

ロジウム触媒による縫合重合を用いたヘテロ原子架橋 π 共役高分子の合成

(阪大院基礎工) ○池田 翔・花村 友喜・埴田 博一・新谷 亮

Synthesis of Heteroatom-Bridged π -Conjugated Polymers by Rhodium-Catalyzed Stitching Polymerization

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Sho Ikeda, Yuki Hanamura, Hirokazu Tada, Ryo Shintani

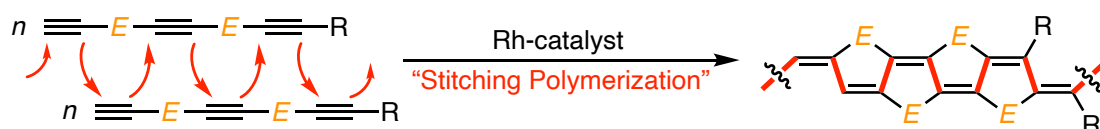
We recently developed a rhodium-catalyzed stitching polymerization of 1,5-hexadiynes possessing both terminal and internal alkyne moieties to give new π -conjugated polymers with bridged repeating units.¹ In the present study, we found that the stitching polymerization is also applicable to monomers having terminal and internal alkynes connected with a heteroatom such as silicon to give polymers possessing heteroatom-bridged π -conjugated repeating units, which are difficult to synthesize using existing methods.

For example, when we employed dihexyl(phenylethynyl)silylacetylene as a model monomer, the stitching polymerization proceeded smoothly in the presence of $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})]_2$ (3 mol% Rh) in THF at 60 °C to give the corresponding π -conjugated polymer in 89% yield after reprecipitation. Furthermore, we found that the iodine-doped polymers obtained by this method showed semiconductive properties.

Keywords : Rhodium Catalyst; Stitching Polymerization; Heteroatom; π -Conjugated Polymers

最近我々は、繰返し単位が架橋型 π 共役部位からなるポリマーの新規合成法として、末端アルキン部位と内部アルキン部位をもつ 1,5-ヘキサジイン類をロジウム触媒存在下縫い合わせながら重合する「縫合重合」を開発した¹。今回、末端アルキンと内部アルキンをヘテロ元素で繋いだモノマーも縫合重合可能であることを見出し、ヘテロ原子架橋 π 共役ユニットを繰返し単位にもつ新規 π 共役ポリマーの合成に成功した。

例えば、末端アルキンと内部アルキンをケイ素で繋いだジヘキシル（フェニルエチニル）シリルアセチレンをモデルモノマーとし、ロジウム触媒 $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})]_2$ (3 mol% Rh) 存在下、60 °C で重合を行うと再沈殿後、89%収率で縫合重合ポリマーが得られた。また、この合成法で得られるポリマーは、ヨウ素をドーピングすることで半導体特性を示すことも見出した。



1. Ikeda, S.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 5734–5738.