

動的共有結合化学に基づく高分子反応に関する研究

(東工大物質理工) ○大塚 英幸

Research on Polymer Reactions Based on Dynamic Covalent Chemistry (*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Hideyuki Otsuka

By precisely controlling the polymer reactions, the structure of the polymers and their related properties and functions can be changed after polymerization. In this research, the concept of "dynamic covalent chemistry" based on exchangeable covalent bonds was introduced to polymer reactions to demonstrate the desired transformation of polymer structures and the development of innovative synthetic methods for polymers that are difficult to synthesize directly. Furthermore, self-healing and remolding of cross-linked polymers and mechanochemical reactions of various polymers have been achieved based on dynamic covalent chemistry.

Keywords : *Polymer Reactions; Dynamic Covalent Chemistry; Self-healing; Mechanochemistry; Mechanochromism*

合成高分子の一次構造は基本的に重合時に決定されるため、いかにして重合反応を制御し、所望の高分子を精密に合成するかが重要視されてきた。しかしながら、高分子反応（高分子を出発原料とする化学反応）を精密に制御できれば、重合後に高分子の構造と、それに基づく物性や機能を変えることができ、幅広い展開が期待できる。演者のグループでは、平衡系の共有結合に基づく動的共有結合化学¹の考え方を高分子反応に導入し（Figure 1）、結合の組み換え反応を利用した高分子構造の自在変換や直接合成が困難な高分子の画期的な合成を実現した²。さらに、自己修復性高分子や力学応答性高分子の設計にも展開し、材料化学・高分子化学分野における新たな研究領域を開拓した。本講演では、一連の研究業績に関して下記の内容を中心に紹介する。

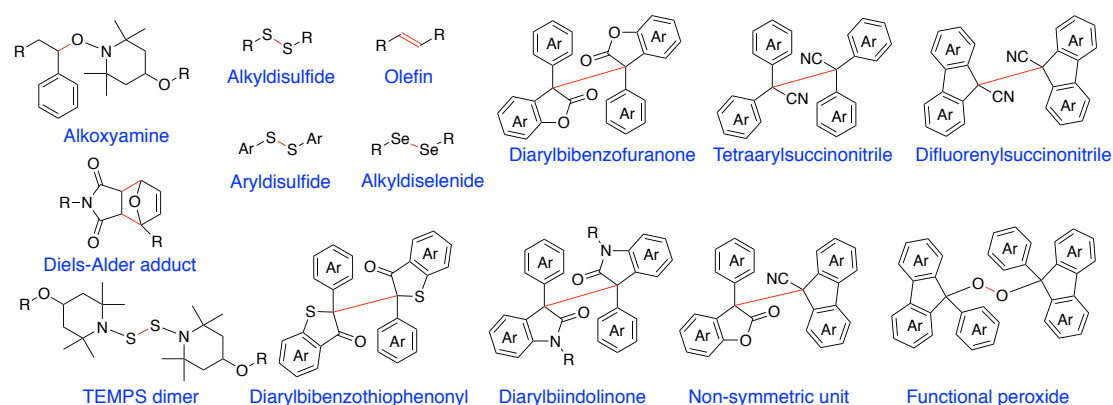


Figure 1. Examples of dynamic covalent linkages used in the present research on polymer reactions based on dynamic covalent chemistry. The cleavable bonds are labelled in red.

1. 高分子構造の自在変換系の構築： 官能基許容性が高いラジカル機構で駆動する動的共有結合を高分子骨格中に組み込むことで、結合組み換えに基づく高分子反応によって、高分子の分子量・分子量分布・末端官能基・組成・トポロジー（直鎖状、楕形、星形、網目状、環状など）の自在変換と、それらに基づく物性や機能が系統的に変化することを明らかにした。さらに、有機溶媒系に限らず、水系、無機材料表面上、無溶媒系など、多様な反応条件下でも高分子反応が進行することを見出した。

2. 直接合成が困難な高分子の画期的合成法開発： 二重結合を有する逐次重合系高分子（不飽和ポリエステル）と連鎖重合系高分子（ポリブタジエン）を用いてオレフィンメタセシスに基づく主鎖交換反応を行い、両成分からなるマルチブロック共重合体やランダム共重合体の選択的合成に成功した。得られた共重合体の水素添加反応を行うことで、主鎖中にエステル結合が分散したポリエチレンへと変換できることも示した。さらに、天然ゴム由来のポリイソプレンと合成高分子との主鎖交換反応も実現し、バイオマス由来の高分子を利用した新材料創製の可能性を示した。

3. 架橋高分子への自己修復性と再成形性付与： 大気中でも駆動するラジカル系の動的共有結合ユニットを開発し、架橋分子中に導入することで、通常の化学架橋高分子では発現しない自己修復性や再成形性を付与できることを示した。ケミカルリサイクルや異種架橋高分子の接着・融合にも繋がる革新的な研究成果を得た。

4. 力学的刺激で切断し再結合する力学応答性高分子の開発： ラジカル系の動的共有結合ユニットの一部が、力学的刺激によって可逆的に均一開裂することを発見した。さらに高分子骨格中に導入することで、力学的刺激により高分子中に発生するラジカル由来の着色や蛍光に起因する可逆的なメカノクロミズムを観測することに成功し、応力の可視化と電子スピン共鳴測定による反応の定量化を実現した。

以上のように、緻密な分子設計のもとで、多彩な動的共有結合を利用した高分子反応系の構築を実現した。高分子の構造変換のみならず、高分子の自己修復、架橋高分子の再成形、応力の可視化など、いずれも持続可能で安心・安全な社会を実現するための重要な学術基盤となる研究成果が得られた。

謝辞： 本研究を進めるにあたりご協力・ご支援いただいた共同研究者および関係者の皆様に心より感謝いたします。成果の一部は、文部科学省科学研究費補助金、内閣府革新的研究開発推進プログラム、JST 未来社会創造事業、JST 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 等からの財政的支援により行われたものであり、感謝の意を表します。