

ビニルボロン酸エステルのラジカル重合と重合後酸化による多分岐ポリビニルアルコールの合成

(京大院工¹) ○金澤 共晃¹・西川 剛¹・大内 誠¹

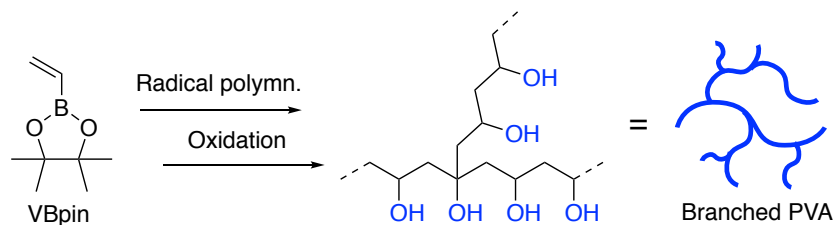
Syntheses of Branched Poly(vinyl alcohol)s through Radical Polymerization of Vinyl Boronate and Post-Polymerization Oxidation (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Tomoaki Kanazawa,¹ Tsuyoshi Nishikawa,¹ Makoto Ouchi¹

Recently, we have revealed that radical polymerization ability of alkenyl boronate and transformability of boronyl pendants for synthesis of conventionally inaccessible polymers.^{1, 2)} In this research, we performed radical polymerization of vinyl boronic acid pinacol ester (VBpin) and post-polymerization oxidation for synthesis of PVA. ¹H-¹³C DEPT-HSQC analysis revealed the branched structure of the obtained PVA, and such structure is hardly found in commercial PVA that is prepared by saponification of poly(vinyl acetate). The branched structure is likely attributed to back-biting-type chain transfer during radical polymerization. We will also present the unique physical properties of branched PVA as well as tuning the ratio of branched structure by copolymerization of VBpin and vinyl acetate.

Keywords : Boron; Radical Polymerization; Branched Polymer; Poly(Vinyl Alcohol) (PVA); Polymer Reaction

我々はこれまでに、ホウ素を有するアルケニルボロン酸エステル類のラジカル重合とホウ素側鎖変換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。本研究では、ビニルボロン酸ピナコールエステル (VBpin) の単独ラジカル重合を行い、重合後酸化で得られた PVA の構造を詳細に調べた。

VBpin のラジカル重合を行い、重合後の過酸化水素を用いた酸化によりホウ素側鎖を水酸基へと変換した。得られたポリマーの構造を DEPT や HSQC により解析した結果から、分岐 PVA が生成していることがわかった。VBpin の重合時におけるバックバイティング型の主鎖水素に対する連鎖移動反応により分岐構造が生じたと考えられる。一般に PVA 合成はポリ酢酸ビニルの鹼化により行われ、側鎖水素への連鎖移動による分岐構造は鹼化によって消失する。そのため VBpin のラジカル重合から得られる PVA は従来の PVA とは異なる物性が期待される。さらに VBpin と酢酸ビニルの共重合による様々な分岐度を有する PVA の合成についても検討した。



Scheme 1. Branched PVA synthesis using vinyl boronic acid pinacol ester (VBpin)

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

2) H. Makino, T. Nishikawa, M. Ouchi, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 7410.