

構造制御された高分子の解析
Analysis of structure-controlled polymers

京都大学化学研究所 材料機能化学研究系 高分子制御合成領域

秋吉 美里

研究成果概要

我々は制御ラジカル重合法である有機テルル化合物を用いたラジカル重合 TERP において、分岐誘起モノマーとして **1a** ($R^1 = \text{Me}$) を共重合することによって樹枝状ポリアクリレート ($R^2 = \text{H}$) と樹枝状ポリスチレンの合成に成功している (Fig. 1).¹⁾ しかし、この方法を多分岐ポリメタクリレート ($R^2 = \text{Me}$) へ適応したところ、中間体ラジカル **2** からの β -炭素切断が副反応として進行し、大きく分岐効率が減少することも明らかにしている。²⁾

この問題の解決のため、新たな分岐誘起モノマーの設計を行った。すなわち、モデルラジカル **3** を用い、 β -切断と分岐反応の反応経路に及ぼす置換基 R^1 の効果について DFT 計算により明らかにすることを考えた。計算の結果、 $R^1 = \text{Me}$ における二つの経路の活性化ギブスエネルギーでは、 β -切断が成長反応に比べて 45 kJ/mol 有利であった (Fig. 2)。それに対し、 $R^1 = \text{H}$ のラジカルでは、成長反応が大きく推進され、その差が 15 kJ/mol と小さくなり、副反応の抑制が期待されることが示された。

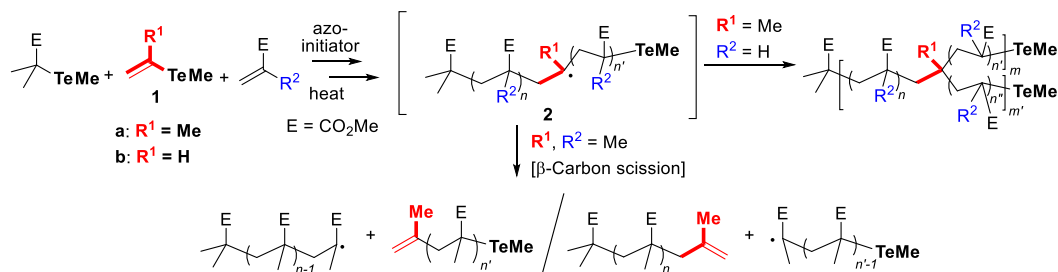


Fig. 1 Synthesis of dendritic hyperbranched poly(meth)acrylates and observed side reactions

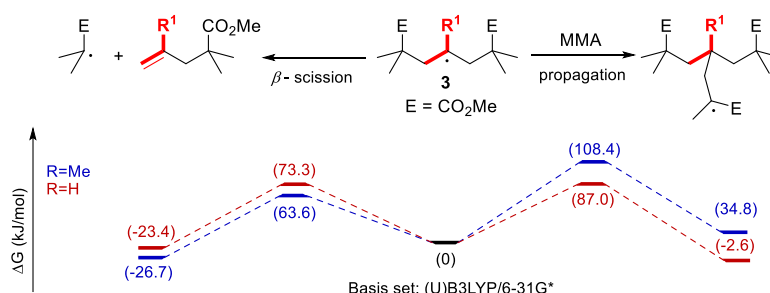


Fig. 2 DFT calculations of reaction pathways from model radical **3**

リファレンス

- [1] a) Lu, Y.; Nemoto, T.; Tosaka, M.; Yamago, S. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1863. b) Lu, Y.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3952.
[2] Lu, Y.; Yamago, S. *Macromolecules* **2020**, 53, 8, 3209.