

2023 年度年次報告書

分解・劣化・安定化の精密材料科学

2023 年度採択研究代表者

大内 誠

京都大学 大学院工学研究科
教授

トリガー活性化による難分解性高分子の精密分解

主たる共同研究者：

竹内 大介（弘前大学 大学院理工学研究科 教授）

藤原 哲晶（京都大学 大学院工学研究科 教授）

研究成果の概要

化学的に安定な高分子でありながら、側鎖や末端に導入した「トリガー結合」をある刺激によって活性化させることで材料として使用後に分解性に転じる「トリガー分解型高分子」の開発に向けて、以下の検討を行った。

大内グループでは、トリガー結合としてカルボニル基に着目し、配列制御、位置選択性制御、側鎖変換を経てカルボニル基が周期的に導入されたポリマーの合成に成功した。このポリマーはフィルム状態で室温での UV 光照射で分解することがわかった。また、アクリレートやアクリルアミドと HAT 分解に寄与するビニルエーテル(VE)の交互性の高い共重合体の合成に成功し、分解性の向上、水中での分解などを達成した。現在、これらの分解物の同定を進めている。

竹内グループでは、高い熱安定性、機械強度を示す一方で、トリガーにより異性化し、易分解性の二重結合を導入できる高歪み構造の導入されたポリオレフィンの合成について検討した。Co 触媒によるエチレンとビシクロ環をもつメチレンシクロプロパンとの共重合により、高歪みビシクロ環が 1mol%導入された共重合体を得られた。共重合体を 130℃に加熱することで主鎖中に二重結合を導入でき、酸化的に二重結合を開裂させることで低分子化できることを見出した。さらに、環員数を変えることで、130℃以上でも異性化を起こさない熱安定性の高いポリオレフィンとなることを見出した。

藤原グループでは、側鎖のトリガー結合から主鎖の炭素-炭素結合を切断するポリマー分解において生成する不飽和炭化水素部位の二酸化炭素を用いた官能基化の予備検討として、1,2-ジエンをモデル化合物とするカルボキシル化反応開発を実施した。ホウ素官能基と二酸化炭素由来のカルボキシ基を同時に導入する反応が、適切なリン配位子を有する銅触媒を用いて進行し、ホウ素官能基を有するカルボン酸が良好な収率で得られることが分かった。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Kuroda, K. Ouchi, M. Umpolung Isomerization in Radical Copolymerization of Benzyl Vinyl Ether with Pentafluorophenylacrylate Leading to Degradable AAB Periodic Copolymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2024**, 63 (1), e202316875.
DOI: 10.1002/anie.202316875.
- 2) Kubota, H. Ouchi, M. Design of sec-Benzyl Vinyl Ethers toward the Synthesis of Alternating Copolymers Composed of Vinyl Alcohol and Vinyl Ether Units. *Acs Macro Lett* **2024**, 13 (4), 429-434.
DOI: 10.1021/acsmacrolett.4c00118.