

ビニルボロン酸エステルの可逆的不活性化ラジカル重合

(京大院工¹⁾) ○金澤 共晃¹・西川 剛¹・大内 誠¹

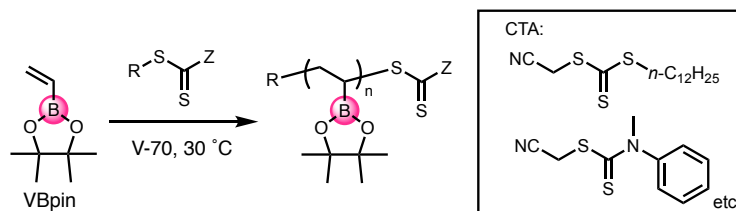
Reversible-Deactivation Radical Polymerization of Vinyl Boronate (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Tomoaki Kanazawa,¹ Tsuyoshi Nishikawa,¹ Makoto Ouchi¹

Organoboron compounds have received much attention due to their utility as synthetic intermediates. We have recently performed controlled radical polymerization of isopropenyl boronic acid pinacol ester and side-chain transformation in polymer reaction for synthesis of conventionally inaccessible polymers.^{1) 2)} In this research, we carried out reversible-deactivation radical polymerization of vinyl boronic acid pinacol ester (VBpin) for further expansion of accessible polymer structure. To suppress backbiting and β -scission during polymerization of VBpin, we attempted RAFT polymerization of VBpin at low temperature, and the SEC peak trace suggested the success of polymerization control. We also studied the compatibility of VBpin with some chain transfer agents on the basis of DFT calculation.

Keywords : Boron; Radical Polymerization; RAFT Polymerization; Controlled Polymerization; Quantum Chemical Calculation

ホウ素の有する空の p 軌道や半金属性といった特性から有機ホウ素化合物は様々な変換が可能であり、有用な合成中間体として近年注目されている。我々は最近、ビニリデン基にホウ素が直接結合したイソプロペニルボロン酸ピナコールエステルの制御ラジカル重合を行い、重合後の側鎖変換と組み合わせることで従来法では困難であった高分子合成を達成している^{1) 2)}。本研究では重合後変換により得られる繰り返し構造の更なる多様化を目指し、 α -位にメチル基を持たないビニルボロン酸ピナコールエステル (VBpin) の可逆的不活性化ラジカル重合に取り組んだので報告する。

VBpin のラジカル重合ではバックバイティングと β 開裂に由来すると思われる分子量の低下が観測されたため、低温条件下において連鎖移動剤を用いた RAFT 重合を行った。その結果、バックバイティングが抑制されると共にモノマー消費に伴う SEC ピークの高分子量側へのシフトが見られ、重合が制御されていることが示唆された。加えて、連鎖移動剤の種類が重合挙動に与える影響を検討すると共にその結果を DFT 計算によって考察した。



Scheme 1. RAFT polymerization of VBpin

- 1) T. Nishikawa, M. Ouchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12435.
- 2) T. Kanazawa, T. Nishikawa, M. Ouchi, *Polym J.* **2021**, *53*, 1167.