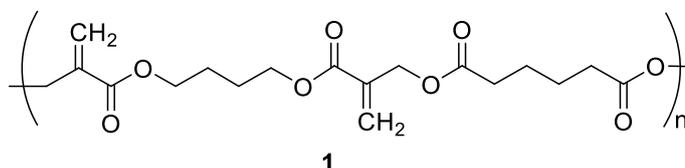


α-(置換メチル)アクリル骨格を持つポリ共役エステルの合成と 主鎖交換反応

(信州大繊維) ○大矢 高史・宮崎 匠・高坂 泰弘

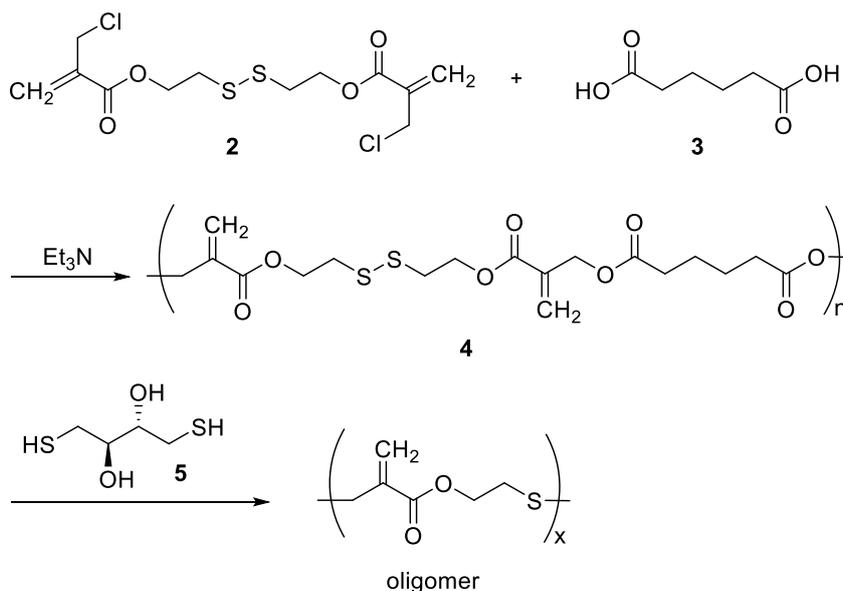
【緒言】

ポリ共役エステルは主鎖にアクリル骨格を有するポリエステル類の総称で、脂肪族ポリエステルとしての生分解性と、アクリル骨格の反応性を利用した架橋・硬化や機能化が期待できることから、近年特に注目を集めている。著者らは、ビス[α-(クロロメチル)アクリル酸エステル]とジカルボン酸、ビスフェノール、ジチオール、モノアミンとの重縮合により、様々な主鎖骨格を有する高分子量のポリ共役エステルが簡便に合成できることを見出した¹。このうち、アリル位に脱離基として働くアシロキシ基を有するポリ共役エステル **1** を塩基の存在下でチオールと反応させると、共役置換反応が進行して主鎖切断が生じ、定量的にポリマーを分解することができる¹。したがって、このポリマーは生分解性と化学分解性を併せ持つ高分子材料として期待される。しかしながら、等モル以上の塩基とチオールが必要であることが、自然環境での化学分解において障壁となる。そこで本研究では、塩基を必要としない化学分解反応を目指し、動的共有結合の一種として知られるジスルフィド結合を組込んだ **4** を設計した。酸化還元反応によるジスルフィド結合の開裂²を起点とするラジカル型共役置換反応により、**4** の主鎖切断が誘導されると期待した。



【結果と考察】

ビス[α-(クロロメチル)アクリル酸エステル]**2**はアクリル酸 *tert*-ブチルのヒドロキシメチル化、塩素化、縮合反応を経て合成した。**2** と等モル量のアジピン酸 (**3**) を、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中、Et₃N 存在下で 24 時間攪拌し、**4** を得た ($M_n = 5000$, $D = 1.63$)。¹H NMR スペクトルから、ジスルフィド結合の切断などの副反応は生じず、重縮合が期待通りに進行したことが示唆された。次に、酸化還元反応を実験室的に行う目的で、**4** の繰返し単位当たり 1.0 モル等量のジチオエリトリトール (**5**) を、還元剤として加えたところ、分子量は $M_n = 600$, $D =$



2.14 まで低下した。¹H NMR スペクトルで反応を追跡すると、**4** 由来のビニリデン基の信号が徐々に減少し、同時に新たなビニリデン基の信号が現れた。最終的に、共役置換反応が定量的に進行し、オリゴマーが生成したことがわかった。同じ条件でジスルフィド結合を持たない **1** と **5** を混合したが、全く反応しなかった。したがって、**4** の分解はジスルフィド結合の切断を発端とする、ラジカル機構による共役置換反応に基づくと考えられる。

[1] Y. Kohsaka, T. Miyazaki, K. Hagiwara, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1610-1617.

[2] Y. Tachibana, T. Baba, K. Kasuya, *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *137*, 67-74.