

2024 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、ガラス転移温度が高いとバルク分解は難しい、ということがわかった。また、二種類のラジカル転移を伴うモノマーを独自に開発し、力学的特性を担うアミド基と分解性を担うベンジルエーテル結合を主鎖に含むポリマーの合成に成功した。また、インデンとアクリレートの交互ポリマーがエラストマー特性、自己修復性、分解性を両立することを明らかにしつつある。さらに以前の研究でメタクリル酸メチル(MMA)とビニルエーテルの共重合体が HAT 反応によって分解することを明らかにしたが、これをモノマーに戻す分解(解重合)が可能な条件を見出しており、現在その効率向上に向けて検討を進めている。

竹内グループでは、Co 触媒により得られるエチレンとビシクロメチレンシクロプロパンとの共重合体が酸化に対して耐性を示す一方で、加熱することで共重合体の主鎖中に二重結合を導入した上で酸化剤で処理すると、低分子化できることを見出した。また、二核 Pd 触媒が N-アリルアクリルアミドと α -オレフィンとの環化異性化交互共重合に有効であり、 α -オレフィンの炭素数に応じてピロリドン環の分布・密度の制御されたポリマーを与えることを見出した。二核 Pd 触媒はシロキシ基を有する α -オレフィンの異性化重合も引き起こし、生成ポリマーを酸で処理することでヒドロキシ基の導入位置の制御されたポリオレフィンが得られることも見出した。現在、エチレンとビシクロメチレンシクロプロパンとの共重合体の高分子量化や機械強度評価、Pd 触媒により得られたポリマーのトリガー分解について検討を進めている。また、エチレンのラジカル重合に対し、分解トリガーを導入する検討を大内グループと連携して開始し、現在進めている。

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官能基化検討として、末端アルケンに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を検討し、ホウ素官能基を有するカルボン酸が低収率ながら得られることが分かった。また、大内グループとの連携により、ポリスチレン主鎖の直接カルボキシル化反応を実現する光触媒/HAT 触媒の協働触媒系での検討を開始し、現在、小分子での光カルボキシル化反応の検討を進めている。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Ishikawa, A.; Ouchi, M. Alternating Graft Copolymer Carrying PLA Graft Chains at Every Other Unit: Sequence Impacts on Crystallization Behaviors, *ACS Macro Lett.* **2024**, *13*, 1072–1078.
DOI: 10.1021/acsmacrolett.4c00290
- 2) Suzuki, H.; Nishikawa T. Ouchi, M. Design of Vinylboron Monomers for the Comprehensive Structural Control of Poly(vinyl alcohol)s via Stereospecific Controlled Radical Polymerization and Subsequent Side-Chain Replacement, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 12672–12685.
DOI: 10.1021/jacs.5c00336
- 3) Yamagiwa, G.; Murata, H.; Semba, K.; Fujihara, T. Regioselective α -Allylation of Cyclic

Allylborates with Allylic Bromides, *J. Org. Chem.* **2025**, *90*, 5066–5069.

DOI: 10.1021/acs.joc.5c00135