

アニオン縫合重合によるケイ素架橋型環状ポリオレフィンの合成

(阪大院基礎工) ○池田 翔・新谷 亮

Synthesis of Silicon-Bridged Cyclic Polyolefins by Anionic Stitching Polymerization
(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Sho Ikeda, Ryo Shintani

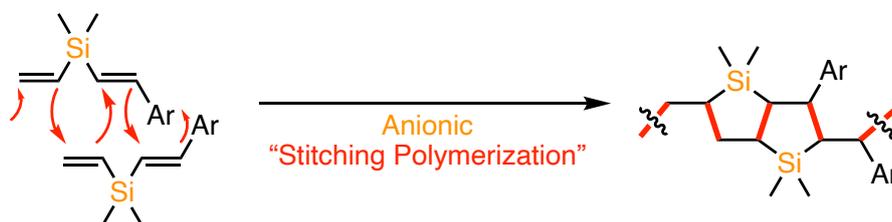
We recently developed a rhodium-catalyzed stitching polymerization for the synthesis of new π -conjugated polymers with bridged repeating units from diyne monomers possessing both terminal and internal alkyne moieties.^{1,2} In the present study, we found that monomers having terminal and internal alkenes that are connected with a silicon atom could efficiently undergo anionic stitching polymerization to give new cyclic polyolefins possessing silicon-bridged cycloolefin units.

For example, when we employed dimethyl(styryl)(vinyl)silane as a model monomer, the anionic stitching polymerization proceeded smoothly by using *sec*BuLi as an initiator in toluene at 30 °C to give the corresponding silicon-bridged cyclic polyolefin in a high yield after reprecipitation. Furthermore, this polymerization process was found to be living, and a block copolymer could be obtained by a sequential addition of styrene as the second monomer after the stitching polymerization.

Keywords : *Stitching Polymerization; Anionic Polymerization; Cyclic Polyolefin; Silicon.*

我々は最近、繰返し単位に架橋型 π 共役部位をもつポリマーの新規合成法として、末端アルキンと内部アルキンをもつジエン類を縫い合わせながら重合する「縫合重合」を開発した^{1,2}。今回、末端アルケンと内部アルケンを経素で繋いだジエンモノマーがアニオン重合により縫合重合可能であることを見出し、ケイ素架橋型環状オレフィンを繰返し単位にもつ新規環状ポリオレフィンの合成に成功した。

例えば、末端アルケンと内部アルケンを経素で繋いだジメチル(スチリル)(ビニル)シランをモデルモノマーとし、開始剤に *sec*BuLi を用い、トルエン中 30 °C で重合を行うと、再沈殿後、狭い分子量分布の縫合重合体が高い収率で得られた。また、本重合反応はリビングで進行し、スチレンとのブロック共重合ポリマーの合成も可能であることを見出した。



1. Ikeda, S.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5734.
2. Ikeda, S.; Hanamura, Y.; Tada, H.; Shintani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19559.