

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  
2021年度採択研究代表者

2022年度  
年次報告書

正井 宏

東京大学 大学院総合文化研究科  
助教

光安定材料への酸添加による協働的分解技術の創成

## 研究成果の概要

本研究では、光と化学添加剤を用いた協働分解反応を開発し、高分子材料中に導入することで、高感度な光分解性に基づく低環境負荷材料や高機能材料でありながらも、自然光の下でも長期にわたって利用可能な安定材料を実現する。本年度は、(1) 紫外光と酸を利用した白金アセチリド錯体の協働分解反応を可視光へと拡張し、(2) ケイ素化合物に基づく光・酸協働分解反応のメカニズムを詳細に解析し、協働分解性を高度に制御することを目指した。

まず光・酸協働分解が可能な白金アセチリド錯体に着目し、分解機構を詳細に評価することで、応答波長として紫外光から可視光への拡張に成功した。白金アセチリド錯体に対する紫外光と塩化水素による分解反応は、白金錯体への光照射に伴う一重項酸素の生成を鍵とした反応機構に基づき、クロロ白金錯体と塩化アルキンを生成した<sup>1)</sup>。そこで、可視光による光励起とエネルギー移動を介して一重項酸素を生成することで知られているイリジウム錯体を光増感剤とした、新たな協働分解反応を探索した。その結果白金アセチリド錯体は、塩化水素とイリジウム錯体との共存下において、青色光の光照射によって効率的に分解反応が進行することが明らかとなった<sup>2)</sup>。

続けて、酸と光の協働分解性を示すケイ素化合物を架橋剤とするゲル材料に対して、紫外光照射下における動的粘弾性測定の時変化を追跡した。酸の存在下においては光の照射に応じて貯蔵弾性率が大きく減少した一方で、酸を含まない場合は一定の弾性率を示した。プロトン源の依存性としては、弱酸である酢酸においては反応速度が低下した一方で、様々なカウンターアニオンを持つプロトンに対しても応答が示された。従ってこの材料はアレニウス酸と光の二刺激が協働的に作用することで分解可能な材料であり、酸の有無によって安定性と光加工性を大きくスイッチング可能であることが明らかとなった。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Transient Photodegradability of Photostable Gel Induced by Simultaneous Treatment with Acid and UV Light for Phototuning of Optically Functional Materials” Go M. Russell, Takashi Kaneko, Hiroshi Masai, Jun Terao *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2205855 (2022).
- 2) “Fabrication of Photoprocessable Materials via Photopolymerization Using an Acid-Induced Photocleavable Platinum-Acetylide Crosslinker” Takashi Kaneko, Go M. Russell, Yutaro Kawano, Hiroshi Masai, Jun Terao *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *accepted*.