

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15639

研究課題名(和文) 活性な空軌道を持つカゴ型ボレートに基づく多様な結合の構築と高分子機能への展開

研究課題名(英文) Construction of various bonds based on cage-shaped borate with active vacant orbital and its application to polymer function

研究代表者

高橋 明 (Takahashi, Akira)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：50815660

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カゴ状の形をしたホウ酸エステル分子(カゴ型ボレート)を側鎖にもつ高分子の合成・反応性・物性・機能について明らかにした。カゴ型ボレートは剛直な構造とそれに基づく安定性をもつ一方、1段階の単純な化学反応によって柔軟な枝分かれ構造へと選択的かつ可逆的に構造を変化し、それにより高分子の物性を劇的に変化できることが分かった。すなわち、このボレートを高分子に導入することで相反する性質を1つの物質に内包させ、かつシンプルな操作によってその性質を相互に切り替えられることが分かった。以上、カゴ型ボレートが機能性材料開発の新たな基盤となる分子素材になりうることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究が対象としたカゴ型ボレート(ボラトラン)はこれまで高分子化学において全く用いられてこなかった分子であり、本研究はその最初の例となる。ボラトランのように、単純な1段階の化学反応に基づいて高分子の性質を劇的に変化させられる分子は決して多くなく、この性質を起点とした多様な応用研究の展開が見込まれる。また、本研究が確立した物質変換技術は既存の汎用高分子にも容易に適用できることから、適した用途が見出されれば速やかに社会実装可能な点も重要な特徴であり、既に広く普及した高分子材料のさらなる高機能化に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we revealed the synthetic protocols, reactivities, characteristics, and functions of the polymers bearing cage-shaped borate in the side chain. While the cage-shaped borate has a rigid structure and concomitant stability, it can be selectively and reversibly converted to a flexible branched structure by a simple one-step chemical reaction, which induces dramatic change of the polymer characteristics. In other words, the cage-shaped borate can introduce contradictory properties in one polymer, and the properties can be switched between each other by a simple operation. In this way, the cage-shaped borate was revealed to be a novel molecular unit for the development of functional materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子 ボラトラン トリエタノールアミン ルイス付加体 加水分解 物質変換

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子は構成分子が有する結合や官能基により個々の分子鎖の性質が支配され、さらに分子鎖同士の相互作用や絡み合いに応じた集積様式に基づいて巨視的な物性が決定される。一方で、もし構成分子の結合様式やそれに付随する諸性質を簡便な手法に基づいて劇的に変化できれば、単一の高分子を多様な性質の高分子へと誘導できる。すなわち、全く異なる物性や機能を潜在的に内包した多元機能高分子を創製しうると考えられる。しかし、高分子の巨視的な物性を大きく変化させるほどの分子構造変化を、多段階の反応や煩雑な操作なく簡便に実現することは決して容易ではない。

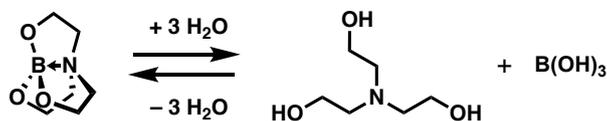
前述のコンセプトを達成するには、特定の刺激に対して優れた反応性を示す結合が必要となる。しかし、そのような結合はしばしば酸素、水、あるいは光などに対して不安定であり、例えば高分子に導入したとしても取り扱いが非常に困難になる。そこで、反応性の高い結合を立体的に安定化された分子、例えば環状やカゴ状構造の分子に組み込むことで、通常は安定でありながら必要な時には優れた反応性を示すことが期待される。さらに、その反応時に分子の立体構造が変化すれば、個々の高分子鎖の運動性や分子鎖同士の相互作用などが大きく変化し、高分子の物性に有意な変化を引き起こせると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、優れた反応性、立体的に安定な分子構造、および反応時の立体構造変化の3つの特徴を併せ持つ分子としてカゴ型のボレートエステル分子に着目し、これを有する高分子の合成と、カゴ型ボレートの反応に基づく物性変化の解明、およびそれを起点とした新たな高分子機能の開拓を目的とした。

3. 研究の方法

具体的なカゴ型ボレートとして、トリエタノールアミンボレート (TEAB) に着目した。TEAB は反応性に優れる3つのボレートエステル結合を持ちながら、分子内のホウ素(B)-窒素(N)間の配位結合により補強された安定なカゴ構造を有しており、良好な安定性を示すことが報告されている。一方、水中に加えることで加水分解反応を起こし、柔軟な3分岐構造をもつトリエタノールアミン (TEA) を可逆的に生成することも知られている (式1)。



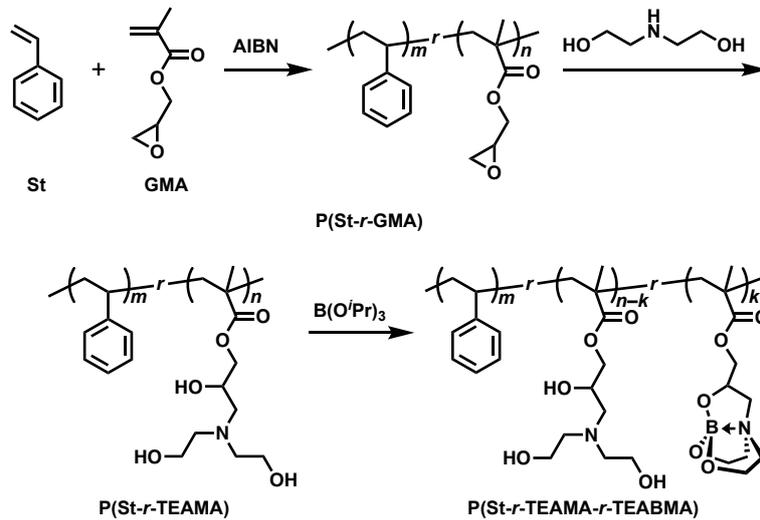
式1. TEAB と TEA の可逆的変換反応.

このように、単純な加水分解のみで全く異なる立体構造および官能基を持つ構造へと変換される TEAB は、前述のコンセプトを体現する分子である。一方、これを有する高分子の合成例は皆無であった。そのため、本研究ではまずこれを側鎖に有する高分子の合成手法を確立することとした。その後、高分子中における反応性、および当該反応に伴う物性変化を明らかにすることで、TEAB がもたらしうる機能を探索することとした。

4. 研究成果

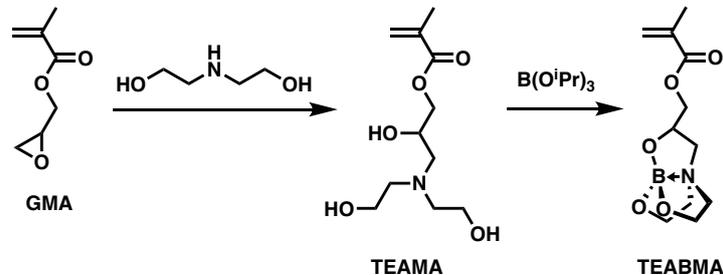
始めに、高分子側鎖での反応による側鎖 TEAB 含有ポリマーの合成を検討した (式1)。モノマーにスチレン (St) とグリシジルメタクリレート (GMA)、開始剤に2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN) を用いてフリーラジカル重合を行い、P(St-*r*-GMA)を合成した。次に、側鎖グリシジル基とジエタノールアミン (DEA) の付加反応により、側鎖に TEA を有する P(St-*r*-TEAMA)を得た。続いて、側鎖トリエタノールアミン(TEA)とトリイソプロピルボレート(TIPB)の反応を行ったところ、組成に応じて35~75%の反応率でホウ素化が進行し、P(St-*r*-TEAMA-*r*-TEABMA)を得た。

得られたポリマーのガラス転移温度 (T_g) を示差走査熱量分析 (DSC) により評価した。側鎖に GMA と TEA を有するランダムコポリマーは同様の T_g を示し、いずれも 70~90 °C の値であった。一方、側鎖に TEAB を有するポリマーでは 120~210 °C と非常に高い値を示し、TEAB の剛直なかご構造が高分子の T_g を大きく向上することが分かった。



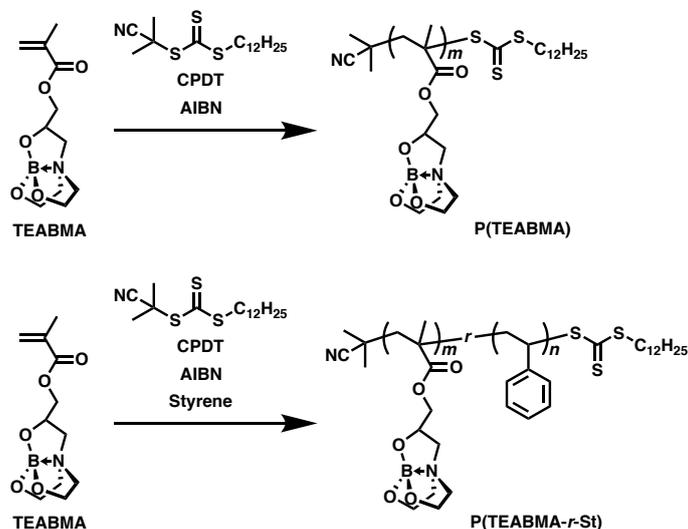
式 2. 側鎖での高分子反応に基づく側鎖 TEAB 含有ポリマーの合成.

前述の高分子反応に基づく側鎖 TEAB 含有ポリマーの検討では、側鎖 TEA を完全に TEAB へと変換することは困難であった。そこで、TEAB を有するモノマーの重合に基づく側鎖 TEAB 含有ポリマーの合成を行った。まず、GMA と DEA の付加反応によりトリエタノールアミンメタクリレート (TEAMA) を合成し、得られた TEAMA に対して TIPB を反応させることでトリエタノールアミンボレートメタクリレート (TEABMA) を合成した (式 3)。



式 3. TEABMA の合成.

TEABMA をモノマーに用いて、可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により側鎖 TEAB 含有ポリマーの合成を行い、数平均分子量 20000 程度の側鎖 TEAB 含有ホモポリマー P(TEABMA) を合成した。また、同様の反応条件で St をコモノマーに用いた重合を行い、TEABMA と St のランダムコポリマー P(TEABMA-r-St) を合成した (式 4)。また、得られた側鎖 TEAB 含有ポリマーは水中に供するのみで側鎖を TEA 構造へと定量的に変換可能であり、他方で側鎖 TEA を TIPB と反応させることで TEAB へと高効率に再変換可能であった。このことから、TEABMA をモノマーに用いて合成したポリマーにおいては側鎖構造を高効率かつ可逆的に変換可能であることが分かった。



式 4. RAFT 重合による側鎖 TEAB 含有ポリマーの合成

得られたポリマーの DSC 測定を行ったところ、ホモポリマーP(TEABMA)が最も高い 177 °C の値を示し、スチレンとのランダムコポリマーでは TEABMA 割合が低下するにつれて T_g が低下する傾向が見られた。このことから、側鎖 TEAB 構造が T_g の向上に寄与していることが明確に支持された。ここで、RAFT 重合で合成したポリマーは先に高分子反応で合成したランダムコポリマーよりも低い T_g を与えたが、これは末端の長鎖アルキル部分の影響や分子量の差、重合時の立体規則性の違いなど様々な要因が考えられ、現在検討を重ねている。一方、側鎖に TEA を有するホモポリマーP(TEAMA) の T_g は 37 °C であることが分かり、加水分解前と比べて 140 °C 低い値となった。また、ランダムコポリマーの T_g は TEAMA 組成が高いほど T_g が低い結果となった。このことから、側鎖における TEAB/TEA の構造変換に伴って T_g が劇的に変化することが分かった。次に、熱重量分析(TGA)による熱安定性を評価した。ホモポリマーではポリマーの吸湿性が高く、正確な評価が困難であったが、スチレンとのランダムコポリマーにおいては側鎖に TEAB を有する方が側鎖 TEA 含有ポリマーと比較して約 50 °C 程度高い熱分解温度を示したことから、TEAB の熱安定性への寄与が示唆された。また、組成比と熱分解温度の間には明確な傾向は見られなかった。続いてポリマーの溶解性を評価したところ、側鎖に TEA を有するポリマーは多くの有機溶媒に対して良好な溶解性を示したのに対し、側鎖 TEAB 含有ポリマーでは低極性溶媒には難溶な傾向が見られた。これは側鎖 TEAB が Lewis 付加体構造に基づく高い極性を持つためだと考えられ、このことは密度汎関数(DFT)計算からも支持された。

特定の組成をもつ P(TEABMA-*r*-St)を水中に溶解した際、一旦ポリマーが完全に溶解した後、溶液全体が懸濁する特異な挙動を示した。水中におけるポリマーの粒径変化を動的光散乱(DLS)測定により評価したところ、時間経過とともに粒径が増加する様子が見られた。このことから、側鎖 TEAB の加水分解に伴いポリマーの水溶性が低下したことが分かった。この水溶性の序列は実際に P(TEABMA-*r*-St)と P(TEAMA-*r*-St)の水溶性試験の結果からも確認された。一般に、加水分解は物質(分子)の水溶性を向上することが一般的であり、今回の結果はこれと正反対の傾向である。これは、今回の TEAB/TEA 系においては前者の方が高い極性を有するためと理解できる。この現象はいわば、「水との反応により親水性物質が疎水化する」現象と捉えることができ、水を化学的な「トリガー」として用いる水応答材料に新たな設計原理をもたらすものである。

以上、本研究では側鎖 TEAB 含有ポリマーの合成法を確立し、側鎖構造の変換に伴う劇的な物性変化、およびそれがもたらす新たな機能性材料の設計指針について明らかにした。本研究を通じて得られた成果より、これまで高分子化学において全く未活用であったボラトラン(TEAB)分子が果たす独自の機能、およびそれがもたらす学術的広がりの方角性が明確となった。すなわち、ボラトランは極めてシンプルな化学反応に基づいて高分子を劇的に改質しうる分子であり、新たな物質変換化学の開拓を促すことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takahashi Akira, Yamanishi Masahiro, Kameyama Atsushi	4. 巻 11
2. 論文標題 Lewis Adduct-Dissociating Hydrolysis of Boratrane for Water-Triggered Dehydration of Copolymers with a Hydrophobic Moiety	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 766 ~ 771
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.2c00161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Akira, Yamanishi Masahiro, Kameyama Atsushi	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis of Boratrane-pendant Random Copolymers by Side-chain Modification	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1993 ~ 1996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210502	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋 明, 王 文瑞, 亀山 敦
2. 発表標題 ホウ酸類を原料とした安定ボレートエステル類およびポリマー誘導体の開発
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山西 雅大, 高橋 明, 亀山 敦
2. 発表標題 側鎖にかご型ボレートを有するランダムコポリマーの合成と物性
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 明、山西 雅大、亀山 敦
2. 発表標題 側鎖ポラトラン含有高分子の合成とその側鎖反応に伴う特異的物性変化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋 明、山西 雅大、亀山 敦
2. 発表標題 ルイス付加体の解離を伴うポラトランの加水分解に基づくポラトランメタクリレート-スチレンランダム共重合体の水誘起脱水和
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ポリマー化合物、その柔軟性を変化させる方法、それを用いた樹脂の成型方法及び可溶化方法、モノマー化合物、並びにそれを含む重合性組成物	発明者 高橋 明、亀山 敦	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-02972	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関