道を開くことが期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST（JPMJCR23L1）、文部科学省科学研究費補助金（JP24H00052、JP23KJ1379）の支援を受けて実施しました。

<用語解説>

[注 1] 異性化反応：分子を構成する原子の種類や数は変えずに、原子の結合の仕方や位置が変化して別の構造へと変わる反応。

[注 2] ラジカル Smiles 転位：分子内で芳香環が移動すると同時にラジカル位置が変化する反応であり、芳香族求核置換反応（S_NAr）に類似した機構で進行する分子内転位反応として知られています。特にスルホンアミド類では、ラジカル種がスルホニル基に隣接する窒素原子上に存在すると、芳香族スルホニル基が窒素から炭素へ移動する転位が起こります。この転位では、芳香環が分子内で移動すると同時にスルホニル基が脱離可能なラジカル中間体が生成します。多くの場合、このラジカル中間体は続いて二酸化硫黄（SO₂）の脱離を伴う分解反応を起こし、炭素中心ラジカルやアミジルラジカルなどの別のラジカル種へと変換されます。

[注 3] 1,5-水素移動：1,5-HAT（hydrogen atom transfer）と呼ばれる分子内で水素原子が移動するラジカル反応の一種です。ラジカルが分子中のある位置に生成すると、五つの原子を介した環状の遷移状態を経て、別の位置にある炭素から水素原子を引き抜きます。この反応によって、水素を失った炭素上にラジカル種が生成し、ラジカルの位置が分子内で移動します。

[注 4] ガラス転移温度：高分子材料が硬いガラス状態から、柔らかいゴム状態へと変化する温度のことです。高分子の鎖は低温ではほとんど動くことができませんが、温度が上がると動きやすくなり、材料の柔軟性が増します。この状態変化を起こす温度がガラス転移温度です。ガラス転移温度は高分子の分子構造や側鎖の大きさ、分子間相互作用などによって変化し、材料の硬さや耐熱性を決める重要な物性の一つです。本研究では、置換基構造を変えることでガラス転移温度が変化することを示しました。

[注 5] 重縮合：分子が結合する際に水などの低分子を放出しながら高分子を形成する反応。ポリアミドやポリエステルなどの合成に用いられます。

[注 6] 開環重合：環状構造をもつ分子が開いて連結することで高分子を形成する反応。ポリアミドやポリエステルなどの合成に用いられます。

[注7] 付加重合：炭素-炭素二重結合をもつモノマーが次々と付加して連結し、高分子を形成する反応。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの合成に用いられます。通常、得られる高分子の主鎖は炭素-炭素結合のみから構成されます。反応の活性種に応じてラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合が知られています。

<研究者のコメント>

私たちの研究室では、過去の研究において今回設計したモノマー**1**に近い構造のモノマーを合成し、その重合を検討していたのですが、ポリマーは得られませんでした。黒田さんは、この時にポリマーが得られなかったのは、成長ラジカル種が Smiles 転位と SO₂の脱離による異性化によってビニル基に付加できないラジカル種に変換されたためであり、このラジカル種をさらなる異性化によってビニル基に付加できるラジカル種に変換できればポリマーが得られる、と考えました。黒田さんは以前に別のモノマーで水素移動の異性化を伴う重合を見いだしており、この水素移動が可能になる置換基をもう一つの側鎖に組み込むアイデアを思いつき、これまで例の無いカスケード型ラジカル異性化重合の発見に至りました。(大内誠)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Cascade Radical Isomerization Polymerization to Engineer Polymer Backbones

(ラジカル交互共重合と重合後修飾反応によるビニルポリマーへのケトン骨格の周期導入：バルク状態での配列特異的光分解)

著者：黒田啓太、大内誠

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI：10.1021/jacs.5c21559