## ・ 高活性ニッケル触媒によるノルボルネン誘導体の配位共重合挙動 の検討

(東工大物質理工¹) ○斎藤 友輝¹・一二三 遼祐¹・冨田 育義¹

Coordination Copolymerization Behavior of Norbornene Derivatives with Highly Active Nickel Catalysts.

(¹School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Tomoki Saito,¹ Ryoyu Hifumi,¹ Ikuyoshi Tomita¹

Recently, we have reported that the coordination polymerization of norbornene proceeds efficiently in a living manner by the use of a nickel catalyst consisting of Ni(cod)<sub>2</sub> and 2,6-dihydroxybenzoic acid, which also serves as a highly active living polymerization catalyst of allene derivatives, in the presence of triphenylmethylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate as a cocatalyst. Herein, the copolymerization of norbornene with comonomers such as allenes was investigated. Using the above catalyst ([2]/[1] = 1.2), for example, the polymerization of phenylallene (100 equiv) followed by that of norbornene (100 equiv) yielded the corresponding copolymer ( $M_n = 43000$ ,  $M_w / M_n = 1.64$ ) in 89% yield.

Keywords: Norbornene; Nickel Catalyst; Coordination Copolymerization

ノルボルネンの付加重合で得られるポリマーは、飽和炭化水素系の剛直な環状骨格をもち、耐熱性や光学特性に優れ、様々な分野への展開が期待されている。さらに他のモノマーとの共重合を行えば、目的に応じた物性をもつ材料が得られると考えられる。既に我々は、アレン類の高活性リビング重合触媒である  $\operatorname{Ni}(\operatorname{cod})_2$  と 2, 6-ジヒドロキシ安息香酸から得られるニッケル触媒 [1] とトリフェニルメチリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート [2] を助触媒に用いるとノルボルネンの配位重合が効率よくリビング的に進行することを報告した。本研究では、同触媒系により重合可能なアレン類などのコモノマーとの共重合を検討した( $\operatorname{Scheme 1}$ )。上述の触媒([2]/[1]=1.2)を用い、室温でトルエン中においてフェニルアレン (100 当量)の重合を 6 時間行った後に、ここにノルボルネン (100 当量)を加え、共重合を行ったところ、対応する共重合体  $(M_n=43000,M_w/M_n=1.64)$  が収率 89% で得られた。

Scheme 1