

有機チタンポリマーのポスト元素変換反応によるビスモール骨格をもつ π 共役高分子の合成 – 置換基の機能性、安定性に及ぼす影響 –

(東工大物質理工¹) ○中野 萌生¹・一二三 遼祐¹・富田 育義¹

Synthesis of π -Conjugated Polymers Containing Bismole Units Through Post-elements-transformation of Organotitanium Polymers –Effect of Substituents on Functions and Stability of Polymers– (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)
○Moeki Nakano,¹ Ryoyu Hifumi,¹ Ikuyoshi Tomita¹

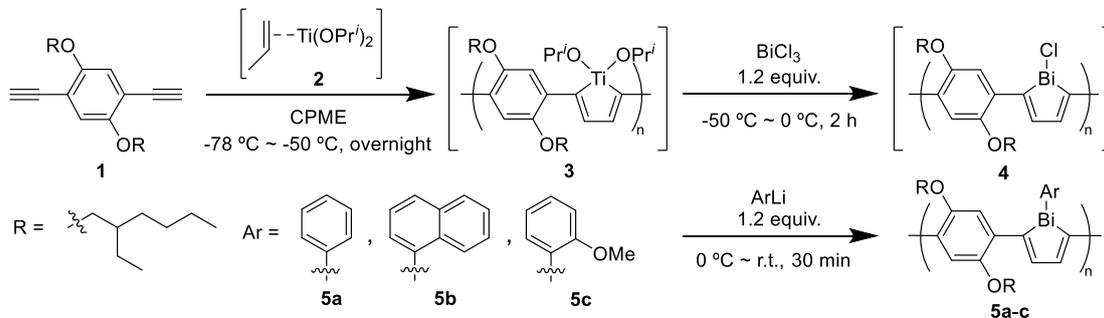
We have reported that bismole-containing π -conjugated polymers are obtainable by the post-elements-transformation of reactive metallacycle-containing polymers and the resulting polymers exhibit unique features based on their low-lying LUMO energy levels. Herein, bismole-containing π -conjugated polymers carrying various substituents on the bismuth atom were prepared so as to evaluate the substituent effect on their functions and stability for the purpose of their materials science applications.

Keywords : π -Conjugated Polymers; Bismole; Metallacycle

π 共役高分子に元素ブロックを付与すると、その特徴を反映した新しい機能性の発現が期待できる。しかしながら、安定性、合成化学的な制約などから特に高周期遷移金属元素を含む高分子は十分に展開できていないのが現状である。

既に我々は、チタナシクロペンタジエン部位をもつ反応性高分子のポスト元素変換反応¹⁾に基づき、塩素-ビスマス結合をもつビスモール含有ポリマーを得、これを経由するフェニル基およびナフチル基で置換されたポリマー(**5a**, **5b**)の合成を報告した。これらは、ともに熱的・化学的安定性は不十分であり空气中で徐々に分解することが分かったが、**5b** の安定性が相対的に高く、置換基の嵩高さの寄与が示唆されている。

本研究では、ビスマス上の置換基に *o*-アニスキを付与したポリマー(**5c**)の合成を新たにを行い、置換基上のヘテロ元素がポリマーの機能性や安定性に及ぼす効果を検討した。その結果、**5c** は **5a** や **5b** よりも高い安定性をもつことが分かった。モデル化合物の単結晶 X 線構造解析では、*o*-メトキシ基の酸素原子がビスマス原子と相互作用していたことから、その安定化への寄与が示唆された。



1) (a) K. Atami, T. Kino, W.-M. Zhou, H. Nishiyama, I. Tomita, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 949; (b) H. Nishiyama, T. Kino, I. Tomita, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 545.