

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15622

研究課題名(和文) アルケニルボロン酸エステルの精密ラジカル重合が拓く新規機能性ビニルポリマー創製

研究課題名(英文) Development of novel functional vinyl polymers through precise radical polymerization of alkenyl boronates

研究代表者

西川 剛 (Nishikawa, Tsuyoshi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：30826219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ビニル基にホウ素が直接結合した構造を有するアルケニルボロン酸エステルがラジカル重合のモノマーとして利用可能であることを見出した。量子化学計算により、ホウ素の有する空のp軌道が重合中の成長ラジカルを安定化し、副反応を抑制していることが示唆された。得られたポリマーは主鎖上に直接ホウ素が結合した構造を有しており、炭素-ホウ素結合の切断によりポリ(-メチルビニルアルコール)やスチレン-ビニルアルコール共重合体など、従来法では合成困難なポリマーへと変換することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ビニル化合物のラジカル重合性はビニル基に直接結合した官能基・元素に強く依存するために合成可能なポリマー構造には制限が存在している。一方、本研究で見いだされたアルケニルボロン酸エステルのラジカル重合・重合後変換においては、モノマーにおける重合性を担うホウ素を他の元素で置き換える「側鎖置換」型の高分子反応が可能であるため、モノマーの重合性に起因する制約を超えた高分子合成が可能である。有機化学においてはホウ素を様々な元素へと置き換える反応が開発されており、今後の研究の進展によりこれまで合成が困難とされてきた多様なポリマーへの変換が可能になり、自在な高分子合成手法の開発につながる。

研究成果の概要(英文)：The radical polymerization ability of alkenyl boronates, in which boron is directly attaching to olefin moiety, was discovered. Density functional theory-based investigation revealed that chain growth radical is moderately stabilized by vacant p-orbital of boron to suppress the side reaction during polymerization. The obtained polymer bears boron that is directly attaching to the main chain. The C-B bond-cleaving polymer reaction allowed us to obtain conventionally inaccessible vinyl polymers such as poly(-methyl vinyl alcohol) and styrene-vinyl alcohol copolymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：ラジカル重合 ホウ素 制御重合 高分子反応 量子化学計算

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

含ホウ素化合物はホウ素の特性を反映したユニークな反応性・変換性を示すことが知られており、これを活用することによって有機化学における分子設計の自由度は飛躍的に向上した。一方、高分子合成におけるホウ素の活用は有機化学と比較すると極めて限定的である。ホウ素の利用により従来法の制約を超えた自由な高分子合成が実現できると期待できるものの、新しい重合システムやモノマー設計の実現にホウ素を活用する機運はほとんど存在しなかった。

2. 研究の目的

本研究は、ホウ素の特性理解に基づく新しいモノマー設計や重合後変換により、従来法の制約を超えた新しい高分子合成を実現することを目的としている。

3. 研究の方法

ホウ素の有する空の p 軌道が隣接炭素ラジカルの安定化に寄与するという有機化学の知見に基づき、ホウ素がビニル基に直接結合した構造を持つアルケニルボロン酸エステルをラジカル重合のモノマーとして用いる。また、得られたポリマーに対して様々な炭素-ホウ素結合の切断反応を行うことで、従来法では得られないポリマーへと変換する。

4. 研究成果

【アルケニルボロン酸エステルのラジカル重合性の発見】

イソプロペニルボロン酸ピナコールエステル (IPBpin) を典型的なフリーラジカル重合の条件に付したところ、スムーズに消費されると共に数平均分子量が一万を超えるポリマーが得られた。ホウ素の代わりに炭素や酸素がビニル基に結合した化合物 (2-メチル-1-ノネンや酢酸イソプロペニル) は同条件においてほとんど消費されず、ホウ素が重合性の鍵となっていることが分かった。量子化学計算により、ホウ素の空の p 軌道が成長ラジカル種を安定化することが鍵であり、比較的安定なアリルラジカルを与える退化的連鎖移動が抑制されることによって連鎖成長が効率良く進行していることが示唆された。上記重合によって得られたポリマーは主鎖上にホウ素が直接結合した特異な構造を有している。有機化学において炭素-ホウ素結合は様々な変換に利用できることが知られているため、これを利用した高分子反応を着想した。過酸化水素を用いた酸化高分子反応により主鎖上のホウ素を酸素へと置き換える形でポリ(2-メチルビニルアルコール) (PMVA) が得られた。PMVA は対応する前駆体ビニル化合物 (酢酸イソプロペニル) の重合性が低いために合成困難であることが知られており、モノマーにおいて重合性を担った元素を高分子反応において別の元素に置き換える「側鎖置換」型高分子合成戦略の有用性を示している。また、メトキシアミンを窒素源とするアミノ化反応も進行したことから、主鎖上ホウ素が多様な元素に置き換えられる可能性が示唆された。

【ホウ素を鍵とする特異的ラジカル重合挙動】

IPBpin を様々な汎用モノマーとのラジカル共重合を調査した結果、スチレンやメタクリレートなどの幅広い共役モノマーとの共重合が可能であった。また、電子不足モノマーである N-エチルマレイミドとの共重合の際に IPBpin の消費が速くなる傾向が見られた。量子化学計算により共重合結果に関して考察したところ、IPBpin に対応するラジカル種の SOMO エネルギー準位が比較的高いこと、および SOMO がラジカル炭素中心からホウ素上へと非局在化している様子から、IPBpin は比較的電子豊富な共役モノマーとして振る舞うことが示唆された。これはホウ素の半金属性や空の p 軌道による隣接炭素ラジカルの安定化といったユニークな元素特性が重合挙動に反映されているものと解釈できる。また、1位にメチル基を持たないビニルボロン酸ピナコールエステルもホウ素によってもたらされる共役モノマーとしての性質を反映して汎用共役モノマーとのラジカル共重合が可能であった。スチレンとの共重合体に関して高分子反応による酸化を行なったところ、スチレン-ビニルアルコール共重合体へと変換された。当該共重合体は非共役モノマーである酢酸ビニルと共役モノマーであるスチレンとの共重合性の低さから合成困難であることが知られており、ホウ素の活用により共重合における制約の打破が可能であることが明らかとなった。

【ホウ素モノマーの制御重合と選択的側鎖変換】

IPBpin のラジカル重合に関して、可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) による制御を試みたところ、一般に非共役モノマーの重合制御に適したジチオカルバメート型の連鎖移動剤 (CTA) を用いた場合には生成ポリマーの分子量分布が広がった一方、共役モノマーの制御重合に適したトリチオカーボネート型の連鎖移動剤を用いた場合に狭い分子量分布を有するポリマーが得られた。

この結果を量子化学計算により解析したところ、連鎖成長種と CTA との反応におけるエネルギー変化が鍵であり、IPBpin の共役モノマーとしての振る舞いを裏付ける結果が得られた。RAFT 重合の際にワンポットでコバルト触媒を作用させたところ、末端のオレフィン化が進行し、末端に C(sp²)-B 結合を、繰り返し構造に C(sp³)-B 結合を有するポリマーが得られた。このポリマーを鈴木-宮浦クロスカップリングの基質として利用したところ、トランスメタル化の速度差を反映して末端 C(sp²)-B 結合のみが選択的にアリール化された。続く繰り返し構造変換により、末端官能性のポリ(-メチルビニルアルコール)が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroshi Makino, Tsuyoshi Nishikawa, Makoto Ouchi	4. 巻 9
2. 論文標題 Elucidating Monomer Character of an Alkenyl Boronate through Radical Copolymerization Leads to Copolymer Synthesis beyond the Limitation of Copolymerizability by Side-Chain Replacement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 788-793
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmacrolett.0c00287	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 Tsuyoshi Nishikawa, Makoto Ouchi	4. 巻 58
2. 論文標題 An Alkenyl Boronate as a Monomer for Radical Polymerizations: Boron as a Guide for Chain Growth and as a Replaceable Side Chain for Post-Polymerization Transformation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie, International Edition	6. 最初と最後の頁 12435-12439
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.201905135	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 Tsuyoshi Nishikawa, Makoto Ouchi	4. 巻 50
2. 論文標題 Recent Development in Polymer Reactions for Overcoming Synthetic Limitations in Chain-Growth Polymerization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 411-417
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200787	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Makino, Tsuyoshi Nishikawa, Makoto Ouchi	4. 巻 57
2. 論文標題 Vinylboronic acid pinacol ester as a vinyl alcohol-precursor monomer in radical copolymerizations with styrene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7410-7413
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1cc02603h	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 Tomoaki Kanazawa, Tsuyoshi Nishikawa, Makoto Ouchi	4. 巻 53
2. 論文標題 RAFT polymerization of isopropenyl boronate pinacol ester and subsequent terminal olefination: precise synthesis of poly(alkenyl boronate)s and evaluation of their thermal properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1167-1174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00498-8	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39件(うち招待講演 2件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 金澤共晃, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 末端官能性ポリ(アルケニルボロン酸エステル)の精密合成: 成長末端での選択的クロスカップリング反応制御
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牧野寛, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 ビニルボロン酸ピナコールエステル-無水マレイン酸共重合体の側鎖協働型触媒機能
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木宏史, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 ホウ素上保護基の分子設計を鍵とするビニルボロン酸エステル誘導体のラジカル重合
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木宏史, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 ホウ素上置換基設計を鍵とするビニルボロン酸エステル誘導体のラジカル重合と側鎖置換反応
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牧野寛, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 ビニルボロン酸エステルのラジカル共重合: ホウ素のルイス酸性に基づく側鎖協働型触媒と主鎖に直結した炭素-ホウ素結合変換による機能性共重合体の合成
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 鈴木宏史, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 ビニルボロン酸エステル誘導体のラジカル重合と側鎖置換反応: 高効率な重合と幅広い変換を志向したホウ素上置換基設計
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 金澤共晃, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルの制御重合と末端選択的鈴木-宮浦カップリング反応: 繰返し単位と末端の多重独立側鎖変換による精密高分子合成
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 鈴木宏史, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 ホウ素上置換基構造に基づくビニルボロン酸エステル誘導体モノマーの分子設計: 重合後の側鎖置換反応を利用した高分子合成戦略
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野航暉, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 二つのボロン酸エステル置換基を有するビニレンおよびビニリデンモノマーのラジカル重合挙動
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木宏史, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 イソプロベニルボロン酸モノマーの分子設計: ホウ素上置換基と添加物がラジカル重合挙動に与える影響
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牧野寛, 西川剛, 大内誠
2. 発表標題 ビニルボロン酸ピナコールエステルを前駆体とするビニルアルコール共重合体の合成戦略
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川剛
2. 発表標題 ホウ素を鍵とした連鎖重合モノマーの分子設計が拓く革新的高分子合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会（第36回若い世代の特別講演会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牧野寛・西川 剛 ・大内 誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルをモノマーとするラジカル共重合：側鎖置換反応による新規共重合体合成とその物性
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 金澤共晃・伊丹丈尋・西川剛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルの制御ラジカル重合とボロン酸エステル側鎖を利用する末端官能基化
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 金澤共晃・伊丹丈尋・西川剛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルの重合成長末端における特異的末端官能基化
3. 学会等名 第66回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤共晃・西川剛・大内誠
2. 発表標題 制御ラジカル重合システムの最適化を通じたポリ(アルケニルボロン酸エステル)の精密合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牧野寛・西川剛・大内誠
2. 発表標題 ホウ素の元素特性を活用するアルケニルボロン酸エステルのラジカル共重合と側鎖置換反応
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤共晃・西川剛・大内誠
2. 発表標題 RAFT 重合によるポリ(アルケニルボロン酸エステル)の精密合成と高効率末端変換
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤共晃・西川剛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルの制御ラジカル重合と選択的な鈴木-宮浦クロスカップリングによる末端官能基化
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牧野寛・西川剛・大内誠
2. 発表標題 ビニルポリマー主鎖に直結したホウ素を鍵とする側鎖協働作用による触媒機能
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木宏史・西川剛・大内誠
2. 発表標題 ビニルボロン酸エステル誘導体のラジカル重合：ホウ素上保護基が重合挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 第101回日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川剛・牧野寛・金澤共晃・大内誠
2. 発表標題 側鎖置換が拓く高分子合成：アルケニルボロン酸 エステルのラジカル重合と高分子反応における炭素-ホウ素 結合の変換
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川 剛 ・大内 誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルの制御ラジカル重合：ホウ素の特異な元素特性を活かした高分子合成
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧野寛・西川剛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルのラジカル共重合：ホウ素の変換を利用する共重合体合成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西川剛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルのラジカル重合：側鎖元素置換が拓く高分子合成
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西川剛・大内誠
2. 発表標題 ホウ素による成長種の安定化を鍵とするアルケニルボロン酸エステルのラジカル重合
3. 学会等名 第46回有機典型元素討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西川剛・大内誠
2. 発表標題 ホウ素の元素特性を鍵とするアルケニルボロン酸エステルの 制御ラジカル重合と側鎖置換反応
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧野寛・西川剛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルのラジカル共重合と側鎖変換反応を鍵とする新規共重合体合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤共晃・西川剛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルの制御ラジカル重合と成長末端変換
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川剛・大内誠
2. 発表標題 Molecular Design of Vinyl Boronate Derivatives as Monomers for Radical Polymerization
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tsuyoshi Nishikawa, Makoto Ouchi
2. 発表標題 Chain-growth polymerization of alkenyl boronates: Synthesis of conventionally inaccessible polymers based on replaceable side chain
3. 学会等名 ACS Fall 2019 National Meeting & Expo (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧野寛・西川剛・大内誠
2. 発表標題 側鎖置換反応による新規共重合体合成を志向したアルケニルボロン酸エステルのラジカル共重合
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牧野寛・西川剛・大内誠
2. 発表標題 ビニルポリマー主鎖に直結したルイス酸性ホウ素を鍵とする側鎖置換反応と側鎖協働型触媒
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroschi Makino・Tsuyoshi Nishikawa・Makoto Ouchi
2. 発表標題 Radical Copolymerizations of Alkenyl Boronate and Side-Chain Replacement of the Resultant Copolymers for Copolymer Syntheses beyond the Limitation of Copolymerizability
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川剛・牧野寛・大内誠
2. 発表標題 アルケニルボロン酸エステルをモノマーとするラジカル共重合：ホウ素の特性を反映した交差成長挙動
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川剛・金澤共晃・大内誠
2. 発表標題 ボロン酸エステル側鎖の多重独立変換に基づく末端官能性ビニルポリマーの精密合成
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsuyoshi Nishikawa・Makoto Ouchi
2. 発表標題 Alkenyl boronates for replaceable side chain-based polymer synthesis: an overlooked class of monomers for radical polymerization
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川剛
2. 発表標題 ホウ素を鍵とした連鎖重合モノマーの分子設計が拓く革新的高分子合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西川剛
2. 発表標題 ホウ素の元素特性を活用する新規ビニルモノマーの開拓
3. 学会等名 第181回東海高分子研究会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------