

## 9,9'-スピロビフルオレンユニットを含有する一方向巻きスピロ共役型ヘリカルラダーポリマーの合成

(名大院工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>)

○松本 武大<sup>1</sup>・加藤 義貴<sup>1</sup>・沖 光脩<sup>1</sup>・井改 知幸<sup>1,2</sup>・八島 栄次<sup>1</sup>

Synthesis of One-Handed Helical Spiro-Conjugated Ladder Polymers Containing Optically Active 9,9'-Spirobifluorene Units (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, <sup>2</sup>JST PRESTO)

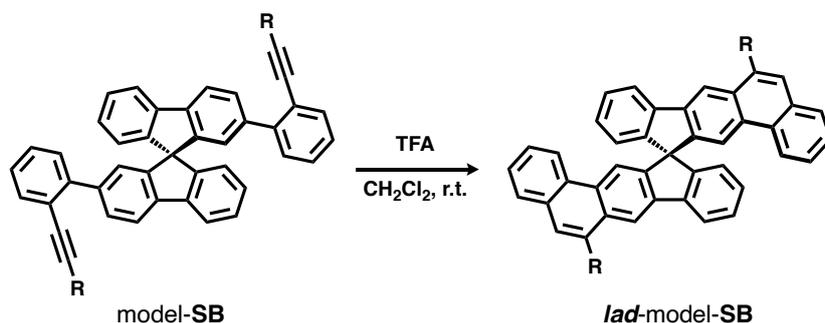
○Takehiro Matsumoto,<sup>1</sup> Yoshiki Kato,<sup>1</sup> Kosuke Oki,<sup>1</sup> Tomoyuki Ikai,<sup>1,2</sup> Eiji Yashima<sup>1</sup>

We have recently succeeded in the defect-free synthesis of helical ladder polymers composed of triptycene- and 1,1'-spirobiindane-based chiral units.<sup>1,2</sup> In this study, we designed and synthesized novel helical spiro-conjugated ladder polymers containing optically active 9,9'-spirobifluorene units through quantitative and chemoselective intramolecular alkyne benzannulations and investigated their chiroptical properties.

*Keywords:* Chirality; Helical structure; Ladder polymers; Optically active

環状の繰り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、主鎖の立体構造が高度に規制されており、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、高分子主鎖に望みの二次構造を自在に付与できることを意味している。

本研究では、「芳香族求電子置換反応に基づく分子内の連続的な芳香環化反応」を鍵反応とし<sup>1,2</sup>、光学活性な9,9'-スピロビフルオレンを含有する一方向巻きスピロ共役型ヘリカルラダーポリマーの合成を試みた。モデル反応として、**model-SB** 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 **lad-model-SB** を得ることに成功した。一方向巻きスピロ共役型ヘリカルラダーポリマーの合成、構造解析および光学特性については当日報告する。



**Figure 1.** Synthesis of a model compound **lad-model-SB** through an acid-promoted 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.