

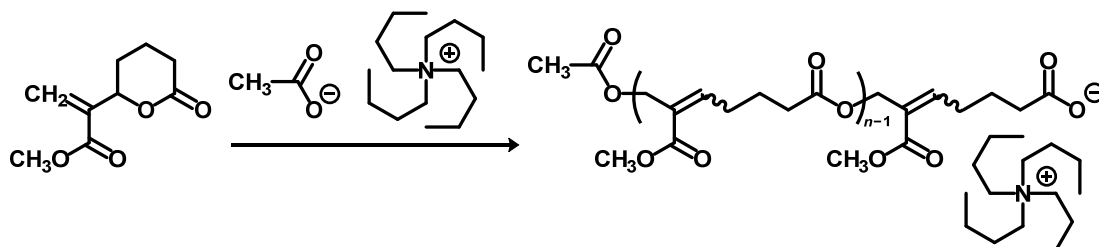
共役置換反応を利用した開環重合による不飽和ポリエステル合成

(信州大繊維¹・信州大先鋭材料研²) 萩原 敬人¹・○高坂 泰弘^{1,2}Synthesis of unsaturated polyesters via ring-opening polymerization induced by conjugate substitution (¹*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) Keito Hagiwara,¹ ○Yasuhiro Kohsaka^{1,2}

Methacrylates, substituted at their allylic position with leaving groups such as halogen atoms and acyloxy groups, undergo nucleophilic conjugate substitution reaction via addition-elimination (S_N2') mechanism. Since the conjugate substitution is applicable with various nucleophiles including carboxylic acids under ambient condition, we have applied it to polymer synthesis and degradation¹. Herein, the ring-opening polymerization (ROP) of lactones by conjugate substitution reaction is reported. Lactone **1** was prepared from δ -valerolactone via four steps. As **1** has a methacrylate skeleton and acyloxy group at the allylic position, ROP by conjugate substitution was expected. In fact, the ROP initiated with $Bu_4N^+OAc^-$ in the presence of K_2CO_3 at 25 °C afforded an unsaturated polyester ($M_n = 3800$, $D = 1.31$). Polymerization in toluene resulted in a similar polymer. As M_n s exhibited a linear increase with conversions, the ROP was living polymerization.

Keywords : conjugate substitution, δ -valerolactone, unsaturated polyester, living polymerization; immortal polymerization

アリル位をハロゲン原子やアシロキシ基で置換したメタクリル酸エステルは、求核剤と付加-脱離 (S_N2') 機構に基づく共役置換反応を起こす。この反応は室温、大気下で実施でき、カルボン酸をはじめ様々な求核種が適用できる点が魅力である。著者らは、共役置換反応を用いた高分子の合成と分解を研究してきた¹。本発表では、共役置換反応に基づくラクTONの開環重合を報告する。ラクTON **1** はメタクリル骨格を持ち、そのアリル位にアシロキシ基を配置した設計で、 δ -バレロラクTONから4段階で合成した。テトラブチルアンモニウムアセテート ($Bu_4N^+OAc^-$) を開始剤に、炭酸カリウム存在下、**1**の開環重合を室温、大気下で実施したところ、不飽和ポリエステルが得られた ($M_n = 3800$, $D = 1.31$)。トルエン中の重合でも類似の結果が得られた。これらの重合では、数平均分子量 M_n がモノマー転化率に応じて直線的に増加したことから、リビング重合であることが明らかになった。一般にラクTONの開環重合は不活性ガス中の禁水条件を要求するが、この重合は通常条件下でもリビング重合が成立する。



1) Y. Kohsaka, *Polym. J.* **52**, 1175–1183(2020).