

簡単かつ安全に利用できリサイクルも可能な不均一系ラジカル発生剤の開発 —誰でも溶液を流すだけで高分子を合成できる時代はもう目の前に—

1. 発表者

季 悦 (東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士課程 2年)
岡 美奈実 (東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 博士課程 1年)
本多 智 (東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 助教)

2. 発表のポイント

- ◆架橋高分子型および微粒子型不均一系ラジカル発生剤を開発しました。
- ◆これら不均一系ラジカル発生剤のラジカル反応／重合への利用、また使用後に簡単な操作で再利用することにも成功しました。
- ◆溶液を流すだけで完結する、副生物の少ないラジカル反応システムの開発が期待されます。

3. 発表概要

東京大学大学院総合文化研究科の本多智助教らは、架橋高分子型ラジカル発生剤およびその架橋高分子でシリカ微粒子を被覆した微粒子型ラジカル発生剤を開発しました。これらの不均一系ラジカル発生剤から生成した一次ラジカルは、水素ドナー存在下で水素移動反応を起こし、水素ドナー由来の二次ラジカルを生成します。この二次ラジカルによってラジカル反応／重合の開始反応を引き起こすことができます。この方法論によれば、従来法よりも精製操作が少なく簡単かつ安全にラジカル反応をおこなうことができるだけでなく、一度反応に使われた不均一系ラジカル発生剤を簡便な操作で再活性化できるメリットもあります。さらに、微粒子型ラジカル発生剤を液体クロマトグラフィ用充填剤として用いると、所定の溶液を順番に流すだけで簡単に高分子を合成することもできました。

この研究成果は、化学的方法論の開発における高いインパクトの研究のみを掲載する目的で出版社 Wiley が新たに創刊した論文誌『*Chemistry-Methods*』誌に掲載されました。また、記念すべき創刊号の表紙を飾ります。

4. 発表内容

① 研究の背景・先行研究における問題点

ラジカル重合は、わたしたちの身の回りで活躍するさまざまな材料を合成するための高分子合成法の一つです。しかし一般的には、爆発性のあるラジカル開始剤の利用や厳密な反応系の構築が必要となるため、簡便かつ安全な方法論の開発は長きに渡る課題となっています。これまでにさまざまな方法論が開発されてきており、外部刺激によってラジカルを生成するラジカル発生剤の有効利用は有望な解決策の一つです。なかでもヘキサアリアルピイミダゾール

(HABI) は、デュポン社において開発されてきた歴史のある光ラジカル発生剤です。HABIへの光照射で生成するトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) には (図 1a)、二重結合には付加しない一方で水素ドナーから水素を引き抜く性質があります。この水素移動で生じる二次ラジカルが二重結合に付加する性質の化学種であれば、さまざまなラジカル反応／重合に利用することができます。しかしながら、反応後に残るラジカル発生剤の断片は、生成物を着

色させる原因となり材料の劣化を早めることがあります。したがって、この断片は除去されることが望ましいものです。しかしながら、除去するための精製工程が増えることはコスト上のデメリットともなり、従来はラジカル発生剤断片を除去せず材料として提供することも少なくありませんでした。

② 研究内容

本研究グループは、**TPIR** を発生可能な官能基を含む架橋高分子およびその架橋高分子で被覆されたシリカ微粒子をそれぞれ開発し、これらを不均一系ラジカル発生剤として利用することに成功しました。

具体的にはまず、2,4,5-トリフェニルイミダゾール（ロフィン）のスチレン誘導体とビニルモノマーからなる架橋高分子を合成し（図 1b、左上）、ロフィンの酸化を経て **HABI** を形成させました（図 1b、右上）。**HABI** 形成の機構は、**TPIR** の生成とそれらのラジカルカップリングであるため、ロフィンはラジカル発生剤とみなすこともできます。ロフィンの酸化により生成した **TPIR** と水素ドナーとの間で水素移動が起きると **TPIR** はロフィンに戻ります（図 1b、HAT）。一方で、**HABI** は光ラジカル発生剤であり、光照射下で **TPIR** を生成します（図 1b、豆電球点灯部分）。**TPIR**、ロフィン、および **HABI** のいずれも強固な共有結合で架橋高分子の側鎖として導入されており、これらは溶媒中でも流出しないことが分かりました。また、**TPIR** が水素を引き抜いてロフィンを生成しても、再度、酸化することで **TPIR** を生成しました。すなわち、この不均一系ラジカル発生剤は、繰り返し **TPIR** を再生してラジカル反応に使用可能でした。

次に、液体クロマトグラフィ用シリカ微粒子を架橋高分子で被覆した微粒子型ラジカル発生剤の作製に成功しました。また、チオールを原料とするジスルフィドの合成をモデル反応に、これらの不均一系ラジカル発生剤をラジカル反応に効率的に利用できることを実証しました。とりわけ、ロフィンを担持した微粒子型ラジカル発生剤をガラス製ピペットに充填して酸化剤溶液を流したところ、速やかに微粒子の色が黒く変化しました（図 2a, Activation step）。この色の変化は **TPIR** の生成に対応しており、続いてチオール溶液を流したところ、この黒色は速やかに消失し、ジスルフィドが生成しました（図 2b, Utilization step）。反応後に再度酸化剤溶液を流したところ微粒子は再度黒色となり、リサイクルに伴う変化を簡単に視認することもできました（図 2c, Reactivation step）。

最後に、ロフィンを担持した微粒子型ラジカル発生剤をガラス製ピペットに充填して **TPIR** を生成させたのちに、チオールとアクリル酸メチルの混合溶液を導入することによるラジカル重合を試みました。その結果、溶液をピペット中に流すだけで、ポリアクリル酸メチルを合成できることが分かりました。ポリアクリル酸メチルは代表的なアクリル樹脂の一つとして、わたしたちの身近で利用されている高分子です。

③ 社会的意義・今後の予定

この研究成果によって、リサイクル可能な新たな不均一系ラジカル発生剤によるラジカル反応／重合が可能になりました。とくに微粒子型ラジカル発生剤は、液体クロマトグラフィ用充填剤として有用であり、実験室規模の合成研究だけでなく、フロー合成の利点を活かした工業規模の生産プロセスへの応用も視野に入ります。

本研究は、科学研究費補助金・新学術領域研究（研究領域提案型）「次世代物質探索のための離散幾何学」（18H04479）、科学研究費補助金・若手研究（18K14071）、東京大学卓越研究員制度、東京大学 GAP ファンド、および公益財団法人 花王芸術・科学財団の助成により実施されました。

5. 発表雑誌

雑誌名： *Chemistry-Methods* (1月5日掲載)

論文タイトル：“Recyclable Heterogeneous Radical Generators Toward In-Flow Polymer Elaboration System”

著者： Yue Ji, Minami Oka, Satoshi Honda

DOI 番号： <https://doi.org/10.1002/cmtd.202000016>

6. 問い合わせ先

<研究内容に関すること>

東京大学 大学院総合文化研究科広域科学専攻

助教 本多 智 (ほんだ さとし)

〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

<知的財産に関すること>

株式会社 東京大学 TLO

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 産学連携プラザ 3階

7. 添付資料

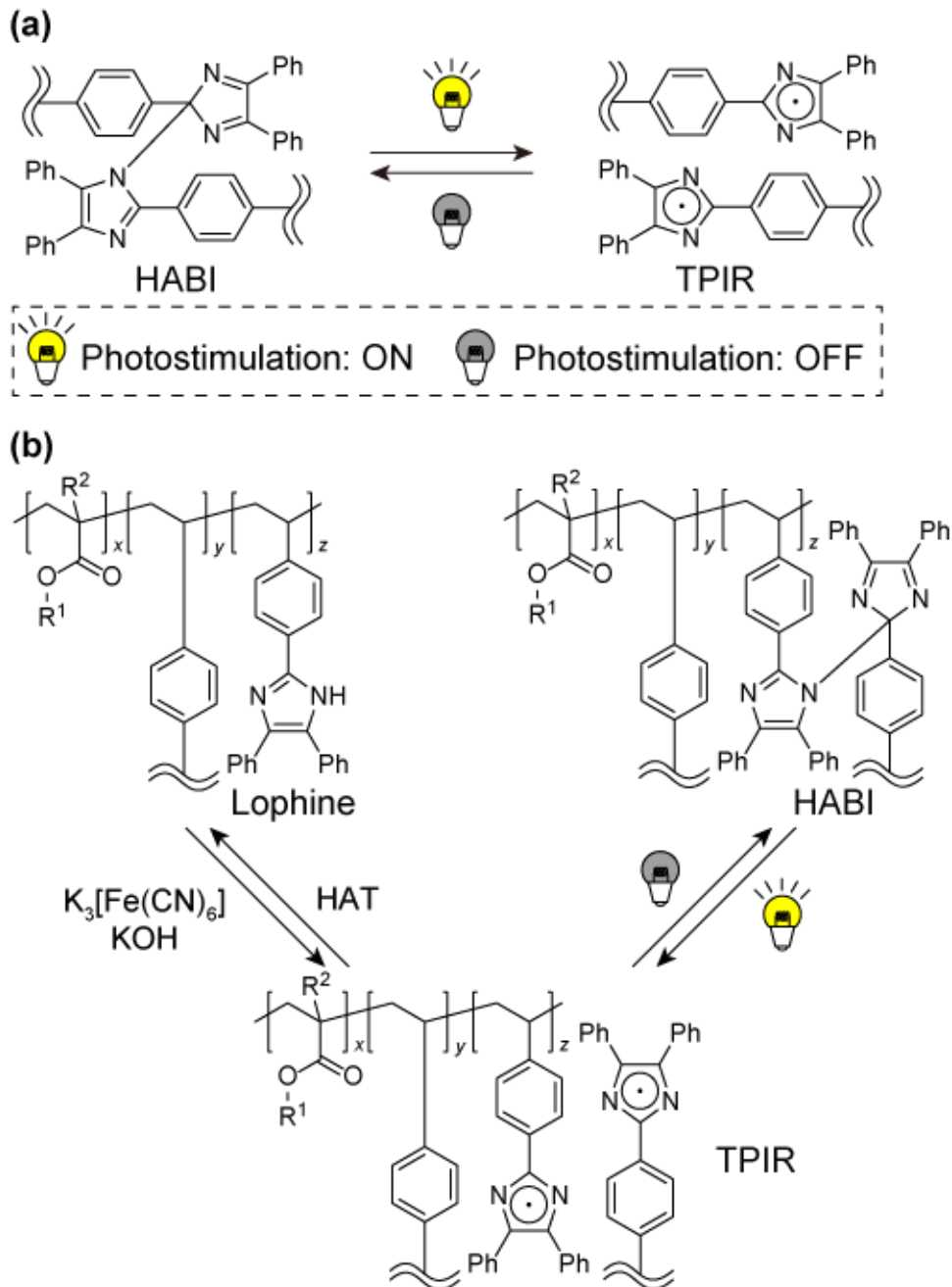


図 1: (a) HABI への光照射による可逆的な TPIR の生成反応および (b) ロフィン、HABI、および TPIR を側鎖官能基に持つ架橋高分子の構造式。図中の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ はロフィンの酸化反応に用いられる穏やかな酸化剤、HAT は水素移動 (hydrogen atom transfer) を表す。点灯した豆電球は光刺激を作用させたことを表し、消灯した豆電球は光刺激の作用をやめたことを表す。

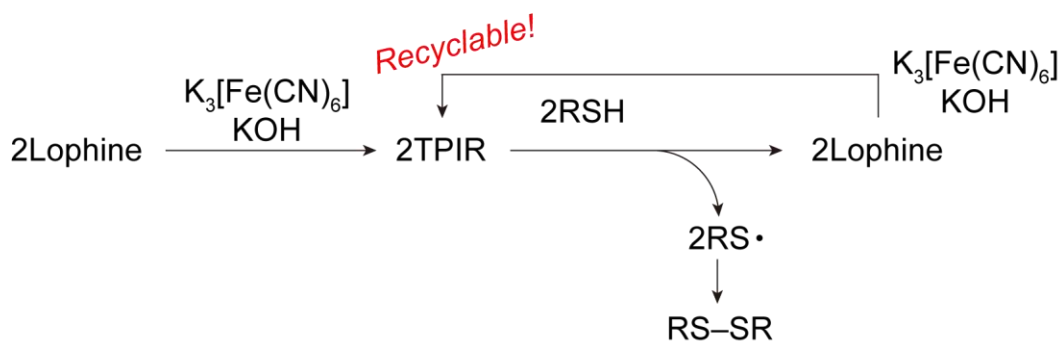
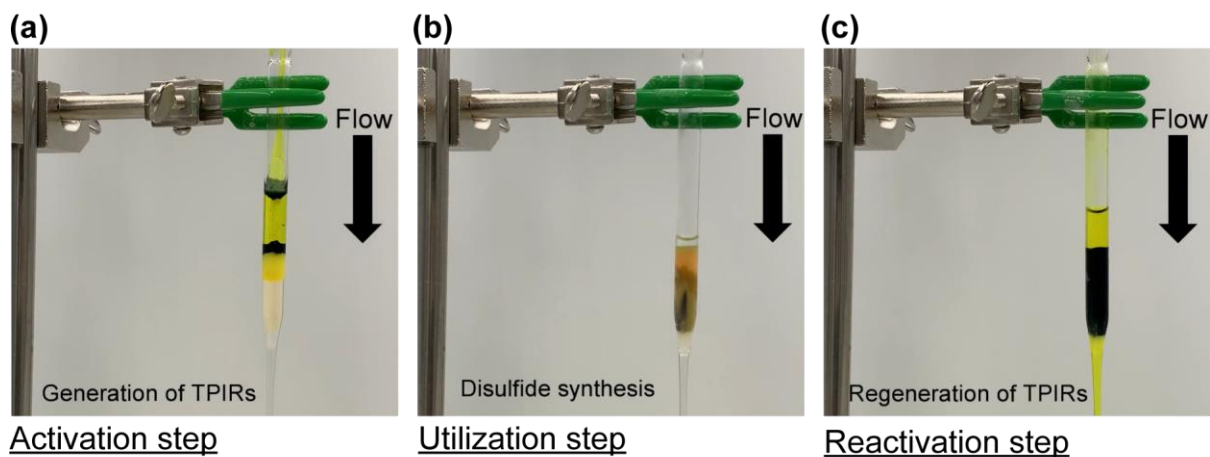


図 2: (a) ロフィン担持型微粒子型ラジカル発生剤が充填されたガラス製ピペットに酸化剤溶液を流すことによる TPIR の生成 (充填剤の活性化)、(b) TPIR とチオールとの間の水素移動によるチールラジカルの生成とそれに次ぐジスルフィドの生成 (ラジカル反応への有効利用)、および (c) 反応後の充填剤に酸化剤溶液を流すことによる TPIR の再生成 (充填剤の再活性化)。