

ラジカル系動的共有結合の結合交換特性に与える置換基効果

(東工大物質理工) ○渡部 拓馬・青木 大輔・大塚 英幸

Substituent effect on the dynamic nature of radically exchangeable dynamic covalent bonds
(Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology) ○Takuma Watabe, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka

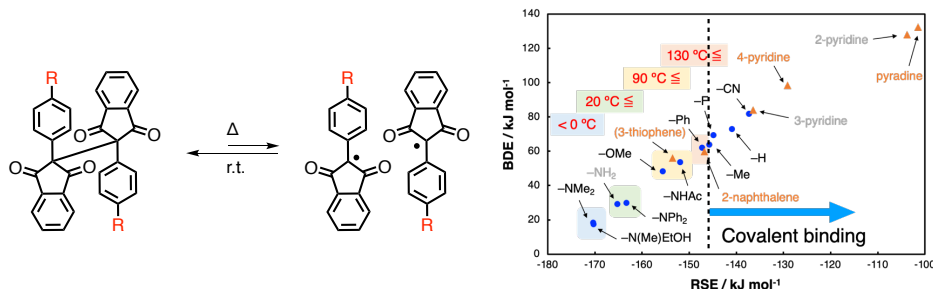
Dynamic covalent bonds (DCBs) based on equilibrium between the dimeric state and the stable radical intermediate offer a platform for self-healing or recyclable polymer materials. However, DCBs which are in equilibrium with radicals even at ambient temperature are incompatible with radical polymerization because the radical works as an inhibitor or initiator for the polymerization, which limits the range of application. Therefore, a general model that predicts the properties of DCBs before synthesis is desired to develop tailor-designed DCBs.

We focused on a bis(2-aryllindane-1,3-dione) (BAID) skeleton as a model compound. In the present study, various BAID derivatives were synthesized and their dynamic property in the solution was evaluated by electron paramagnetic resonance measurements. It was revealed that the dynamicity can be tuned by the substituent of BAID. We constructed a theoretical model to predict the characteristics of novel BAID skeletons by DFT calculations. By using the predictive model, we developed a novel system in which the dynamic property of BAID can be controlled by the addition of acid/base.

Keywords : Dynamic Covalent Chemistry; Electron paramagnetic Resonance; Radicals; DFT calculation

二量体と安定ラジカルの平衡に基づく動的共有結合は架橋高分子に自己修復性やリサイクル性を付与することが可能である。しかし、中間体となるラジカル種は重合禁止剤や開始剤として機能するため、ラジカル重合に適用するためには重合条件においてほとんど平衡を示さない必要がある。重合への許容性と優れた交換特性を両立した分子の開発のためには、予め動的特性の予測が可能なモデルの構築が求められる。

今回演者らはビスアリールインダンジオン (BAID) 骨格に着目した^[1]。複数の BAID 誘導体の溶液状態における平衡特性について調査したところ、BAID に結合する置換基によって動的特性が大幅に変化することを明らかにした。また、DFT 計算によって BAID 誘導体の結合交換特性が予測できることが明らかとなった。この知見を応用し、酸/塩基の添加によって交換特性の制御が可能な系を開発した。



[1] I. V. Khudyakov, A. I. Yasmenko, V. A. Kuzmin, *Int. J. Chem. Kinet.* **1979**, *11*, 621–633.