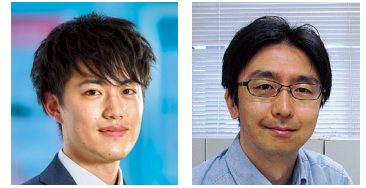




# 中性求核剤によって駆動されるアラインの重合

工学研究科 応用化学専攻

助教 藤本 隼斗  [https://researchmap.jp/hayato\\_fujimoto](https://researchmap.jp/hayato_fujimoto)教授 鳶巢 守  <https://researchmap.jp/read0156480>

## 研究の概要

芳香環から水素原子を二つ取り除いた分子である「アライン」は、非常に高い反応性をもつ中間体として、有機合成化学の発展を支えてきた。しかし、アラインをモノマーとして重合させる「アライン重合」は、その不安定性ゆえに長年達成が困難であった。今回われわれは、中性有機求核剤である*N*-アリールピラゾールを開始剤として用いることで、金属触媒を用いずにアラインを制御重合できる新たな手法を見出した。この反応は、ピラゾールによる求核付加と分子内芳香族求核置換反応が連続的に進行することで鎖が成長する、これまでにない機構に基づくものである。

安定なピラゾール骨格が成長鎖末端として再生し続けるため、副反応が抑制され、高い重合制御性を達成した。また、この手法は既存高分子の側鎖にアラインを導入するグラフト型重合や、複数の鎖が結合したスター型高分子の構築にも応用できることを示した。将来的には、導電性材料や光学活性材料など、精密構造をもつ芳香族高分子設計の新たなプラットフォームとして発展が期待される。さらに、本研究で確立した中性求核剤駆動型重合は、アライン以外のモノマーにも展開可能であり、今後多様な精密高分子合成への応用が見込まれる。

## 研究の背景と結果

芳香族高分子は、その優れた電気的・機械的特性を活かして電子材料や機能性樹脂などに幅広く用いられている。その中でもポリオルトアアリーレンは芳香環が隣接して連結した構造を有し、らせん状の $\pi$ 共役系を形成することから、特異な光学・電子特性を示す。しかし、その合成は極めて難しく、報告例は限られていた。アラインをモノマーとする重合は一段階でポリオルトアアリーレンを合成する手法として魅力的であるものの、アラインの過剰反応や連鎖停止が避けられないという問題があった。

本研究では、開始剤として中性求核剤である*N*-アリールピラゾールに着目した。ピラゾール環は求核性と化学的安定性を併せもち、アラインへの付加後に生じるカルボアニオンを分子内芳香族求核置換反応( $S_NAr$ )へと導くことができる。反応後にはピラゾール骨格が末端に再生するため、このサイクルが繰り返されることで高分子鎖が連続的に成長する。

実際、ベンザイン前駆体と*N*-アリールピラゾールを用いた反応では、単量体から高分子まで段階的に生成物が観測され、MALDI-TOF質量分析により繰返し単位を持つポリマーが確認された。得られた高分子は分子量分布が1.1前後と狭く、連鎖重合であることが示唆された。さらに、ピラゾールを共重合単位として導入したポリスチレンを足場にグラフト型高分子を構築することや、三方向性のピラゾールコアからスター型高分子を合成することにも成功した。

これらの成果は、従来の金属触媒やラジカル重合では到達しなかった有機分子による芳香族重合制御の新しい地平を拓くものであり、今後の高分子合成と材料科学の発展に大きく寄与することが期待される。

## 研究の意義と将来展望

本研究で開発した中性求核剤駆動型アライン重合法は、遷移金属触媒を必要とせず、制御された連鎖重合を可能とする画期的手法である。

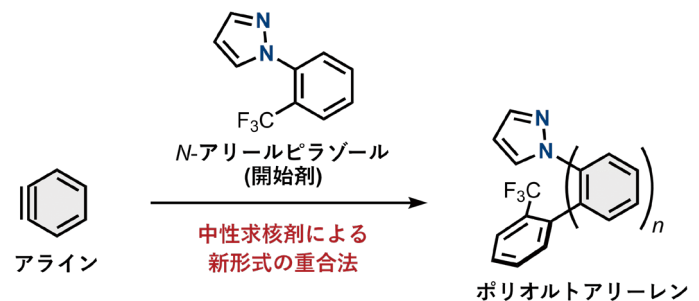


図1

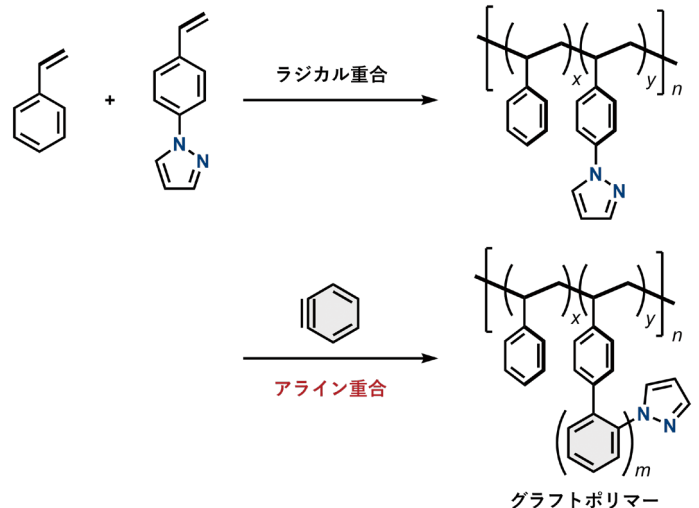


図2

特許	
論文	Fujimoto, Hayato; Yamamura, Shisato; Tobisu, Mamoru. Aryne polymerization enabled by pyrazole-induced nucleophilic aromatic substitution. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2025, 147(26), 22302-22308. doi: 10.1021/jacs.5c03980 Highlighted in <i>Synfacts</i> . 2025, 21(9), 896. doi: 10.1055/a-2653-5280
参考URL	<a href="https://www-chem.eng.osaka-u.ac.jp/~tobisu-lab/">https://www-chem.eng.osaka-u.ac.jp/~tobisu-lab/</a>
キーワード	有機合成、高分子、アライン