

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

(京大院工¹⁾) ○鈴木 宏史¹・西川 剛¹・大内 誠¹

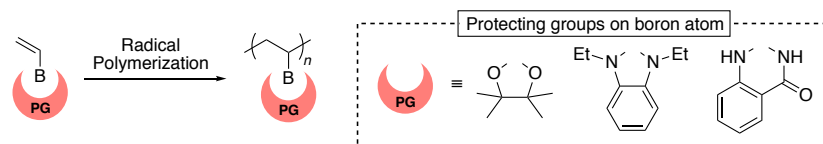
Radical Polymerization of Vinyl Boronate Derivatives: Effects of Boron Protecting Group on Polymerization Behaviors (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hiroshi Suzuki,¹ Tsuyoshi Nishikawa,¹ Makoto Ouchi¹

Organoboron compounds are gaining much attention due to their widespread reaction reflecting the unique properties of boron and designable reactivity on the basis of their protecting groups. We have recently revealed the utility of isopropenyl boronate pinacol ester (IPBpin) as a monomer for radical polymerization and the transformation of thus obtained polymers into conventionally inaccessible ones by side-chain replacement.¹⁾ Our efforts have been directed to an establishment of the molecular design strategy of alkenyl boronate monomer through investigation of the relationship between the molecular structure and the polymerization behavior. This work deals with some vinyl boronic acid derivatives, where the boron atom is protected by different groups, as monomers in radical polymerization. The boronic acids protected by pinacol, *N,N'*-diethyl-*o*-phenylenediamine, and anthranilamide showed radical polymerization abilities, and the protecting group greatly affected the polymerization behaviors. For example, the anthranilamide-based monomer afforded relatively fast polymerization. We will also discuss the solvent effects on the polymerization as well as their copolymerization ability with common vinyl monomers.

Keywords : Boron; Chain-growth Polymerization; Radical Polymerization; Monomer Design; Quantum Chemistry Calculation

含ホウ素化合物はホウ素の有する特異な性質を反映した幅広い反応性を示すほか、その反応性をホウ素上の保護基によりチューニング可能である点に興味を持たれ、近年精力的に研究が進められている。我々はごく最近、イソプロペニルボロン酸ピナコールエステル (IPBpin) がラジカル重合のモノマーとして利用可能であることを明らかにし、高分子反応における炭素-ホウ素結合切断により従来では合成困難なポリマーへと変換できることを明らかにしている¹⁾。本研究では重合に利用可能なアルケニルボロン酸エステル誘導体の分子構造を明らかにすることを目的として、 α 位のメチル基の有無やホウ素上保護基の構造と重合性の関係について詳細な検討を行った。

ビニルボロン酸のホウ素上保護基として、ピナコール、*N,N'*-ジエチル-*o*-フェニレンジアミン、アントラニルアミド等を有するものを合成し、各化合物のラジカル重合性を調べたところ、いずれの場合においても効率良く消費されると共に対応するポリマーが得られた。特にアントラニルアミドを有するものは重合速度が速く、ホウ素上保護基構造が重合挙動に大きく影響を与えることが分かった。本発表では、各モノマーの重合挙動の溶媒依存性、並びにスチレンやメタクリル酸メチルなどの汎用ビニルモノマーとの共重合挙動に関して検討を行った結果も併せて報告する。



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