

2023 年度年次報告書

持続可能な材料設計に向けた確実な結合とやさしい分解

2023 年度採択研究代表者

西川 剛

京都大学 大学院工学研究科

助教

ホウ素側鎖による主鎖反応性設計を鍵とした循環利用型ポリマー材料の創出

研究成果の概要

本研究課題では、ビニル基にホウ素が直接結合した構造を有するアルケニルボロン酸類がラジカル(共)重合性を示すという発見に基づいて主鎖にホウ素が直接結合した構造を持つビニルポリマーを合成し、ホウ素のユニークな反応性を活用することによってビニルポリマー主鎖の可逆構築機能を可能とすることを目指して研究を進めている。今年度は汎用モノマーであるメチルメタクリレートと少量のホウ素モノマーをラジカル共重合し、得られたポリメタクリレートの主鎖に直結したホウ素をトリガー部位として活用する主鎖分解反応を開発した。有機化学において、含ホウ素化合物に対して塩基と光触媒を協働的に作用させると、炭素-ホウ素結合の開裂によって炭素ラジカルが生成することが知られている。塩基としてナトリウムメトキシドを、光触媒として 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)を用い、この反応をポリメタクリレートの主鎖上で起こすことによってラジカル種を生成すると、隣接するメタクリレートモノマーユニットとの間で速やかに β 開裂反応が進行することで主鎖が切断された。主鎖切断反応の進行により、ポリマー分子量の大幅な低下がサイズ排除クロマトグラフィー (SEC)で確認できたほか、 β 開裂反応に由来するオレフィンピークの生成も ^1H NMR スペクトルによって検出することができた。ホウ素を持たないメタクリレートホモポリマーにおいては分子量減少やオレフィンピークの出現は全く観測されず、主鎖分解反応はホウ素側鎖がトリガーとなって起こっていることが確かめられた。さらに、本分解反応は塩基と光触媒のいずれかが存在しない条件では全く進行しなかったため、ホウ素トリガーは通常時の安定性と特定の条件における速やかな分解性を両立する上で有用であると言える。今後は本成果を足がかりとし、二重刺激を鍵とするビニルポリマーのモノマーへの変換やアップサイクル反応の創出に取り組む予定である。