

## 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

(京大院工) ○西川 剛

Boron-Based Monomer Design for Overcoming the Synthetic Limitations in Chain-Growth Polymerization (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Tsuyoshi Nishikawa

Vinyl polymers are typically synthesized through chain-growth polymerization of corresponding vinyl compounds. The side chain structure critically affects the polymerization ability, and it limits the accessible polymers in conventional polymer synthesis. This presentation deals with the boron-based approach for overcoming such synthetic limitation. Alkenyl boronates exhibited high radical (co)polymerization ability, affording the vinyl polymer bearing boron attaching to main chain. The C-B bond cleaving side-chain replacement in post polymerization transformation gave the conventionally inaccessible polymers such as poly( $\alpha$ -methyl vinyl alcohol)s and poly(vinyl alcohol-*co*-styrene)s. Furthermore, lewis acidity on polymer main chain effectively activated the neighboring monomer unit, resulting in the development of polymer catalyst based on the cooperation of side chains. These results suggest that utilization of boron can open a new avenue in chain-growth polymerization chemistry.

**Keywords :** Boron; Radical polymerization; Controlled Polymerization; Polymer Reaction

特定のビニル化合物は自身をモノマーとする連鎖重合により、対応する繰り返し構造を有するビニルポリマーを与える。連鎖重合の可否はビニル基に結合した元素・官能基に強く依存するため、合成可能なポリマー構造は大きく制限されてきた<sup>1)</sup>。演者らはホウ素化合物の活用が連鎖重合化学・高分子合成化学を大きく変革しようと考え、含ホウ素モノマーの分子設計に着目した研究を展開してきた。その結果、ホウ素の特異な元素特性を活用する連鎖重合・高分子反応により従来法では合成困難なポリマーが得られることを明らかにしたほか、含ホウ素ポリマーの構造的特徴を鍵とする新たな高分子機能を見出した。以下にその詳細を示す。

### 1. アルケニルボロン酸エステル (ALBE)をモノマーとするラジカル重合

ホウ素がビニル基に結合した構造を有するイソプロペニルボロン酸ピナコールエステル (IPBpin)がラジカル重合可能であり、ホウ素が主鎖に直結したこれまでにない構造を有するビニルポリマーを与えることを見出した (図1)。加えて、IPBpin は様々な汎用モノマーとのラジカル重合が可能であるほか、可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT)による重合制御が可能であった。IPBpin が高い重合性を有する要因について DFT 計算を用いて調

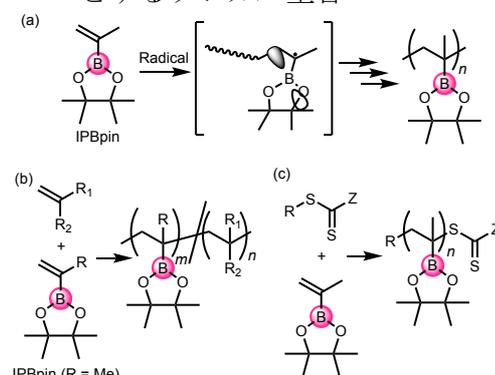


図1 ALBE 類をモノマーとするラジカル重合

べたところ、ホウ素の元素特性を反映した成長ラジカル種の適度な安定化が重要であることが分かった。また、 $\alpha$ 位メチル基の存在しないビニルボロン酸ピナコールエステル (VBpin)もラジカル共重合モノマーとして利用可能であった。

## 2. 炭素-ホウ素結合切断による側鎖置換を鍵とした重合後変換

ALBE 類のラジカル重合によって得られるポリマーはホウ素が主鎖に直接結合した構造を有している。この構造的特徴を活用し、重合後変換においてホウ素を他の元素へと置き換える側鎖置換型高分子反応を行なったところ、反応は定量的に進行し、ポリ( $\alpha$ -メチルビニルアルコール)やビニルアルコール-スチレン共重合体など、対応するモノマーの(共)重合性が低いために従来法では合成困難であったポリマーが得られた (図 2)。また、RAFT 重合により合成された ALBE ポリマーは、ホウ素側鎖の環境の差異を利用することで末端と繰り返し構造の独立変換が可能であり、末端官能性ポリマーにおける繰り返し構造の自在設計に寄与できることが分かった。

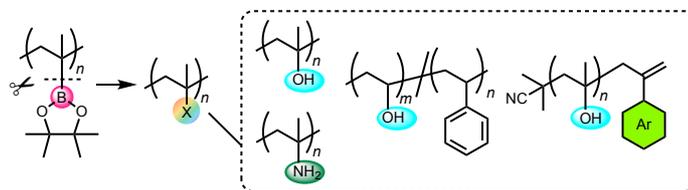


図2 炭素-ホウ素結合切断による側鎖置換型高分子反応

## 3. 主鎖直結ホウ素のルイス酸性に基づく側鎖協働型触媒機能

ALBE 類と無水マレイン酸 (MAH)のラジカル共重合を行なったところ、得られたポリマー中の MAH ユニットが通常と比べて高い反応性を有し、弱い求核剤 (水、アルコール、カルボン酸等)により可逆的に開環する挙動が見られた。種々の対照実験により、ALBE ユニットの主鎖に直結したホウ素のルイス酸性によって隣接する MAH ユニットが活性化されていることが分かった。この現象に基づき、当該高分子をカルボン酸とアルコールの直接エステル化における触媒として用いた (図 3)。その結果、当該高分子の存在によりエステル化収率が大きく向上し、ホウ素ユニットと隣接ユニットが協働する形で触媒として機能することが明らかになった。

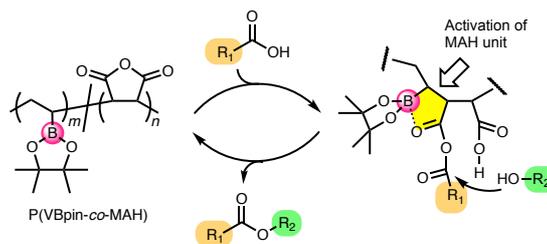


図3 ユニット間相互作用による高分子触媒機能

- 1) Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Lett.* **2021**, 50, 411.
- 2) Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12435.
- 3) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 788.
- 4) Kanazawa, T.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Polym. J.* **2021**, 53, 1167.
- 5) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 7410.