

アルケニルボロン酸モノマーの触媒的精密重合と ホウ素の変換を基軸とした自在高分子合成

代表研究者 西川 剛
京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻 助教

研究要旨

代表研究者はこれまでに、ビニル基にホウ素が直接結合した構造を有するビニルボロン酸エステル誘導体をモノマーとするラジカル重合、および得られたポリマーの主鎖に直結したホウ素の重合後変換による新規高分子合成を行なってきた。本研究では、ホウ素モノマーのホウ素上保護基に着目し、保護基上に様々な置換基を導入することによってラジカル重合の立体規則性を制御し、得られたポリマーの立体規則性を維持しながらホウ素側鎖を異なる元素へと変換することによって従来法では合成困難な立体規則性ポリマーが得られると考え、これに取り組んだ。種々の検討を行ったところ、ホウ素上保護基としてアントラニルアミドを用い、アミド上に様々なアルキル基を導入すると立体規則性が大きく変化することを見出した。例えば、*n*-ブチル基を導入した場合においてはほとんど立体規則性制御が生じずにアタクチックなポリマーを与えたが、枝分かれの構造を持つイソブチル基や 2-メチルブチル基を導入した場合には立体規則性がイソタクチックに制御された。キラルな(*S*)-2-メチルブチル基を有するホウ素ポリマーに関して円偏光二色性スペクトルを測定したところ、モノマーと比較して明確に強度の高いピークが観測され、部分的ならせん構造の形成が示唆された。このようにして得られたポリマーのホウ素側鎖は立体規則性を保ったまま水酸基へと定量的に変換することが可能であり、立体規則性がイソタクチックに制御されたポリビニルアルコール(PVA)の合成に成功した。また、当該のホウ素モノマーは市販の連鎖移動剤を利用した制御ラジカル重合も可能であり、ホウ素側鎖の水酸基化と組み合わせることによってアクリルアミドモノマーと PVA のブロック共重合体や立体規則性の異なるセグメントから構成されるステレオブロック PVA の合成に成功した。以上の成果により、ホウ素モノマーの分子設計と重合後の側鎖変換によって立体規則性 PVA が可能になることが分かった。