

RAFT 法を用いたジフェニル [2] デンドラレンのラジカル重合

(防衛大応化) ○平井亮輔・所雄一郎・山本進一・小泉俊雄

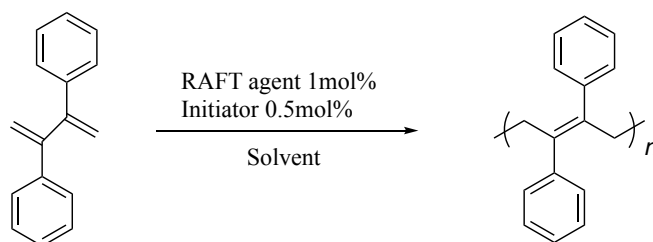
Radical Polymerization of diphenyl[2]dendralene using RAFT agent (*Department of Applied Chemistry, National Defense Academy*) ○ Ryosuke Hirai, Yuichiro Tokoro, Shin-ichi Yamamoto, Toshio Koizumi

Dendralens, which cross-conjugated compounds, has a diene skeleton in the molecule, and it could be expected to have high reactivities for the monomer of polymerization. However, there have been few reports on polymerization of dendralene so far. Therefore, in this study, we investigated controlled radical polymerization using 2,3-diphenyl[2]dendralene as a monomer. As a results of various studies, polymerization was carried out at 110 °C in anisole, in the presence of 2-cyano-2-propyloctyltritiocarbonate CTA and di-*tert*-butyl peroxide initiator. The conversion reached 77 % for 86 h. The reaction proceeded with first-order kinetics and linear increased in molecular weight, estimated by GPC, versus conversion while retaining low PDI. We have also conducted a detailed reaction conditions and will report them together.

Keywords : dendralene; RAFT polymerization; cross-conjugated compounds

交差共役系化合物であるデンドラレンは、分子内にジエン骨格を持つことから高い反応性が期待される。そのため、デンドラレンをモノマーとした連鎖重合は、反応選択性の観点から非常に興味深い。また、得られたポリマーは繰り返し構造の比率に依存して物性を制御することも期待できる。しかし、デンドラレンの重合例は数少なく、高度に制御されたものに関しては、アニオン重合のみに限られている¹⁾。そこで本研究では、2,3-ジフェニル[2]デンドラレンをモノマーに用いた制御ラジカル重合について検討を行った。

種々の検討を行った結果、連鎖移動剤(CTA)として2-シアノ-2-プロピルオクチルトリチオカーボナート、開始剤としてジ-*tert*-ブチルペルオキシドを用いて 110℃に加熱すると、86 時間で転化率が 77%程度まで到達することを見出した。転化率及び GPC より算出した数平均分子量は、重合時間に比例して増加したのに対し、分子量分布は 1.20 程度を維持した。さらに、反応条件について詳細な検討も行なったので、併せて報告する。



1) Zhang, Y, Li, J, Li, X, & He, J. *Macromolecules*. 2014, 47, 6260-6279.