

光学活性なビナフチルユニットを含有する一方向巻きヘリカルラダーポリマーの合成とキロプティカル特性

(名大院工¹・JST さきがけ²)

○三島 波采¹・三好 沙也加¹・沖 光脩¹・井改 知幸^{1,2}・八島 栄次¹

Synthesis of One-Handed Helical Ladder Polymers Containing Optically Active Binaphthyl Units and Their Chiroptical Properties (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, ²*JST PRESTO*) ○Namiki Mishima,¹ Sayaka Miyoshi,¹ Kosuke Oki,¹ Tomoyuki Ikai,^{1,2} Eiji Yashima¹

We have recently succeeded in the quantitative and chemoselective synthesis of defect-free helical ladder polymers composed of triptycene- and 1,1'-spirobiindane-based chiral units in the main-chain. In this study, we designed and synthesized novel single-handed helical ladder polymers containing optically active 1,1'-binaphthyl units through intramolecular alkyne benzannulations and investigated their chiroptical properties.

Keywords: Alkyne benzannulations; Chirality; Helical structure; Ladder polymers; Optically active

環状の繰返しユニットが二本（以上）の化学結合で連結した“はしご状”の構造を有するラダーポリマーは、主鎖のコンホメーションが高度に制限されており、構成モノマー単位は結合軸で自由に回転できない。これは、ラダー骨格を適切に分子設計することで、望みの二次構造を自在に構築できることを意味している。

本研究では、「定量的かつ化学選択的に進行する分子内アルキン芳香環化反応」を用い¹⁻³⁾、光学活性な 1,1'-ビナフチルユニットを含有する一方向巻きヘリカルラダーポリマーの合成を試みた (Fig. 1)。モデル反応として、(R)-1 のアルキン芳香環化を、トリフルオロ酢酸 (TFA) 存在下、ジクロロメタン中で行ったところ、環化反応は効率的かつ化学選択的に進行し、定量的に(R)-2 を得ることに成功した。一方向巻きヘリカルラダーポリマーの合成、構造解析及び光学特性については当日報告する。

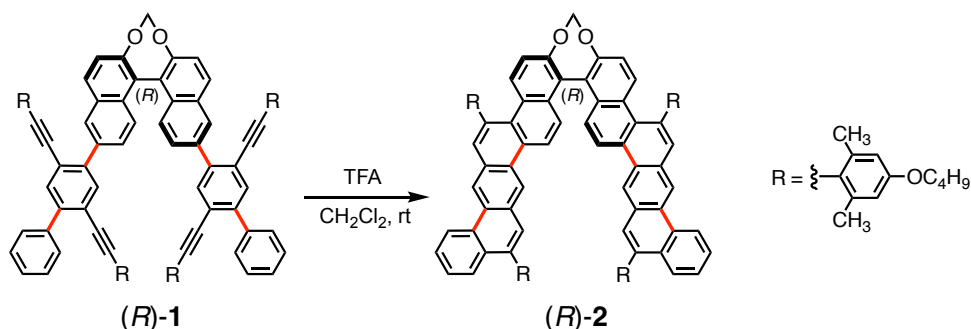


Figure 1. Synthesis of (R)-2 through an intramolecular alkyne benzannulation.

- 1) T. Ikai, T. Yoshida, K. Shinohara, T. Taniguchi, Y. Wada, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4696.
- 2) W. Zheng, T. Ikai, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 11294.
- 3) W. Zheng, T. Ikai, K. Oki, E. Yashima, *Nat. Sci.* **2022**, *2*, e20210047.