

## 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

(京大院工<sup>1</sup>) ○金澤 共晃<sup>1</sup>・西川 剛<sup>1</sup>・大内 誠<sup>1</sup>

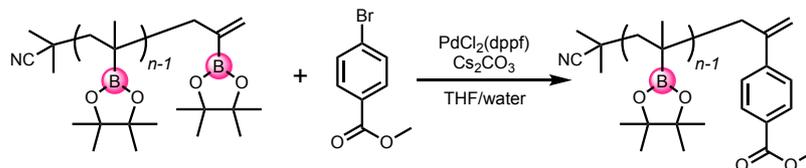
Controlled Radical Polymerization of an Alkenyl Boronate and Selective End Functionalization by Suzuki-Miyaura Cross Coupling (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Tomoaki Kanazawa,<sup>1</sup> Tsuyoshi Nishikawa,<sup>1</sup> Makoto Ouchi<sup>1</sup>

Organoborane compounds have received increasing attention as valuable synthetic intermediates due to their several molecular transformations. We have recently revealed the utility of isopropenyl boronate pinacol ester (IPBpin) as a monomer for radical polymerization and subsequent pendant transformation leading to synthesis of conventionally inaccessible polymers.<sup>1)</sup> In this research, we carried out RAFT polymerization of IPBpin with a suitable chain transfer agent and end-group olefination in one-pot manner to synthesize the poly(IPBpin) bearing C(sp<sup>2</sup>)-B bond at chain end. The terminal C(sp<sup>2</sup>)-B bond underwent selective transformation for functionalization via Suzuki-Miyaura cross coupling. We also attempted the transformation of the repeating IPBpin units via another reaction to achieve the orthogonal functionalization for terminal group and repeating units.

**Keywords :** Boron; Controlled Polymerization; Suzuki-Miyaura Cross Coupling ;Terminal Transformation; Transition-Metal

炭素-ホウ素結合の選択的変換反応が多数開発されたことにより、有機ホウ素化合物の合成中間体としての利用が近年盛んに研究されている。我々は最近、イソプロペニルボロン酸ピナコールエステル(IPBpin)がラジカル重合性を見出し、重合後の側鎖置換によって従来は困難とされてきた高分子合成を達成した<sup>1)</sup>。本研究では、IPBpinの制御ラジカル重合と末端オレフィン化を達成すると共に、C(sp<sup>2</sup>)-B結合が鈴木-宮浦クロスカップリングに高い反応性を示すことを利用した末端選択的官能基化に成功したので報告する。

RAFT剤を用いたIPBpinの制御ラジカル重合を行い、ワンポットでコバルト触媒を作用させることで末端にのみC(sp<sup>2</sup>)-B結合を有するポリマーを得た。鈴木-宮浦クロスカップリング反応を適用したところ、<sup>1</sup>H NMR、MALDI測定により、末端のホウ素側鎖のみが選択的にアリール基へと変換されたことが分かった。本発表では定量的に導入可能なアリール基構造を明らかにするほか、末端選択的クロスカップリングと側鎖置換反応を組み合わせた新規末端官能性ポリマーの合成についても報告する。



Scheme 1. Selective Suzuki-Miyaura Cross Coupling of Poly(IPBpin)

1) T. Nishikawa, M. Ouchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12435.