

## ホウ素側鎖をトリガーとするポリメタクリレートの主鎖分解

高分子化学専攻 博士後期課程3年 牧野 寛

### 研究背景

ビニルモノマーを重合して得られるビニルポリマーは身の回りで広く用いられている高分子である。この主鎖を構成する炭素-炭素結合は頑丈な結合でありながら柔軟に回転でき、これは高分子材料の安定性やしなやかさに寄与しているほか、側鎖の官能基（フェニル

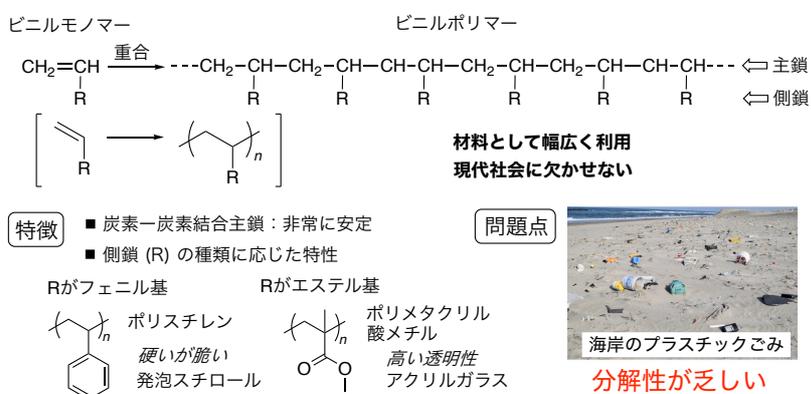


図1. ビニルポリマーの特徴と問題点：安定だが難分解

基、エステル基など)は高分子の特性を決定づけている。また、異なるモノマーを組み合わせる共重合も可能であり、側鎖の多様性とモノマーの組み合わせによって様々な特性を有するビニルポリマーが広く研究され、実用化されてきた。一方で、主鎖の炭素-炭素結合は切断が難しく、ビニルポリマーは分解性に乏しい。昨今問題になっている海洋プラスチックごみ問題を解決するべく、世界中の化学者は使用後のビニルポリマーに分解性を生じさせるための研究に取り組んでいるが、分解の方法、分解効率の向上、安定性と分解性の両立、低エネルギー分解、など解決すべき課題は多く残されている。

### 研究結果<sup>1)</sup>

ビニルポリマー主鎖の炭素-炭素結合の切断には大きなエネルギーが必要で、この結合を直接切断して高分子を低分子に分解することは難しい。本研究では側鎖に導入した官能基に対して特定の刺激を与えることで活性種を発生させ、これが主鎖に移動することによって主鎖の炭素-炭素結合を切断する「トリガ

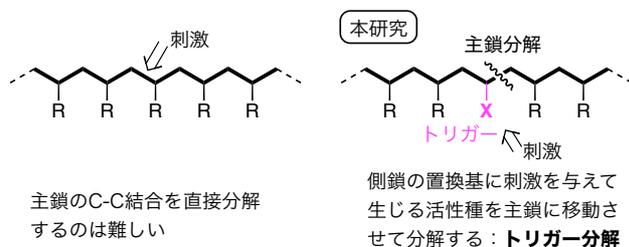


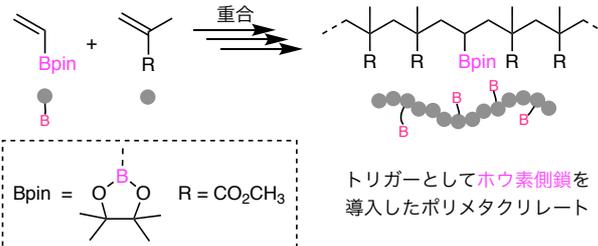
図2. ビニルポリマーの主鎖分解手法

一分解」型のビニルポリマー分解を検討した。このようなトリガー分解の研究例はこの数年でいくつか報告されている<sup>2)</sup>が、トリガー導入の汎用性、トリガー導入後の安定性、分解効率などで課題があった。

本研究ではトリガーとして炭素-ホウ素結合に着目した。炭素-ホウ素結合は2010年のノーベル化学賞の対象研究となった「鈴木-宮浦カップリング反応」の事例に代表されるように、通常は安定でありながらある種の化学的刺激によって反応活性を生じる結合である<sup>3)</sup>。当研究室ではこの炭素-ホウ素結合に着目し、ホウ素側鎖を有するビニルモノマーの重合、ならびにこれまで合成が困難であった高分子の合成を行ってきた<sup>4-6)</sup>。このような背景から、ポリマー側鎖に導入した炭素-ホウ素結合をトリガーとして利用したビニルポリマーのトリガー分解の実現を目指した。

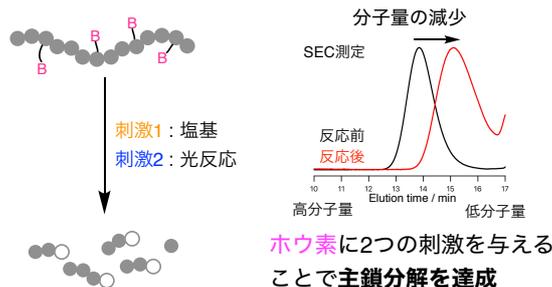
ホウ素側鎖 (Bpin) がビニル基に直結したモノマーを用い、メタクリル酸メチルとの共重合によって含ホウ素ビニルポリマーを合成した。次に、炭素-ホウ素結合を活性化してラジカル種を生成させる刺激 (化学反応条件) を検討した結果、塩基と光反応 (もしくは塩基とマンガン試薬) という 2 つの刺激を同時に作用させることでポリマーの主鎖分解に成功した。主鎖分解の進行はポリマーの分子量を解析できる SEC 測定ならびに構造を直接評価できる  $^1\text{H}$  NMR 測定によって確認した。こうして達成した分解条件は室温、金属フリー、可視光照射かつ触媒反応であり、従来の主鎖から切断する方法と比べてエネルギーならびに環境負荷の観点から格段に優れている。また、ホウ素の導入が元のポリマーの熱安定性に影響を与えないことも確認している。

#### 共重合によるトリガー側鎖の導入



トリガーとしてホウ素側鎖を導入したポリメタクリレート

#### 主鎖分解反応

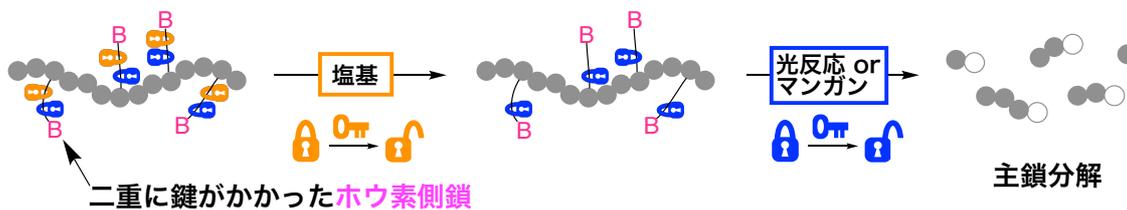


ホウ素に2つの刺激を与えることで主鎖分解を達成

図 3. ホウ素側鎖をトリガーとしたビニルポリマーの主鎖分解

#### 本研究の特色

既に報告されていた側鎖から主鎖切断を誘起する手法のほとんどは単独の刺激で分解が進行するシンプルなコンセプトだった。しかし、これではポリマーが意図しないタイミングで刺激を受けると分解してしまう可能性があり、安定性と分解性を両立させる上で問題となっていた。一方、ホウ素を主鎖分解のトリガーとして用いる本手法では、塩基と光反応 (もしくは塩基とマンガン試薬) という二つの刺激の協働的な作用が分解に求められる。これはいわばホウ素側鎖に二重の鍵がかかった状態と表現することができ、刺激の組み合わせが正しくなければ主鎖切断は進行しないため望まない分解を抑制できる (図 4)。ホウ素の導入がビニルポリマーの熱安定性に影響を与えないことも踏まえると、本研究では分解性と安定性という相反する特性をビニルポリマーに付与できるため極めて意義深い。



#### 二重刺激による主鎖分解 → 安定性と分解性の両立

図 4. 本研究の特色：ホウ素の特性に基づいたポリマーの安定性と分解性の両立

参考文献 1) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 11957. 2) Garrison, J. B.; Hughes, R. W.; Sumerlin, B. S. *ACS Macro Lett.* **2022**, 11, 441. 3) Sandford, C.; Aggarwal, V. K. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5481. 4) Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12435. 5) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 788. 6) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 7410.