二つのボロン酸エステル置換基を有するビニレンおよびビニリデンモノマーのラジカル重合挙動

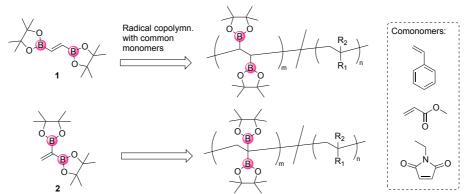
(京大工学部¹・京大院工²) ○平野 航暉¹・西川 剛²・大内 誠²

Radical Polymerization Behaviors of Vinylene- and Vinylidene-Type Monomers Bearing Two Boronic Acid Ester Substituents (¹Faculty of Engineering, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) Okoki Hirano, ¹ Tsuyoshi Nishikawa, ² Makoto Ouchi²

Organoboron compounds containing multiple boron are known to exhibit characteristic reactivity and functions. We have recently revealed the radical polymerization ability of alkenyl boronates and the transformability of resulting polymers for synthesis of conventionally inaccessible polymers. In this research, we investigated the radical polymerization ability of vinylene- and vinylidene-type compounds bearing two boronyl substituents. The vinylene compound (1) was hardly polymerized without comonomers, but it was copolymerizable with acrylate and maleimide. 1,1-Disubstituted monomer (2) also showed the copolymerization ability for acrylate, and the copolymerization progressed faster than that of 1.

Keywords: Boron; Radical Polymerization; Copolymerization; Vinylene Monomer; Diboryl alkene

分子内に複数のホウ素を有する有機化合物は、各ホウ素の段階的変換やホウ素が協働する形での分子認識など特徴的な反応性・機能を示すことが知られる。一方我々は最近、アルケニルボロン酸エステルのラジカル重合性を見出すと共に、重合後の側鎖置換により従来は合成困難なポリマーを得ることに成功したり。本研究では複数のホウ素を有するモノマーの重合性や得られるポリマーの変換性・機能に焦点をあて、ボロン酸エステル置換基が二つ結合した構造を有するビニレンおよびビニリデン化合物を用いたラジカル重合について検討した。1,2 位にホウ素が置換したビニレン化合物(1)は単独重合ではほとんど消費されなかったが、アクリレート、マレイミド等の汎用モノマーとは共重合が可能であった。また、1 位に二つのホウ素が置換したビニリデン化合物(2)についてもアクリレート類とのラジカル共重合が可能であり、その消費速度は1 に比べて大きいことが分かった。



Scheme 1. Copolymerization of diboryl monomers.

1) T. Nishikawa, M. Ouchi, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 12435.