



Title	Development of Rhodium-Catalyzed Stitching Polymerization for the Synthesis of Ethylene- or Silicon-Bridged $\pi$ -Conjugated Polymers
Author(s)	池田, 翔
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/88090">https://doi.org/10.18910/88090</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 池 田 翔 )	
論文題名	Development of Rhodium-Catalyzed Stitching Polymerization for the Synthesis of Ethylene- or Silicon-Bridged $\pi$ -Conjugated Polymers (エチレンまたはケイ素架橋 $\pi$ 共役ポリマー合成のためのロジウム触媒による縫合重合の開発)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、エチレンまたはケイ素で架橋された <math>\pi</math> 共役部位を繰返し単位に有するポリマーの新たな合成方法である縫合重合についてまとめたものである。遷移金属触媒を用いたアセチレンモノマーの重合はポリアセチレンを与える有用な手法であり、中でも、ロジウム錯体は末端アルキンの重合触媒として優れている。しかしながら、その重合形式については、単純なモノインの配位挿入重合及びジインの自己環化重合に限られていた。一方、架橋型 <math>\pi</math> 共役部位を繰返し単位に有するポリマーは、その光電子的性質から有機材料への利用が期待され盛んに研究されている。通常、このようなポリマーは、対応する骨格をもつモノマーの重合によって合成される。この合成方法は非常に強力な手法であるものの、繰返し単位となる構造がモノマーとして安定に単離できることが必要となる。最近、当研究室では、ロジウム錯体触媒存在下、2つの異なるオリゴ(シリレン-エチニレン)間で縫い合わせるように複数の炭素-炭素結合を形成する縫合反応を開発している。</p> <p>このような背景のもと、申請者は前もって安定なモノマーとして用意することが困難な架橋型 <math>\pi</math> 共役部位を繰返し単位にもつポリマーの新規合成方法として、末端アルキンと内部アルキンを有する非共役ジイン化合物をロジウム触媒存在下で縫い合わせながら重合する「縫合重合」を開発した。</p> <p>第一章では、遷移金属触媒によるアルキン重合と炭素もしくはケイ素架橋型 <math>\pi</math> 共役高分子の合成法についてそれぞれ記述した。第二章では、1,5-ヘキサジンをモノマーとしたロジウム触媒による縫合重合反応の開発について述べた。得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトルの結果から、想定通りに縫合重合が進行していることが強く示唆された。本重合反応はトリインやテトラインモノマーにも適応可能であった。第三章では、アルキニルシリルアセチレンをモノマーとしたロジウム触媒による縫合重合について述べた。本重合は、シリルアセチレン類をロジウム触媒によって連鎖重合した初めての例でもあり、シリルアセチレンの重合にはケイ素上にアルキンを2つ持つジイン構造が重要であることが分かった。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 池 田 翔 )			
	(職)	氏	名
論文審査担当者	主 査	教 授	新谷 亮
	副 査	教 授	真島 和志
	副 査	教 授	久木 一郎

## 論文審査の結果の要旨

本博士論文は、エチレンまたはケイ素で架橋された $\pi$ 共役部位を繰返し単位に有するポリマーの新たな合成方法である縫合重合についてまとめたものである。遷移金属触媒を用いたアセチレンモノマーの重合はポリアセチレンを与える有用な手法であり、中でも、ロジウム錯体は末端アルキンの重合触媒として優れている。しかしながら、その重合形式については、単純なモノインの配位挿入重合及びジインの自己環化重合に限られていた。一方、架橋型 $\pi$ 共役部位を繰返し単位に有するポリマーは、その光電子的性質から有機材料への利用が期待され盛んに研究されている。通常、このようなポリマーは、対応する骨格をもつモノマーの重縮合によって合成される。この合成方法は非常に強力な手法であるものの、繰返し単位となる構造がモノマーとして安定に単離できることが必要となる。最近、申請者の研究室では、ロジウム錯体触媒存在下、2つの異なるオリゴ(シリレン-エチニレン)間で縫い合わせるように複数の炭素-炭素結合を形成する縫合反応を開発している。このような背景のもと、申請者は前もって安定なモノマーとして用意することが困難な架橋型 $\pi$ 共役部位を繰返し単位にもつポリマーの新規合成方法として、末端アルキンと内部アルキンを有する非共役ジイン化合物をロジウム触媒存在下で縫い合わせながら重合する「縫合重合」を開発した。

第一章では、遷移金属触媒によるアルキン重合と炭素もしくはケイ素架橋型 $\pi$ 共役高分子の合成法についてそれぞれ記述した。第二章では、1,5-ヘキサジンをモノマーとしたロジウム触媒による縫合重合反応の開発について述べた。得られたポリマーの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルの結果から、想定通りに縫合重合が進行していることが強く示唆された。第三章では、アルキニルシリルアセチレンをモノマーとしたロジウム触媒による縫合重合について述べた。

上述したように、本博士論文はエチレンまたはケイ素架橋 $\pi$ 共役ポリマー合成のためのロジウム触媒による縫合重合の確立とこの合成法で得られるポリマーについてまとめたものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。