

2023 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	茅原 栄一
研究機関名	京都大学
所属部署名	化学研究所
役職名	助教
研究課題名	全共役型環状高分子の化学の開拓
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

**研究成果の概要**

本研究では、構造の制御された、全共役型構造を持つ新しい環状オリゴマー、高分子を自在に設計、合成できる重合法を開発することを目指している。初年度の成果として、環状パラフェニレン金属錯体の反応性の解明を通して、アルケンのような不飽和ユニットの挿入数が異なる環状共役オリゴマーの合成に成功し、挿入数に応じた $\pi$ 共役平面のなすトポロジーの変化とそれに由来する物性を明らかにすることが出来た。

そこで、当該年度は、不飽和ユニットとしてイソシアニドを、さらに、鎖状ポリイソシアニドの合成に汎用されているパラジウムを金属として選択し、環状パラジウム錯体に対するイソシアニドの環拡大挿入反応による環状高分子の合成の可能性を検討した。その結果、環状パラジウム錯体と当量以上のイソシアニドとの反応により、環状イソシアニドオリゴマーが生成することが質量分析により確認された。さらに、一部の環状オリゴマーに関しては、分取単離に成功し、イソシアニドの環拡大挿入反応が進行することを初めて明らかにした。一方で、挿入反応と環骨格からの金属の脱離が競争して起きるため、さらなる高分子化には改善の必要があった。そこで、より金属が脱離しにくい金属および配位子の探索、イソシアニド上の置換基効果を検討し、パラジウム錯体に比べ、イソシアニドの挿入数が増加する錯体が得られた。今後は、更なる高分子化を目的に、環状錯体の最適化を進めていく。