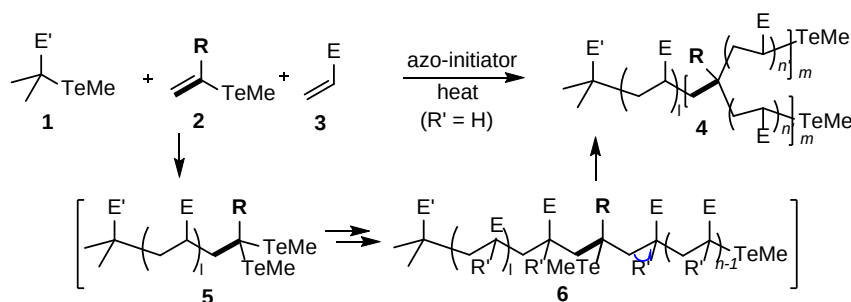


精密合成反応の設計
Design of Precise Synthetic Reaction

京都大学 化学研究所 材料機能化学研究 山子 茂

研究成果概要

分岐鎖を持つ高分子化合物(多分岐高分子; HBP)は、現在世の中で主に使われている線状高分子に比べ、様々な特徴的な性質を持つことから興味がもたれている。しかし、これまで HBP 高分子の構造制御と実用性とを兼ね合わせた合成法が無いことから、HBP の材料科学は実質的に未開拓である。そのような中、我々のグループはリビングラジカル重合の一つである、有機テルル化合物を用いるラジカル重合 TERP を用いる新しい方法の開発に成功した (*Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1863)。すなわち、従来 TERP に用いていた重合制御剤 **1** とモノマー **3** との重合系に、分岐有機モノマーとしてビニルテルリド **2** を加えるという簡便な方法で、**2** と **3** の共重合により HBP**4** が合成できた (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of HBP by TERP

上記報告では、R = Me 基を持つ **2** を用いたが、これが最適とは限らない。そこで、計算化学を用いて R の最適化を行った。すなわち、この反応では、**2** が共重合を起こして中間体 **5** が生成する素過程と、**5** における一つの TeMe 基が活性化されて重合し、中間体 **6** が生成する素過程、さらに **6** から **4** への素過程において、R 置換基の効果が考えられる。そこで、様々な R 置換基を用いた素過程の解析を行ない、幾つかの R 置換基を候補化合物として選定した。

上記に加え、ラジカルの停止反応に関する計算についても検討を行った。

発表論文(謝辞なし)

“The Effect of Viscosity on the Coupling and Hydrogen-Abstraction Reaction between Transient and Persistent Radicals”, Li, X.; Kato, T.; Nakamura, Y.; Yamago, S. *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **2021**, *94*, 966-972.

“Evidence for Polarity- and Viscosity-controlled Pathways in the Termination Reaction in the Radical Polymerization of Acrylonitrile”, Li, X.; Ogihara, T.; Nakamura, Y.; Yamago, S. *Macromolecules* **2021**, *54*, 4497-4506.