主鎖上にボロン酸が直結したビニルポリマーの合成とその刺激応 答性

(京大工¹、京大院工²) ○川田 琢真¹・西川 剛²・大内 誠²

Syntheses of Vinyl Polymers Bearing Boronic Acid Pendants on the Main Chain and the Stimuli-Responsive Properties (¹Faculty of Engineering, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) OTakuma Kawada, ¹Tsuyoshi Nishikawa, ²Makoto Ouchi²

Boronic acid-containing compounds are used in various functional materials such as pharmaceuticals, molecular sensors, and self-healing materials due to their unique reactivity and stimuli-responsive behaviors. On the other hand, we have recently discovered alkyenyl boronates are polymerizable via radical polymerization and the boron-pendant of the resultant polymer can be replaced with various groups. Herein, we report the synthesis of boronic acid-containing polymers, of which boron is directly attached to the main chain, via the deprotection of alkenyl boronate copolymers for investigation of its properties. An anthranilamide-protected vinyl boronic acid was used as a monomer and the radical copolymerizations with some common vinyl monomers were performed. The copolymers underwent deprotection upon heating in the presence of water affording boronic acid. We will discuss effects of the comonomer unit on the deprotection speed, stimuli-responsive behaviors of the boronic acid-based copolymers, and dynamic substituent exchange between the boronic acid pendants.

Keywords: Boronic Acid; Radical Polymerization; Copolymerization; Stimuli Responsiveness; Neighboring Group Effect

ボロン酸を有する化合物はそのユニークな反応性や外部刺激応答性により、医薬品・分子センサー・自己修復材料など様々な機能材料に利用されている。一方で我々は最近、アルケニルボロン酸類のラジカル重合性を見出し、側鎖ホウ素を様々な官能基に置換できることを明らかにした。¹⁾。本研究では上記ホウ素モノマーのラジカル(共)重合および重合後のホウ素上保護基の脱保護により、ボロン酸側鎖が主鎖に直結したポリマーを合成し、ボロン酸を反映した特性を調べたので報告する。

アントラニルアミドを保護基として有するビニルボロン酸を汎用モノマー(アクリルアミド、アクリレート、スチレン等)とのラジカル共重合を行った。得られたポリマーを水存在下で加熱することでアントラニルアミド基を脱保護し、ボロン酸に変換した。発表ではコモノマーが脱保護に与える影響、ボロン酸コポリマーの刺激応答性、ボロン酸側鎖間の動的置換基交換について報告する。

1) T. Nishikawa, M. Ouchi, Angew. Chem. 2019, 58, 12435-12439