

マロン酸エステル合成の重合反応への展開: 炭素鎖ポリマーの繰り返し構造の精密制御

(北大院理¹・北大院総化²・北大理³) ○松岡 慶太郎¹・目野 泰地²・相内 達真³・土屋 竣資²・佐田 和己^{1,2}

Expansion of Malonic Ester Synthesis into Polymerization Reaction: Precise Control of Repeating Unit in Carbon Chain Polymers (¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ³School of Science, Hokkaido University) ○ Keitaro Matsuoka^{1,2}, Taichi Meno², Tatsuma Aiuchi³, Shunsuke Tsuchiya², Kazuki Sada^{1,2}

Carbon chain polymers with backbones composed of sp^3 carbon-carbon bonds could be designed for their function by controlling the number of backbone carbons and the arrangement of side chains in repeating units. Although various polymerization reactions have been developed, it has remained challenging to precisely control the spacing and arrangement of side chains within the repeating units. In this study, we developed the malonic ester synthesis-type polymerization method to control the backbone carbon numbers one by one. Malonic ester synthesis, the nucleophilic substitution reaction of malonate and haloalkane, is one of the classical sp^3 carbon-carbon bond formation reactions in organic synthesis. Polycondensation reaction of the dimalonic ester monomers and the dibromoalkane monomers with NaH afforded carbon chain polymers (up to $M_n=2.8 \times 10^4$). In the presentation, details of the polymerization reaction and control of the repeating structure will be discussed.

Keywords : Malonic Ester Synthesis, Polymerization, Precise Control, Repeating Unit, Sequence

ビニルポリマーに代表される主鎖が sp^3 炭素-炭素結合からなる炭素鎖ポリマーは、繰り返し構造の主鎖炭素数/側鎖配置を制御することで機能が設計される。これまでに、合成可能な繰り返し構造の範囲を拡張すべく様々な重合反応が開発されてきたが、繰り返し構造における側鎖の間隔や配列を精密に制御することは依然として困難だった。本研究では、繰り返し構造の主鎖炭素数が炭素 1 個単位で制御された炭素鎖ポリマーの合成を目指し、マロン酸エステル合成型重合法を開発した。マロネートとハロアルカンの求核置換反応であるマロン酸エステル合成は、有機合成化学における古典的な sp^3 炭素-炭素結合形成反応である¹⁾。ジマロン酸エステルモノマーとジブromoアルカンモノマーを NaH 存在下重縮合させることで、最大 $M_n=2.8 \times 10^4$ 程度の炭素鎖ポリマーが得られた。発表では、重合反応の詳細や繰り返し構造の制御について議論する。

1) Gao, L.; Cong, H. *et al.* *RSC. Adv.* **2019**, *9*, 40455.

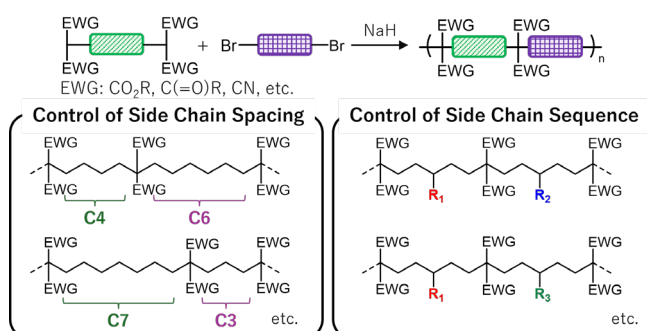


Figure 1. Malonic Ester Synthesis-type Polymerization with controllable spacing and sequence of side chains.