

イソシアニド-アレンの環化共重合によるポリ(ピロリレン-2,3-メチレン)の合成

(阪大院理) ○山本 凌雅・神林 直哉・岡村 高明・鬼塚 清孝

Synthesis of Poly(pyrrolylene-2,3-methylene) by Cyclocopolymerization of Isocyanide and Allene (*Graduate School of Science, Osaka University*) Ryoga Yamamoto, Naoya Kanbayashi, Taka-aki Okamura, Kiyotaka Onitsuka

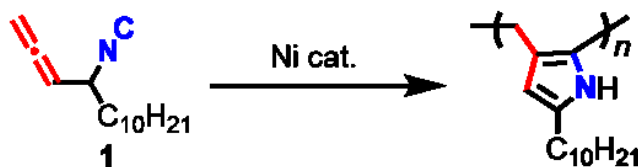
Polymers with various main chain structures have been synthesized because the one-dimensional structure of the polymer affects the physical properties of itself. We recently reported the synthesis of poly(quinolyene-2,3-methylene) via cyclocopolymerization of *o*-allenylphenyl isocyanide and allene.¹ Herein, we expanded the variety of the polymer main chain which could be synthesized by our polymerization system. Alkyl isocyanide-allene monomer **1** was newly designed to synthesize a polymer which has a new main chain structure.

We synthesized **1** and the polymerization was carried out with various Ni catalyst. After optimization, we found out that the generation of the vacant site by the dissociation of phosphine ligand is important for cyclization. Especially, when Ni catalyst with PPh₃, which have comparatively low dissociation ability was used, the cyclization proceeded quantitatively, resulting the generation of poly(pyrrolylene-2,3-methylene).

Keywords : Cyclocopolymerization; Alternative Copolymerization; Pyrrole; Nickel; Isocyanide

高分子の一次構造は物理的性質に影響を与えることから、様々な主鎖構造を持つ高分子が合成されている。当研究室では、Pd 錯体による *o*-アレニルフェニルイソシアニドを有する二官能性モノマーの環化共重合反応を開発し、新規の主鎖骨格を持つポリ(キノリレン-2,3-メチレン)の合成に成功している¹。本研究では、この環化共重合反応により合成できるポリマーの主鎖骨格の多様化を目指し、アリールイソシアニドからアルキルイソシアニドに設計を変更したモノマーを用いた環化共重合反応について検討した。

アレニル基を有するアルキルイソシアニド **1** を合成し、種々の Ni 触媒により重合を行った。検討の結果、ホスフィン配位子の脱離による空き配座の生成が、環化反応の進行に重要であることが分かった。特に、解離しやすい PPh₃ を有する Ni 錯体を用いたところ、定量的に環化共重合反応が進行し、新規主鎖骨格を持つポリ(ピロリレン-2,3-メチレン)の合成に成功した。



1) Kanbayashi N.; Okamura T.; Onitsuka K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 38, 15307–15317.