

追加理論問題 1 : 星型ポリマー

[概説]

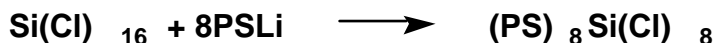
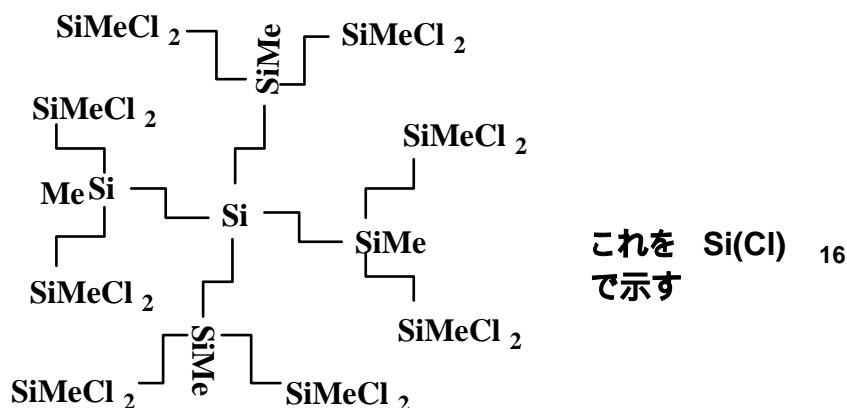
中心から放射状に枝分かれしたエキゾチックな構造をもつ、星型高分子についての問題。問題文の意図がよく分からず、出題者側から提示された解答例を見てはじめて、化学反応というよりも、合成戦略について考えさせる問題であることが判明した。問2は解答が一義的でないため、オリンピック本番で出題されるとは到底考えられない。

コポリマー（共重合体）とは2種類以上のモノマーから構成される高分子のこと。

< 解答 >

問1 . Larnax の大きさは、 $40.9 \text{ cm} \times 34.1 \text{ cm} \times 17.0 \text{ cm} = 2.37 \times 10^4 \text{ cm}^3$. この体積を全てコポリマーが占めるとしたときの重さは、 $2.37 \times 10^4 \text{ cm}^3 \times 0.98 \text{ g/cm}^3 = 2.32 \times 10^4 \text{ g}$. 分子量が $1.0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ なので、分子数は、 $[2.32 \times 10^4 \text{ (g)} / 1.0 \times 10^6 \text{ (g/mol)}] \times 6.02 \times 10^{23} \text{ (個/mol)} = 1.40 \times 10^{22} \text{ (個)}$

問2 .



[解説]

これは、実際に合成が報告されている化合物である(マクロモレキュールズ, 29 巻, 6076-6078 ページ, 1996 年). 単純な直線状ではなくて分岐点を持っているような高分子を一般に分岐高分子といい、その中でもこの化合物のように中心から放射状にのびているものを星型高分子という。

問1では分子量が 1.0×10^6 であるとなっているが、実際の高分子では分子量分布があるため、正しくは平均分子量というべきである。

問2の正解としては、解答で挙げた分子に限らず、都合8個の R_2SiCl_2 という部分構造をもった化合物がかければよい。保護基の概念を用いれば可能な選択肢はさらに増える。出題者はおそらく、 R_2SiCl_2 という反応活性点に対して、PS-Li がそのかさ高さのために1つの Si-Cl 結合としか反応できないことを指摘させたかったのだろうと思われる。

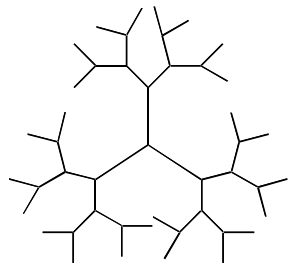
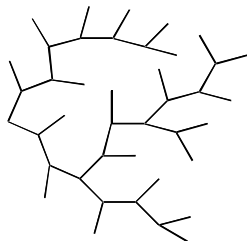
(補足説明)

・ 分岐型高分子

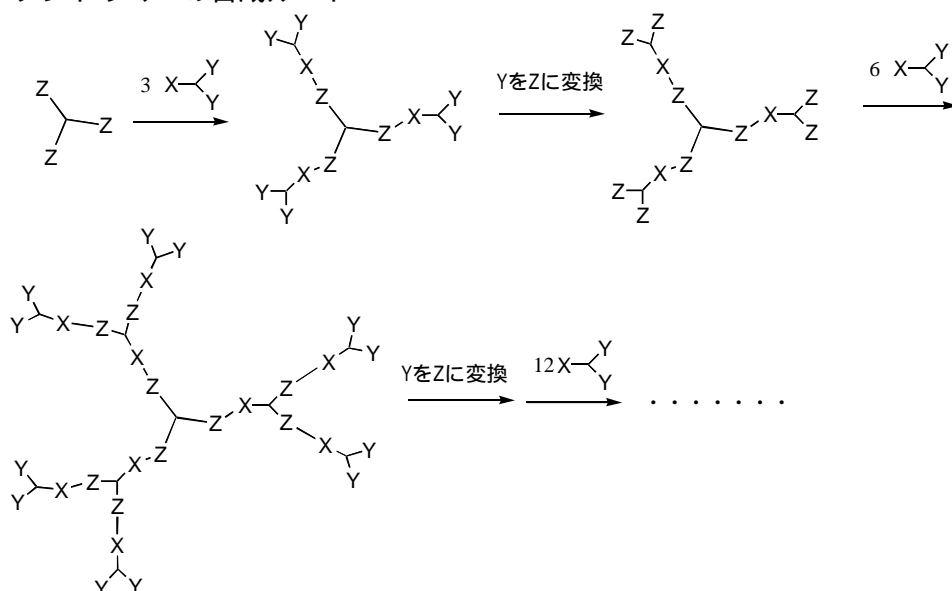
本問題の星型高分子以外に、分岐高分子として、 dendrimer とハイパーブランチポリマーがある。前者は、中心分子から対称性良く枝分かれしたものであり、後者は

AB₂型のモノマーを反応させて得るものである。

これらのうち特にデンドリマーは、これまでの直線状の高分子にはないユニークな性質を示すものが最近次々と報告されており、脚光を浴びている高分子である。

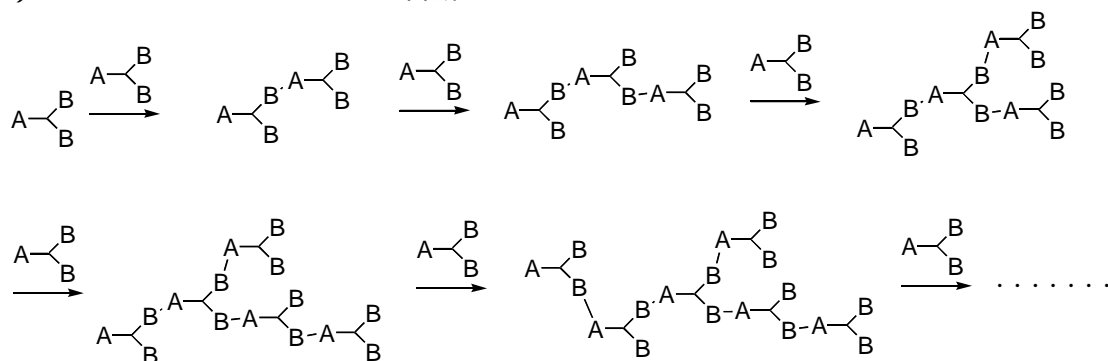
	
<p>デンドリマーの構造の例：中心分子から対称性よく枝分かれ状にのびている。分子量が単一であり、分子量分布はない。</p>	<p>ハイパーブランチポリマーの構造の例：枝分かれはランダムにおこり、分子量分布がある。</p>

1) デンドリマーの合成ルート



XとZは互いに反応する官能基であるとする。Yはそれ自体X, Y, Zのいずれとも反応しないが、ある反応によってZへと変換可能な官能基である。ここに示した合成法以外に、予め“枝”に相当する部分を作っておいてから、最後に中心分子に導入する方法もある。

2) ハイパーブランチポリマーの合成ルート



AとBは互いに反応する官能基とする。A同士あるいはB同士は反応しない。新しい結合

はランダムに生成する． AB_2 型のモノマーを一挙に反応させるだけなので，合成は簡単である．

[チェックポイント]

- * 高分子反応
- * 立体障害
- * 分岐高分子