

## [7]ヘリセン縮環オキサノルボルネンとノルボルネンとの開環メタセシス共重合

(阪公大院理<sup>1</sup>、京大院工<sup>2</sup>) ○高橋 大地<sup>1</sup>・権 正行<sup>2</sup>・田中 一生<sup>2</sup>・津留崎 陽大<sup>1</sup>・神川 憲<sup>1</sup>

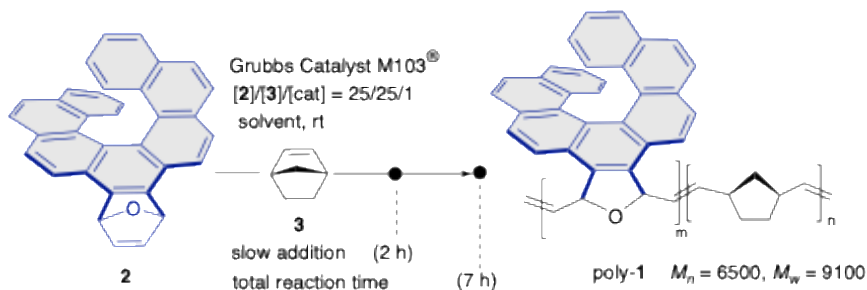
Ring-Opening Metathesis Copolymerization of [7]Helicene-fused Oxanorbornene and Norbornene (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Daichi Takahashi,<sup>1</sup> Masayuki Gon,<sup>2</sup> Kazuo Tanaka,<sup>2</sup> Akihiro Tsurusaki,<sup>1</sup> Ken Kamikawa<sup>1</sup>

The chemistry of multiple helicenes is an attractive field of research to explore. There have been many reports of synthesis of polymers with helicene units, while there are no reports of using ring-opening metathesis copolymerization. Herein, we report ring-opening metathesis copolymerization of [7]helicene-fused oxanorbornene and norbornene. After examining the various Grubbs catalysts, Grubbs catalyst M103 was found to be the best catalyst for the reaction giving poly-1 with 3800 in  $M_n$ . Furthermore, when **3** was added dropwise by syringe pump over 2 hours, prolonging the total reaction time to 7 hours, poly-1 with  $M_n$  of 6500 was synthesized.

**Keywords:** Helicene; Ring-Opening Metathesis Copolymerization; Polymer; Aryne

現在、多重ヘリセンの化学は魅力的な研究分野として多くの注目を集めている。多重ヘリセン類を簡便に合成するアプローチの1つとして、ヘリセン部分構造を持つモノマーを重合し、らせん状の側基を持つポリマーを合成する方法が挙げられる。これまでに我々は、[7]ヘリセン縮環オキサノルボルネンを用いた開環メタセシス重合により、[7]ヘリセン含有ポリマーの合成に成功し、すでに報告している<sup>1)</sup>。そこで本研究では、[7]ヘリセン縮環オキサノルボルネンとノルボルネンとの開環メタセシス共重合を行い、新たなヘリセン含有ポリマーの創製を目的として検討を行なった。

[7]ヘリセニルアラインとフランとの Diels-Alder 反応により調整した[7]ヘリセン縮環オキサノルボルネン **2** とノルボルネン **3** とを Grubbs Catalyst M103 を用いて開環メタセシス共重合の条件に付したところ、数平均分子量 ( $M_n$ ) 3800 を有する共重合ポリマー poly-1 を得ることに成功した。さらに、**2** よりも反応性の高い **3** の系中における濃度を調整することを目的として、シリンジポンプを用いて2時間かけて **3** を滴下し、さらに5時間攪拌（総反応時間 7 時間）したところ、より高分子量の poly-1 ( $M_n = 6500$ ) の poly-1 を得ることができた。さらに、光学活性[7]ヘリセンモノマー **2**、および置換ノルボルネンモノマーを用いた場合の結果についても合わせて報告する。



- 1 K. Fujikata, M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *Macromolecules* **2023**, 56, 4550.