

異なるタイプのアセチレンモノマーの共重合体の環化芳香族化光分解による主鎖構造の分析

(新潟大院自然) ○桑原 薫、寺口 昌宏、金子 隆司、青木 俊樹

Analysis of polymer backbone of copolymers from different types of acetylene monomers by highly selective photocyclic aromatization

(Graduate School of Science and Thecnology, Niigata University)

○Kaoru KUWAHARA, Masahiro TERAGUCHI, Takashi KANEKO, Toshiki AOKI

We previously reported tightly helical polymers from phenylacetylenes with two hydroxymethyl groups (RDHPA) were quantitatively decomposed to their corresponding cyclic trimers by visible light irradiation (SCAT) and we used the products by the SCAT for the analysis of the copolymers from RDHPA monomers. In this study, we analyze the structures of the main chain of copolymers of SCAT-active acetylene monomers (RDHPA) and acetylene monomers (RPA) whose SCAT-activity is unknown by the SCAT products.

Keywords : highly selective photocyclic aromatization; acetylene monomer; copolymer; backbone structure

[序論]当研究室では以前、2つの水酸基を持つアセチレン(RDHPA)よりの cis-cis ラセンポリマーは可視光照射による高選択光環化芳香族化反応(SCAT)で、環化三量体を定量的に与えること(Fig.1(a))を報告¹⁾し、これを利用した RDHPA 同士の共重合体主鎖構造の分析を報告した。^{2,3)} 本発表では SCAT 活性既知の RDHPA と、SCAT 活性未知のアセチレンモノマー(RPA)の共重合体への可視光照射生成物より主鎖の構造の分析を行った。

[結果と考察] RDHPA, RPA としてそれぞれ 1¹⁾と 2⁴⁾(Fig.2)を用いた。Poly(2)は SCAT 不活性であったが、copoly(1/2)(88.8/11.2)は SCAT 活性であった(NMR より転化率 100%)。NMR(Fig.2)よりこの共重合体の SCAT 体に 2 単位含有の SCAT 体 II が 8.0% 含まれていることが分かった。

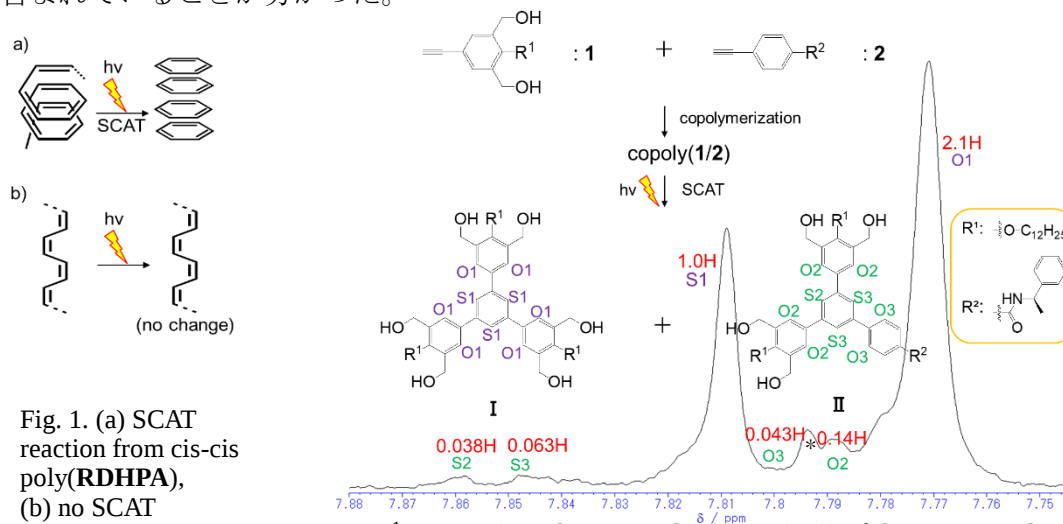


Fig. 1. (a) SCAT reaction from cis-cis poly(RDHPA), (b) no SCAT reaction from cis-trans poly(RPA).

Fig. 2. ¹H NMR (CDCl₃/DMSO-d₆ = 55/45(v/v)) of the SCAT products (I and II) of copoly(1/2)(88.8/11.2). *A spinning side band of CHCl₃.

References: 1) T. Aoki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 602(2013). 2) T. Aoki et al., *Chem. Lett.*, **45**, 813(2016). 3) T. Aoki et al., *Chem. Lett.*, **46**, 1608(2017). 4) X. Wan et al., *Macromolecules*, **53**, 1638(2020).