

連続的共役置換反応による アクリル酸エステル誘導体のドミノ反応型重縮合

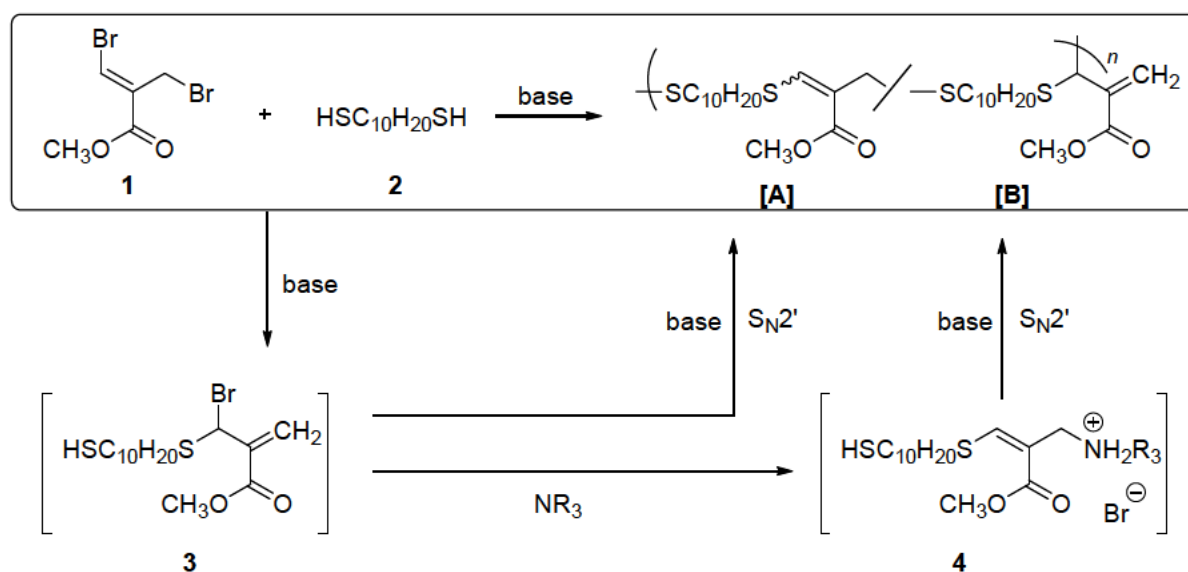
(信州大繊維) 萩原敬人・○高坂泰弘

α -(ハロメチル)アクリル酸エステルはアクリル酸エステルとハロゲン化アリルの構造を併せ持つユニークな分子である。前者が求核剤の攻撃を受容すると、二重結合の組換えを経てアリル位のハロゲン原子が脱離し、置換生成物を与える (S_N2' 機構)。著者らは共役置換反応を素反応に利用した重縮合について研究を進めてきた¹。本発表ではアリル位に加えて β 位にもハロゲン原子を置換した **1** とジチオール

1 は炭酸カリウムの存在下、フェノールと 2 回の求核攻撃を起こすことが報告されている²。これを参考に、**1** とジチオール **2** の重縮合を *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中、25 °C で検討した。この重合ではまず **1** と **2** の共役置換反応により **3** が生じる。このとき、**1** の β 位に位置した臭素原子は **3** ではアリル位に存在するため、 α -(プロモメチル)アクリロイル基が場所を変えて再生した格好になる。すると、この α -(プロモメチル)アクリロイル基とメルカプト基との間で共役置換反応がさらに誘発され、内部オレフィン骨格[A]が生成すると期待される。実際、生成物の ¹H NMR スペクトルを解析すると、[A]が *Z* 配置 76%、*E* 配置 24%の組成比で生成したことがわかった。次に、溶媒をクロロホルムに変え、塩基をトリエチルアミンとして同様の重合を実施した。すると、先の重合では見られなかった外部オレフィン単位[B]が 61%の含有率で生じていることがわかった。さらに、求核性に優れる 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO) を塩基として用いたところ、単位[B]の含有率 92%に増加した。以上の結果から、3 級アミンを塩基に用いた場合、中間体 **3** にまずアミンが共役置換し、生じた中間体 **4** がさらに共役置換反応を起こして、単位[B]が生成すると考えられる。生成ポリマーのガラス転位温度 (*T_g*) は単位[B]の含有率が増加するにつれて上昇した。同一のモノマー対から異なる構造のポリマーを誘導する重縮合は非常に珍しく、重縮合における新機軸に成り得る。

Table. Polycondensation between **1** and **2** at 25 °C.

Base	Solv.	<i>M_n</i>	$\bar{D}$	Composition (%)			<i>T_g</i> [°C]
				(<i>Z</i>)-[A]	(<i>E</i>)-[A]	[B]	
K ₂ CO ₃	DMF	11000	2.29	76	24	0	-75.8
Et ₃ N	CHCl ₃	4300	4.41	20	19	61	-65.7
DABCO	CHCl ₃	9200	1.71	3	5	92	-55.3



1) 高坂泰弘, 高分子, **2019**, 68, 69.

2) K. Rajagopalan *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 44, 5327

Polycondensation by Domino Reaction of Sequential Conjugate Substitution of acrylate derivatives. Keito Hagiwara, Yasuhiro Kohsaka, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University; Tel +81-268-21-5488; e-mail kohsaka@shinshu-u.ac.jp