

拡張 π 共役分子の迅速合成を可能にする縫合反応・重合の開発

(阪大院基礎工) ○新谷 亮

Development of Stitching Reactions and Polymerizations for the Facile Synthesis of Extended π -Conjugated Compounds

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Ryo Shintani

Fused polycyclic π -conjugated compounds are expected to be utilized as organic materials, but their synthetic efficiency and accessible molecular structures are currently still limited. In this study, a new synthetic method “stitching reaction” has been developed for the synthesis of fused polycyclic π -conjugated compounds through the multiple bond formation between two non-conjugated molecules under rhodium catalysis. In addition, this method has been successfully applied to polymerization as “stitching polymerization”, enabling the synthesis of new π -conjugated polymers possessing fused polycyclic repeating units that are difficult to prepare by existing methods.

Keywords : *Stitching Reaction; Stitching Polymerization; π -Conjugated Compound; Rhodium Catalyst*

拡張した π 共役系をもつ有機分子は、有機材料としての利用が期待されていることから、有機合成を含む多くの関連分野から注目されており、これまでも様々な分子群が設計・合成されてきた。その多くが縮環構造をもつ多環式化合物であり、これらは一般に、多段階反応による逐次的な環構築を経て形成されるため、しばしば合成効率の低さが問題となる上、アクセス可能な分子構造にも大きな制限がある。従って、拡張 π 共役系に基づく新たな機能性有機分子の創出には、これらの問題を解決する革新的な合成法の開発が求められる。

このような背景のもと、本研究では、複数のアルキン部位をもつ調製容易な非共役型の 2 分子間で縫い合わせるように炭素－炭素結合を連続的に形成して縮環型拡張 π 共役化合物を短段階で一挙に組み上げる、全く新しい合成手法「縫合反応」を考案し、ロジウム触媒を用いたプロセスを開発することに成功した。本縫合反応は、合成手法として優れた汎用性を有しており、アルケンの異性化反応や遠隔位での求核置換反応などと組み合わせた連続反応系へと展開することにより、さらに多様な π 共役分子群を高い収斂性で合成することが可能となった。

また、縫合反応をポリマー合成へと展開した「縫合重合」の開発にも成功した。これは、調製容易な非共役型のオリゴ(アルキン)をモノマーとし、ロジウム触媒を用いた 2 分子間での連続的なアルキン挿入反応を連鎖的に行うことによって、繰返し単位となる架橋型の拡張 π 共役ユニットの構築と、ポリマー鎖の伸長を一挙に実現することができる新しい重合法である。この新規重合プロセスにより、従来法ではアクセスできない架橋型 π 共役ユニットをもつ高分子量ポリマーが容易に合成可能となった。