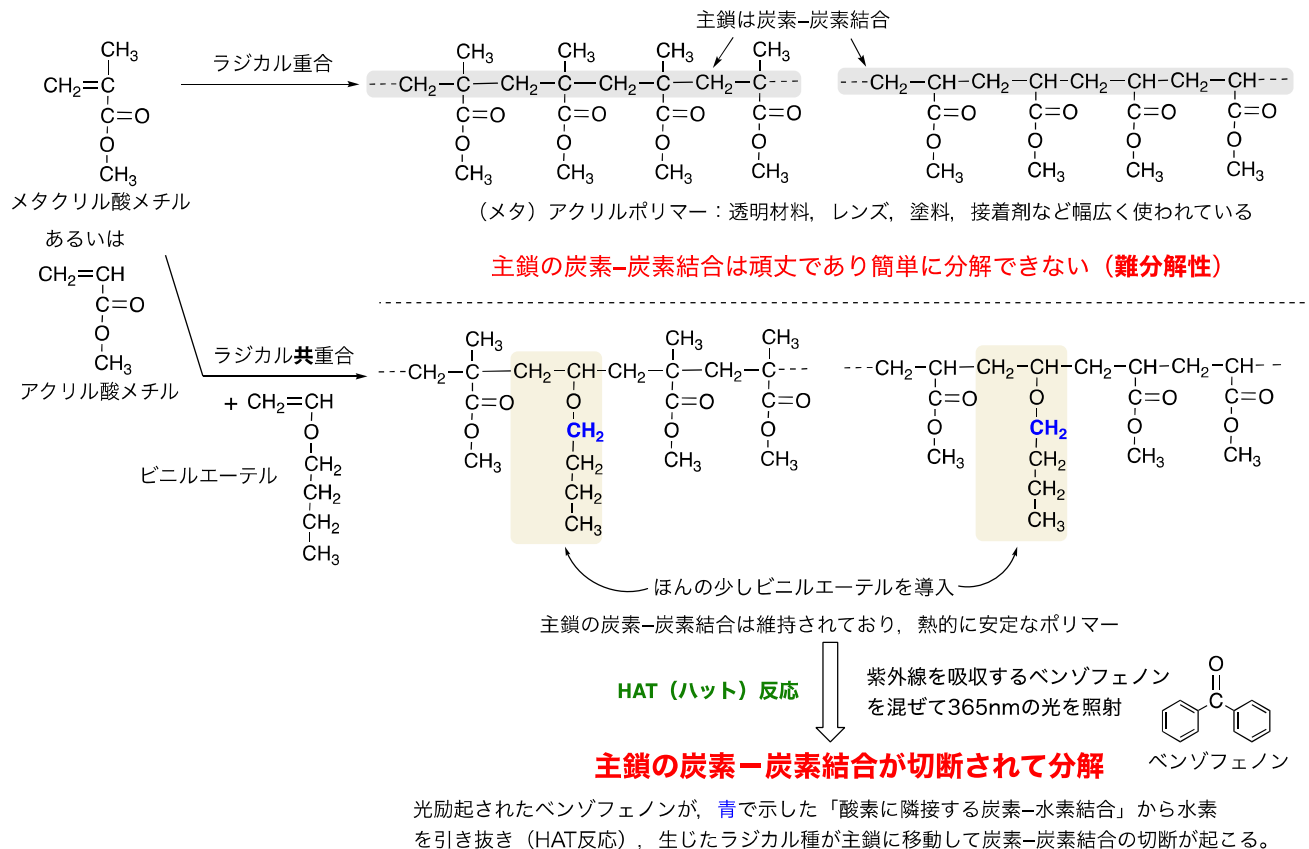


易分解性結合を使わずにビニルポリマーを分解する画期的アプローチ —側鎖の炭素-水素結合活性化をトリガーにして主鎖の炭素-炭素結合を切断—

概要

京都大学大学院工学研究科 大内誠 教授、木村太知 同修士課程学生 (研究当時) の研究グループは、(メタ)アクリルポリマーに対し、共重合^[注1]によって少量のビニルエテルを導入し、光 (UV) 照射による水素原子移動反応 (HAT 反応)^[注2]を行うと、主鎖の炭素-炭素結合の切断を伴ってポリマーが分解することを見出した。様々な実験から、HAT 反応によってビニルエテルユニットに含まれる酸素に隣接する炭素-水素結合からラジカル種が生成し、主鎖に転移したラジカル種が炭素-炭素結合の切断を伴いながら移動することで分解が起こっていると考えられます。難分解性であるビニルポリマー^[注3]の主鎖にエステル結合などの易分解性結合を導入することで分解させる研究が活発化していますが、本研究はこのような易分解性結合を導入せず、主鎖の頑丈な炭素-炭素結合を維持しながら、側鎖に導入したありふれた炭素-水素結合の活性化をトリガー (引き金) にして難分解性高分子を分解させた画期的な研究成果です。今後、ポリエチレン、ポリプロピレンなど、より汎用的に使われているビニルポリマーへの展開も期待されます。

本成果は 2023 年 6 月 26 日 (現地時刻) にドイツの国際学術誌「*Angewandte Chemie International Edition*」にオンライン掲載されました。



1. 背景

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど身の回りで広く用いられている高分子の多くは炭素-炭素二重結合を有するビニルモノマーの付加重合によって合成されます。得られる高分子はモノマー単位が炭素-炭素 (C-C) 単結合でつながった巨大分子であり、メチル基やフェニル基といった側鎖置換基によって異なる物性や機能を示し、主鎖の C-C 結合は頑丈な結合であるため、一般に安定性に優れた材料として使われます。リビング重合^[注4]によって構造を制御することも可能であり、さらに複数のモノマーを組み合わせて共重合も容易であることから、ビニルポリマーは基礎研究、実用材料で広く扱われている高分子です。

一方で、ビニルポリマーは安定である反面、分解させるのが難しい「難分解性高分子」です。難分解であるために、環境中に廃棄された高分子が分解されずに蓄積し、環境を汚染する問題を抱えています。安定性を維持しながら、使用後に特定の刺激で分解できるような「安定性と分解性を両立する高分子材料」の開発が学術的にも工業的にも求められています。

2. 研究手法・成果

我々はこれまでの研究で、炭素-塩素 (C-Cl) 結合や炭素-ホウ素 (C-B) 結合など、ビニルポリマー主鎖の炭素-炭素結合の分解を引き起こすトリガーとなる結合を側鎖に導入し、このトリガー結合を金属触媒で活性化してビニルポリマーを分解させる研究を行ってきました。しかし、これらトリガー結合はポリマーの特性を大きく変える特殊な結合であり、また金属触媒を必要とするなど、実用化に向けて課題がありました。

我々はよりありふれた結合をトリガーとして用い、その活性化によってビニルポリマーを分解させることを目的として、最近有機合成の変換反応で注目されている水素原子移動反応 (HAT 反応) に着目しました。HAT 反応では、光照射によって酸素原子に隣接する炭素-水素 (C-H) 結合を選択的に活性化できることから、エーテル側鎖を有するビニルエーテルを共重合のコモノマーとして用い、HAT 反応を行えばビニルポリマーのトリガー分解が可能になると考えました。ビニルエーテルは単独ではラジカル重合するのは難しいモノマーですが、メタクリレートやアクリレートとのラジカル共重合が可能であり、ポリマーに少量のビニルエーテルユニットを導入することが可能です。

こうして得られたビニルエーテルを少量含むポリメタクリレートやポリアクリレートのアセトニトリル溶液に対して、UV 照射によって HAT 反応を引き起こすことが知られているベンゾフェノン (Ph_2CO) を加え、 80°C で波長 365 nm の UV 光を照射すると時間の経過とともに共重合体の分子量が低下し、主鎖の C-C が切断され分解することがわかりました (図 1A)。ビニルエーテルを含まないポリマーを用いた場合や HAT 反応に関与するジオキサンを溶媒として用いると分解は全く起こらなかったこと、また酸素原子の隣に C-H 結合を持たないビニルエーテルを用いると分解効率が低下したこと、さらに分解過程に得られる化合物の構造解析から、導入したビニルエーテル側鎖の C-H 結合の活性化をトリガーとした分解が起こっていると結論づけました (図 1B)。

3. 波及効果、今後の予定

本研究で見出したビニルポリマーの分解においては、HAT 反応によって側鎖の酸素原子に隣接する C-H 結合から生じたラジカル種が再結合などにより失活する前に主鎖に移動し、より安定な炭素ラジカル種に転移して C-C 結合が切断したことが重要と考えています。このようなラジカル種の転移を起こすために、どのような配置で HAT 反応に活性な C-H 結合を導入するか、配列や距離の影響など、調べるべきことは多く残されています。また、分解によってモノマーにリサイクルする、別の有用な化合物にアップサイクルするなどの展開

が求められています。他のビニルポリマーに対しても、HAT 反応に活性な C-H 結合を導入することは比較的容易であり、特に分解性の付与が強く求められるポリオレフィンへの展開を考えております。

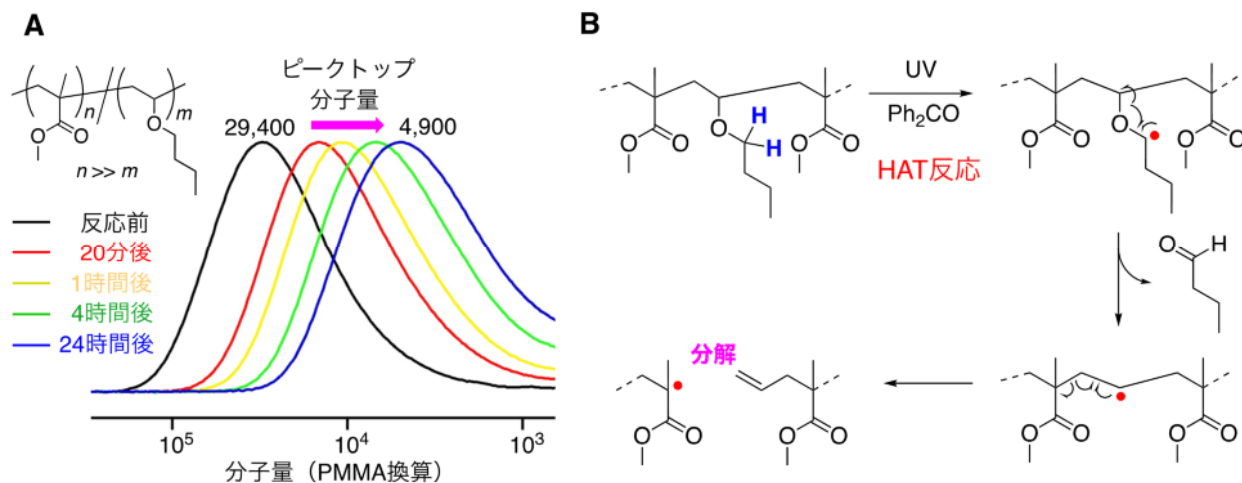


図1 A. HAT 反応によって分子量が低下する様子 B. 側鎖の C-H 結合に対する HAT 反応による分解機構

4. 研究プロジェクトについて

本研究は文部科学省科学研究費助成事業（19H00911, 20K21222, 20H02785）、バイオ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業（JPMXP1122714694）の支援を受けて実施しました。

<用語解説>

[注1] **共重合**：2種類以上のビニル化合物を組み合わせた重合。ランダム共重合，ブロック共重合，交互重合などが知られている。

[注2] **水素原子移動反応（HAT 反応）**：炭素-水素結合の水素を移動させる反応。

[注3] **ビニルポリマー（Vinyl Polymer）**：一般に CH₂=CHR（R は置換基）で表されるビニル化合物を付加重合することで得られる高分子。

[注4] **リビング重合**：成長活性種が失活しないで進行する重合反応で、これを使うと分子量の制御やブロック共重合が可能になる。

<研究者（木村太知）のコメント>

この研究に着手する前は側鎖の C-Cl 結合を活性化してビニルポリマーの分解に成功していたのですが、今回実現した「側鎖の C-H 結合活性化をトリガーにして主鎖の C-C 結合を切断してビニルポリマーを分解する」というのはかなり難しい研究と感じていました。実際研究を開始した当初は分子量が全く低下しない結果ばかり得られましたが、反応の仕込み方を変えて分子量が低下する現象が見られて大変驚きました。この研究成果が安定性と分解性を両立する高分子材料の開発に貢献することを期待しています。

<論文タイトルと著者>

タイトル Photocatalyzed HAT-Degradation of Vinyl Polymers: Cleavage of C-C Bond in Backbone Triggered by Radical Activation of C-H Bond in Pendant

(ビニルポリマーの光照射 HAT 分解：側鎖 C-H 結合ラジカル活性化をトリガーとする主鎖 C-C 結合の分解)

著 者 Taichi Kimura and Makoto Ouchi

掲 載 誌 *Angewandte Chemie International Edition*

D O I 10.1002/anie.202305252