

イソプロペニルボロン酸モノマーの分子設計：ホウ素上置換基と添加物がラジカル重合挙動に与える影響

(京大院工¹⁾) ○鈴木 宏史¹・西川 剛¹・大内 誠¹

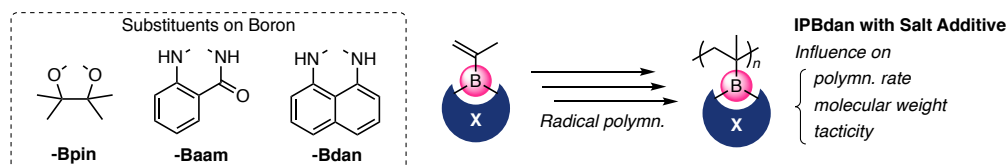
Molecular Design of Isopropenyl Boronic Acid Monomers: Effects of the Substituent on Boron and Additive on Radical Polymerization Behaviors (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hiroshi Suzuki,¹ Tsuyoshi Nishikawa,¹ Makoto Ouchi¹

In organic chemistry, organoboron compounds are utilized as valuable synthetic intermediates due to their diverse reactivity tuned by the electronic or steric effects of substituents on boron. We have recently revealed the utility of vinyl boronic acid derivatives with several substituents (e.g. pinacol, anthranilamide) as monomers for radical (co)polymerization¹⁾. The substituents were found to have a significant effect not only on the polymerization ability but also on the efficiency in subsequent transformation. In this research, we investigated the polymerization behaviors of several isopropenyl boronic acid derivatives as α -methyl-substituted monomers. Free radical homopolymerization of the boronic acid monomers bearing anthranilamide (IPBaam) or 1,8-diaminonaphthalene (IPBdan) afforded higher molecular weight polymers than that of the corresponding vinyl-type monomers. Furthermore, a lithium salt additive in the polymerization of IPBdan significantly enhanced the polymerization rate and the molecular weight of the resulting polymer. The additive salt effect on the tacticity will also be discussed.

Keywords : Boron; Radical Polymerization; Substituent on Boron; Lewis Acid; Tacticity

含ホウ素化合物はホウ素上置換基の電子・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ている。我々は最近、ピナコールやアントラニルアミドなどを有するビニルボロン酸誘導体がラジカル(共)重合性を示し、ホウ素上置換基が重合性及びその後の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ている¹⁾。本研究では、ホウ素化合物の基本骨格を α 位にメチル基を有するイソプロペニルボロン酸へ拡張し、それらの単独重合挙動及び重合条件が与える影響について調べた。

ホウ素上置換基としてアントラニルアミドや 1,8-ジアミノナフタレンを有するイソプロペニルボロン酸誘導体 (IPBaam, IPBdan)を合成し、それらの単独ラジカル重合を行なったところ、対応するビニルボロン酸型モノマーに比べて高分子量のポリマーが得られることがわかった。また、IPBdan の重合溶液にリチウム塩を添加したところ、重合速度および得られるポリマーの分子量が大幅に向上し、同時にポリマーの立体規則性にも影響を与えていることが示唆された。



1) 鈴木宏史, 西川剛, 大内誠, 日本化学会第 101 春季年会, A27-1am-02