

繰り返し構造の自在制御を可能とする マロン酸エステル合成型重合法の開発

松岡 慶太郎*

Development of Malonic Ester Synthesis-type Polymerization allowing Precise Control of Polymer Repeating Units

Keitaro MATSUOKA*

Conventional polymerization methods for carbon-chain polymers, such as vinyl polymerization and ROMP, offer limited control over side-chain spacing, restricting accessible repeat-unit structures. Non-cyclic diene metathesis polymerization enables spacing changes only in two-carbon increments, leaving no method for one-carbon precision. To address this, we developed a Malonic Ester Synthesis-type Polymerization (MESP), applying classical enolate alkylation to A_2+B_2 polycondensation. A systematic polymer library was synthesized, followed by successful post-polymerization decarboxylation and thermal analyses. This establishes a versatile platform for precision design of carbon-chain polymer structures with excellent properties.

1. 背景

ポリアクリル酸エステルなどに代表される主鎖が sp^3 炭素-炭素結合からなる高分子（炭素鎖ポリマー）は、現代社会を支える重要なポリマー材料である。炭素鎖ポリマーの機能は繰り返し構造の側鎖間隔と配置を制御することで設計されることから、それを可能とする重合法の選択が重要となる。これまでに様々な炭素鎖ポリマーの重合法が報告されているが、ポリマー材料の開発に汎用されているのはビニルモノマーの重合と環状オレフィンの開環メタセシス重合の2例といえる。しかし、上記の2つの重合法は得られるポリマーの側鎖間隔を変更できないため、合成可能な繰り返し構造に制限がある。また、側鎖間隔を制御可能な重合法として非環式ジエンメタセシス重合¹⁾が挙げられるが、重合反応の形式上2炭素おきの変化に制限される。したがって、繰り返し構造の側鎖間隔を1炭素単位で制御しながら側鎖官能基の配置を自在に設計可能な重合法が存在しないことは、高分子化学において大きな課題となっていた。

本研究では、繰り返し構造の側鎖間隔と配置を自在に制御可能な重合法として、マロン酸エステル合成型重合法 (Malonic Ester Synthesis-type Polymerization, MESP) の開発に取り組んだ (図1)。マロン酸エステルのエノラートと臭化アルキルとの求核置換反応は、有機合成化学における古典的な sp^3 炭素-炭素結合形成反応である。これを高分子化学へと応用し A_2+B_2 型重縮合とすることで、側鎖間隔を1炭素単位で制御した炭素鎖ポリマーの合成を目指した。また、重合後脱炭酸反応を検討し、2つのエステル側鎖のうち1つを除去することでポリアクリル酸エステル誘導体の合成を試みた。

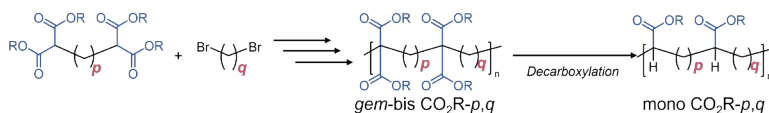


図1 マロン酸エステル合成型重合法 (MESP)。

2. MESPの開発

両端にマロン酸ジエチル構造を有する A_2 モノマーと両端にブロモ基を有する B_2 モノマーを設計し、重合反応の検討を行った。その結果、塩基としてNaH存在下DMFを溶媒として80°Cで16時間加熱攪拌することで重合反応が進行することが明らかになった。反応開始から1時間でモノマー末端の消費および数平均分子量 (M_n) の増大が各種NMR, SEC測定から確かめられ、2つのエチルエステル基を同一炭素上に持つ *gem-bis* CO_2Et ($p = 6, q = 6$) が得られた。次に、用いるモノマーの主鎖炭素数 p, q を変化させることで炭素1個単位での側鎖間隔の精密設計を行った。 $p = 5-7, q = 3-7$ として重合を行い、収率44~76%, $M_n = 9.2 \sim 33.7 \times 10^3, DP_n = 20-50$ の範囲で計15種類のポリマーライブラリを得た (表1)。2種類のモノマーの選択により、側鎖間隔が1炭素ずつ系統的に変化した高分子や、異なる2つの側鎖間隔で構成された高分子の合成が可能となった。

2026年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院理学研究院化学部門

続いて、重合後脱炭酸反応の検討を行った。有機合成化学におけるマロン酸エステル合成では、 α 位アルキル化後に塩基によるエステルの加水分解と酸処理による脱炭酸反応により酢酸誘導体が得られる。この定法にしたがい *gem*-bis CO₂Et ($p=6, q=6$) の脱炭酸を試みたが、反応は全く進行しなかった。そこで、中性条件下で脱炭酸が可能なクラブコ脱炭酸を検討した。*gem*-bis CO₂Me ($p=6, q=6$) に対して、LiClと少量の水を添加しDMAc/Diglyme 溶媒中150°Cで加熱撹拌を行ったところ、高分子鎖の分解を伴うことなく定量的に脱炭酸反応が進行し、エステル側鎖を1つ有する mono CO₂Me ($p=6, q=6$) を得ることができた。確立した重合後脱炭酸反応は、他の mono CO₂Me ポリマーにも適用可能だった。

3. 合成高分子の熱特性評価

繰り返り構造における側鎖間隔の1炭素単位での変化が高分子の物性に与える影響を解明するために、示差走査熱量測定 (DSC) による熱物性評価を行った (図2)。*gem*-bis CO₂Et において、 p, q が3, 4, 5のポリマーについては融解相転移を示すことから半結晶性ポリマーであることが分かった。融点の変化は炭素数の増加に伴い上下したことから、ポリエステルやポリアミドなどの重縮合系高分子にしばしば確認される偶奇効果が炭素鎖ポリマーにおいても存在することが示唆された。一方 p, q が6, 7のポリマーは、融解ピークはみられずガラス転移温度のみが確認され、アモルファスポリマーだった。全体的な傾向として、側鎖間隔が広がるにつれて高分子鎖の運動性が向上しガラス転移温度が低下することが示された。以上より、側鎖間隔の1炭素単位での精密設計により、炭素鎖ポリマーの熱物性を制御できることが明らかになった。

4. まとめ

本研究では、マロン酸エステルと臭化アルキルの求核置換反応に基づいたA₂+B₂型重縮合である、マロン酸エステル合成型重合法 (MESP) を開発した²⁾。MESPは重合後脱炭酸反応と組み合わせることで、繰り返り構造の側鎖間隔を1炭素単位で制御しながら側鎖官能基の配置を自在に設計可能な重合法として確立することができた。また、熱特性評価により側鎖間隔が1炭素異なるだけで、半結晶性からアモルファスへと性質が変化することが示された。汎用高分子の多くを占める炭素鎖ポリマーは、固体物性から溶液物性まで利用用途は多岐にわたる材料である。今後は、MESPを活用し側鎖間隔と配置を1炭素単位で制御した系統的合成により、固体物性および溶液物性へと展開し物性発現の本質的理解に取り組む。また、この知見をもとに繰り返り構造の精密設計に基づく材料開発へ展開していく。

REFERENCES

- 1) K. B. Wagener, G. Rojas, *et al. Mater. Chem. Front.*, **5** (2021) 14.
- 2) K. Sada, K. Matsuoka, *et al. ChemRxiv.*, 2026, DOI: 10.26434/chemrxiv.15000015/v1.

表1 側鎖間隔が異なる炭素鎖ポリマーの系統的合成.

	$p=5$	$p=6$	$p=7$
$q=3$	 Yield: 59%, M_n : 10.2×10^3 , \bar{D} : 1.8	 Yield: 57%, M_n : 9.2×10^3 , \bar{D} : 1.5	 Yield: 44%, M_n : 12.0×10^3 , \bar{D} : 1.4
$q=4$	 Yield: 63%, M_n : 20.2×10^3 , \bar{D} : 1.6	 Yield: 71%, M_n : 28.4×10^3 , \bar{D} : 1.5	 Yield: 68%, M_n : 33.7×10^3 , \bar{D} : 1.5
$q=5$	 Yield: 66%, M_n : 15.6×10^3 , \bar{D} : 1.7	 Yield: 65%, M_n : 20.6×10^3 , \bar{D} : 1.6	 Yield: 61%, M_n : 22.8×10^3 , \bar{D} : 1.7
$q=6$	 Yield: 61%, M_n : 23.2×10^3 , \bar{D} : 1.5	 Yield: 76%, M_n : 19.2×10^3 , \bar{D} : 1.7	 Yield: 59%, M_n : 15.0×10^3 , \bar{D} : 1.6
$q=7$	 Yield: 60%, M_n : 22.3×10^3 , \bar{D} : 1.5	 Yield: 67%, M_n : 31.3×10^3 , \bar{D} : 1.8	 Yield: 62%, M_n : 16.5×10^3 , \bar{D} : 1.5

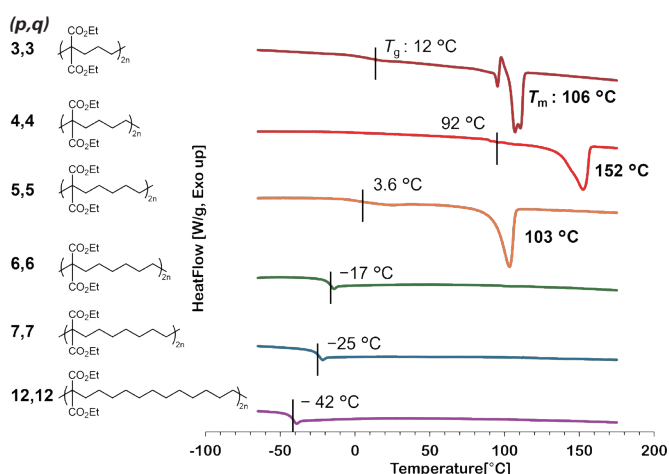


図2 DSCによる熱特性評価。Heating 2nd cycle. Scan rate = 10°C/min.