

## ビニルボロン酸ピナコールエステルを前駆体とするビニルアルコール共重合体の合成戦略

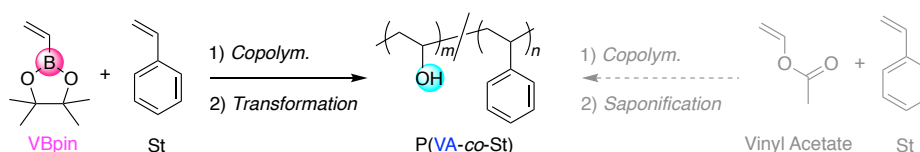
(京大院工) ○牧野 寛・西川 剛・大内 誠

Synthetic Strategy for Vinyl Alcohol Copolymers using Vinylboronic Acid Pinacol Ester as a Precursor Monomer (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hiroshi Makino, Tsuyoshi Nishikawa, Makoto Ouchi

Poly(vinyl alcohol) is one of the most important polymeric materials in industrial application. However, the synthesis of VA-containing copolymer is limited because of the poor copolymerization ability of the conventional VA precursor monomer; vinyl acetate. In this research, we focused on vinylboronic acid pinacol ester (VBpin) as the monomer in radical copolymerization for the synthesis of conventionally inaccessible VA copolymers. VBpin was efficiently incorporated into the resulting copolymer in the radical copolymerization with common vinyl monomers (e.g. styrene (St), acrylate, and acrylonitrile). The oxidation of poly(VBpin-co-St) proceeded quantitatively, resulting in the synthesis of the conventionally inaccessible poly(VA-co-St). Moreover, the tuning of the composition ratio and molecular weight was successfully performed through changing the monomer feed ratio and using the controlled polymerization technique, respectively.

**Keywords :** Boron; Polymer Reaction; Radical Copolymerization; Controlled Polymerization; Poly(vinyl alcohol)

ポリビニルアルコールは産業的に重要な高分子材料であるが、前駆体である酢酸ビニルのラジカル共重合性が低いために合成可能な共重合体が限られている。一方で、我々の研究室では最近、イソプロペニルボロン酸ピナコールエステルがホウ素による生長ラジカルの安定化を反映して高いラジカル(共)重合性を示すことを明らかにした<sup>1,2)</sup>。本研究では、 $\alpha$ -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)に焦点を当てることで、ラジカル共重合と続く側鎖置換反応がビニルアルコール共重合体を与えると着想して検討を行った。VBpin はスチレン、アクリレート、アクリロニトリルなど汎用ビニルモノマーとのラジカル共重合が可能であり、主鎖にホウ素が直結したユニットを含む共重合体を与えた。VBpin-スチレン共重合体に酸化反応を行ったところ、ホウ素側鎖が定量的に水酸基に変換され、従来では合成困難だったビニルアルコール-スチレン共重合体の合成に成功した。また、仕込み比の調整やRAFT 重合の適用によって組成比や分子量のコントロールも可能であった<sup>3)</sup>。



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

2) Makino, H.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *ACS Macro Lett.* **2020**, 9, 788.

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