

# 光で分解可能な高分子を開発

## —配列制御と後修飾反応によるケトン骨格の周期的導入—

### 概要

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻の黒田啓太 博士後期課程学生、大内誠 教授のグループは、配列制御ラジカル共重合と重合後修飾反応[注 1]によってケトンのカルボニル基が周期的に導入された高分子の合成手法を開発しました。得られた高分子（ポリマー）は熱的に安定でありながら紫外（UV）光で分解可能でした。

プラスチックやゴムとして用いられる高分子は、安定な材料として使われる一方で、分解されにくく、環境問題の大きな要因となっています。私たちは、「ノリッシュ反応[注 2]」と呼ばれる光化学反応を引き起こすケトン骨格を高分子に周期的に組み込むことで、光照射によって主鎖を分解できる「光分解性高分子」の開発を目指しました。そこでケト-エノール互変異性[注 3]によるケトン骨格の導入を考え、トリメチルシロキシ基とメトキシ基を有するブタジエンモノマー（SBD）とペンタフルオロフェニルアクリレート（PFA）の交互共重合[注 4]と重合後修飾反応によって、アクリルアミド・ケトン・メチルビニルエテル単位が周期的に並んだ交互三元共重合体を得ることに成功しました（図 1）。ガラス転移温度（高分子がガラス状態からゴム状態へ変化する温度）が室温以下の場合、得られた高分子は UV 光を照射すると固体（バルク）状態で効率的に分解が進行しました。

本研究の成果は、ケトン骨格を高分子分解のモチーフとして利用できることを示した点にあり、今回の分子設計は「使うときは安定で丈夫、廃棄するときは光で分解できる」という新しいタイプの高分子材料の開発につながるものです。将来的には環境に優しい高分子材料開発や持続可能な材料科学に大きく貢献すると期待されます。

本研究成果は、2025 年 10 月 15 日に、国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」のオンライン版に掲載されました。

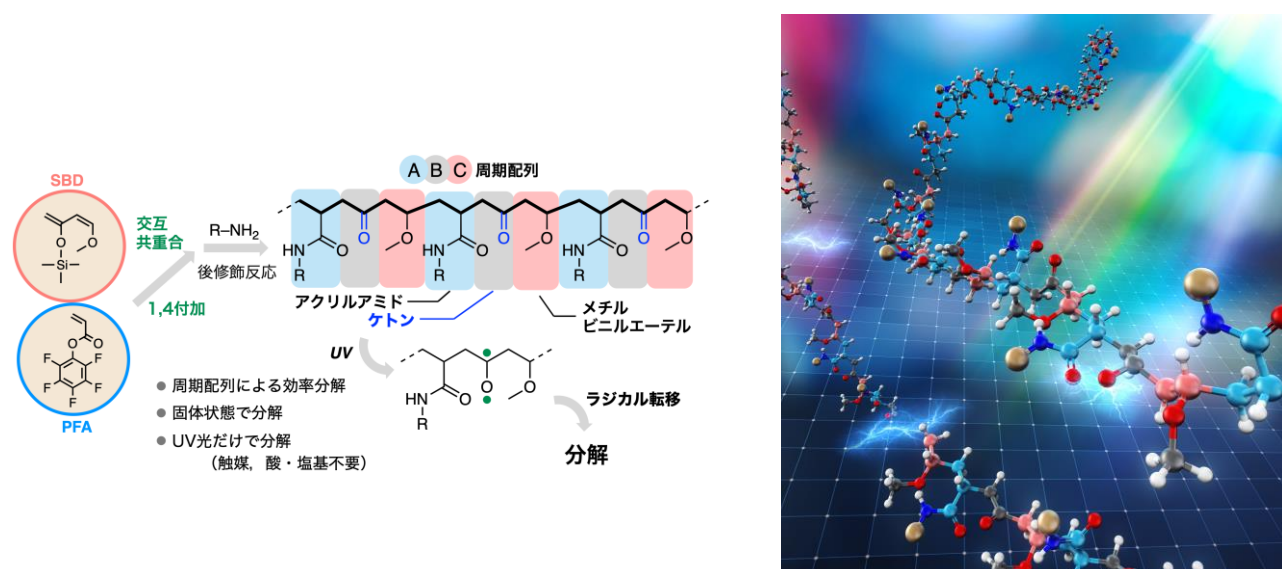


図 1 ケトン骨格が周期的に導入された高分子の合成と分解（左図）と光で分解されるイメージ（右図）

## 1. 背景

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど、付加重合で合成される高分子は、優れた物性に加えて炭素-炭素結合による高い安定性を持つことから、様々な材料で利用されています。しかしその安定性ゆえに分解されにくく、近年問題となっているマイクロプラスチックを含む環境汚染の原因にもなっています。こうした背景から、使用中は安定でありながら、使用後に特定の刺激で分解できる「オンデマンド分解性高分子」の開発が注目されています。

これまで、付加重合で合成される高分子に分解性を持たせる方法としては、エステルやチオエーテルといった切れやすい結合を主鎖に導入する方法や、側鎖にラジカルを発生させるトリガー結合を導入して主鎖を切断する方法が報告されています。しかし、多くの場合、溶液状態や触媒、加熱・光照射といった条件を必要とし、バルク状態での分解は難しいという課題がありました。

## 2. 研究手法・成果

本研究グループは、この課題解決の手がかりとして「ケトンのカルボニル基 (C=O) の光反応」に着目しました。ケトンのカルボニル基は、特定波長の光を当てるとノリッシュ反応と呼ばれる光化学反応を起こして高い反応性を有するラジカル種が生成します。そのため、プラスチックの主鎖にケトン骨格を規則的に導入できれば、固体状態でも光を当てただけで効率よく分解できる可能性があります。

配位重合では一酸化炭素をモノマーとして共重合することでケトン骨格を導入できる例が知られていますが、ラジカル重合で一酸化炭素との共重合を進行させることは困難です。本研究では、ラジカル重合でケトン骨格を周期的に導入した高分子を合成するために、ケト-エノール互変異性を利用して導入することを目指し、トリメチルシロキシ基とメトキシ基を有するブタジエンモノマー (SBD) を用いて重合後の変換反応でケトン基を導入することを考えました。また、電子密度の高いモノマーである SBD に対し、電子密度が低く重合後に側鎖を変換可能なペンタフルオロフェニルアクリレート (PFA) を組み合わせることで交互共重合が進行し、SBD ユニットの 1、4 付加構造という特定の位置に導入されることがわかりました (図 2)。さらに、反応条件を工夫すると、PFA ユニットの側鎖にアミンを反応させてアクリルアミドに変換する際にトリメチルシロキシ基の脱保護も起こり、ケト-エノール互変異性によってケトン基が生成することもわかりました。

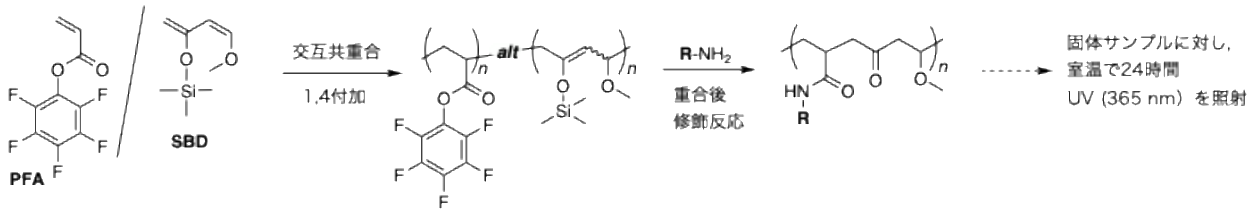
こうして得られたアクリルアミド・ケトン・メチルビニルエーテル単位が周期的に並んだ交互三元共重合体は熱的に安定でありながら、固体状態で UV 光を照射するだけで分解しました。ここで、ガラス転移温度が室温より低いポリマーは分解しますが、室温より高いポリマーは分解が緩慢になったことから、固体状態で分解させるためには高分子の運動性が重要であることがわかりました。また、分解に関与している官能基を調べるために、様々な類似共重合体を合成して分解挙動を調べたところ、ケトンのカルボニル基に隣接するアミド結合の相互作用とケトン基に隣接するエーテル側鎖の水素移動反応が重要である可能性が示唆され、アクリルアミド・ケトン・メチルビニルエーテルの周期配列が分解促進に重要であることを突き止めました。

## 3. 波及効果、今後の予定

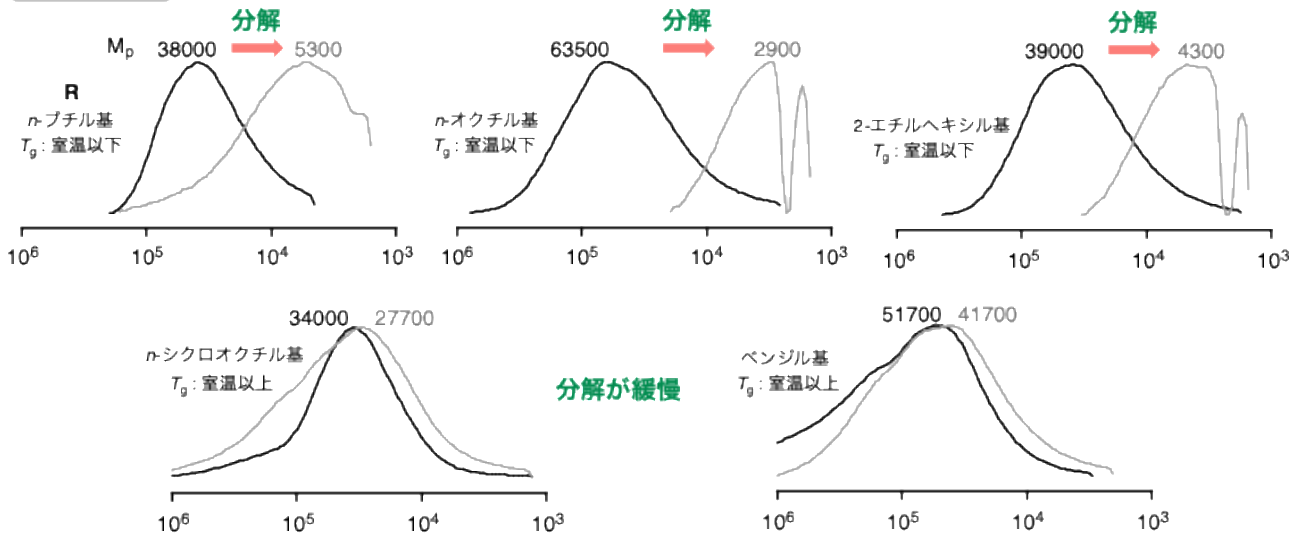
安定性と分解性は通常、相反する性質であり、安定性を高めれば分解しにくくなり、分解性を高めれば安定性が損なわれるというトレードオフの関係にあります。本研究では、交互共重合と重合後変換反応を精密に制御することで、ケトン骨格を周期的に組み込んだ配列制御高分子の合成に成功しました。その結果、安定性を維持しながらも、光照射によって効率的に分解できることを実証しました。これは、官能基の配列を精密に制御したことが分解性向上の鍵となったためと考えられます。この成果は、安定で使いやすい一方で、廃棄時には環境にやさしく分解できる新しい高分子設計の指針を示すものです。官能基配列を制御した高分子は、今後、

より高度な特性や新たな機能を付与する基盤となるだけでなく、持続可能な社会の実現やプラスチック廃棄物問題の解決にも貢献することが期待されます。

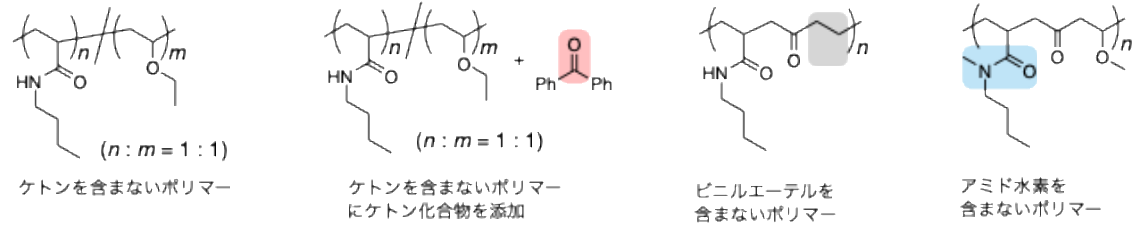
< 参考図表 >



置換基Rの影響



比較実験



これらは同じ条件で分解しない

分解推定機構

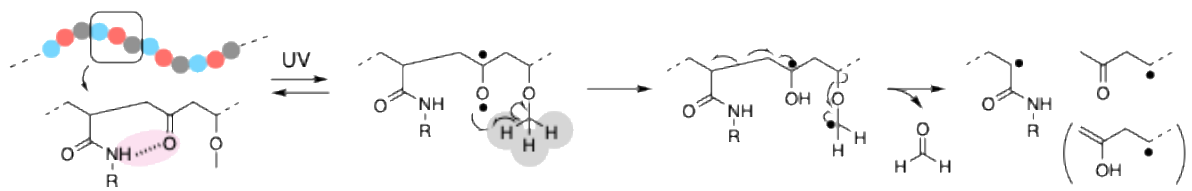


図2 アクリルアミド・ケトン・メチルビニルエーテルが周期的に並んだ交互三元共重合体の合成と光分解

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST (JPMJCR23L1)、文部科学省科学研究費助成事業 (24H00052, 23KJ1379) の支援を受けて実施しました。

## <用語解説>

[注 1] **重合後修飾反応**：いったん合成した高分子に対して、重合の後に化学反応を行い、主に側鎖の構造を変換・修飾する方法です。モノマーの段階で導入するのが難しい官能基や条件に合わない置換基でも、重合後修飾反応を使えば重合後に付与できる利点があります。さらに、同じ高分子骨格に対して異なる反応剤を使うことで、置換基の異なる高分子のライブラリー合成が可能になります。

[注 2] **ノリッシュ反応**：カルボニル基 (C=O) を持つ化合物 (ケトン、アルデヒド) に光を当てることで起こる光化学反応です。カルボニル基が UV 光などの光を吸収すると励起状態になり、そこからビラジカル種を与え、分子内の結合が切れてラジカルや分子片が生成します。

[注 3] **ケト-エノール互変異性**：カルボニル基 (C=O) を持つ化合物 (ケトン、アルデヒド) が平衡状態でエノール形 (-C=C-OH) とケト形 (-C(=O)-) の間を相互変換できる現象を指します。

[注 4] **交互共重合**：2 種類のモノマーを同時に重合したときに、それぞれが交互に結合して「A-B-A-B…」のような規則的な繰り返し構造を持つ高分子が生成する反応です。通常のラジカル共重合ではランダムに並ぶことが多いのに対し、モノマーの組み合わせや反応性の相性によって、交互共重合が進行し、交互共重合体が得られることがあります。

## <研究者のコメント>

「安定性と分解性を兼ね備えた高分子をつくるためには、ラジカル重合でケトン骨格を周期的に導入すれば良いのでは？ そのためにはどのようなモノマー設計が適切か？」。このアイデアと戦略について、博士後期課程の黒田啓太さんと議論してきました。ケト-エノール互変異性を利用すること、そしてトリメチルシロキシ基とメトキシ基を持つブタジエンモノマー (SBD) を用いるアイデアには比較的早い段階で到達しましたが、実際は多くの試行錯誤が必要でした。特に、重合後の変換反応でシリル基を定量的に脱保護してケトン骨格へと変換する条件を見つけるのはとても苦労しました。黒田さんは、得られた高分子の構造を緻密に解析し、そこからどのような反応が起こっているかを丹念に考察し続け、アミノリシス反応に連動する形で SBD ユニットの脱シリル化を達成することに成功しました。私自身は途中で半ば諦めかけていましたが、黒田さんの執念によって目的のポリマーを合成できました。せっかく苦労して合成したポリマーを最後は分解しなければいけないのは辛かったと思いますが、黒田さんが見事にまとめてくれました。」 (大内誠)

## <論文タイトルと著者>

タイトル：Introduction of Periodic Ketone Units on Vinyl Polymers via a Radical Alternating Copolymerization and Post-Polymerization Modification: Sequence-Oriented Photodegradation in the Bulk State

(ラジカル交互共重合と重合後修飾反応によるビニルポリマーへのケトン骨格の周期導入：バルク状態での配列特異的光分解)

著者：黒田啓太、大内誠

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI：10.1021/jacs.5c13090