

アントラニルアミド保護型ビニルボロン酸のラジカル重合：置換基設計による重合性の向上

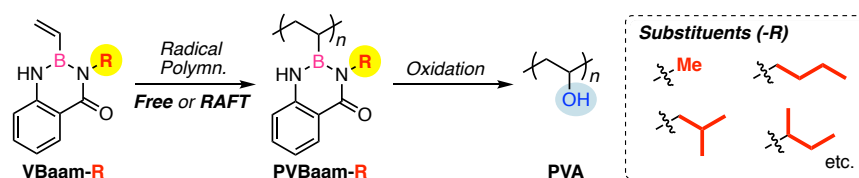
(京大院工¹) ○鈴木 宏史¹・西川 剛¹・大内 誠¹

Radical Polymerization of Anthranilamide-Protected Vinylboronic Acid Derivatives: Substituent Design for Improving Polymerization Ability (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hiroshi Suzuki,¹ Tsuyoshi Nishikawa,¹ Makoto Ouchi¹

In organic chemistry, organoboron compounds are utilized as valuable synthetic intermediates due to their diverse reactivity that is tunable by the electronic or steric effects of protecting groups on boron. We have recently revealed the utility of vinylboronic acid derivatives as monomers for radical (co)polymerization and the higher polymerizability/transformability of anthranilamide-protected vinylboronic acid (VBaam)^{1,2}. In this research, we synthesized several VBaam-based monomers, which have various substituents on amide group, to investigate their radical polymerization behaviors. Undesired chain-transfer reactions could be suppressed through introduction of substituents such as methyl or *n*-butyl groups, allowing syntheses of higher molecular weight polymers. On the other hand, the bulkier *s*-butyl group clearly reduced the polymerization rate. The resulting polymers were quantitatively transformed into poly(vinyl alcohol)s via oxidation of the C-B bond pendant.

Keywords : Boron; Radical Polymerization; Chain-transfer Reaction; Steric Effect; Poly(vinyl alcohol) (PVA)

含ホウ素化合物はホウ素上保護基の電子・立体効果を反映した多彩な反応性を示すため、有機化学における有用な合成中間体として用いられる。最近我々は、ビニルボロン酸誘導体がラジカル重合のモノマーとして利用可能であることに加え、ホウ素上保護基が重合性及び側鎖変換における反応性に大きく影響することを明らかにした^{1,2}。本研究では既報²)において特に高い重合性・変換性を示したアントラニルアミドを有するモノマー (VBaam) に着目し、アミド基窒素上に様々な置換基を導入することで重合性の更なる向上を目指した。その結果、窒素上にメチル基や *n*-ブチル基を有するモノマーの重合では置換基の立体効果により連鎖移動反応が抑制され、得られるポリマーの分子量が劇的に上昇した。一方、*s*-ブチル基などの嵩高い置換基を導入した場合はモノマーの消費速度が大きく低下した。また、得られた含ホウ素ポリマーは重合後変換が可能であり、酸化反応によりポリビニルアルコールが得られた。



1) Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, 58, 12435-12439.

2) Suzuki, H.; Nishikawa, T.; Makino, H.; Ouchi, M. *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 12703-12712.