T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	C[2]キラルなスピロビフルオレン構造を主鎖にもつらせん高分子の設計と合成
Title(English)	Design and synthesis of helical polymers containing C[2] chiral spirobifluorene skeleton in the main chain
著者(和文)	瀬戸良太
Author(English)	Ryota Seto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第8309号, 授与年月日:2011年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第8309号, Conferred date:2011/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

C_2キラルなスピロビフルオレン構造を主鎖にもつらせん高分子の設計と合成

Design and Synthesis of Helical Polymers Containing C_2 Chiral Spirobifluorene Skeleton in the Main Chain

2010 年度（平成 22 年度）

東京工業大学大学院理工学研究科
有機・高分子物質専攻

瀬戸 良太

目次

第 1 章　緒論　1
　参考文献　21
第 2 章　2,2’-ジヒドロキシスピロビフルオレンを用いたポリカーボネートの合成　23
　第 1 節　緒言　24
　第 2 節　結果と考察　26
　第 3 節　まとめ　39
　第 4 節　実験項　40
　参考文献　51
第 3 章　2,2’-ジヒドロキシスピロビフルオレンを用いたポリエステルの合成　53
　第 1 節　緒言　54
　第 2 節　結果と考察　55
　第 3 節　まとめ　63
　第 4 節　実験項　64
　参考文献　72
第 4 章　2,2’-ジエチニルスピロビフルオレンを用いた
　　ポリアリーレンエチニレンの合成　73
　第 1 節　緒言　74
　第 2 節　結果と考察　75
　第 3 節　まとめ　90
　第 4 節　実験項　91
　参考文献　101
第 5 章　2,2’-ジヒドロキシ-3,3’-ジホルミルスピロビフルオレンを用いた
　　ポリサレン錯体及びポリサラレン錯体の合成　103
　第 1 節　緒言　104
　第 2 節　結果と考察　107
　第 3 節　まとめ　116
　第 4 節　実験項　117
　参考文献　123
第 6 章　総括　125
補遺
スペクトルチャート
溶媒・試薬・測定機器
発表論文・学会発表
謝辞

第一章

緒論

1. らせん高分子

1.1. らせんとキラリティー

らせんには右巻きとその鏡像の関係にある左巻きの二種類がある。右巻きのらせんは上から見ても下から見ても右巻きであり、ほどいて巻き直さない限り、左巻きにはならない。右巻きのらせんと左巻きのらせんは、Figure 1-1 のように互いに鏡像異性体である。天然のらせん高分子は大抵光学活性で片方巻きであるが、人工的に片方巻きのらせん高分子を合成するためには何らかの光学活性な因子を含めなければならず、それがない場合は左巻きらせんと右巻きらせんが 1:1 の割合で存在するラセミ体となる。

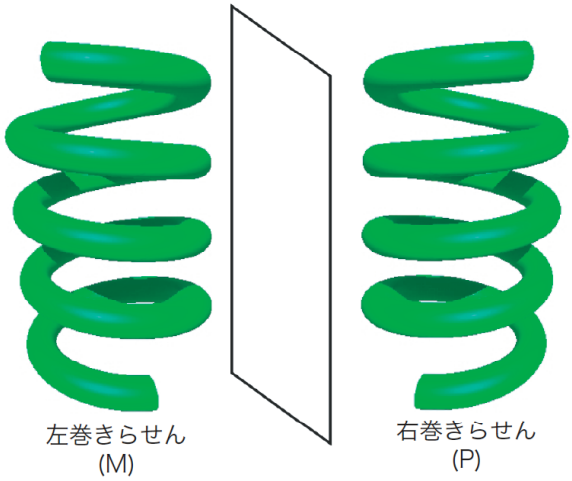


Figure 1-1. らせんキラリティー

2. 人工らせん高分子の合成方法

2.1. らせん高分子設計の要点

らせん構造を人工的にかつ安定に構築するためには 2 つの制御すべき点がある。すなわち、(1) らせんの巻き方向を制御してらせん構造を形成し、(2)得られたらせん構造を安定に維持することである (Figure 1-2)。

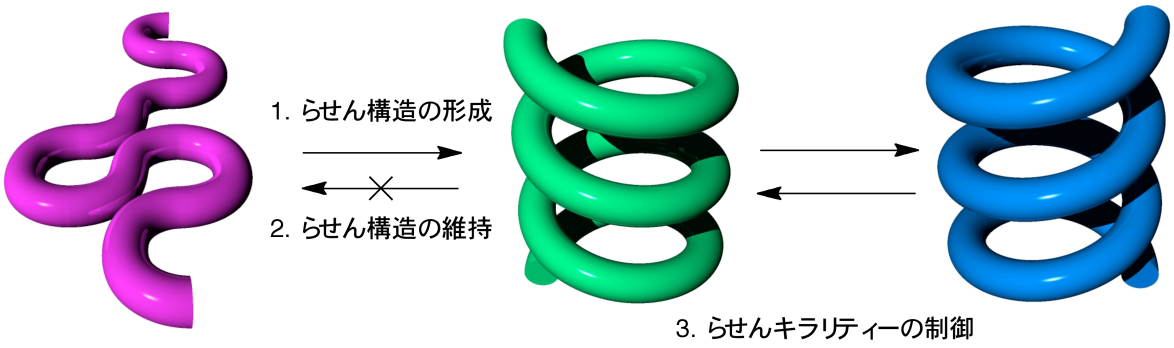


Figure 1-2. らせん高分子設計の要点

2.2. らせん構造の形成

らせん高分子合成においてらせん構造を形成させる方法は、主鎖に規則性を持たせることである。らせん構造とは同じ構造が繰り返す規則性によって成り立っているので、らせん高分子を合成するためには主鎖に規則性がなければならない。逐次重合で合成した高分子にはほとんどの場合主鎖に規則的な繰り返し構造があるために本質的にはらせん構造を形成する事ができる。また、シンジオタクチック高分子のように主鎖に規則性があればらせん構造を形成することができる。逐次重合で合成した高分子でもランダムコポリマーでは主鎖に規則性がないためらせん構造を形成することができない[1]。

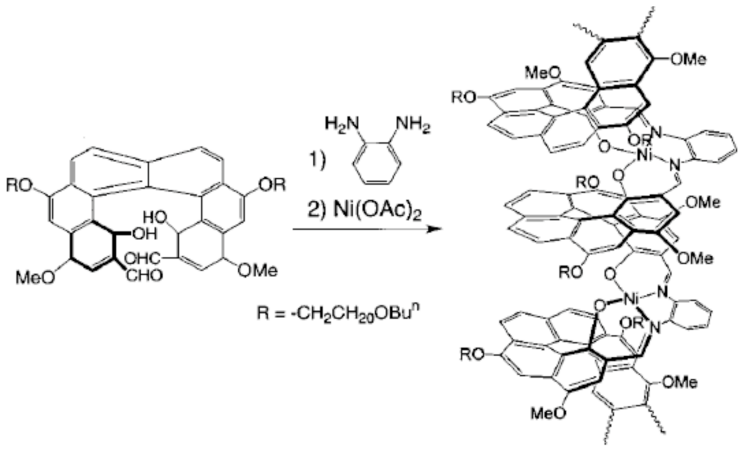
2.3. らせん構造の維持

固体状態であれば、らせん構造を形成している場合そのままらせん構造を維持することができる。実際、ポリオレフィンを始め、多くのらせん高分子が結晶化させることによって、そのらせん構造を観察することができる[2,3]。しかしながら、溶液中でらせん構造を維持させる事は難しい。溶液中では高分子鎖は自由に運動できるためにらせん構造を形成してもすぐに形を変えてしまうからである。溶液中でもらせん構造を安定に維持する方法をいくつか挙げる。

2.3.1. 剛直な主鎖を利用

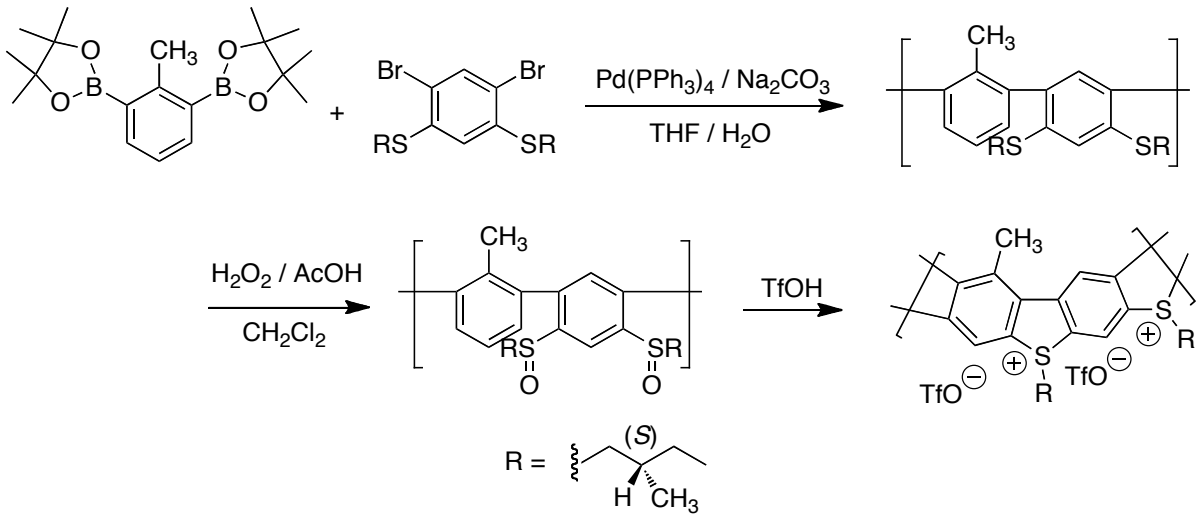
主鎖が剛直であれば溶液中でも安定ならせん構造を維持することができる。一番簡単な例としては、ベンゼン環が多数 *m* 位で連結したヘリセンが挙げられる。主鎖がベンゼン環のみで形成されているため非常に剛直であり、溶液中でもその構造が崩れることはない。しかしながら、ヘリセンの合成は非常に困難であり、ベンゼン環のみのヘリセンでは現在 11 ヘリセンまでしか合成されておらず[4]、チオフェンなどのヘテロ環を導入したヘリセンでも同様に 11 ヘリセンが最大である[5]。

ヘリセンの誘導体として、Nicols らは 6 ヘリセン誘導体とフェニレンジアミンを重合し、M_n 7000 程度のポリシッフ塩基を合成し、Ni イオンを導入することによってサレン錯体を形成することによってポリヘリセンを合成した(Scheme 1-1)[6]。ヘリセンの剛直性と金属サレン錯体の剛直性によって主鎖が安定化されており、溶液中でもらせん構造を強力に維持することができる。



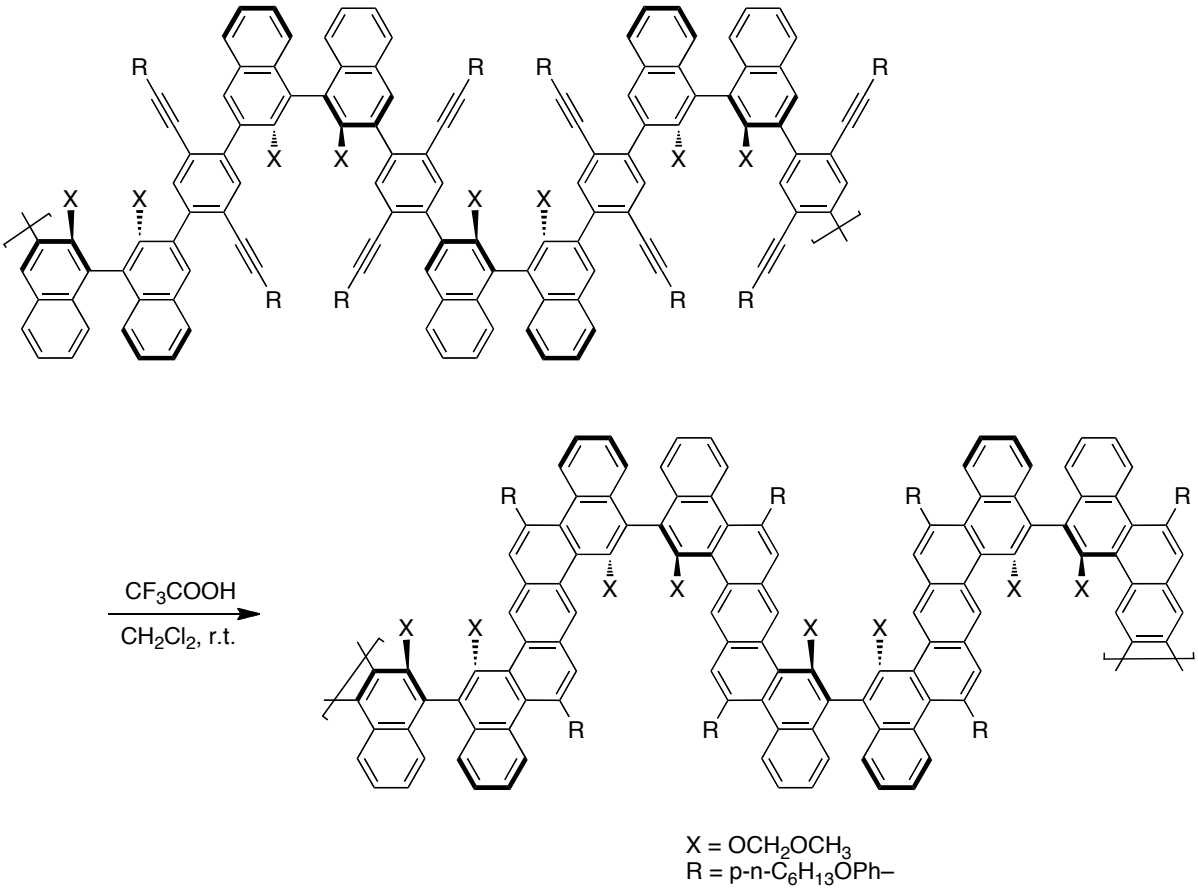
Scheme 1-1. ポリヘリセンの合成

ヘリセンの主鎖剛直性を応用して、西出らは閉環反応による巨大なヘリセン類似高分子を合成した[7]。光学活性なアルキル基を持ったスルホキシドを側鎖にもつ M_n 10,000 程度のポリフェニレンを重合し、酸化閉環反応を行うことによって片方巻きらせん高分子を合成している(Scheme 1-2)。高分子の主鎖が全て二点接合で連結しているため主鎖に自由度が無く溶液中でもらせん構造を安定して維持することができる。実際に、温度変化 CD スペクトルでは、全くコットン効果に変化が見られなかったことから、温度変化に対しても非常に安定性が高いらせん高分子である。



Scheme 1-2. ポリフェニレンの閉環によるらせん高分子の形成

また、Pu らは光学活性なビナフトール誘導体からポリビナフチルを合成し、酸化閉環反応を行うことによってらせん高分子を合成している(Scheme 1-3)[8]。このポリマーも高分子の主鎖が全て二点接合で連結しているためらせん構造を安定して維持することができる。

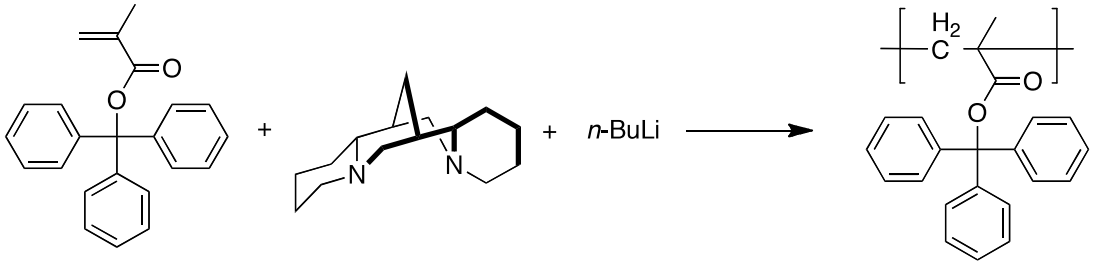


Scheme 1-3. ビナフトール誘導体の閉環反応によるらせんポリマーの形成

2.3.2. 側鎖の立体反発を利用する

ポリマーの主鎖が剛直でなくても、側鎖に嵩高い置換基を導入し、側鎖同士の立体障害によって主鎖の自由運動を封じてしまえば、溶液中でも主鎖のらせん構造は安定的に維持することができる。

岡本らは、スパルテインをキラルリガンドとした 9-フルオレニルリチウムを開始剤とする、トリフェニルメチルメタクリレートのアニオン重合によって、溶液中でも安定ならせん構造を形成するポリトリチルメタクリレートを合成した(Scheme 1-4)[9]。ポリメタクリレートは主鎖に自由回転があり通常溶液中でらせん構造を維持できないが、側鎖のトリフェニルメチル基の嵩高さによる立体反発のため、ポリトリチルメタクリレートは溶液中においてもそのらせん構造を維持することができる。



Scheme 1-4. (-)-sparteine をキラルリガンドとしたポリトリチルメタクリレートの合成

2.3.3. 主鎖どうしの相互作用を利用する

ポリマーの主鎖の間の相互作用を利用して、らせん構造を溶液中でも維持する方法がある。Moore らは、ベンゼン環の π-π スタッキングを利用してらせん構造を安定化させる方法を考案した。彼らの合成したオリゴフェニレンエチニレンは良溶媒中ではランダムコイル状態になってしまうが、貧溶媒中では主鎖同士に π-π スタッキング相互作用が働きらせん構造を形成する(Figure 1-3)[10]。

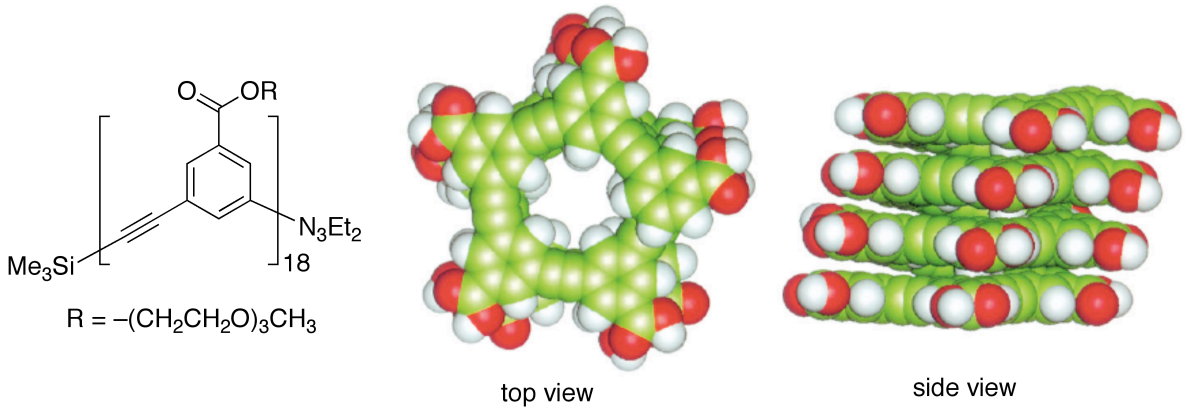
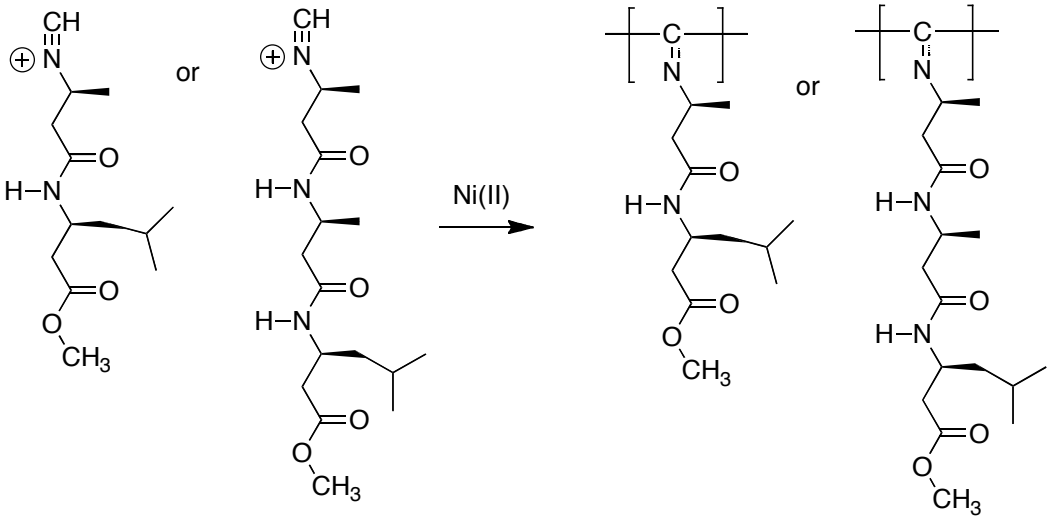


Figure 1-3. オリゴフェニレンエチニレンの構造

2.3.4. 側鎖どうしの相互作用を利用する

主鎖同士の相互作用だけでなく、側鎖同士の相互作用を利用した、超分子会合体によるらせん構造の構築法がある。Nolte らは側鎖のアミド基どうしの水素結合によってらせん構造が安定化されるポリイソシアニドを合成している(Scheme 1-5, Figure 1-4)[11]。水素結合を阻害するトリフルオロ酢酸のような強酸を混入させるとらせん構造が維持できなくなるが、メタノールや DMSO 等の極性溶媒中では水素結合は保持され、らせん構造を常に維持することができる。



Scheme 1-5. 側鎖にアミドをもつポリイソシアニドの合成

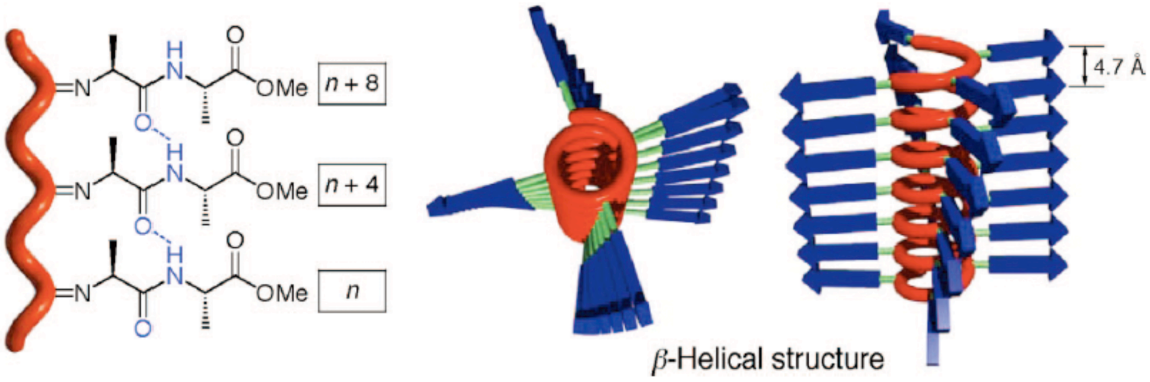
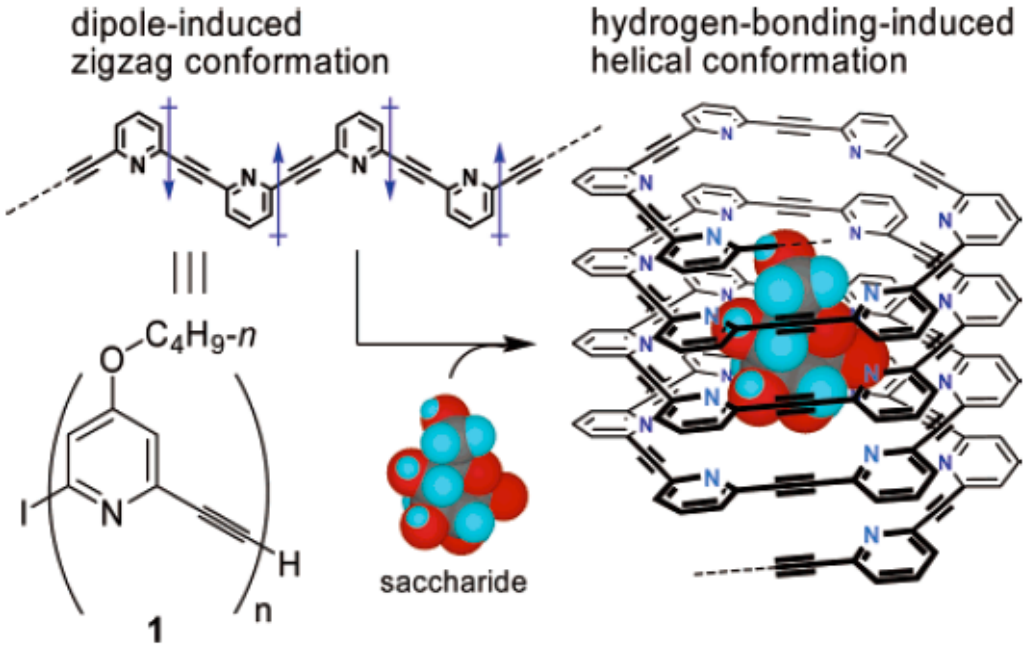


Figure 1-4.　側鎖のペプチドの水素結合によりらせん構造を安定化するポリイソシアニド

2.3.5. ゲストとの相互作用を利用する

高分子単独ではなく、相互作用するゲスト分子を導入することでらせん構造を安定化する方法もある。井上らはピリジン環を含むポリフェニレンエチニレンを合成し、溶液中にグルコース誘導体を添加することによって、らせん空孔内に取り込まれたグルコース誘導体とピリジンとの相互作用を利用してらせん構造を安定化させた。ピリジン環を含むポリフェニレンエチニレンは、主鎖の双極子モーメントによって貧溶媒中でもらせん構造を維持することがないが、ゲスト分子を取り込むことによってらせん構造を安定化させることができる (Scheme 1-6)[12]。このように、ゲスト分子を取り込むことによってらせん構造を形成、安定化させるたり、貧溶媒中で主鎖 π-π スタッキング相互作用によってらせん構造を形成するポリマーをフォルダマーという[13]。



Scheme 1-6.　ピリジン環を含むポリフェニレンエチニレンのらせん構造の形成

2.4. らせんキラリティーの制御

らせん高分子の巻き方向を制御する方法として、これまでいくつかの方法が提示されている。いずれの方法でも何らかの光学活性な因子をらせん高分子に与える必要がある。

2.4.1. 主鎖に光学活性種を導入する

ポリマーの主鎖が全て同じキラリティーであればらせん構造を形成する時に巻き方向は片方巻きになりやすい。一番簡単な例としては、岡本らの合成したポリトリチルメタクリレートが挙げられる(Scheme 1-4)[9]。岡本らはポリトリチルメタクリレートをアニオン重合する際にキラルリガンドとしてスパルテインを導入し、主鎖の炭素原子のキラリティーが全て同一となるように制御した。トリチルメタクリレート自体はアキラルであるが、重合後に全ての分子を光学活性にする重合方法をらせん選択重合という。この方法によって主鎖の炭素原子が全て同一のキラリティーを持つため、ポリメチルメタクリレートは片方巻きらせんを形成する[9]。

2.4.2. 側鎖に光学活性種を導入する

主鎖がキラルではなくても側鎖に光学活性基を導入すれば片方巻きらせんを形成することができる。八島、岡本らが合成したポリフェニルアセチレンは主鎖にキラリティーがないが、側鎖に光学活性基を導入することによって片方巻きらせんを形成している(Figure 1-5)[14]。

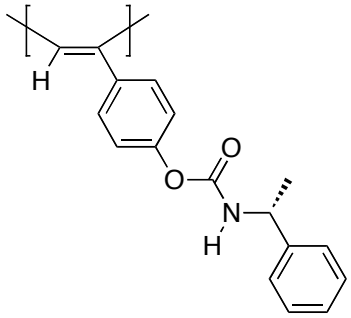
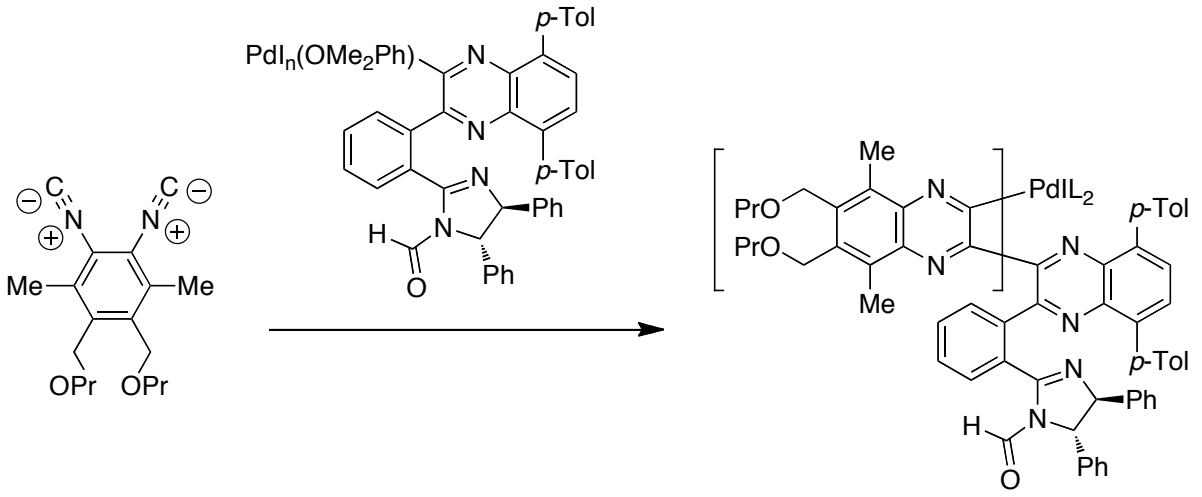


Figure 1-5. 側鎖に光学活性基を導入したポリフェニルアセチレン

2.4.3. 開始剤に光学活性種を利用する

重合の開始剤に光学活性な化合物を用いて重合反応を制御し、片方巻きらせん高分子を合成する方法も報告されている。伊藤、杉野目らは 1,2-ジイソシアノベンゼンを光学活性なパラジウム開始剤を用いて環化重合することにより、巻き方向がすべて右巻きのらせん高分子を合成した(Scheme 1-7)[15]。

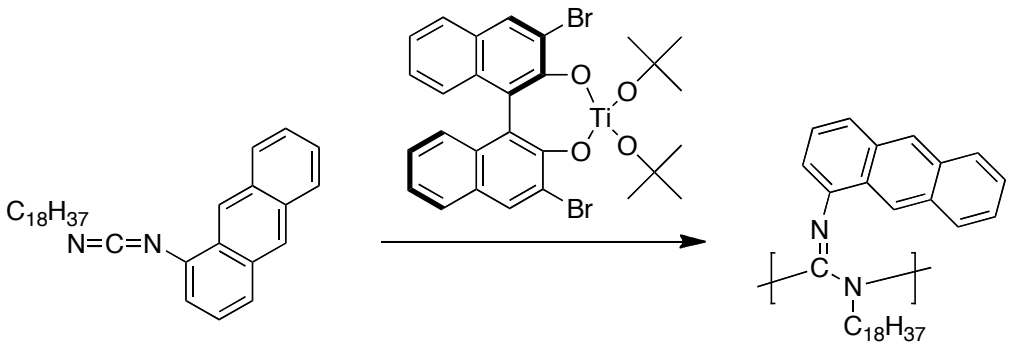


Scheme 1-7. ポリキノキサリンジイルの合成

2.4.4. 重合触媒に光学活性種を利用する

岡本らの合成したトリチルメタクリレートはらせん選択重合の結果全ての主鎖が同一のキラリティーを持ち、その結果片方巻きらせんを実現した。らせん選択重合の際、キラルリガンドとしてスパルテインを用いたので、光学活性な重合触媒が片方巻きらせん高分子を実現したとも言える[9]。

また、金属配位重合の際に重合触媒に光学活性な化合物を用いることによっても片方巻きらせん高分子を合成することができる。Novak らはポリグアニジンを合成する際に、重合触媒としてビナフトール配位型のチタン触媒を用いることによって片方巻きらせん高分子を合成している(Scheme 1-8)[16]。



Scheme 1-8. 光学活性重合触媒を用いたポリグアニジンの合成

2.4.5. 光学活性化合物を溶液中に添加する

溶液中に光学活性な化合物を添加することによって片方巻きらせんを誘起する研究も報告されている。既に述べた井上らのピリジン環を含むポリフェニレンエチニレンはゲスト分子としてグルコース誘導体を導入することによってらせん構造を安定化させていたが[12]、同時にグルコース誘導体のキラリティーによってらせんの片方巻き誘起も実現している(Scheme 1-6)[12]。

また、Green らは末端にも側鎖にも光学活性基を持たないアキラルなポリイソシアネートを光学活性な溶媒に溶かすことによって片方巻きらせんを形成さることができることを報告している(Figure 1-6)[17]。ポリマー自身のキラリティーではなく、周囲の環境によって片方巻きらせんを誘起している。

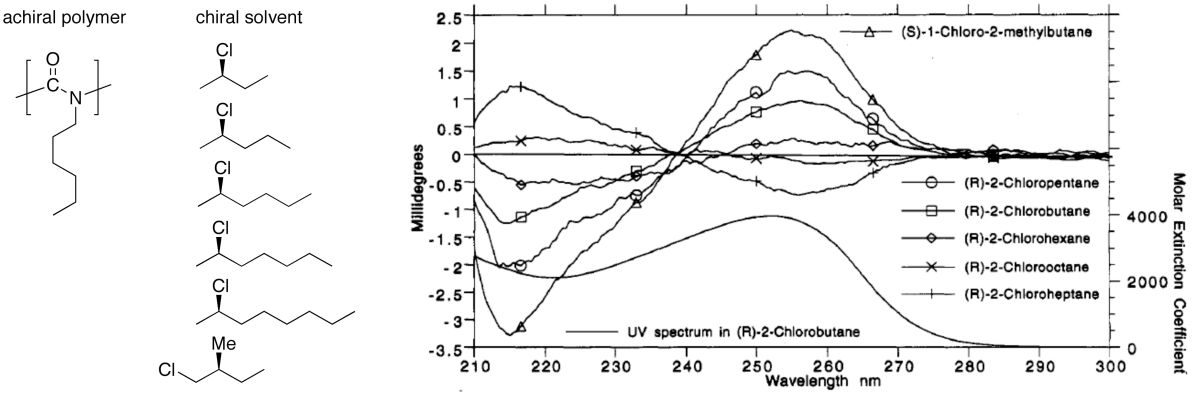


Figure 1-6. アキラルなポリイソシアネートと片方巻きらせんを誘起する光学活性な溶媒

3. らせん高分子の構造

3.1. らせん高分子の構造と不斉場

現在、天然、人工を含めてらせん高分子の種類は非常に多岐にわたっている。これらのらせん高分子はねじ型らせん構造とコイル型らせん構造の二種類に分類する事が可能である(Figure 1-7)。

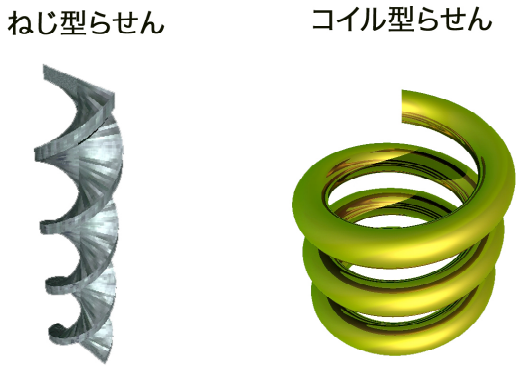


Figure 1-7. ねじ型らせんとコイル型らせん

ねじ型らせん構造とはリボンをねじったような構造をしておりらせん空孔内部に空間を持たない。天然のらせん高分子としては DNA が挙げられる。それに対して、コイル型らせん構造は内部に空間をもつ構造で、天然のらせん高分子ではアミロースが挙げられる。

また、らせん高分子には三つの不斉場が考えられる。一つは側鎖の間に存在する不斉場、もう一つは主鎖の間の溝に存在する不斉場、そして主鎖の内孔に存在する不斉場である(Figure 1-8)。これら三つの不斉場は単分子では形成することができず、いずれもらせん高分子特有の不斉場である。特に、内孔に存在する不斉場は左右前後の四方向を不斉空間に囲ま

れており、非常に特異で興味深い不斉場である。

Figure 1-8. らせん高分子の不斉場

ねじ型らせん構造では側鎖と溝の不斉場は存在するが、内孔の不斉場は存在しない。それに対して、コイル型らせん構造では側鎖と溝の不斉場に加えて、内孔の不斉場も存在する。つまり、ねじ型コイル型のらせん高分子の分類は、らせん高分子の提供する不斉場の数による分類でもある。

3.2. ねじ型らせん高分子の合成例

ねじ型らせん高分子の合成例としては、岡本らの合成したポリメチルメタクリレートが挙げられる。ポリメチルメタクリレートはその側鎖と溝の不斉場を利用して光学分割カラムの充填剤に利用されている[18]。その他のねじ型らせん高分子の合成例としては、Nolte らの合成したポリイソシアニド[11]や八島、岡本らの合成したポリフェニルアセチレン[14]、伊藤、杉野目らの合成したポリキノキサリンジイル[15]、Novak らの合成したポリグアニジン[16]、Green らの合成したポリイソシアネート[17]が挙げられる。

3.3. コイル型らせん高分子の合成例

コイル型らせん高分子の合成例としては、Moore らの合成したポリフェニレンエチニレンが挙げられる[10]。しかしながら、ポリフェニレンエチニレンがらせん構造を形成するのは貧溶媒中など非常に限られた場合のみである。そのため、ゲスト分子の認識や分子センサーへの応用には有用であるが、その不斉場を利用した光学分割や不斉反応などへの応用は難しい。

溶液中でも安定してコイル型らせん構造を維持する例としては、西出らが合成したポリチアヘテロヘリセンと Pu らが合成したポリビナフチルが挙げられる。これら二つのコイル型らせん高分子は非常に強固な主鎖を持っており、主鎖の安定性によってコイル型らせんを維持している。

溶液中でも構造が安定なコイル型らせん高分子の合成例は非常に少なく、合成法が確立されていない。これは、内孔の大きならせん高分子は熱力学的に不安定であり、合成が容易ではないからだと考えられる。溶液中でもコイル型らせん構造を安定的に形成するためには、熱力学的不安定さに打ち勝つ非常に強固な構造を形成しなければならない。

3.4. 溝の不斉場の利用例

ねじ型らせん高分子であるポリメチルメタクリレートはその側鎖と溝の不斉場を利用して光学分割カラムの充填剤に利用されている[18]。それまで、キラルカラムには低分子の充填剤が利用されていたが、非常に光学分割能が悪かった。岡本らは側鎖と溝の不斉場というらせん高分子にしか存在しない高次な不斉空間を利用して、従来のキラルカラムでは光学分割不可能であった多数の不斉化合物の光学分割を可能にした。しかしながら、ポリメチルメタクリレートで光学分割できる不斉化合物にもまた限界がある。らせん高分子を利用した光学分割カラムを使用しても未だに光学分割できない不斉化合物も多数存在し、新たなカラム充填剤の開発が期待されている。

3.5. 内孔の不斉場の利用例

コイル型らせん構造を形成する天然高分子として、アミロースが挙げられる。アミロースのその大きな内孔に、ヨウ素を取り込み、アミロースの重合度つまりらせんの長さによって様々な呈色を示すのがヨウ素デンプン反応である。ヨウ素はアキラルな分子であり、ヨウ素デンプン反応では残念ながらアミロース内孔の不斉場を生かすことができない。天然多糖類であるシゾフィランは中性水溶液中でコイル型の三重らせん構造を形成することで知られている[19]。シゾフィランはアキラルなオリゴシランをその内孔に取り込むことによってオリゴシランの片方巻きらせんを誘起することができる(Figure 1-9)[20]。アキラルなオリゴシランはシゾフィランの内孔に包摂された時のみ片方巻きらせんを形成するので、側鎖や溝の不斉場ではなくらせん内孔の不斉場でのみ片方巻きらせんを誘起することができる。これは、らせん内孔の特異な不斉場を利用した例と言える。

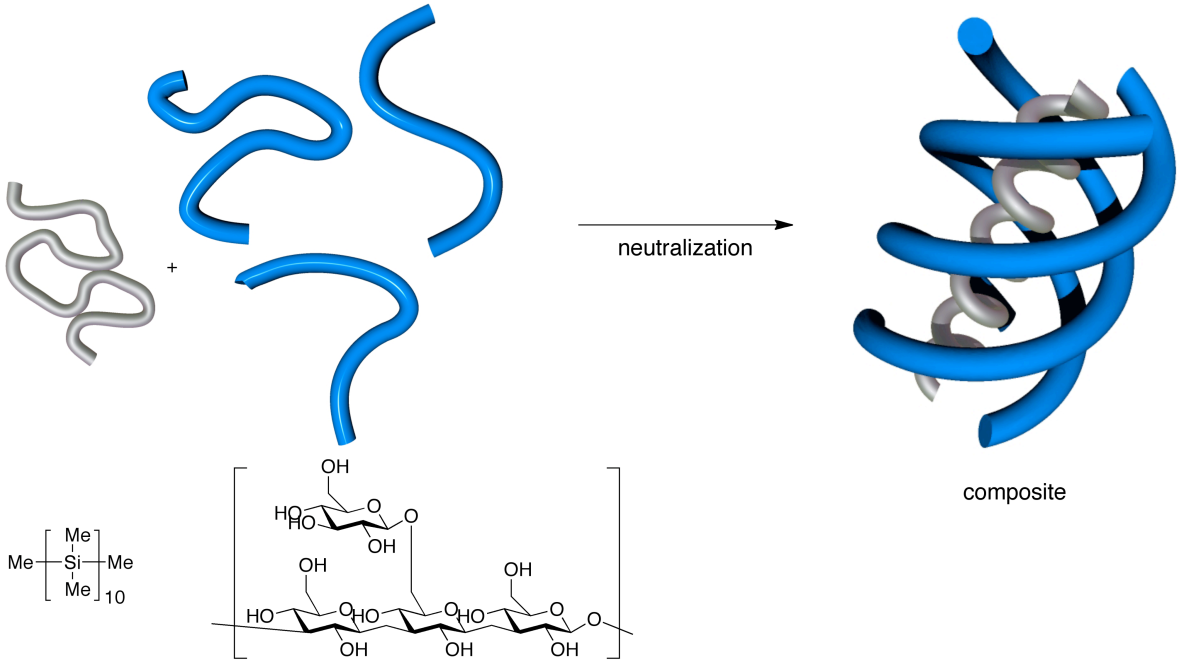


Figure 1-9. シゾフィラン内孔の不斉空間によってらせん誘起されるオリゴシラン

その後、三治、田中らはアミロース誘導体の内孔の不斉場を利用してオリゴシランの片巻らせん構造を誘起させることができることを報告している(Figure 1-10)[21]。

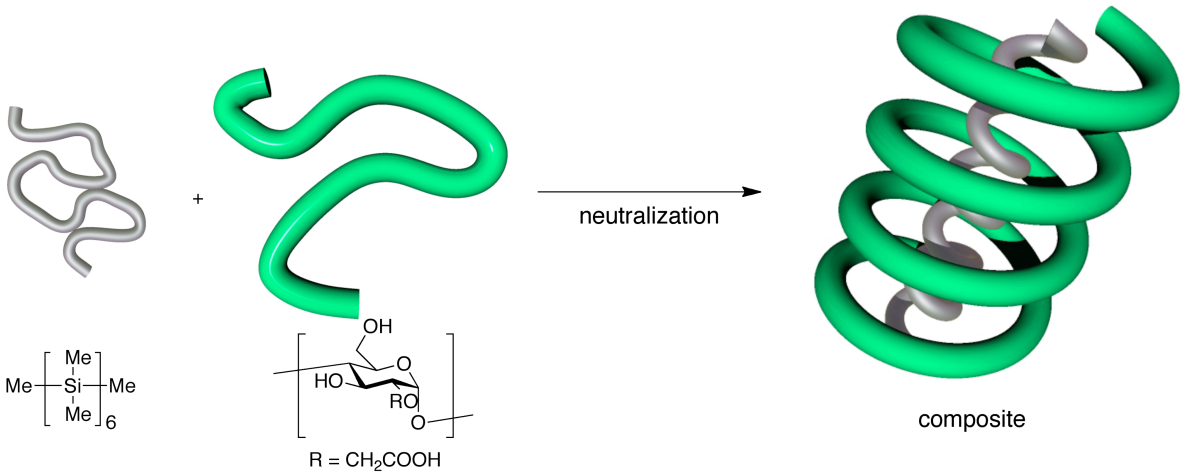


Figure 1-10. アミロース内孔の不斉空間によってらせん誘起されるオリゴシラン

天然、人工あわせて溶液中で安定なコイル型らせん高分子の内孔の不斉場を利用した例はほとんど無いが、らせん内孔の不斉場にはシゾフィランやアミロース誘導体が示したアキラルなオリゴシランの片方巻きらせん誘起のような興味深い特性がある。コイル型らせん高分子にはねじ型らせん高分子では不可能だったことが、その内部不斉空間によって実現できる可能性があり、溶液中で安定なコイル型らせん高分子の合成法の確立は非常に重要である。

4. C_2 キラルなモノマーを用いるらせん高分子の合成

4.1. C_2 キラルなモノマーを用いるらせん高分子の戦略的合成法

溶液中で安定なコイル型らせん高分子を戦略的に合成する方法として、高田らは C_2 キラル分子をモノマーとして利用することに着目してきた。らせん構造はねじれた部分とそれをつなぐまっすぐな部分に分かれることがわかる。ねじれた部分を C_2 キラルユニットに置き換え、まっすぐな部分をスペーサーユニットに置き換えると、らせん高分子が戦略的に合成できると言える(Figure 1-11)。

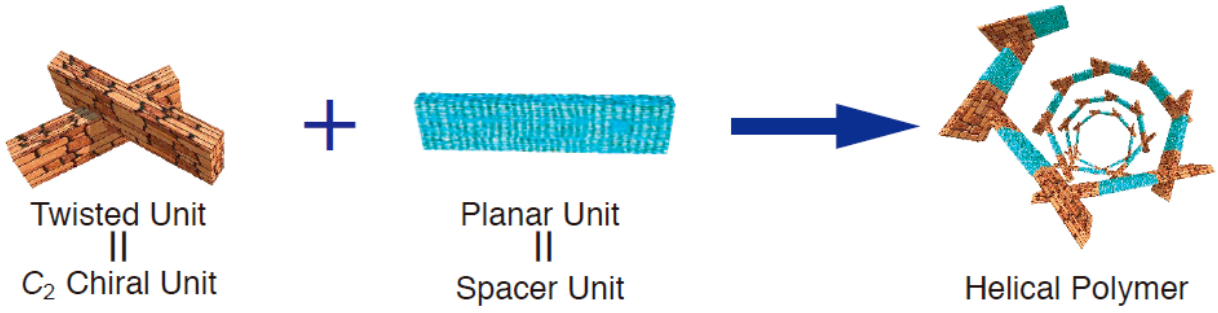
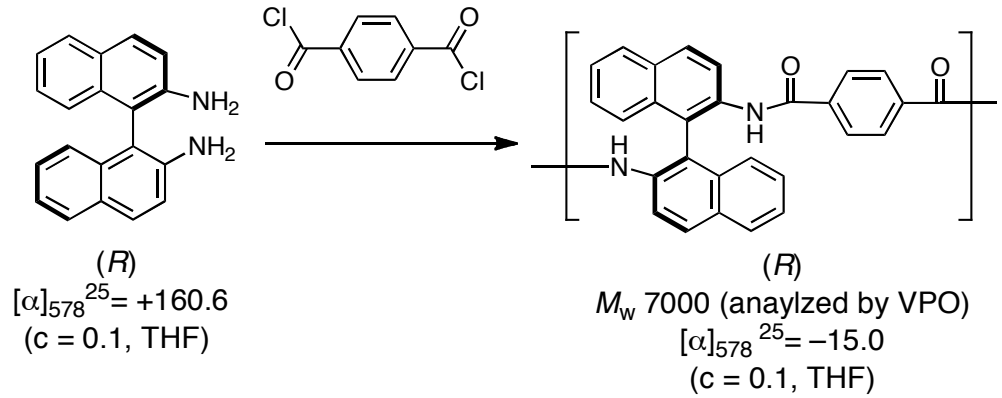


Figure 1-11. C_2 キラルユニットを用いたらせん高分子の戦略的合成法

この考え方に基づく本研究のらせん構造の形成は逐次重合系による規則構造ポリマーを、らせん構造の維持は主鎖の強固な骨格を、右巻き左巻きの決定は主鎖の C_2 キラリティーを用いるという分子設計が提案された。C_2 キラルユニットを利用したらせん高分子合成法は、様々ならせん高分子合成を戦略的に合成することが可能であるため、特にこれまで合成が困難であった、溶液中で安定なコイル型らせん高分子を合成する際に有用であると考えられる。C_2 キラルユニットを利用したらせん高分子合成法の確立は、溶液中で安定なコイル型らせん高分子合成法の確立と同じ意味を持ち、非常に重要である。実際にこの合成法に基づいて、これまでにいくつかのらせん高分子が合成されている。

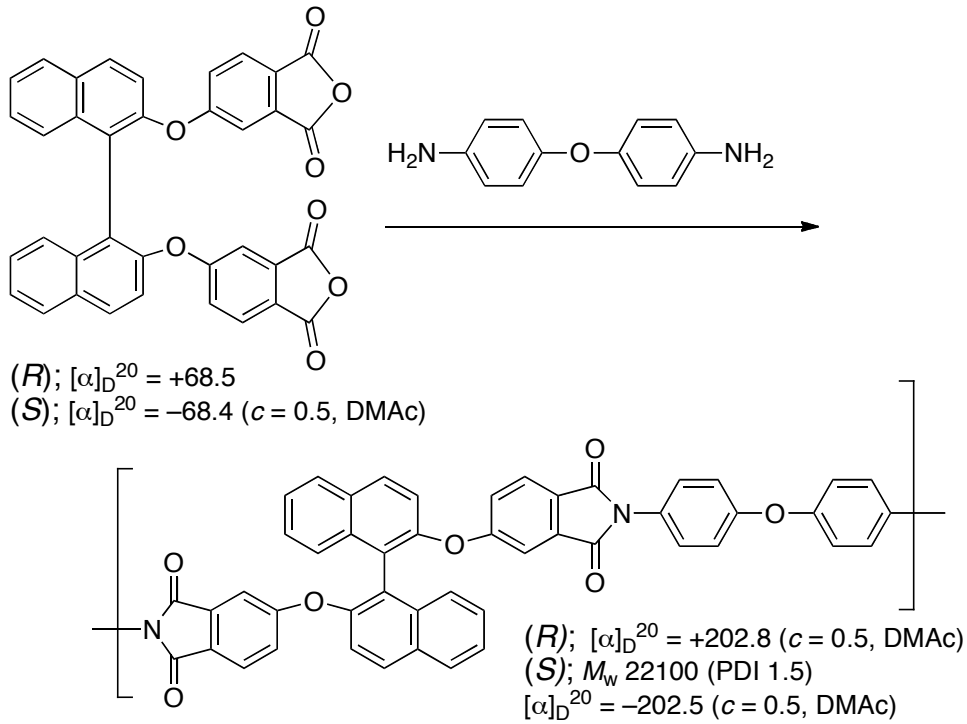
4.2. らせん高分子の主鎖に C_2 キラルを導入する研究の歴史

1968 年、Schulz と Jung は光学分割した(+)-2,2'-diamino-binaphthyl-(1,1')と terephthaloyl dichloride を重合して光学活性なポリアミドを合成した(Scheme 1-9)[22]。C_2 キラルなビナフトールを光学活性高分子に導入した最初の例である。このポリマーは主鎖が光学活性であり CD スペクトルはコットン効果を示した。しかしながら、彼らはらせん高分子を合成することを目的としておらず、実際に溶液中でらせん構造をとっているかは確認されなかった。



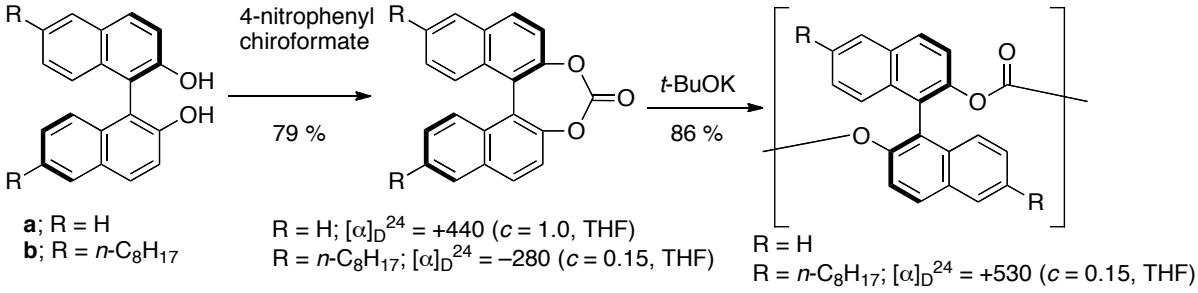
Scheme 1-9. ビナフチルユニットを C_2 キラルユニットとしたポリアミドの合成

1990 年代になると、ビナフトールを主鎖に用いた光学活性高分子の合成研究が盛んに行われるようになった。1996 年 Ding らはビナフトール誘導体から光学活性なポリイミドを合成した(Scheme 1-10)[23]。ポリイミドはポリアミドに比べて自由回転の方向が少ないため、より立体構造が制御されたポリマーである。しかしながら、彼らもまたらせん高分子を合成することを目的としていなかったため、合成した光学活性なポリイミドがらせん構造を形成するかどうかを精査していなかった。



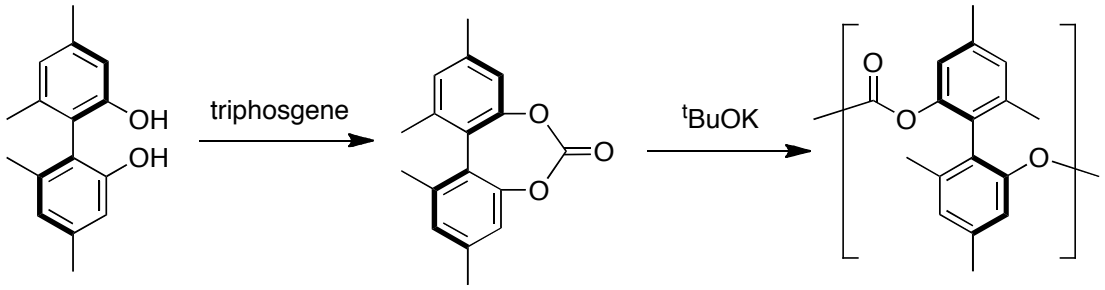
Scheme 1-10. ビナフチルユニットを C_2 キラルユニットとしたポリイミドの合成

1998 年高田らは光学活性なビナフトールを用いてポリ炭酸エステルを合成した(Scheme 1-11)[24]。ビナフトールと炭酸エステルの剛直性により溶液中でも安定ならせん構造を維持し、主鎖のビナフトールのキラリティーによって片方巻きらせんを実現している。らせん構造の確認はモデルオリゴマーの単結晶 X 線構造解析によって行われた。この研究により、光学活性な C_2 キラルユニットを主鎖に含むポリマーが連結部の設計により溶液中でも安定ならせん高分子を形成する事が証明され、らせん高分子形成に C_2 キラルユニットを導入する意義が明確となった。



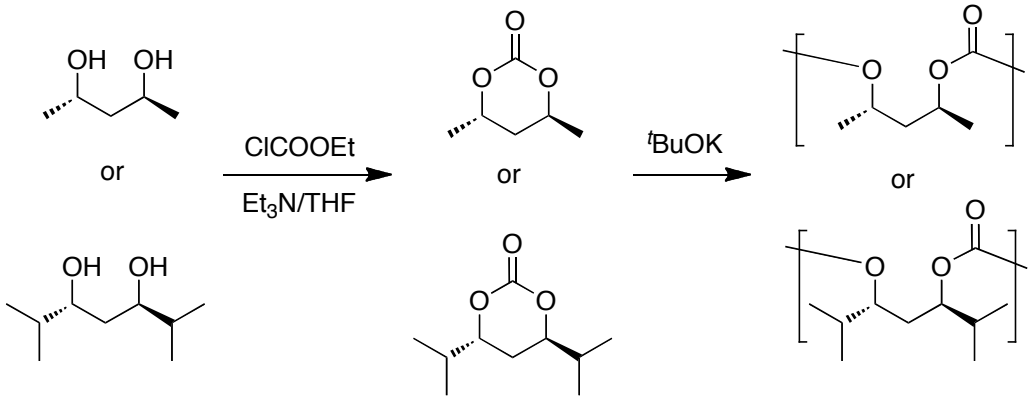
Scheme 1-11. ビナフチルユニットを C_2 キラルユニットとしたポリカーボネートの合成

主鎖に C_2 キラルユニットを導入するらせん高分子合成の概念を応用して、1999 年高田らは C_2 キラルなビフェニルジオールから光学活性なポリ炭酸エステルを合成した(Scheme 1-12)[25]。



Scheme 1-12. ビフェニルジオールを C_2 キラルユニットとしたポリカーボネートの合成

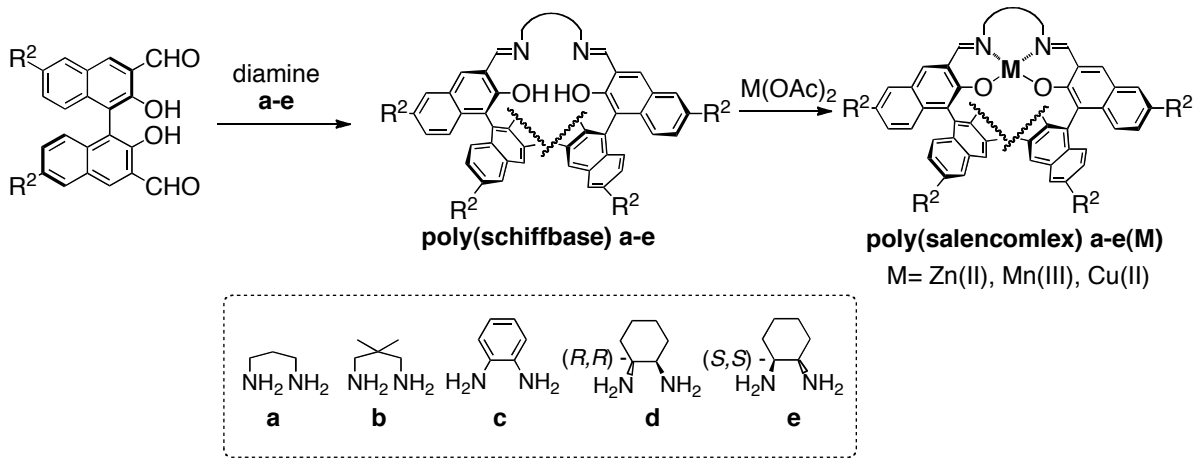
高田らはその後、C_2 キラルユニットを炭酸エステルで結合させる研究をいくつか行っており、2002 年にはペンタンジオール、ジメチルヘプタンジオールを C_2 キラルユニットとして利用したらせん高分子の合成を行っている(Scheme 1-13)[26]。



Scheme 1-13. ペンタンジオール、ジメチルヘプタンジオールを C_2 キラルとしたポリカーボネートの合成

さらに、2001 年高田らはビナフトールとジアミンからシッフ塩基ポリマーを合成し、つぎにそれを金属イオンに配位させることによりサレン錯体による光学活性ポリビナフチル金属サレンコンプレックスを合成した(Scheme 1-13)[27]。このらせん高分子は、ビナフトールの C_2 キラリティーとサレン錯体の剛直性により、片方巻きらせん以外には構造を取り得ない分子設計となっており、このようならせん高分子の合成法を、らせん高分子の *a priori* 合成法という。

このらせん高分子のキラル触媒能が検討され、ベンズアルデヒドの不斉エチル化反応に利用できることが分かった [28]。MM2 構造計算、及び CPK モデルより、このポリサレン錯体はねじ型らせん構造を形成しており、ベンズアルデヒドの不斉エチル化反応はらせんの溝の不斉場を利用した不斉反応であることが示唆された。



Scheme 1-14.　ビナフトールを C_2 キラルユニットとして利用したポリサレン錯体の合成

これまでの研究で、C_2 キラルなモノマーを用いるらせん高分子の合成法が非常に有用である事が示されてきた。しかし、これまでの研究では内孔の大きならせん高分子を合成することができなかった。なぜならば、ビナフトールは、C_2 キラル軸と反応性置換基である水酸基の距離が非常に近いために大きな空間をとることができないためである。また、二つの水酸基の結合方向が交差しているために分子の広がりがとれない構造であることも原因である(Figure 1-12)。これらの問題を解決するためには、軸と反応性置換基の間に距離があり、二つの反応性置換基の結合方向が互いに交差していない、新たな C_2 キラル化合物を利用する必要がある。

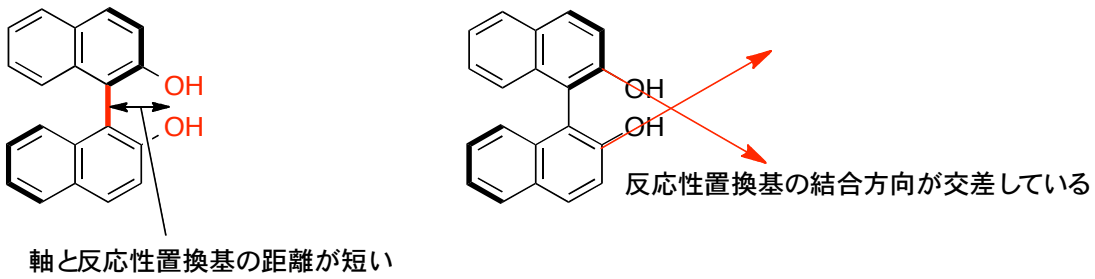


Figure 1-12.　ビナフトールの構造的特徴

5. スピロビフルオレン

9,9'-スピロビフルオレンは二つのフルオレン環が 9 位スピロ炭素によって結合した化合物である。中心のスピロ炭素は sp^3 正四面体構造をとり、当然ながら二つのフルオレン環は互いに直角にねじれて交わっている(Figure 1-13)。スピロビフルオレンは現在その多芳香環構造を利用して、主に有機 EL 素材の原料として盛んに研究されている [29]。

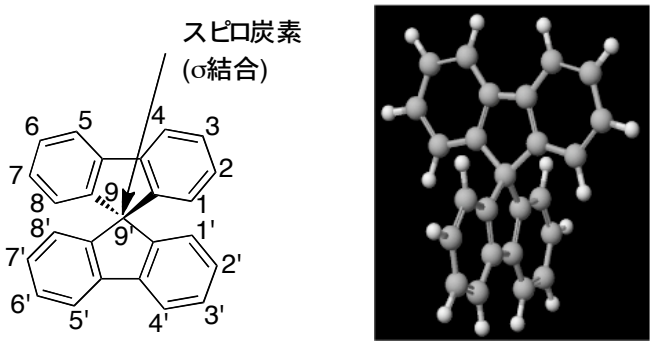


Figure 1-13. スピロビフルオレンの構造

スピロビフルオレンのもう一つの特性として、二つのフルオレン環上に置換基を導入すると、軸不斉が発生する(Figure 1-14)。スピロビフルオレンは中心のスピロ炭素によって強固に結合しているため、熱などでラセミ化することが無く、非常に安定だと考えられる。また、軸不斉中心と反応性置換基の間にはベンゼン環一つ分の距離があり、反応性置換基の結合方向も交差せずにほぼ並行である。このことから、スピロビフルオレンはビナフトールに代わる新たな C_2 キラルユニットとして注目される。

スピロビフルオレンの C_2 キラリティーに初めて注目したのは Haas と Prelog で 1969 年のことである [30]。それ以降、光学活性なスピロビフルオレン誘導体を利用した不斉化合物の光学分割に関する研究がいくつか報告されている [31]。スピロビフルオレン誘導体をキラルカラム充填剤に応用した例では、スピロビフルオレンの高い構造安定性と豊富な π 電子によっていくつかの分子はビナフトールに比べてより効果的に光学分割できたと報告されている [31f]。

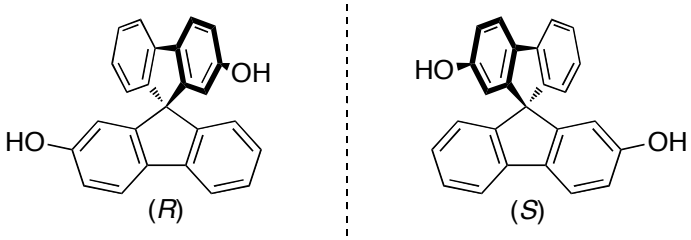


Figure 1-14. 置換基導入によるスピロビフルオレンの軸不斉

一方、2,2'-ビナフトールは二つのナフタレン環を一つのσ結合によって連結しており、二つのナフタレン環は 30°から 150°までの二面角をとることが可能である。それに対して 2,2'-ジ

ヒドロキシスピロビフルオレンは、二つのフルオレン環の二面角が中心の sp^3 スピロ炭素による四本のσ結合によって常に 90°で固定されているため、らせん内孔やらせんピッチなどが設計段階から構造明確な静的らせん高分子が合成できると考えられる(Figure 1-15)。

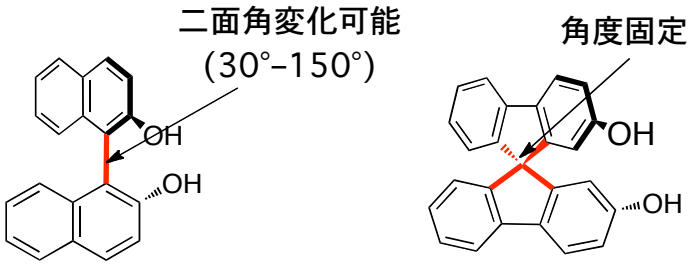


Figure 1-15. 2,2'-ビナフトールと 2,2'-ジヒドロキシスピロビフルオレンの二面角の自由度の違い

6. 本研究の目的と内容

らせん高分子の合成及びその応用の研究は多岐にわたっているが、溶液中で安定なコイル型らせん高分子の合成は数例にとどまっており、らせんの内孔のキラリティーを利用した応用例はフォルダマーなどの動的らせん高分子に限られている。その理由として、溶液中で安定なコイル型らせん高分子の効率的な合成法が確立されていないことが挙げられる。そこで本論文では、らせん高分子の新しい機能を開発するために、溶液中で安定なコイル型らせん高分子の戦略的な合成法の確立を目指す。そのため、C_2 キラルユニットとして構造が安定なスピロビフルオレンを利用し、内孔が大きく構造が明確で溶液中でも安定なコイル型らせん高分子の合成を目的とする。

本論文は全 6 章から構成しており、本章を第 1 章とする。

第 2 章では、2,2'-ビナフトールのポリカーボネート [24] に比べ、より構造明確ならせん高分子の合成を目指して、スピロビフルオレン構造を主鎖に含むポリカーボネートの合成について述べる。また、同時にスピロビフルオレン骨格がポリマーの屈折率などの光学特性にどのような影響を与えるかについても述べる。

第 3 章では、ポリカーボネートに比べ自由回転鎖が少なくより構造明確で、様々ならせん内孔サイズ設計が可能なである、スピロビフルオレン構造を主鎖に含むポリエステルの合成について述べる。また、同様にスピロビフルオレン骨格がポリエステルの屈折率などの光学特性にどのような影響を与えるかについても述べる。

第 4 章では、ポリエステルに比べ結合回転方向が限定され、より構造明確で様々ならせん内孔サイズ設計が可能である、スピロビフルオレンを主鎖に含むポリアリーレンエチニレンの合成について述べる。

第 5 章では、二点接合によって全く自由回転軸をもたず、らせん構造をより明確に設計することのできる、スピロビフルオレンを主鎖に含むポリサレン錯体及びポリサラレン錯体の

合成について述べる。同時に、金属錯体形成による二点接合によってねじ型らせん高分子とコイル型らせん高分子の選択合成が可能であることを述べる。

第 6 章では、本論文を総括し、今後の展望を述べる。

第一章　参考文献

1. (a) T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev*. **2001**, *101*, 4013–4038. (b) E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 6102–6211. (c) E. Yashima, *Polym. J*. **2010**, *42*, 3–16.

2. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Panusso, E. Mantica, G, Nazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc*., **1955**, *77*, 1708–1710.

3. P. Pino, G. P. Lorenzi, *J. Am. Chem. Soc*., **1960**, *82*, 4745–4747.

4. P. Sehnal, I. G. Stará, D. Šaman, M. Tichý, J. Mišek, J. Cvačka, L. Rulíšek, J. Chocholoušová, J. Vacek, G. Goryl, M. Szymonski, I. Císařová, I. Starý, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*. **2009**, *106*, 13169–13174.

5. T. Torroba, M. García-Valverde, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2006**, *45*, 8092–8096.

6. Y. Dai, T. J. Katz, D. A. Nichols, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2109–2111.

7. T. Iwasaki, Y. Kohinata, H. Nishide, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 755–758.

8. H.-C. Zhang, L. Pu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2695–2702.

9. Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763–4765.

10. J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science*, **1997**, *277*, 1793–1796.

11. J. J. L. M. Cornelissen, J. J. J. M. Donners, R. de Gelder, W. S. Graswinckel, G. A. Metselaar, A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science*, **2001**, *293*, 676–680.

12. H. Abe, N. Masuda, M. Waki, M. Inouye, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 16189–16196.

13. D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893–4011.

14. E. Yashima, S. L. Huang, T. Matsushima, Y. Okamoto, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4184–4193.

15. M. Suginome, S. Collet, Y. Ito, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 351–354.

16. H. Z. Tang, E. R. Garland, B. M. Novak, J. T. He, P. L. Polavarapu, F. C. Sun, S. S. Sheiko, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3575–3580.

17. M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 4941–4942.

18. Y. Okamoto, T. Ikai, *Chem. Soc. Rev*. **2008**, *37*, 2593–2608.

19. (a) T. Yanaki, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1462–1466. (b) T. Norisuye, T. Yanaki, H. Fujita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*. **1980**, *18*, 547–558. (c) C. T. Chuah, A. Sarko, Y. Deslandes, R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **1983**, *16*, 1375–1382.

20. S. Haraguchi, T. Hasegawa, M. Numata, M. Fujiki, K. Uezu, K. Sakurai, S. Shinkai, *Org. Lett*. **2005**, *7*, 5605–5608.

21. T. Sanji, N. Kato, M. Tanaka, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 7508–7512.

22. Von R. C. Schulz, R. H. Jung, *Makromolekulare Chem*. **1968**, *116*, 190–202.

23. Q. Mi, L. Gao, M. Ding, *Macromolecules,* **1996**, *29,* 5758–5759.

24. T. Takata, Y. Furusho, K. Murakawa, T. Endo, H. Matsuoka, T. Hirasa, J. Matsuo, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120,* 4530–4531.

25. (a) K. Murakawa, Y. Furusho, T. Takata, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 93–94. (b) T. Takata, K. Murakawa, Y. Furusho, *Polym. J*. **1999**, *31*, 1051–1056.

26. M. Goto, Y. Furusho, T. Takata, *ITE Letters on Batteries, New Technologies and Medicine*, **2002**, *3*, 597–602.

27. Y. Furusho, T. Maeda, T. Takata, *Chem. Lett*. **2001**, *30*, 1020–1021.

28. T. Maeda, T. Takeuchi, Y. Furusho, T. Takata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. **2004**, *42*, 4693–4703.

29. (a) T. P. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 1011–1065. (b) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 897–1091.

30. G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, **1969**, *52*, 1202–1218.

31. (a) V. Prelog, S. Mutak, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, *66*, 2274–2278. (b) M. Egli, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 626–631. (c) M. Alcazar, T. Victona, H. Laura, F. K. N. Diedench, *Tetrahed. Lett*. **1991**, *32*, 5309–5312. (d) V. Alcazar, F. Diederich, *Anales de Quimica*, **1993**, *89*, 89–92. (e) J. Cuntze, L. Owens, V. Alcazar, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **1995**, *78*, 367–390. (f) J. Cuntze, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, *80*, 897–911. (g) D. K. Smith, A. Zingg, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, **1999**, *82*, 1225–1241. (h) A. Tejeda, A. I. Oliva, L. Simon, M. Grande, M. C. Caballero, J. R. Moran, *Tetrahed. Lett*. **2000**, *41*, 4563–4566.

第二章

2,2’-ジヒドロキシスピロビフルオレンを用いた

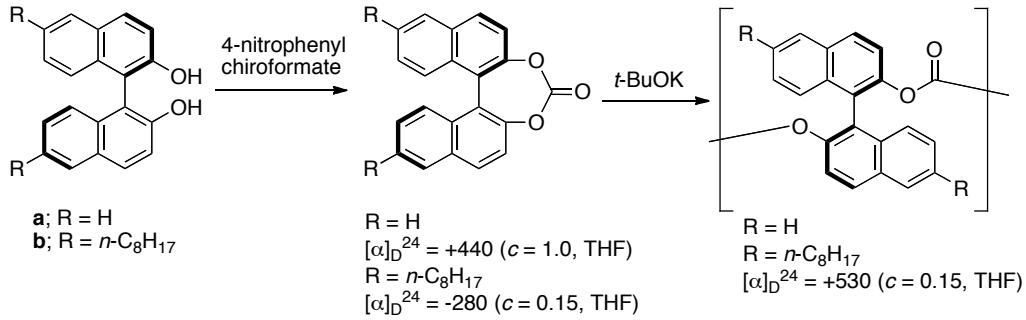
ポリカーボネートの合成

第一節　緒言

前章で述べた内孔を有する静的コイル型らせん高分子の新しい機能を開発するためには、その自在な合成法を確立しなければならない。具体的には、らせんの巻き方向、内径、ピッチなどの因子を精密に制御する方法の開発が必要となる。

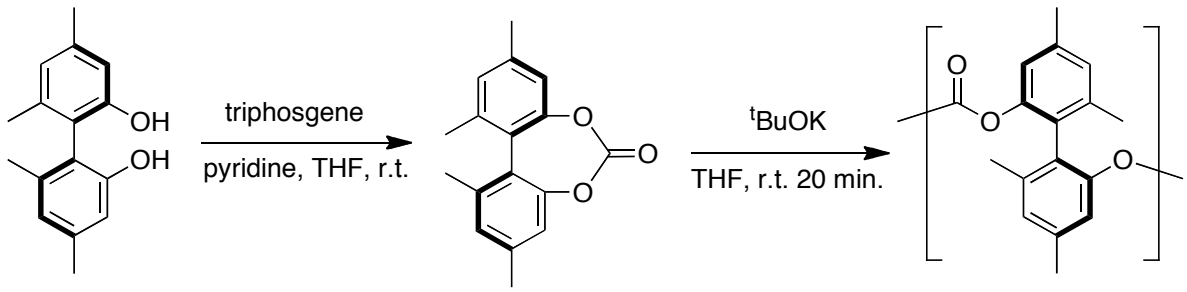
高田らは静的コイル型らせん高分子を合成する方法として、C_2 キラル化合物を利用する方法を研究してきた[1]。これは、らせんという形を曲線ではなく、ブロックで表現することによって、らせんを構成する単位をキラルなねじれユニット（C_2 キラルユニット）とスペーサーユニットに分割し、この二つのユニットを組み合わせることによってらせん高分子を計画的に合成する方法である

この考えに基づき、高田らは様々な C_2 キラルユニットを用いたらせん高分子の合成を行ってきた[1]。最初に行われた研究は、1,1'-ビナフチルグループを C_2 キラルユニットとし、炭酸エステルをスペーサーユニットとしたらせん高分子である(Scheme 2-1)[1a]。

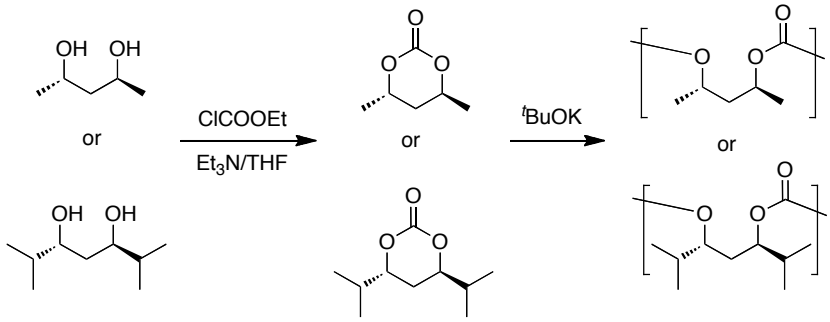


Scheme 2-1.　1,1'-ビナフチルグループを C_2 キラルユニットとしたポリカーボネートの合成

1,1'-ビナフチル以外の C_2 キラルユニットとして、高田らはビフェニルグループを利用した光学活性なポリカーボネートを合成している(Scheme 2-2)[1b]。その他の C_2 キラルユニットとして当研究室ではペンタンジオール、ジメチルヘプタンジオールを C_2 キラルユニットとして利用したらせん高分子の合成を行っている(Scheme 2-3)[1e]。



Scheme 2-2. ビフェニルジオールを C_2 キラルユニットとしたポリカーボネート



Scheme 2-3. 2,4-置換ペンチルグループ、2,6-ジメチルヘプチルグループを C_2 キラルとしたポリカーボネートの合成

しかし、1,1'-ビナフチルグループは二つのナフタレン環をつなぐ軸を中心に、ある程度二面角の自由度を持っているため、分子設計の段階でらせん内孔を予測ことは困難であった。その他、ビフェニルグループや2,4-置換ペンチルグループ、2,6-ジメチルヘプチルグループも同様な二面角の自由度をもっている。コイル型らせん構造のより明確な高分子を合成するためには、さらに C_2 キラルユニットの構造を強固にする必要がある。

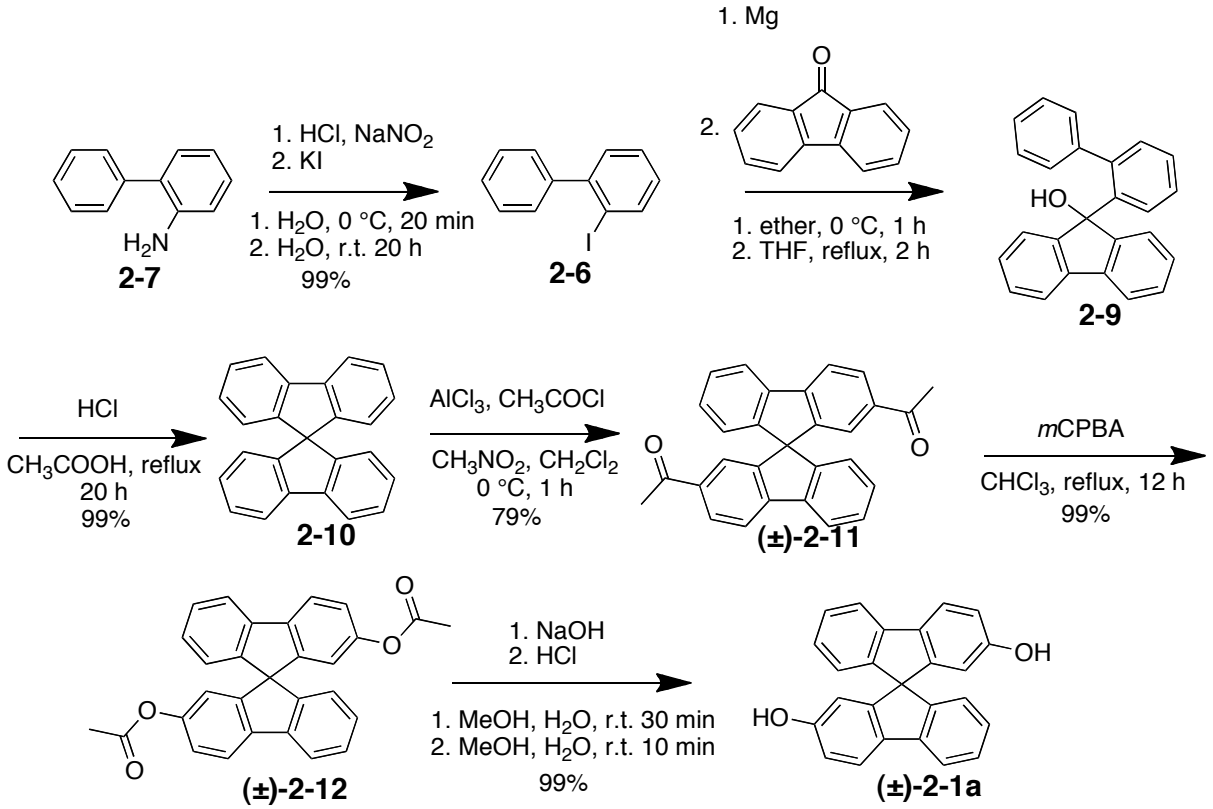
そこで、新たな C_2 キラルユニットとして2,2'-置換スピロビフルオレンを導入した。

本章ではより構造明確ならせん高分子合成を目指して、光学活性な2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene を C_2 キラルユニットとしたポリカーボネートを合成し、その構造を精査している。同時に重合条件の検討の際、ラセミ体のスピロビフルオレンを用いてポリカーボネートの合成を行ったので、スピロビフルオレン骨格がポリカーボネートの屈折率などの光学特性にどのような影響を与えるかについても述べる。

第二節　結果と考察

第一項　2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**)の合成

9,9'-spirobifluorene (**2-10**)は 1930 年に Clarkson と Gomberg によって初めて合成された[2]。また、2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**)は 1978 年に Prelog によって合成の報告がされている[3]。しかしながら、これらの合成はいずれも小さなスケールで行われており、ポリマー合成に用いるためには大量合成のための方法を検討する必要があった。**2-1a** は文献[2–6]を参考に改良を加え、以下の Scheme 2-4 に従って合成した。



Scheme 2-4.　2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**)の合成[2–6]

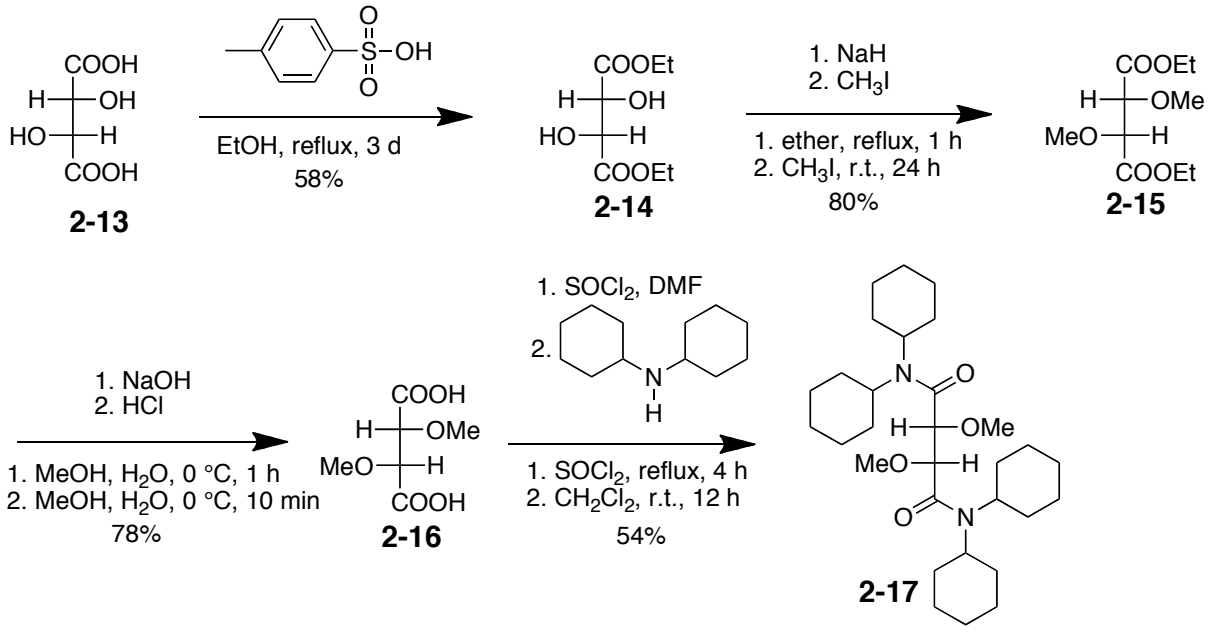
2-Iodobiphenyl (**2-8**)は Sandmeyer 反応を用いて、2-Aminobiphenyl (**2-7**)から $NaNO_2$ によってジアゾ化した後 KI を反応させることによって粗収率 99%で得た[2,4]。**2-8** は減圧蒸留で精製した。続いて、9-(2'-Biphenyl)-9-fluorenol (**2-9**)は Grignard 反応を用いて、**2-8** と 9-Fluorenone を反応させることによって粗収率 99%で得た[2,4]。続いて、**2-10** は **2-9** を強酸による脱水縮合することによって粗収率 99%で得た[2,4]。続いて、2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluorene ((*rac*)- **2-11**)は、**2-10** を Friedel–Crafts のアシル化反応によって得た。種々の溶媒を検討した結果、CH_2Cl_2-CH_3NO_2 混合溶媒系を用いると最も簡便に大量合成でき、その粗収率は 99%であった[5]。2,2'-Diacetoxy-9,9'-spirobifluorene ((*rac*)-**2-12**)は(*rac*)-**2-11** を *m*-Chloroperoxybenzoic acid (*m*CPBA)によって Baeyer–Villiger 酸化することによって粗収率 99%で得た[6]。*m*CPBA が高価な試薬であるため、より安価な H_2O_2 と酢酸の混合溶媒による、過酢酸を使用した酸化反応も試みたが、過酢酸は反応性が高く、他の反応が進行してしまったらしく黒色の不明固体が生

成して失敗に終わった。(*rac*)-**2-1a** は(*rac*)-**2-12** を NaOH で加水分解することによって粗収率 99%で得た [6]。(*rac*)-**2-1a** はフェノール性の水酸基を含んでいるために、非常に酸化されやすく、溶液のまま放置しておくと徐々に茶色に呈色してくるため、速やかな溶媒の留去が必要である。

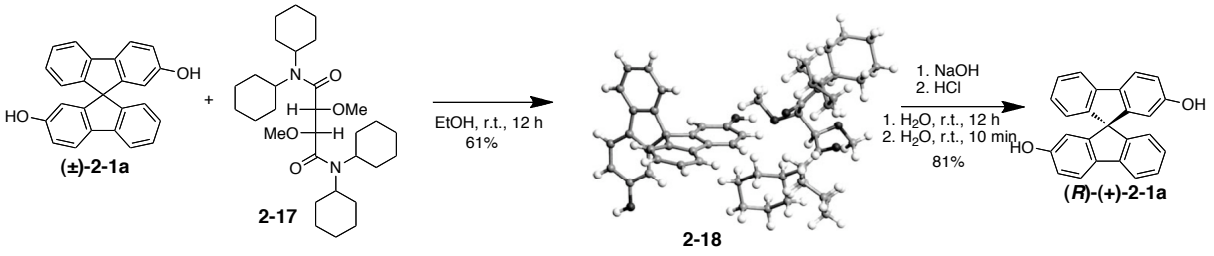
以上、(*rac*)-**2-1a** の合成の改良点をまとめると、**2-8** の合成では、精製する際に減圧蒸留を用いることによって、大量合成が簡便になった。**2-9** の合成では、溶媒に THF を用いることによって溶解性と反応性が向上し、大量合成の際に少量の溶媒と容器で反応が可能になった。(*rac*)-**2-11** の合成では、溶媒を CS_2 から変更することにより溶媒が扱いやすくなり、またより穏やかな条件で収率良く反応が進行した。

第二項　2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**)の光学分割

(*rac*)-**2-1a** の光学分割は戸田らの報告 [9] に従って、L-酒石酸(**2-13**)から 4 段階で合成した酒石酸誘導体(**2-17**)及び、キラルカラム(CHIRALPAC® IA)を利用して行った。酒石酸誘導体は以下の Scheme 2-5 に従って合成した。**2-17** を収率 20%で得た。この **2-17** とラセミ体の(*rac*)-**2-1a** をエタノール中で包接錯体(**2-18**)形成させることにより、光学分割を行った。光学分割の手順は以下の Scheme 2-6 に示した。この光学分割によって光学純度 75%*ee* の(*R*)-**2-1a** を得た。



Scheme 2-5.　酒石酸誘導体の合成 [7–9]



Scheme 2-6.　2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene の光学分割 [9]

L-(+)-diethyl tartrate (**2-14**)は、酒石酸(**2-13**)を Fischer のエステル合成反応によってエチルエステル化することによって収率 71%で得た[7]。光学純度は CHIRALPAC® AD-H (eluent: ^{i}propanol / n-hexane 10 / 90, 1.0 mL/min. 40 °C)で>99%*ee* であることを確認した(Figure 2-1)。

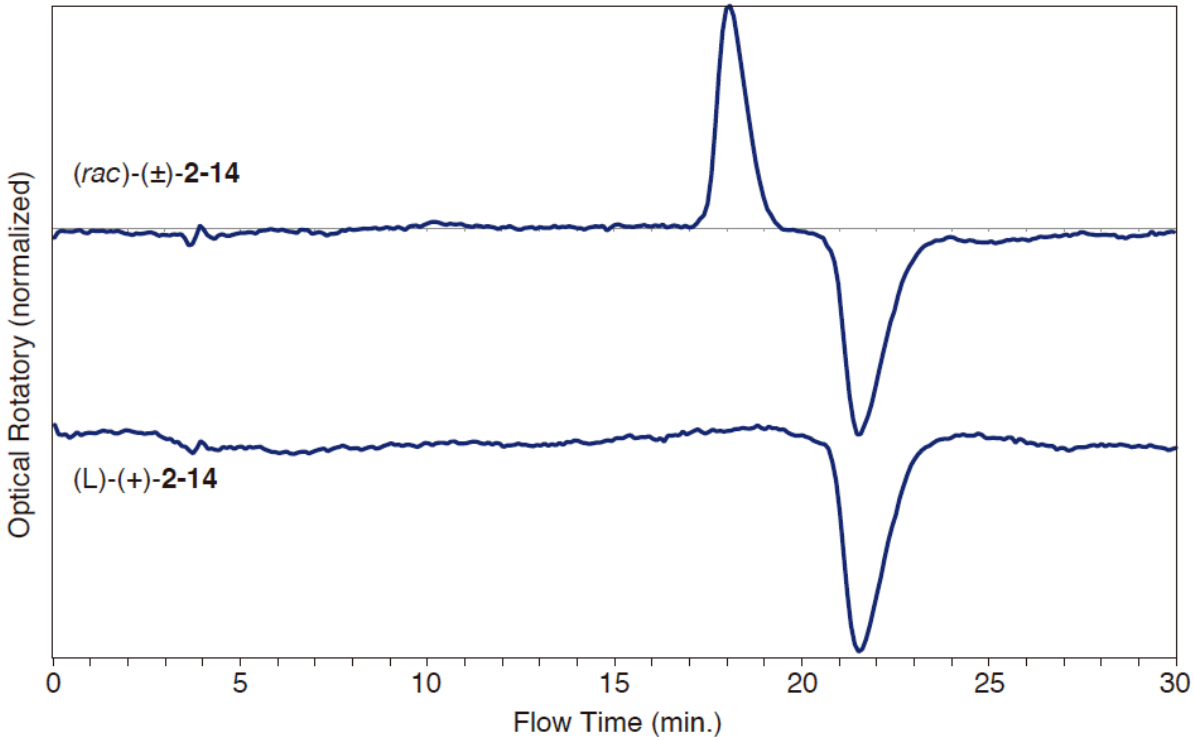


Figure 2-1.　2-14 の光学純度の確認（キラルカラム検出器の旋光計の結果）

(+)-(2*R*,3*R*)-Diethyl di-*O*-methyltartrate (**2-15**)は、**2-14** を Williamson のエーテル合成反応によってメトキシ化し、収率 62%で得た[8]。高濃度で反応を行ったり、高温で反応を行ったりすると、不純物が大量に発生してしまうが、濃度と温度を管理して行えば問題なく合成することができる。光学純度は CHIRALCEL® OD (eluent: ^{i}propanol / n-hexane 5 / 95, 1.0 mL/min. 40 °C)で>99%*ee* であることを確認した(Figure 2-2)。

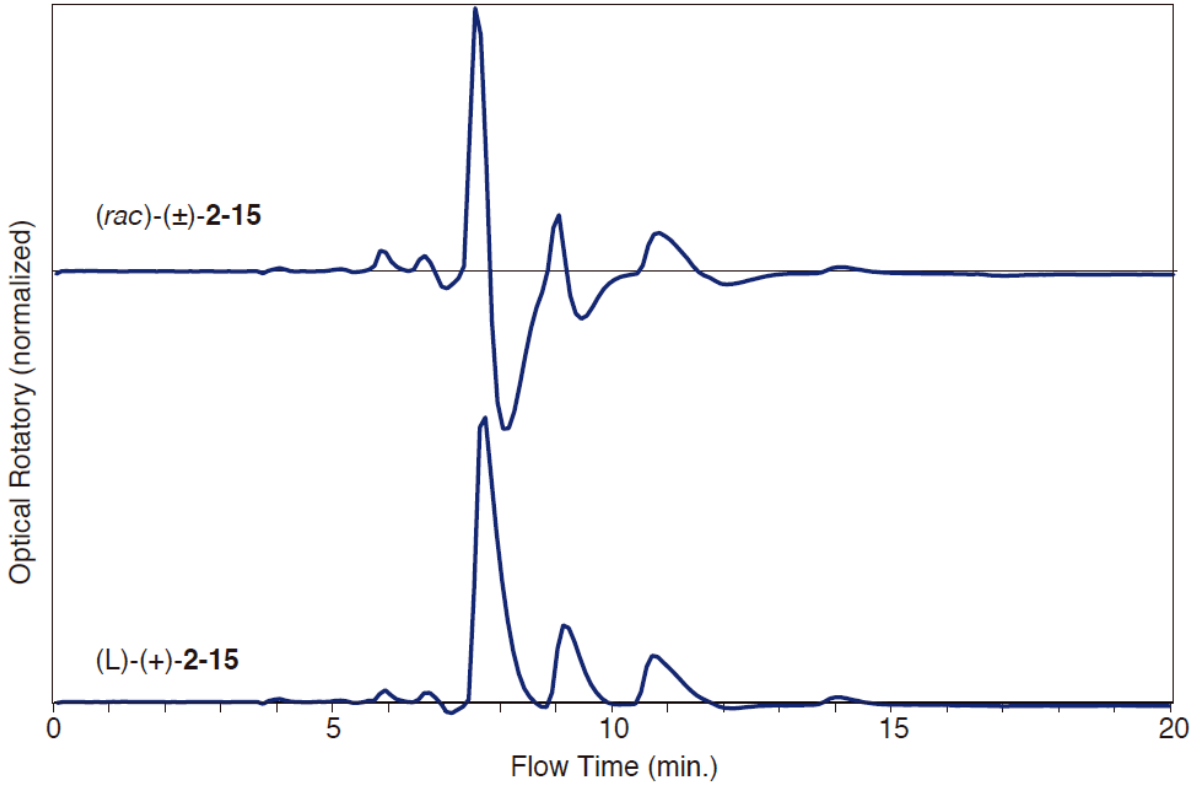


Figure 2-2.　2-15 の光学純度の確認（キラルカラム検出器の旋光計の結果）

続いて、(+)-2,3-Di-*O*-methyl-ester (**2-16**)は **2-15** を NaOH による加水分解によって収率 29%で得た[8]。精製は酢酸エチルによる再結晶であるが、再結晶は何度も繰り返して行わなければならなかった。文献既知の方法ではあるがかなりノウハウがあるのであえて詳細に記す。具体的には、徐々に母液の温度を下げていく際に最初のうちは主生成物の結晶が析出するが、さらに温度が下がるにつれて構造不明の不純物の結晶も析出するため、高温の状態のまま主生成物の結晶を取り出した。また、完全に温度が下がって主生成物と構造不明の不純物の混合結晶になった状態では、主生成物の結晶は透明で副生成物の結晶は白く濁っていることから視覚的に分けて集めた主生成物の結晶をもう一度酢酸エチルで再結晶を行った。さらに、主生成物の結晶を集め酢酸エチルで再結晶することによって融点幅 2 °C 以内の比較的純度の高い化合物を得た（文献[8]値 155-157 °C、測定値 154-156 °C）。しかしながら、この時点での光学純度の確認は旋光度のみでしか確認できず、旋光度は温度による誤差が非常に大きいために正確な光学純度が測定できなかったが、約 50%*ee* と見積もられた。副生成物として大量のオイルが生成したことや、旋光度が文献値から大きく離れていることから、この時点で酒石酸誘導体のラセミ化が起こってしまったものだと考えられる。*R*,*R*)-(+)-2,3-Dimethoxy-*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetracyclohexyl-succinamide (**2-17**)は、**2-16** を $SOCl_2$ によって酸クロライドにした後、Dicyclohexylamine と反応することによって、収率 54%で得た[9]。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって行った後、ジイソプロピルエーテルによって再結晶を行った。参考文献[9]では酸クロライドの合成で PCl_5 と $POCl_3$ を使用していたが、より安価で簡便な $SOCl_2$ でも反応が進行することが分かった。また、アミン合成時も参考文

献では溶媒にベンゼンを使用しているが、より低沸点の塩化メチレンでも反応が進行することが分かったので、塩化メチレンを使用した。酒石酸誘導体 **2-17** の光学純度は旋光度によって測定した。温度や濃度による誤差が大きいため正確な光学純度は測定できなかったが、おおよそ 70~80%*ee* 程度の光学純度であった。酒石酸誘導体のラセミ化はエステルの加水分解反応の際におこったと考えられる。

ラセミ体の (*rac*)-**2-1a** と、酒石酸誘導体キラルホスト(**2-17**)をエタノール中で混合、撹拌すると、ジアステレオマー包接錯体(**2-18**)が生成し、白色固体として沈殿した。この沈殿をエタノールで再結晶によって精製し、収率 35%で **2-18** を得た [9,10]。**2-18** を CH_2Cl_2 にとかし、NaOH 水溶液で洗浄し包摂錯体を分解し、光学活性な(*R*)-(+)-2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene ((*R*)-**2-1a**)を収率 81%で得た [9,10]。比旋光度$[\alpha]_D^{20}$+18.7 (*c* = 0.1, $CHCl_3$), $[\alpha]_D^{20}$+25.7 (*c* = 0.1, methanol) mp 285–288 °C (文献 [9,10] 値$[\alpha]_D^{20}$ +27.1 (*c* = 0.88, methanol)であった。キラルカラムでの光学純度は 75%*ee* であった。**2-18** をもう一度エタノールで再結晶し光学純度が 93%*ee* の (*R*)-**2-1a** を得たが、収率は著しく低下した。さらに再結晶を繰り返しても光学純度が上がることがなかったため、最終的に分取用キラルカラム(CHIRALPAC® IA)を用いて>99%*ee* の (*R*)-**2-1a** を得た(Figure 2-3)。

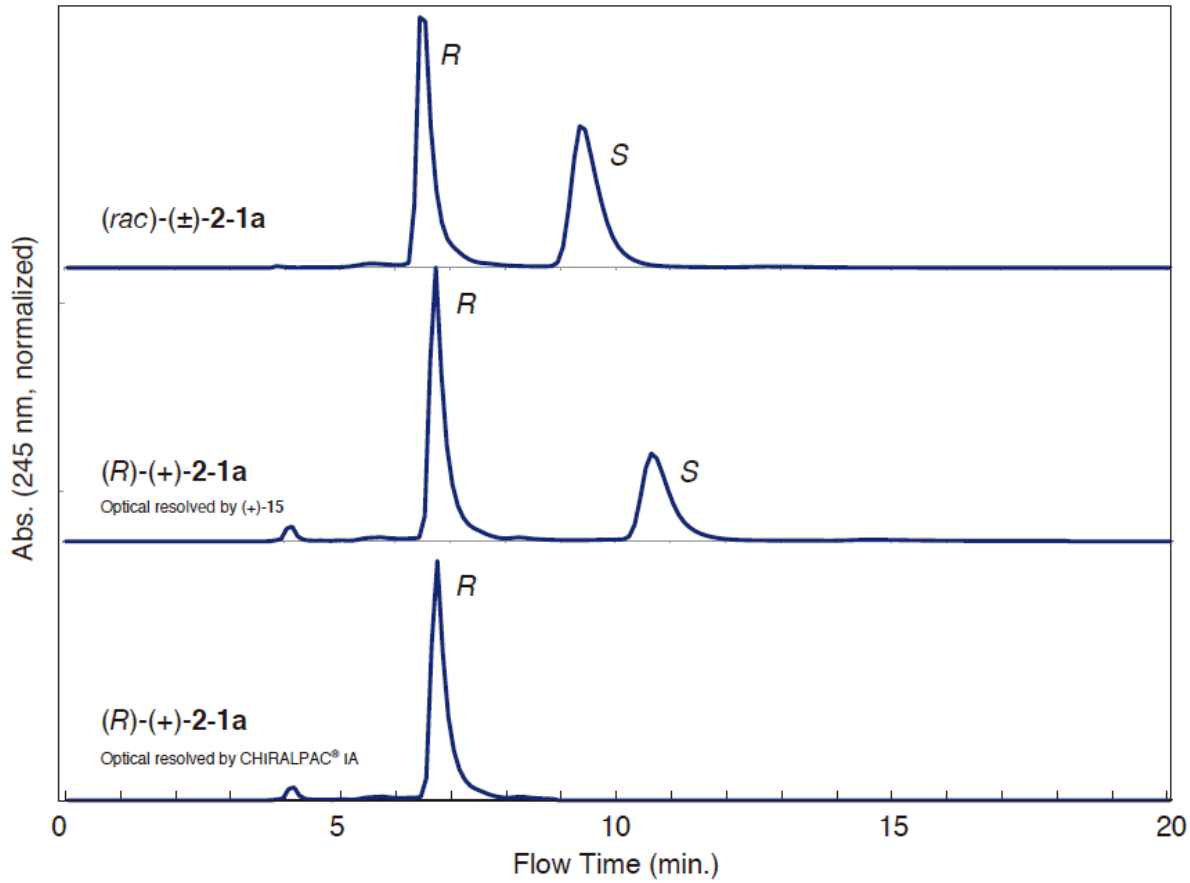
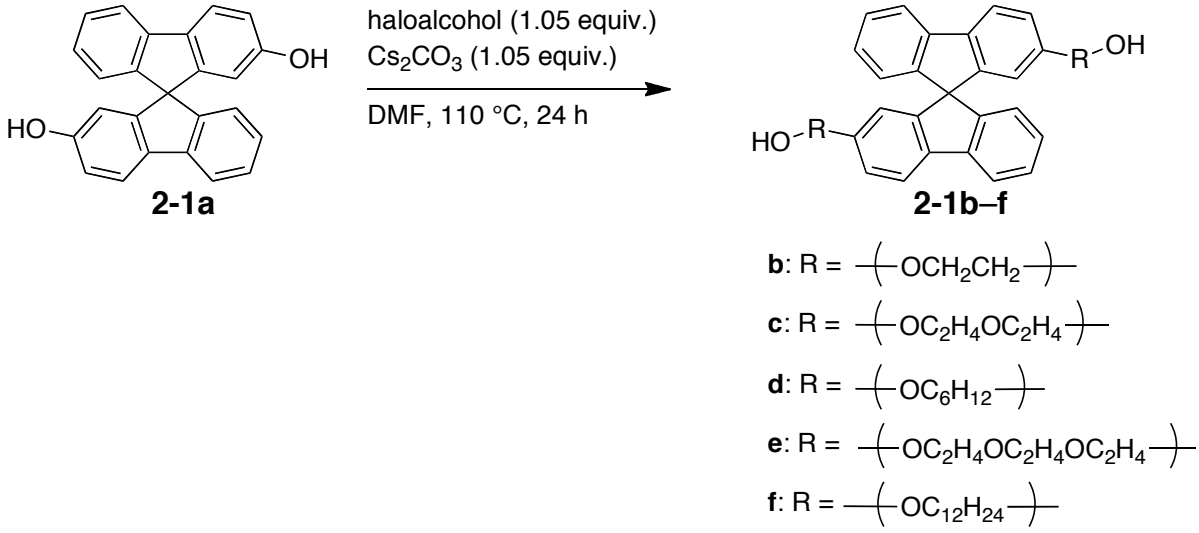


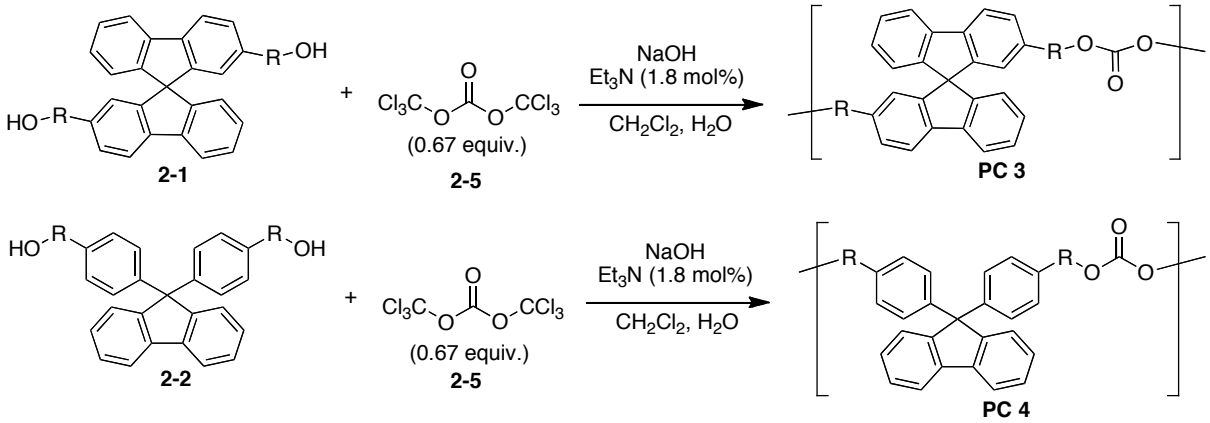
Figure 2-3. 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**)の光学純度の確認（キラルカラム検出器の 245 nm 紫外光吸収の結果）

第三項　ポリカーボネートの合成条件の検討

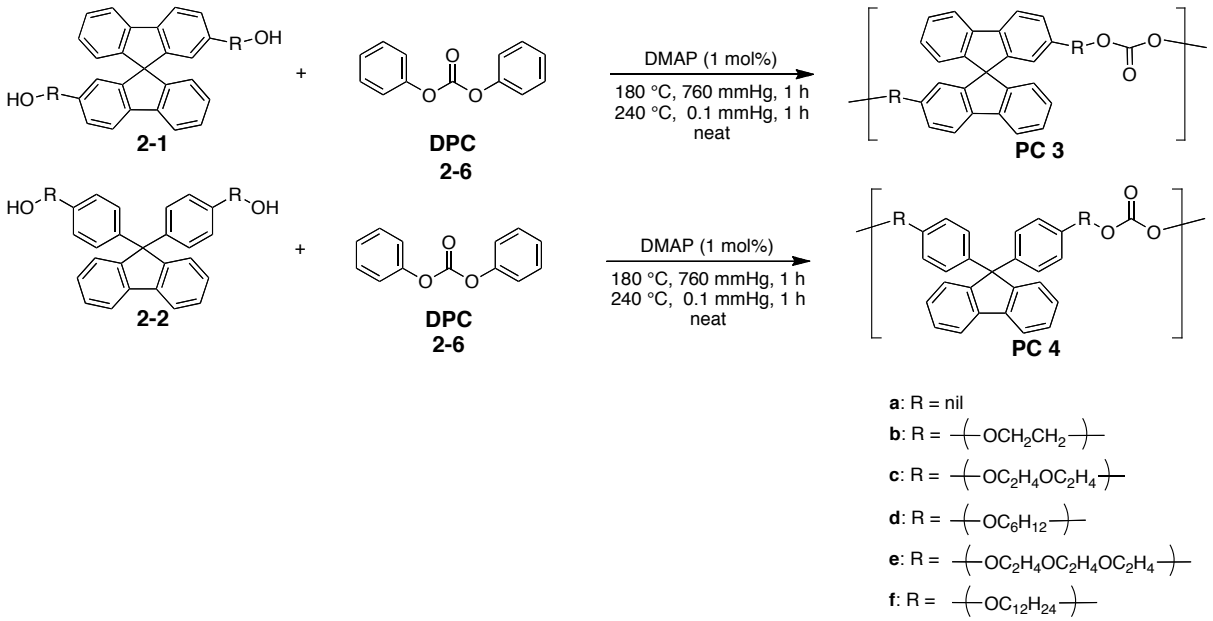
光学活性な(*R*)-**2-1a** でポリカーボネートを重合する前に、ラセミ体の(*rac*)-**2-1a** 及び、その誘導体と、スピロビフルオレンに構造が似ている 9,9-diarylfluorene (**2-2**)で重合条件の検討を行った。トリホスゲンを用いる界面重合法(Scheme 2-8)[11] と、ジフェニルカーボネートを用いるエステル交換法(Scheme 2-9)[12] を、様々な条件で検討した。スピロビフルオレンジオール誘導体 **2-1b–f** は以下の Scheme 2-7 に従って合成した [13]。



Scheme 2-7.　スピロビフルオレンジオール誘導体の合成 [13]



Scheme 2-8.　界面重縮合法によるポリカーボネートの合成 [11]



Scheme 2-9. エステル交換法によるポリカーボネートの合成 [12]

重合の結果を Table 2-1 と Table 2-2 に示す。

Table 2-1. 界面重縮合によるポリカーボネートの合成

Entry	Monomer	Reaction conditions	Product	Yield (%)[b]	M_w[c]	M_w/M_n[c]
1	**2-2a**	0 °C, 15 min, then r.t., 45 min	**PC 4a**	92	32,000	2.3
2	**2-1a**	0 °C, 15 min, then r.t., 45 min	**PC 3a**	85	13,000	4.0
3[d]	**2-1a**	0 °C, 2 h	**PC 3a**	83	3,500	1.4
4[d]	**2-1a**	r.t., 2 h	**PC 3a**	80	3,000	1.6
5	**2-2b**	0 °C, 15 min, then r.t., 45 min	**PC 4b**	30	1,200	1.1
6	**2-1b**	0 °C, 15 min, then r.t., 45 min	**PC 3b**	15	1,400	1.2

[a]Diol (2.87 mmol), NaOH (17.2 mmol), and triphosgene (1.91 mmol) were used in the presence of Et_3N (0.051 mmol) in CH_2Cl_2–H_2O (1:1, 40 mL). [b]MeOH-insoluble part. [c]Estimated by SEC on the basis of polystyrene standards. [d]Et_3N (2.4 mol%) was used.

Table 2-2. エステル交換法によるポリカーボネートの合成

Entry	Monomer	Product	Yield (%)[b]	M_w[c]	M_w/M_n[c]
1	**2-2a**	**PC 4a**	81	1,200	1.1
2	**2-1a**	**PC 3a**	80	1,900	3.2
3	**2-2b**	**PC 4b**	75	75,000	2.3
4	**2-1b**	**PC 3b**	88	32,000	2.5
5	**2-1c**	**PC 3c**	78	12,000	2.2
6	**2-1d**	**PC 3d**	92	13,000	2.1
7	**2-1e**	**PC 3e**	95	32,000	2.1
8	**2-1f**	**PC 3f**	82	14,000	3.6

[a]Diol (1.83 mmol) and DPC (1.83 mmol) were used in the presence of DMAP (0.018 mmol) and $P(OPh)_3$ (7.02 mmol). [b]MeOH-insoluble part. [c]Estimated by SEC on the basis of polystyrene standards.

スピロビフルオレン、ジアリールフルオレン共にアルキルアルコールモノマーではエステル交換法で高分子量のポリカーボネートを得た。それに対して、フェノール性水酸基のモノマーではスピロビフルオレンでもジアリルフルオレンでも高分子量のポリカーボネートは得られなかった。これは水酸基の pK_a の違いと水酸基の立体障害の違いが原因であると考えられる。

フェノール性水酸基の場合、pK_a が小さいので、水酸化ナトリウム水溶液に完全に溶解し、トリホスゲンとの界面重合がすみやかに進行する。しかしながら、アルキルアルコールモノマーでは pK_a が大きいため水酸化ナトリウム水溶液に完全に溶解せず、その結果界面重合が進行しないと考えられる。

それに対して、エステル交換反応ではフェノール性水酸基では求核種である水酸基の立体障害が大きく、反応性が低下しており、さらに副生成物のフェノールによる求核攻撃によって容易に分解反応が起こってしまうために、フェノール性水酸基の方が不利になる。逆にアルキルアルコールモノマーでは pK_a が大きいために、副生成物のフェノールに大きく平衡が傾いているため重合が進行しやすいと考えられ、さらに立体障害も大きくないため容易に重合が進行すると考えられる(Figure 2-4)。

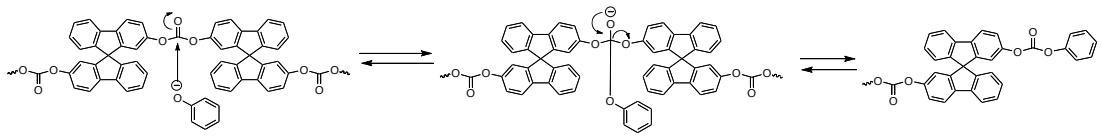


Figure 2-4. エステル交換反応での平衡反応

界面重合法では、アルキルアルコールモノマーではいずれも高分子量のポリカーボネートが得られなかったが、ジアリールフルオレンのフェノール性水酸基モノマーでは高分子量のポリカーボネートが得られた。しかしながら、スピロビフルオレンのフェノール性水酸基のモノマーでは界面重合法においても高分子量のポリカーボネートが得られなかった。これは、ジアリールフルオレンの水酸基はスピロ炭素の *p* 位に結合しており立体障害が小さいが、スピロビフルオレンでは水酸基がスピロ炭素の *m* 位に結合しており、さらにフルオレン環がスピロ炭素で 90°に固定されているために二つの水酸基が近い位置に存在して混み合っていることから立体障害が非常に大きくなり、反応性が低下しているものと考えられる。さらに、ジアリールフルオレンでは水酸基の結合しているベンゼン環が独立しているために pK_a が小さくならないが、スピロビフルオレンでは水酸基の結合しているベンゼン環がフルオレン環であり大きな π 共役をもっていることから pK_a が小さくなり、平衡反応による原料の生成が起こりやすいのも高分子量のポリカーボネートが得られない原因だと考えられる

ビナフトールでは高分子量のポリカーボネートが得られたが [1a]、これはビナフトールの軸回転による立体障害の軽減が寄与しているものと考えられる。スピロビフルオレンは構造が非常に剛直であるため立体障害の軽減をすることができず、その結果反応性が低下したと考えられる。

以上、ラセミ体の(*rac*)-**2-1a** では様々な方法を検討したがいずれも高分子量のポリカーボネートを得ることができなかった。同様に、光学活性な(*R*)-**2-1a** を用いた場合でも高分子量のポリカーボネートは得られなかった。

第四項　ポリカーボネートの物理的性質

合成したポリカーボネートの物理的性質を下の Table 2-3 にまとめた。ガラス転移点(T_g)、5%質量減少温度(T_{d5})ともに、スピロビフルオレンとジアリールフルオレンの間で大きな差はなかった。T_g はスピロビフルオレン、ジアリールフルオレンともにアルキル鎖、オキシエチレン鎖が長くなるにつれて低下するのが観察された。それに対して、T_{d5} はアルキル鎖が導入されていない **a** と **b** の間では大きな差が観察されたが、アルキル鎖の長さの異なる **a-f** の間では大きな差は認められなかった。このことより、アルキル鎖、オキシエチレン鎖がほぼ同一の温度で分解し始めていると考えられる。

スピロビフルオレンとジアリールフルオレンの光学特性を比較すると、ジアリールフルオレンよりもスピロビフルオレンの方が屈折率の高いポリカーボネートが得られた。これはスピロビフルオレンの方が π 結合の多いフルオレン環がより高密度に充填されているためであると考えられる。同様の理由でアッベ数はスピロビフルオレンの方が小さくなっている。さらに、スピロビフルオレン含有のポリカーボネートは高い屈折率を保ちながら非常に低い複屈折をもっている。これは、中心のスピロ炭素によってポリカーボネート主鎖が直角に折れ曲がっており、主鎖に異方性が生じたためだと考えられる。この剛直な構造のために、フェノール性水酸基の反応性が低下し、フェノール性水酸基では高分子量のポリカーボネートが

合成できなかったと考えられる。(*rac*)-**PC-3b**, (*rac*)-**PC-3d**, (*rac*)-**PC-3f** とアルキル鎖が長くなるにつれて T_g は低下するが、屈折率には大きな変化が見られなかった。それに対してオキシエチレン鎖が導入された(*rac*)-**PC-3c** と(*rac*)-**PC-3e** は鎖長が長くなるにつれて屈折率が低下した。これは炭素原子(–CH_2–)の原子屈折が 2.418 であるのに対して、酸素原子(–O–)の原子屈折が 1.643 と低いためと考えられる。

Table 2-3. ポリカーボネートの熱物性と光学特性

Polymer	M_w[a]	T_g (°C)[b]	T_{d5} (°C)[c]				Refractive Index[d]	Birefringence[d]	Abbe Number υ_D[d,e]
			N_2	Char[f] (%)	Air	Char[f] (%)			
PC 4a	32,000	253	455	73	430	68	1.6434	–[g]	22
PC 3a	13,000	269	441	80	435	80	–[h]	–[h]	–[h]
PC 4b	75,000	150	382	16	380	33	1.6366	0.0010	23
PC 3b	32,000	148	381	11	367	43	1.6610	0.0023	19
PC 3c	12,000	89	393	13	367	28	1.6439	0.0008	20
PC 3d	13,000	60	368	6	339	26	1.6522	0.0002	17
PC 3e	32,000	48	338	11	340	23	1.6228	0.0001	21
PC 3f	14,000	16	362	4	364	20	1.6527	0.0004	17
PC-bisA[i]	–[g]	–[g]	–[g]	–[g]	–[g]	–[g]	1.5850	0.106	31

[a]Estimated by SEC on the basis of polystyrene standards. [b]Glass transition temperature was obtained at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen (50 mL/min). [c]5% Decomposition temperature was obtained at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen (50 mL/min) or air atmosphere. [d]Measured using Kalnew Precision Refractometer with a 587.6 nm line laser. [e]Abbe number $\upsilon_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$; ($n_D$ 587.6 nm, n_F 486.1 nm, n_C 656.3 nm). [f]Char yield (wt %) at 500 °C. [g]Not evaluated. [h]No self-standing film was obtained. [i]See, ref. 14, 15.

第五項　ポリカーボネートのらせん構造の検討

ラセミ体の(*rac*)-**2-1a** を用いた(*rac*)-**PC-3a** では、多少のモノマー選択性はあるものの、モノマー(*R*)-**2-1a** および(*S*)-**2-1a** がほぼランダムに結合し、ポリマー構造には規則性はなく，したがってらせんのような特定の構造はもたないと考えられる。(*R*)-**2-1a** および(*R*)-**PC-3a** の UV スペクトル(Figure 2-5)から、ポリマーの吸収はモノマーの吸収に比べ短波長側にシフトしていることがわかった。また(*R*)-**PC-3a** は可視領域に吸収がなく、透明であった。(*R*)-**2-1a** および(*R*)-**PC-3a** の CD スペクトル(Figure 2-5)において、コットン効果の強度がビナフチル基の場合 [1a] に比べていずれも小さかった。ビ-1,1'-ナフチル基やビ-3,3'-アントリル基の場合、ナフタレン環やアントラセン環の二面角の変化により、それらのコットン効果は大きく変化する事が知られている [16]。スピロビフルオレンと同様に対称な構造を持つビ-3,3'-アントリル基では、理論上 90°でコットン効果は消失する [16]。このことから，(*R*)-**2-1a** および(*R*)-**PC-3a** の場合でも、フルオレン環がほぼ直交した構造をもつため、コットン効果の強度が小さかったと考えられる。(*R*)-**2-1a** と(*R*)-**PC-3a** の CD スペクトルを比較すると、280 nm 付近のコットン効果に大きな違いが認められる。この現象は、ポリ（ビナフチル炭酸エステル）の場合で見られた

変化[1a]と同様であり、(*R*)-**PC-3a** が特定の構造をとっている可能性を示唆している。

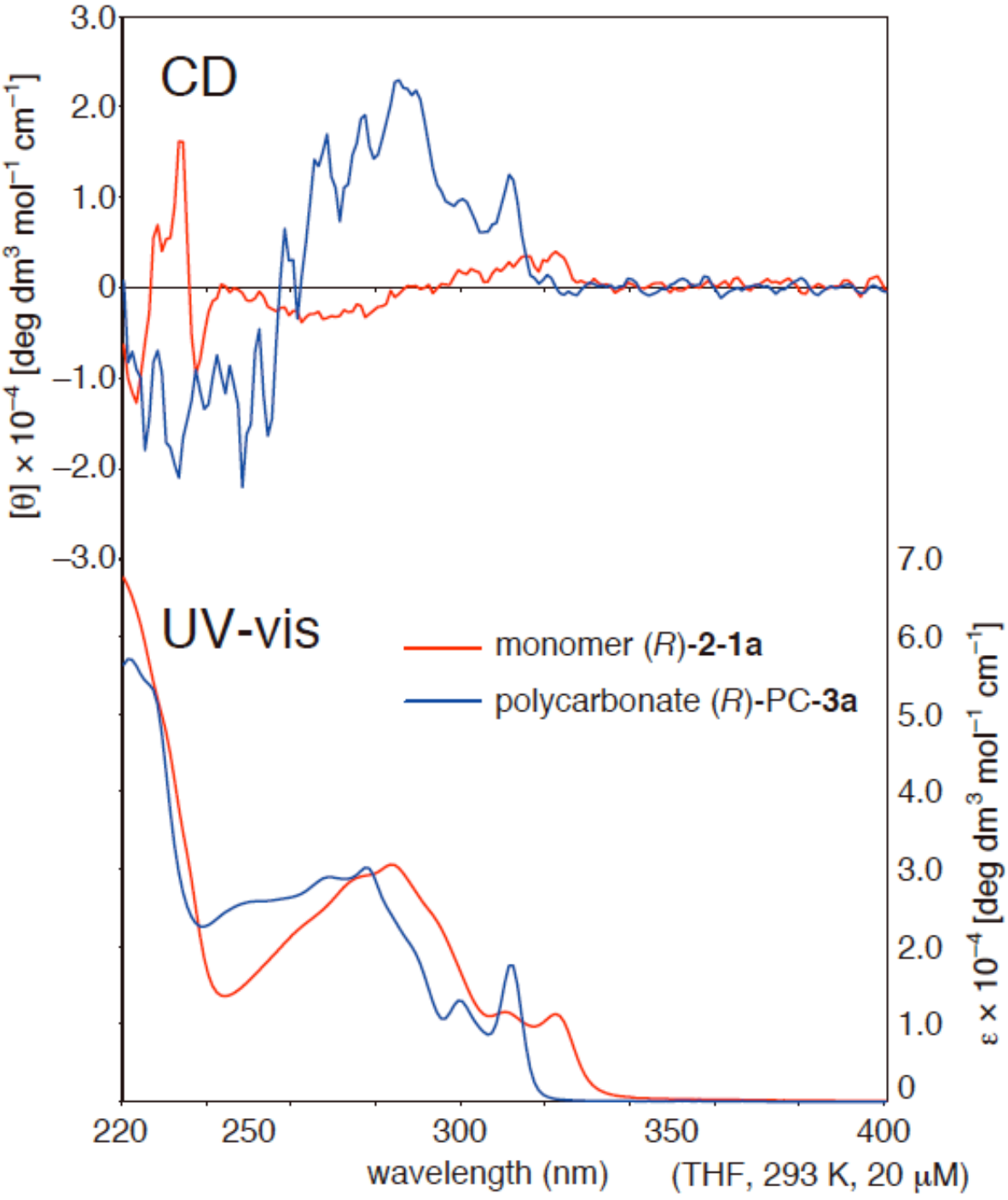


Figure 2-5. (*R*)-**2-1a** および(*R*)-**PC-3a** の UV-vis スペクトルと CD スペクトル

また、0–60°C の温度範囲で CD スペクトルを測定したが(Figure 2-6)、コットン効果の大幅な変化は観測されなかったことから、比較的安定ならせん構造をとっているのではないかと考えられる。

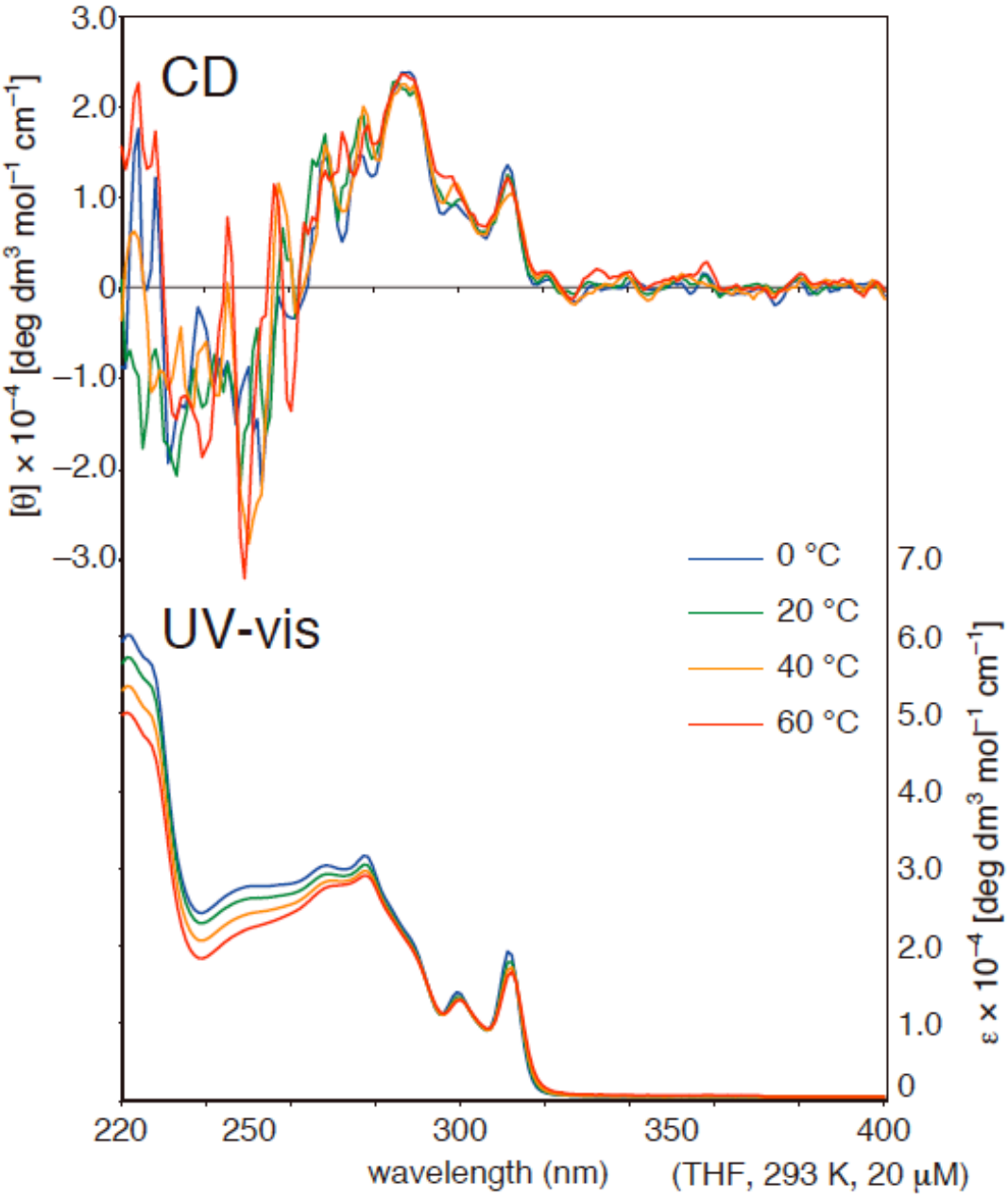


Figure 2-6. (*R*)-**PC-3a** の UV-vis スペクトルと CD スペクトルの温度変化測定

以上の結果およびこれまでの C_2 キラルユニットをもつポリカーボナートの結果[1]から総合的に判断して、光学活性なジヒドロキシスピロビフルオレン(*R*)-**2-1a** から得られるポリカーボナート (*R*)-**PC-3a** はらせん構造をとっていることが強く支持された。特に、ビナフチルやビフェニル構造に比べてスピロビフルオレン構造は硬く、その二面角の変化が小さいことから比較的安定ならせん構造をとっているものと考えられる。ポリカーボネートの MM2 構造計算の結果から、コイル型の 4/1 らせん構造を形成していると考えられる(Figure 2-7)。また、内孔の大きさは 6.7 Å と、これまでのビナフトールのポリカーボネートに比べて大きならせん高分子になっている事が示唆される。

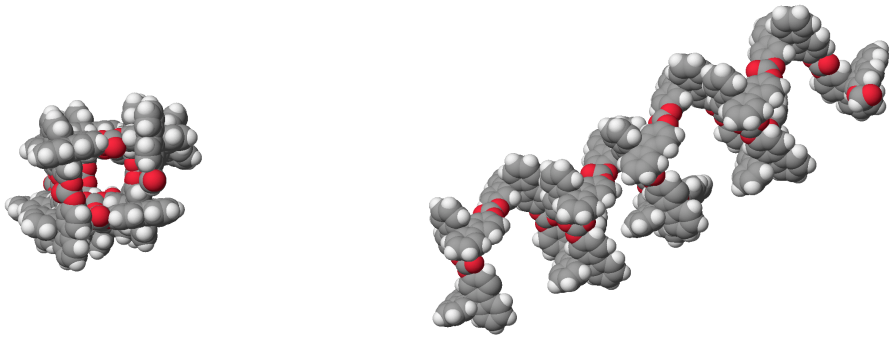


Figure 2-7.　ポリカーボネート(*R*)-**PC-3a** の MM2 構造計算

第三節　まとめ

既報に従って、光学活性な(*R*)-(+)-2,2’-dihydroxy-9,9’-spirobifluorene ((*R*)-**2-1a**)を合成した。得られた光学活性な(*R*)-**2-1a** を用いてポリカーボネートを合成した。共役性が高いことと主鎖が剛直に折れ曲がっている構造によってスピロビフルオレンを含むポリカーボネートは高屈折率且つ低複屈折であった。

得られた光学活性なポリカーボネートの CD スペクトルでは、スピロビフルオレンの直角に折れ曲がった構造に由来する小さなコットン効果が観察された。ビナフトールのポリカーボネートでは大きなコットン効果を示したが、これはビナフトールの構造の柔軟性と、非対称性が原因であり、スピロビフルオレンは対称性が高く剛直であるためコットン効果が現れにくかったと考えられる。この結果は、コイル型 4/1 らせん高分子構造の形成を支持するものであり、スピロビフルオレンが新たな C_2 キラルユニットとして非常に有用であることがわかった。

第四節　実験項

2-Iodobiphenyl (**2-8**)[2,4]

1L ナスフラスコにあらかじめ乳鉢で粉砕した 2-Aminobiphenyl (**2-7**) 100 g (588 mmol)を入れ、水 300 mL を加えて撹拌しながら、濃塩酸 50.5 mL (612 mmol)を加え、撹拌しながら 0 °C まで冷却した。次に、あらかじめ乳鉢で粉砕した $NaNO_2$ 45.0 g (652 mmol)を加えて、0 °C で 20 分間撹拌させた。次に、あらかじめ乳鉢で粉砕した KI 106 g (639 mmol)を加え、室温で 20 時間撹拌した。ether で 4 回抽出した後、有機層を 3 M HCl で 2 回洗浄、saturated $NaHCO_3$ 水溶液で 1 回洗浄、saturated $Na_2S_2O_3$ 水溶液で 1 回洗浄、saturated NaCl 水溶液で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥させた後、ether を減圧留去し、25.0 Pa (0.188 mmHg), 85 °C で減圧蒸留し、粗生成物 **2-8** を得た。

2-8: 紫色オイル. {180 g, (640 mmol), 99%}: bp. 85.0 °C (25.0 Pa, 0.188 mmHg). R_f value 0.4 (eluent : Hexane / ethyl acetate : 4 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.95 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.44–7.24 (m, 7 H, Ph–*H*), 7.02 (ddd, *J* = 8.0, 8.0, 2.0 Hz, 1 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 146.6, 144.1, 139.4, 130.1, 129.2, 128.8, 128.1, 127.9, 127.6, 98.6 ppm. IR (NaCl) ν_{max}: 3057 (w, C–H), 1460 (m, C=C), 1016 (m, Ph–I) cm^{-1}.

9-(2'-Biphenyl)-9-fluorenol (**2-9**)[2,4]

1 L の 4 つ口フラスコに Mg 15.8 g (650 mmol)を細かく切ってヒートガンで真空乾燥させたものを加え、ついで Mg 表面の酸化被膜を除去するための I_2 をひとかけら加え、Ar 置換した。ether 100 mL をシリンジで加えた後、2-Iodobiphenyl (**2-8**) 180 g (640 mmol) の ether (CaH_2 で一晩撹拌乾燥させたもの)溶液 200 mL を加えた。(この際、急激に反応するので系中の温度が上がりすぎて、吹きこぼれないように注意する。)そのまま室温で 1 時間撹拌した後、9-Fluorenone 109 g (650 mmol) THF (CaH_2 で一晩撹拌乾燥させたもの)溶液 200 mL を加えた。2 時間還流した後、室温で 2 時間撹拌し、析出した固体に saturated NH_4Cl 水溶液を加えて加水分解した後、少量の 3 M HCl を加えて水相を酸性にした後、CH_2Cl_2 で有機層を抽出し有機層を saturated NaCl 水溶液で洗った後、$MgSO_4$ で乾燥させ、減圧流去した。その後、粗生成物を toluene で再結晶し 0.5 mmHg, 120 °C で完全に toluene を蒸発させて目的物 **2-9** を得た。

2-9: 白色固体. {134 g, (401 mmol), 63% 2 steps}: mp 174.1–174.7 °C. R_f value 0.4 (eluent: hexane / ethyl acetate = 2 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.53 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.5 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.28–7.17 (m, 9 H, Ph–*H*), 6.89 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.81 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.5 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.59 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 5.99 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.25 (s, 1 H, –O*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 150.5, 141.0, 140.3, 140.2, 139.6, 131.3, 128.8, 128.7, 127.9, 127.1, 126.8, 126.2, 126.1, 125.1, 124.3, 120.0, 82.4 ppm.

9,9’-spirobifluorene (**2-10**)[2,4]

1 L ナスフラスコに 9-(2’-Biphenyl)-9-fluorenol (**2-9**) 134 g (401 mmol)に acetic acid 1 L に溶かした後、濃塩酸 30 mL を加え、20 分間還流した後、室温にさました。水 1 L に加えて 0 °C で撹拌しているところに、NaOH を加えて、塩基性になるまで中和する。吸引濾過して、析出した固体を回収し、析出した固体を CH_2Cl_2 にとかして 1 M の NaOH 水溶液で一回洗浄する。その後、saturated $NaHCO_3$ 水溶液で一回洗浄し、saturated NaCl 水溶液で一回洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥させ、減圧流去した。toluene で再結晶し 0.5 mmHg, 120 °C で toluene を完全に蒸発させ粗生成物 **2-10** を得た。

2-10: 白色固体. {134 g, (423 mmol), 99%}: mp 202.7–204.8 °C. R_f value 0.9 (eluent: hexane / ethyl acetate = 2 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.83 (d, *J* = 7.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.35 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.10 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 6.71 (d, *J* = 7.6 Hz, 4 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.7, 141.7, 127.8, 127.7, 124.0, 120.0, 65.9 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3011 (m, C–H), 1445 (s, C=C) cm^{-1}.

2,2’-Diacetyl-9,9’-spirobifluoren (**2-11**)[5]

1 L 四つ口フラスコに $AlCl_3$ 127 g (948 mmol)を CH_3NO_2 250 mL に溶かし、溶液を 0 °C にした。acetyl chloride 67.3 mL (948 mmol)を加え、溶液を 0 °C に保ちつつ、9,9’-spirobifluoren (**2-10**) 100 g (316 mmol)を乾燥 CH_2Cl_2 (CaH_2 で一晩撹拌し、乾燥させたもの) 500 mL にとかしたものを 1 時間かけて滴下した。0 °C で 1 時間撹拌した後、室温で 12 時間撹拌した。氷の入った 1 M HCl 水溶液に注いで、$AlCl_3$ を分解した後、有機層を CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、1 M HCl で 3 回洗浄した後、saturated $NaHCO_3$ 水溶液で 1 回洗浄し、saturated NaCl 水溶液で 1 回洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥し、有機溶媒を減圧留去した。生成物を CH_2Cl_2 にとかし、Hexane に注いで再沈殿した。目的物 **2-11** を得た。

2-11: 白色固体. {124 g, (310 mmol), 98%}: mp 255.0–258.0 °C. R_f value 0.4 (eluent: hexane / ethyl acetate = 2 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.02 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.42 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.30 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.17 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.42 (s, 6 H, –COC*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 197.6, 149.1, 148.3, 146.7, 140.4, 136.7, 129.3, 129.2, 128.3, 124.1, 123.8, 121.2, 120.1, 65.8, 26.7 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1678 (s, C=O), 1359 (m, C=C), 1255 (m, Ph–O) cm^{-1}.

2,2’-Diacetoxy-9,9’-spirobifluorene (**2-12**)[6]

1 L ナスフラスコに *m*-Chloroperoxybenzoic Acid (*m*CPBA) (40% 含水物) 216 g (750 mmol)、2,2’-Diacetyl-9,9’-spirobifluorene (**2-11**) 100 g (250 mmol)、$CHCl_3$ 800 mL を加えた後、12 時間還流した。室温に冷ました後、saturated Na_2SO_3 水溶液を加え撹拌し、有機層を分取し、saturated Na_2CO_3 水溶液を加え撹拌した。有機層を分取し saturated NaCl 水溶液で 1 回洗浄し、$MgSO_4$

で乾燥させた後溶媒を減圧留去した。粗生成物 **2-12** を得た。

2-12: 淡茶色固体. {127 g, (293 mmol), 99%}: mp 135.0–137.0 °C. R_f value 0.2 (eluent : Ethyl acetate / Hexane : 1 / 4) ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.35 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.12 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.10 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.74 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.46 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.16 (s, 6 H, –OC*H*$_3$) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1753 (s, C=O), 1450 (s, C=C), 1204 (s, C–O) cm^{-1}.

2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**)[6]

500 mL ナスフラスコに 2,2'-Diacetoxy-9,9'-spirobifluorene (**2-12**) 127 g (293 mmol)、methanol 400 mL を加えて溶解し、NaOH 25.0 g (625 mmol) 200 mL 水溶液を加えて 30 分室温で撹拌した。3 M HCl を加えて溶液を酸性にした後、ether で 10 回抽出した。saturated NaCl 水溶液で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥し、溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 4 / 1) R_f value 0.1 で精製を行った。生成物 **2-1a** を得た。

2-1a: 白色固体. {102 g, (294 mmol), 99%}: mp 286.0–288.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 4 / 1), ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, Acetone-d_6, δ): 8.28 (s, 2 H, –O*H*), 7.82 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.89 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.33 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.04 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.88 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.64 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.16 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.32 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.04 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.82 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.18 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 4.66 (s, 2 H, –O*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, Acetone-d_6, δ): 158.5, 121.9, 149.2, 142.8, 134.1, 128.5, 127.1, 124.3, 121.9, 119.8, 115.9, 111.4, 66.1 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3434 (br, O–H), 1608 (s, C=C), 1450 (s, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 285 (30520).

L-(+)-diethyl tartrate (**2-14**)[7]

Dean-Stark trap と還流管をつけた 1 L ナスフラスコに L(+)-tartaric acid (**2-13**) 200 g (1.33 mol), Montmorillonite K-10 20 g, ethanol 300 mL, toluene 200 mL を加えて 7 日間還流した。その間適宜水抜きと ethanol, toluene を足すことを行った。水が出なくなったら、セライト濾過して Monmorillonite K-10 を取り除き、溶媒を減圧留去して、200 Pa, 112 °C で減圧蒸留して精製した。光学純度は CHIRALPAC® AD-H（ダイセル化学工業）(eluent: ^{i}propanol / *n*-hexane 10 / 90, 1.0 mL/min. 40 °C)で確認した。

2-14: 無色透明オイル. {196 g, (950 mmol), 71%}: bp 112.0 °C (200 Pa). 99.9%*ee*. R_f value 0.3 (eluent : Hexane / ethyl acetate : 2 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 4.56 (s, 2 H), 4.29 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 3.77 (s, 2 H), 1.31 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H) ppm. IR (NaCl) ν_{max}: 3627 (br, O–H), 2985 (s,

C–H), 1758 (s, C=O), 1272 (s, CO–OC), 1032 (s, COO–C) cm^{-1}.

(+)-(2*R*,3*R*)-Diethyl di-*O*-methyltartrate (**2-15**)[8]

滴下ロートと還流管と三方コックを付けた 1 L 四つ口フラスコにあらかじめ Hexane で 3 回洗った NaH (60%) (in oil) 76.0 g (1.90 mol)を加え、あらかじめ CaH_2 で一晩乾燥させた ether 400 mL を加えて 0 °C に保って激しく撹拌した。そこに、L-(+)-Diethyl Tartrate (**2-14**) 196 g (950 mmol)の乾燥 ether 溶液 400 mL を滴下ロートを用いて 1 時間かけて滴下した。滴下が終わった後、1 時間還流を行い再び 0 °C に冷却した後、ether をデカンテーションで除去した。その後、3 回乾燥 ether で洗浄してデカンテーションで ether を除去した。0 °C に保ったまま CH_3I 150. mL (345 g, 2.43 mol)を滴下ロートを用いて 1 時間 30 分かけて滴下し、しばらく 0 °C に保ったまま、後に室温に上げて 24 時間撹拌させた。saturated NH_4Cl 水溶液を加えて、沈殿している白色固体を溶かし、CH_2Cl_2 で有機層を抽出した。水で洗浄後、brine で洗浄して、$MgSO_4$ で乾燥して減圧留去して CH_2Cl_2 を除去した。100 Pa, 86 °C で減圧蒸留して透明オイルを得た。光学純度は CHIRALCEL® OD（ダイセル化学工業）(eluent: ^{i}propanol / *n*-hexane 5 / 95, 1.0 mL/min. 40 °C)で確認した。

2-15: 無色透明オイル. {138 g, (590 mol), 62%}: 99.9%*ee*. bp 86.0 °C (100 Pa). R_f value 0.5 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 1 / 2). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 4.30 (q, J = 7.1 Hz, 4 H), 4.21 (s, 2 H), 3.46 (s, 6 H), 1.66 (s, 2 H), 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 6 H) ppm. IR (NaCl) ν_{max}: 2984 (m, C–H), 1757 (s, C=O), 1270 (m, CO–OC), 1192 (m, C–O), 1033 (m, COO–C) cm^{-1}.

(+)-2,3-Di-*O*-methyl-tartaricacid (**2-16**)[8]

1 L ナスフラスコに(+)-(2*R*,3*R*)-Diethyl Di-*O*-methyltartrate (**2-15**) 83.3 g (356 mmol)を加え、methanol 300 mL に溶解させた。0 °C に冷やして撹拌しているところに、NaOH 29.2 g (730 mmol)水溶液 500 mL をゆっくり滴下した。そのまま 0 °C で 1 時間撹拌させた後、0 °C に保ったまま濃塩酸を 61.0 mL (740 mmol)ゆっくり滴下させて酸性にした。その後、40 °C に保ってエバポレーターで水を除去した。ethyl acetate を 800 mL 加えて、1 時間還流した。生成物は ethyl acetate に溶解し、副生成物の NaCl は溶解しないので、ethyl acetate 溶液をろ過して NaCl を取り除いた。ethyl acetate 溶液を $MgSO_4$ で乾燥させて、減圧留去して ethyl acetate を取り除いた。得られた黄色固体を ethyl acetate で再結晶を行った。目的物 **2-16** を得た。

2-16: 白色固体. {18.2 g, (102 mmol), 29%}: mp 154.0–156.0 °C. R_f value 0.0 (eluent: ethyl acetate). IR (KBr) ν_{max}: 2996 (br, O–H), 1731 (s, C=O), 1454 (m, O–H), 1239 (s, C–O), 1117 (s, C–O) cm^{-1}.

(*R*,*R*)-(+)-2,3-Dimethoxy-*N*,*N*,*N'*,*N'*-tetracyclohexyl-succinamide (**2-17**)[9]

200 mL ナスフラスコに酒石酸誘導体(+)-2,3-Di-*O*-methyl-tartaricacid (**2-16**) 18.2 g (102 mmol)、$SOCl_2$ 60mL (98.3 g, 833 mmol)、DMF 1 滴を加えて、4 時間還流した。トラップ管を液体窒素で冷却しながら、80 °C で減圧留去して $SOCl_2$ を留去した。CH_2Cl_2 100 mL に溶解させ、完全

に溶けてから 0 °C に冷却した。これを、Dicyclohexylamine 100 mL (91.0 g, 503 mmol)の CH_2Cl_2 溶液 200 mL に滴下ロートを用いてゆっくりと注ぎ、室温で 12 時間撹拌した。3 M HCl を加えて、未反応のジシクロヘキシルアミンを沈殿させ、濾別して、固体を取り除いた。ろ液を saturated $NaHCO_3$ 水溶液で洗浄し有機層を CH_2Cl_2 で抽出し、saturated NaCl 水溶液で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥させて減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : CH_2Cl_2 / Hexane : 1 / 1)で精製した。得られた橙色オイルを diisopropylether に溶かし、ゆっくりと蒸発させることによって白色結晶を得た。

2-17: 白色結晶. {26.3 g, (54.7 mmol), 54%}: R_f value 0.3 (eluent : CH_2Cl_2 / Hexane : 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 4.58 (s, 2 H, C–*H*), 3.91 (t, *J* = 11.0 Hz, 2 H, –NC–*H*), 3.42 (s, 6 H, –OCH_3), 2.89 (t, *J* = 11.0 Hz, 2 H, –NC–*H*), 2.50-2.37 (m, 4 H, –NCHCH_2–), 1.91-1.07 (m, 36 H, –CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ) 167.9, 78.8, 57.3, 56.7, 56.4, 31.3, 30.9, 29.7, 29.5, 26.6, 25.8, 25.7, 25.4, 25.3 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2930 (s, C–H), 1642 (s, C=O), 1451 (m, C–H), 1184 (m, C–N), 1121 (m, C–O) cm^{-1}.

ジアステレオマー包接錯体(**2-18**)[9,10]

10 mL サンプル瓶に(±)-2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 950 mg (2.73 mmol)と(*R,R*)-(+)-2,3-Dimethoxy-*N,N,N',N'*-tetracyclohexyl-succinamide (**2-17**) 1.31 g (2.73 mmol)を入れ ethanol 5.0 mL に溶かした。そのまま冷凍庫に入れて、48 時間静置した。吸引ろ過して白色の固体を得た。ethanol で再結晶を行い、白色固体目的物 **2-18** を得た。

2-18: 白色固体. {390 mg, (0.471 mmol), 35%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.72 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.33 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.01 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.72 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.66 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.11 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 4.45 (s, 2 H, C–*H*), 3.85 (t, *J* = 11.0 Hz, 2 H, –NC–*H*), 3.11 (s, 6 H, –OCH_3), 2.79 (t, *J* = 11.0 Hz, 2 H, –NC–*H*), 2.26–2.24 (m, 4 H, –NC–CH_2–), 1.80–1.08 (m, 36 H, –CH_2–) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3249 (m, O–H), 2926 (s, C–H), 1620 (s, C=O), 1455 (s, C=C), 1291 (s, Ph–O), 1189 (m, C–N), 1117 (m, C–O) cm^{-1}.

(*R*)-(+)-2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene ((***R***)-**2-1a**)[9,10]

200 mL ナスフラスコにジヒドロキシスピロビフルオレンと酒石酸誘導体の包接錯体(**2-18**) 13.9 g (16.8 mmol)を加え、CH_2Cl_2 80 mL を加えてとかす。NaOH 1.60 g (40.0 mmol)水溶液 80 mL を加えて 5 時間激しくかき混ぜたあと、水層を分取して 3 M HCl 水溶液で酸性にした。析出した固体を ether で 2 回抽出し、saturated NaCl 水溶液で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥して減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 4 / 1) R_f value 0.1 で精製を行い目的物(*R*)-(+)-**2-1a** を得た。

(*R*)-(+)-**2-1a**: 白色固体. {4.71 g, (13.5 mmol), 81%}: mp 286.0–288.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 4 / 1). $[\alpha]_D^{23}$ +18.7 (*c* = 0.1, $CHCl_3$). 75%*ee*. retention time (0.46 cm *f* × 25

cm, CHIRALPAC® AD-H, 30 °C, 1.0 mL/min, 6.0 min (hexane / isopropanol : 8 / 2). (enantiomer 9.7 min)). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, Acetone-d_6, δ): 8.28 (s, 2 H, –O*H*), 7.82 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.89 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.33 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.04 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.88 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.64 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.16 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.32 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.04 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.82 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.18 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 4.66 (s, 2 H, –O*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, Acetone-d_6, δ): 158.5, 121.9, 149.2, 142.8, 134.1, 128.5, 127.1, 124.3, 121.9, 119.8, 115.9, 111.4, 66.1 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3434 (br, O–H), 1608 (s, C=C), 1450 (s, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 285 (30520).

2,2'-Bis(2-hydroxyethoxy)-9,9'-spirobifluorene (**2-1b**)（**2-1a** からの合成）[13]

100 mL 二つ口ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 1.5 g (4.31 mmol)、Cs_2CO_3 2.93 g (9.00 mmol)、DMF 10 mL を加えて、Ar ガスで置換した後、110 °C に加熱した。Ethylene Chlorohydrin 0.604 mL (724 mg, 9.00 mmol)を加えて 110 °C で 12 時間撹拌した。反応終了後、水に注いで DMF と Cs_2CO_3 を水に溶かした。濾過して固体を回収し CH_2Cl_2 に溶かしたのち、NaCl 水溶液で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥して減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : EtOAc / *n*-Hexane : 1 / 2 → 3 / 2)で精製を行ない、白色固体(**2-2b**)を得た。

2,2'-Bis(2-hydroxyethoxy)-9,9'-spirobifluorene (**2-1b**)（**2-12** からの合成）

100 mL 二つ口ナスフラスコに 2,2'-Diacetoxy-9,9'-spirobifluorene (**2-12**) 1.00 g (2.31 mmol), Cs_2CO_3 1.51 g (4.62 mmol, 2.0 eq.), Ethylene Chlorohydrin 1.55 mL (1.86 g, 23.1 mmol, 10 eq.), DMF 20 mL を加えて、Ar ガスで置換し 100 °C で 24 時間撹拌した。24 時間後 Cs_2CO_3 2.00 g (6.14 mmol, 2.7 eq.), Ethylene Chlorohydrin 1.55 mL (1.86 g, 23.1 mmol, 10 eq.)を加えて 100 °C で 12 時間撹拌し、Cs_2CO_3 2.00 g (6.14 mmol, 2.7 eq.)を加えて 100 °C で 12 時間撹拌し、Cs_2CO_3 2.00 g (6.14 mmol, 2.7 eq.)を加えて 100 °C で 12 時間撹拌し、Cs_2CO_3 2.00 g (6.14 mmol, 2.7 eq.)を加えて 100 °C で 12 時間撹拌した後、反応溶液を水に注ぎ濾過して固体を回収した。回収した固体を CH_2Cl_2 に溶かして水で洗浄し、Brine で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : EtOAc / *n*-Hexane : 1 / 2 → 3 / 2)で精製を行ない、白色固体(**2-1b**)を得た。CH_2Cl_2 に溶解させ、徐々に溶媒を蒸発させると淡褐色柱状結晶を得た。

2-1b: 白色固体. {933 mg, (2.14 mmol), 50%}: mp 133.0–135.0 °C. R_f value 0.55 (eluent : EtOAc). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.72 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.31 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.03 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.89 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.69 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.26 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 3.86 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H, –PhOC*H*$_2$CH$_2$–), 3.78 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H,–CH$_2$C*H*$_2$OH), 2.05 (s, 2 H, –O*H*)

ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 158.8, 150.6, 148.3, 141.4, 134.8, 127.7, 126.7, 123.8, 120.7, 119.1, 114.2, 110.1, 69.1, 65.8, 61.0 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3376 (br, O–H), 2929 (m, C–H), 1607 (s, C=C), 1448 (s, C=C), 1267 (s, PhC–O), 1076 (Ph–O) cm^{-1}. HRMS–FAB (*m*/*z*): $[M]^+$ calcd for $C_{29}H_{24}O_4$, 436.1675; found, 436.1665.

2,2'-Bis[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]-9,9'-spirobifluorene (**2-1c**) [13]

50 mL ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 1.50 g (4.31 mmol)、Cs_2CO_3 2.93 g (9.00 mmol)、DMF 10 mL を加えて、Ar ガスで置換した後、110 °C に加熱した。2-(2-Chloroethoxy)ethanol 0.949 mL (1.12 g, 9.00 mmol)を加えて 110 °C で 12 時間撹拌した。反応終了後、水に注いで DMF と Cs_2CO_3 を水に溶かした。濾過して固体を回収し CH_2Cl_2 に溶かして、NaCl 水溶液で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥して減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : EtOA)で精製を行ない、白色固体(**2-1c**)を得た。

2-1c: 白色固体, {6.23 g, (9.94 mmol), 86%}: mp 102.0–105.0 °C. R_f value 0.25 (eluent : EtOAc) ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.71 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.30 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.02 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.90 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.67 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.27 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 3.92 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H, –PhOC*H*$_2$CH$_2$–), 3.68 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H, –PhOCH$_2$C*H*$_2$O–), 3.62 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H, –OC*H*$_2$CH$_2$OH), 3.52 (t, *J* = 4.5 Hz, 4 H, –OCH$_2$C*H*$_2$OH), 2.44 (s, 2 H, –O*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 158.8, 150.6, 148.3, 141.4, 134.7, 127.6, 126.6, 123.8, 120.7, 119.1, 114.3, 110.0, 72.4, 69.4, 67.3, 65.8, 61.4 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3407 (br, O–H), 2872 (m, C–H), 1605 (s, C=C), 1448 (s, C=C), 1267 (s, PhC–O), 1130 (s, Ph–O) cm^{-1}. HRMS–FAB (*m*/*z*): $[M]^+$ calcd for $C_{33}H_{32}O_6$, 524.2199; found, 524.2215.

2,2'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)-9,9'-spirobifluorene (**2-1d**) [13]

100 mL 二つ口ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 1.50 g (4.31 mmol)、Cs_2CO_3 2.93 g (9.00 mmol)、DMF 10 mL を加えて、Ar ガスで置換した後、110 °C に加熱した。6-Bromohexanol 1.22 mL (1.63 g, 9.00 mmol)を加えて 110 °C で 12 時間撹拌した。反応終了後、水に注いで DMF と Cs_2CO_3 を水に溶かした。濾過して固体を回収し CH_2Cl_2 に溶かして、NaCl 水溶液で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥して減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : EtOAc / *n*-Hexane : 3 / 2)で精製を行ない、白色固体(**2-1d**)を得た。

2-1d: 白色固体. {130 mg, (2.37 mmol), 55%}: mp 122.0–124.0 °C. R_f value 0.6 (eluent : EtOAc) ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.70 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.28 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.00 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.86 (dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.68 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.26 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 3.37 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H, –PhOC*H*$_2$CH$_2$–), 3.52 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H, –CH$_2$C*H*$_2$OH), 2.06 (s, 2 H, –O*H*), 1.62 (tt, *J* = 6.5, 6.5 Hz, 4 H, –PhOCH$_2$C*H*$_2$–), 1.47 (tt, *J* = 6.5, 6.5 Hz, 4 H, –C*H*$_2$CH$_2$OH), 1.31 (m, 8 H, –C*H*$_2$–) ppm. ^{13}C

NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 159.3, 150.6, 148.5, 141.6, 134.3, 127.5, 126.5, 123.8, 120.6, 119.0, 114.0, 110.0, 67.7, 65.8, 62.5, 32.4, 29.1, 25.6, 25.3 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3339 (br, O–H), 2937 (m, C–H), 1603 (s, C=C), 1450 (s, C=C), 1267 (s, PhC–O), 1031 (Ph–O) cm^{-1}. HRMS–FAB (*m/z*): $[M]^+$ calcd for $C_{37}H_{40}O_4$, 548.2927; found, 548.2946.

2,2'-Bis{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}-9,9'-spirobifluorene (**2-1e**) [13]

100 mL 二つ口ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 4.00 g (11.5 mmol)、Cs_2CO_3 8.14 g (25.0 mmol)、DMF 40 mL を加えて、Ar ガスで置換した後、110 °C に加熱した。2-[2-(2-Chloroethoxy)ethoxy]ethanol 3.64 mL (4.22 g, 25.0 mmol)を加えて 110 °C で 12 時間撹拌した。反応終了後、水に注いで DMF と Cs_2CO_3 を水に溶かした。濾過して固体を回収し CH_2Cl_2 に溶かして、NaCl 水溶液で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥して減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : EtOAc / MeOH : 9 / 1)で精製を行ない、白色固体(**2-1e**)を得た。

2-1e: 白色固体, {6.23 g, (9.94 mmol), 86%}: mp 111.0–113.0 °C, R_f value 0.05 (eluent : EtOAc) ^1H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.28 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.99 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.90 (dd, *J* = 8.6, 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.66 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.26 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 3.91 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H, –PhOC$H_2$$CH_2$–), 3.68 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H, –PhOCH_2CH_2O–), 3.62 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H, –OC$H_2$$CH_2$O–), 3.58 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H, –OCH_2CH_2O–), 3.56 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H, –OC$H_2$$CH_2$OH–), 3.49 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OH), 2.99 (s, 2 H, –O*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 158.9, 150.6, 148.3, 141.5, 134.7, 127.6, 126.6, 123.8, 120.6, 119.1, 114.3, 110.0, 72.3, 70.6, 70.1, 69.5, 67.3, 65.8, 61.5 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3405 (br, O–H), 2875 (m, C–H), 1607 (s, C=C), 1449 (s, C=C), 1283 (s, PhC–O), 1107 (s, Ph–O) cm^{-1}. HRMS–FAB (*m/z*): $[M]^+$ calcd for $C_{37}H_{40}O_8$, 612.2723; found, 612.2750.

2,2'-Bis(12-hydroxydodecyloxy)-9,9'-spirobifluorene (**2-1f**) [13]

100 mL 二つ口ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 1.50 g (4.31 mmol)、Cs_2CO_3 2.93 g (9.00 mmol)、DMF 10 mL を加えて、Ar ガスで置換した後、110 °C に加熱した。12-Bromododecanol 1.83 g (6.90 mmol)を加えて 110 °C で 12 時間撹拌した。反応終了後、水に注いで DMF と Cs_2CO_3 を水に溶かした。濾過して固体を回収し CH_2Cl_2 に溶かして、NaCl 水溶液で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥して減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : EtOAc / *n*-Hexane : 3 / 2)で精製を行ない、白色固体(**2-1f**)を得た。

2-1f: 白色固体. {1.02 g, (1.42 mmol), 33%}: mp 59.0–61.0 °C. R_f value 0.55 (eluent : EtOAc) ^1H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.69 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.26 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.97 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.85 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.67 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.28 (d, *J* = 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 3.71 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H, –OC$H_2$$CH_2$–), 3.54 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OH), 2.68 (s, 2 H, –O*H*), 1.60 (t, *J* = 6.0 Hz, 4 H,

–OCH_2CH_2–), 1.50 (t, J = 6.0 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OH), 1.22 (m, 32 H, –CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 159.4, 150.6, 148.5, 141.6, 134.3, 127.5, 126.5, 123.8, 120.5, 119.0, 114.0, 109.9, 68.0, 65.8, 62.8, 32.6, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 25.9, 25.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3361 (br, O–H), 2923 (m, C–H), 1608 (s, C=C), 1450 (s, C=C), 1281 (s, PhC–O), 1032 (s, Ph–O) cm^{-1}. HRMS–FAB (*m/z*): $[M]^+$ calcd for $C_{49}H_{64}O_4$, 716.4805; found, 716.4829.

Polycarbonate (**PC-3a**)エステル交換法 [12]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 1.00 g (2.87 mmol), diphenyl carbonate 0.615 g (2.87 mmol), 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 3.5 mg (0.029 mmol)を加え、180 °C で 30 分間撹拌した後、オイルポンプに接続して減圧しながら 250 °C で 30 分撹拌した。室温に冷ました後、CH_2Cl_2 20 mL に溶かして methanol 100 mL に再沈殿して目的物(**PC-3a**)を得た。

PC-3a: 白色固体. {870 mg, (2.32 mmol), 81%}: M_w 1,900. M_n 590. M_w/M_n 3.2. T_g (N_2) 269 °C. T_{d5} (N_2) 441 °C. $[\alpha]_D^{25}$ +116 (c = 0.10, THF). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.72 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.70 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.28 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.14 (dd, J = 8.4, 3.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.02 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.64 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.51 (d, J = 3.6 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 151.6, 150.5, 149.4, 148.2, 140.5, 139.7, 128.0, 124.1, 120.8, 120.6, 120.0, 116.8, 116.3, 65.8 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3063 (w, C–H), 1781 (s, C=O), 1590 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1217 (s, C–O), 1005 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 278 (38800).

Polycarbonate (**PC-3a**)界面重縮合法 [11]

200 mL ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 1.00 g (2.87 mmol), NaOH 689 mg (17.2 mmol), 水 25 mL を加え、塩氷下で 5 分間撹拌した後、Triphosgene 519 mg (1.92 mmol, 0.67 eq.)を distilled CH_2Cl_2 25 mL にとかしたものを水相と混ざらないようにゆっくりと加えた。Triethylamine 39.9 μL (29.0 mg, 0.287 mmol, 0.1 eq.)を水相に加えて、塩氷下で 15 分間激しく撹拌した後、室温で 45 分間激しく撹拌した。反応終了後、有機層を CH_2Cl_2 で薄めた後、水相を水で薄めて、有機層を抽出し、有機層を水で三回洗い $MgSO_4$ で乾燥させた後、溶媒を 50 mL まで減圧留去した後 methanol 200 mL に再沈殿して目的物を得た。

PC-3a: 白色固体. {870 mg, (2.32 mmol), 81%}: M_n 3,300. M_w 13,000. M_w/M_n 4.0. T_g (N_2) 269 °C. T_{d5} (N_2) 441 °C. $[\alpha]_D^{25}$ +116 (c = 0.10, THF). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.72 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.70 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.28 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.14 (dd, J = 8.4, 3.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.02 (dd, J = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.64 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.51 (d, J = 3.6 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 151.6, 150.5, 149.4, 148.2, 140.5, 139.7, 128.0, 124.1, 120.8, 120.6, 120.0, 116.8, 116.3, 65.8 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3063 (w, C–H), 1781 (s, C=O), 1590 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1217 (s, C–O), 1005 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max},

nm (ε): 278 (38800).

Polycarbonate (**PC-3b**)[12]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-Bis(2-hydroxyethoxy)-9,9'-spirobifluorene (**2-1b**) 800 mg (1.83 mmol), diphenyl carbonate 393 mg (1.83 mmol), 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 2.24 mg (0.0183 mmol) を加え、180 °C で 30 分間撹拌した後、オイルポンプに接続して減圧しながら 250 °C で 30 分撹拌した。室温に冷ました後、CH_2Cl_2 20 mL に溶かして methanol 100 mL に再沈殿して目的物(**PC-3b**)を得た。

PC-3b: 白色固体. {745 mg, (1.61 mmol), 88%}: M_n 12,800. M_w 32,000. M_w/M_n 2.5. T_g (N_2) 148 °C. T_{d5} (N_2) 381 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.68 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.27 (dd, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.99 (dd, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.83 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.64 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.20 (d, *J* = 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 4.25 (s, 4 H, –CH_2CH_2OCO–), 3.91 (s, 4 H, –PhOCH_2CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 158.6, 154.8, 150.6, 148.4, 141.5, 135.0, 127.7, 126.8, 123.9, 120.7, 119.2, 114.5, 110.0, 66.1, 65.9, 65.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2925 (w, C–H), 1751 (s, C=O), 1609 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1254 (s, C–O), 1106 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 283 (39000).

Polycarbonate (**PC-3c**) [12]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-Bis[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]-9,9'-spirobifluorene (**2-1c**) 1.77 g (3.38 mmol), diphenyl carbonate 724 mg (3.38 mmol), 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 4.74 mg (0.0388 mmol, 1 mol%), Triphenyl phosphite 3.38 μL を加え、180 °C で 30 分間撹拌した後、オイルポンプに接続して減圧しながら 250 °C で 30 分撹拌した。室温に冷ました後、CH_2Cl_2 20 mL に溶かして methanol 100 mL に再沈殿して目的物(**PC-3c**)を得た。

PC-3c: 白色固体. {1.46 g, (2.65 mmol), 78%}: M_n 5,500. M_w 12,000. M_w/M_n 2.2. T_g (N_2) 89 °C. T_{d5} (N_2) 393 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.69 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.28 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.01 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.88 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.66 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.25 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 4.17 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OCO–), 3.88 (t, *J* = 4.2 Hz, 4 H, –PhOCH_2CH_2–), 3.66 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OCO–), 3.64 (t, *J* = 4.2 Hz, 4 H, –PhOCH_2CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 158.9, 155.0, 150.6, 148.4, 141.6, 134.8, 127.7, 126.7, 123.9, 120.7, 119.1, 114.2, 110.2, 69.6, 68.9, 67.4, 66.9, 65.8 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2871 (w, C–H), 1743 (s, C=O), 1605 (m, C=C), 1449 (m, C=C), 1261 (s, C–O), 1120 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 284 (30700).

Polycarbonate (**PC-3d**) [12]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-Bis(6-hydroxyhexyloxy)-9,9'-spirobifluorene (**2-1d**) 427 mg (0.779 mmol), diphenyl carbonate 162 mg (0.779 mmol), 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 0.951 mg

(0.00779 mmol)を加え、180 °C で 30 分間撹拌した後、オイルポンプに接続して減圧しながら 250 °C で 30 分撹拌した。室温に冷ました後、CH_2Cl_2 20 mL に溶かして methanol 100 mL に再沈殿して目的物(**PC-3d**)を得た。

PC-3d: 白色固体, {412 mg, (0.717 mmol), 92%}: M_n 6,200. M_w 13,000. M_w/M_n 2.1. T_g (N_2) 60 °C. T_{d5} (N_2) 368 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.70 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.28 (s, 2 H, Ph–*H*), 6.99 (s, 2 H, Ph–*H*), 6.87 (s, 2 H, Ph–*H*), 6.68 (s, 2 H, Ph–*H*), 6.26 (s, 2 H, Ph–*H*), 4.05 (s, 4 H, –CH_2CH_2OCO–), 3.73 (s, 4 H, –PhOCH_2CH_2–), 1.62–1.35 (m, 16 H, –CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 159.3, 155.2, 150.6, 148.5, 141.6, 134.4, 127.5, 126.5, 123.8, 120.5, 119.0, 114.0, 110.0, 68.6, 67.7, 65.9, 29.5, 29.0, 28.4, 25.5 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2936 (w, C–H), 1742 (s, C=O), 1605 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1264 (s, C–O), 1029 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 284 (37500).

Polycarbonate (**PC-3e**) [12]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-Bis{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}-9,9'-spirobifluorene (**2-1e**) 1.14 g (1.82 mmol), diphenyl carbonate 390 mg (1.82 mmol), 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 2.22 mg (0.0182 mmol)を加え、180 °C で 30 分間撹拌した後、オイルポンプに接続して減圧しながら 250 °C で 30 分撹拌した。室温に冷ました後、CH_2Cl_2 20 mL に溶かして methanol 100 mL に再沈殿して目的物(**PC-3e**)を得た。

PC-3e: 白色固体, {1.10 g, (1.73 mmol), 95%}: M_n 15,200. M_w 32,000. M_w/M_n 2.1. T_g (N_2) 48 °C. T_{d5} (N_2) 338 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.70 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.29 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.00 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.67 (d, *J* = 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.26 (s, 2 H, Ph–*H*), 4.21 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OCO–), 3.91 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OCO–), 3.69 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H, –PhOCH_2CH_2–), 3.63 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H, –PhOCH_2CH_2–), 3.58 (t, *J* = 4.8 Hz, 8 H, –OCH_2CH_2O–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 158.9, 155.0, 150.6, 148.4, 141.5, 134.6, 127.6, 126.6, 123.8, 120.6, 119.0, 114.3, 110.1, 70.6, 70.5, 69.6, 68.7, 67.4, 66.9, 65.8 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2872 (w, C–H), 1748 (s, C=O), 1606 (m, C=C), 1449 (m, C=C), 1262 (s, C–O), 1109 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 284 (35900).

Polycarbonate (**PC-3f**) [12]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-Bis(12-hydroxydodecyloxy)-9,9'-spirobifluorene (**2-1f**) 668 mg (0.931 mmol), diphenyl carbonate 199 mg (0.931 mmol), 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 1.13 mg (0.00931 mmol)を加え、180 °C で 30 分間撹拌した後、オイルポンプに接続して減圧しながら 250 °C で 30 分撹拌した。室温に冷ました後、CH_2Cl_2 20 mL に溶かして methanol 100 mL に再沈殿して目的物(**PC-3f**)を得た。

PC-3f: 白色固体, {567 mg, (0.763 mmol), 82%}: M_n 3,900. M_w 14,000. M_w/M_n 3.6. T_g (N_2) 16 °C.

T_{d5} (N_2) 362 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.70 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.28 (dd, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.99 (dd, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.87 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.67 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.27 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 4.10 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H, –CH_2CH_2OCO–), 3.74 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H, –PhOCH_2CH_2–), 1.62 (tt, *J* = 6.6, 6.6 Hz, 8 H, –$PhOCH_2CH_2$–, –CH_2CH_2OCO–), 1.32–1.22 (m, 32 H, –CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 159.4, 155.4, 150.7, 148.6, 141.6, 134.3, 127.5, 126.5, 123.8, 120.5, 119.0, 114.0, 110.1, 68.8, 68.0, 65.9, 62.9, 32.7, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.6, 28.5, 25.9, 25.7, 25.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2925 (w, C–H), 1750 (s, C=O), 1609 (m, C=C), 1458 (m, C=C), 1259 (s, C–O), 1033 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 284 (37500).

二章　参考文献

1. (a) T. Takata, Y. Furusho, K. Murakawa, T. Endo, H. Matsuoka, T. Hirasa, J. Matsuo, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.,* **1998,** *120,* 4530–4531. (b)Y. Furusho, T. Maeda, T. Takeuchi, N. Makino, T. Takata, *Chem. Lett*., **2001**, *30*, 1020–1021. (c) T. Maeda, Y. Furusho, T. Takata, *Chirality*, **2002**, *14*, 587–590. (d) T. Maeda, T. Takeuchi, Y. Furusho, T. Takata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., **2004**, *42*, 4693–4703. (e) M. Goto, Y. Furusho, T. Takata, *ITE Letters on Batteries, New Technologies and Medicine*, **2002**, *3*, 597–602. (f) T. Takata, M. Goto, Y. Furusho, T. Kato, *Kobunshi Ronbunshu*, **2002**, *59*, 778–786.

2. R. G. Clarkson, M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc*. **1930**, *52*, 2881–2891.

3. V. Prelog, *Pure and Appl. Chem*. **1978**, *50*, 893–904.

4. R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem*., **1996**, *61*, 6906–6921.

5. G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, **1969**, *52*, 1202–1218.

6. V. Prelog, D. bedekovic, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 2285–2302.

7. R. U. Lemieux, J. Howard, *Canad. J. Chem*. **1963**, *41*, 393–398.

8. I. Felner, K. Schenker. *Helv. Chim. Acta*, **1970**, *53*, 754–763.

9. F. Toda, K. Tanaka, *J. Org. Chem*. **1988**, *53*, 3607–3609.

10. F. Thiemann, T. Piehler, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem*. **2005**, *2005*, 1991–2001.

11. H. R. Kricheldorf, S. Bohme, G. Schwarz, C. L. Schultz, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1742–1748.

12. (a) 高分子実験学第三巻（高分子の合成・反応 2-縮合系高分子の合成）共立出版株式会社 **1996** 年 p 96. (b) M. Sato, K. Kurosawa, K. Nakatsuchi, Y. Ohkatsu, *J. Plym. Sci. Part A: Polym. Chem*. **1988**, *26*, 3077–3088.

13. P. Huszthy, B. Vermes, N. Bathorib, M. Czuglerb, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 9371–9377.

14. F. Ide, 特性別に分ける実用高分子材料, 工業調査会出版, 東京, **2002**, pp 179–210.

15. 小池康博、多加谷明広、高分子先端材料 One Point1 フォトニクスポリマー、高分子学会編集、共立出版、東京、**2004** 年、p 39.

16. S. F Mason, R. H. Seal, *Tetrahedron,* **1974**, *30*, 1671–1682.

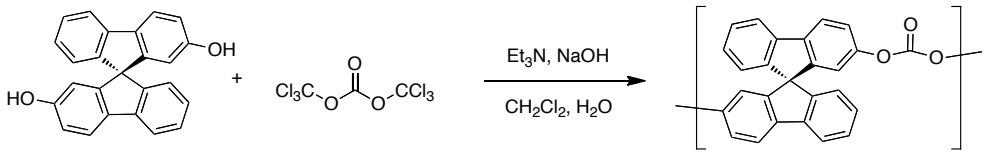
第三章

2,2’-ジヒドロキシスピロビフルオレンを用いた

ポリエステルの合成

第一節　緒言

第二章では、コイル型らせん高分子の合成を目指してスピロビフルオレンを主鎖に含むポリカーボネートを合成し、構造を検討した(Scheme 3-1)。



Scheme 3-1. スピロビフルオレンを C_2 キラルユニットとして用いたポリカーボネートの合成

スピロビフルオレンはビナフトールに比べて不斉軸から水酸基の距離が長く、水酸基の結合方向もほぼ平行であり、結合に回転自由度がないことから、より構造明確で内孔の大きなポリカーボネートが合成できた。MM2 構造計算の結果、合成したポリカーボネートの内孔は 6.7 Å であった。さらに内孔の大きならせん高分子を合成するためには、C_2 キラルユニットを変更するだけでなく、スペーサーユニットを変更する必要がある。そこで、第三章では、スペーサーユニットを炭酸エステルから芳香族エステルにすることによってスペーサーユニットの長さを更に長くし、より内孔の大きならせん高分子を合成することを試みた。芳香族エステルならば、芳香族部分の長さを自在に変化させ、らせん高分子の内孔のサイズを任意に変更できると考えられる(Figure 3-1)。また、炭酸エステルでは C=O 結合に二つの O 原子が隣接しているが、エステルでは C=O 結合に芳香環が直接結合しているため、構造が制限され、より構造明確な分子設計が可能であると考えられる。

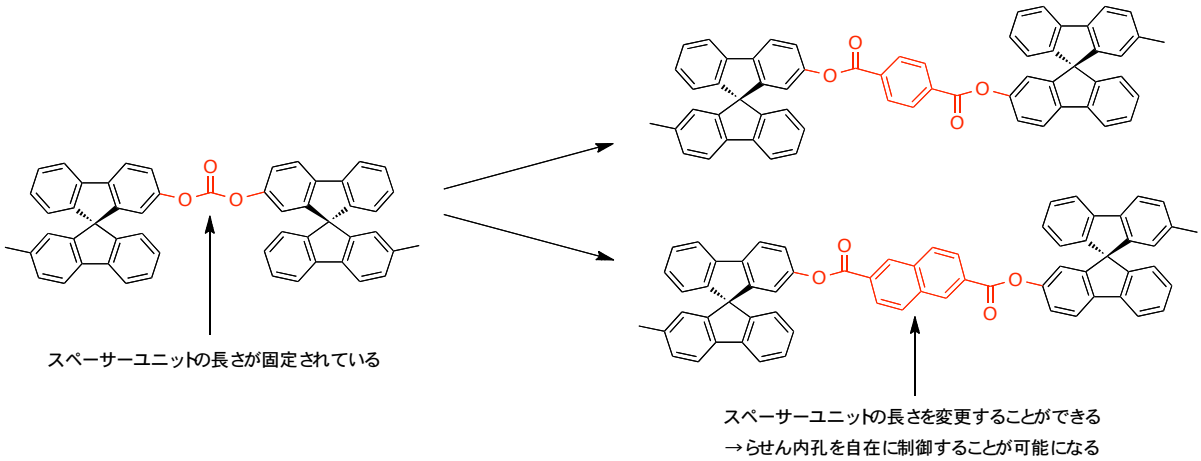
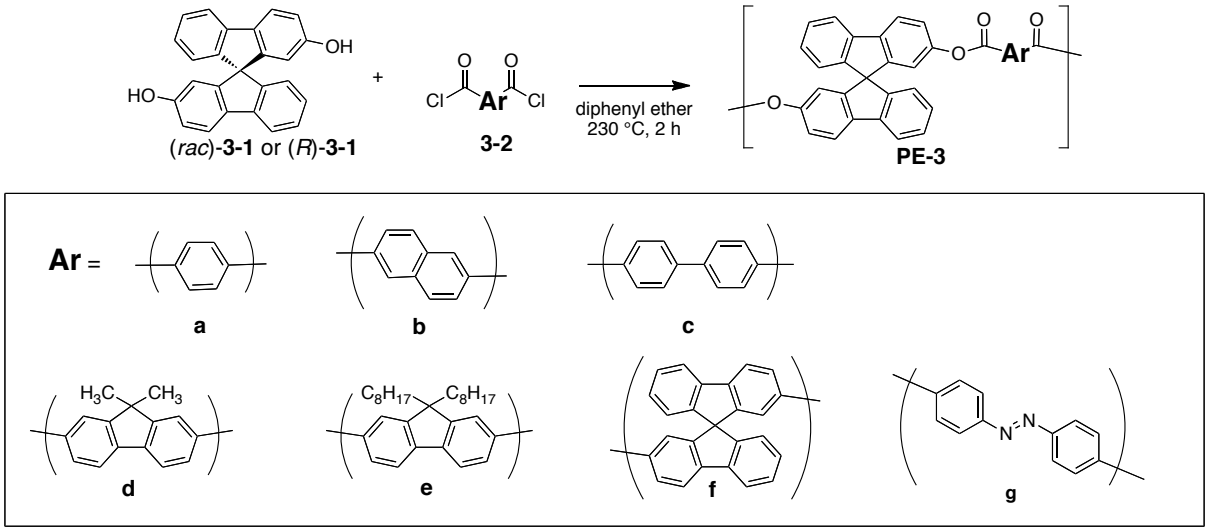


Figure 3-1. スペーサーを炭酸エステルから芳香族エステルにする事によるスペーサー長変化

第一項　ポリエステルの重合条件の検討

重合条件の検討はラセミ体の(*rac*)-**3-1** を使用した。ポリエステルの重合は最初、文献[1]を参考に塩化メチレン中、トリエチルアミンを塩基として、0 ℃で撹拌するという条件に従って検討した。塩化メチレンは蒸留したものを用いたが、若干量混入していた塩化メチレンの安定剤であるメタノールを完全に取り除くことができなかったので、溶媒を THF に変更して低温重合を試みた。しかしながら、低温重合法では高分子量のポリマーを得ることはできなかった。トリエチルアミンと酸塩化物の混合によって生じる活性種が不安定なためであると考え、次に、塩基を用いずに高温で脱塩酸反応を起こすことによる重合を試みた。重合の最初は融解した酸クロリドによって均一相を形成し重合が進行したが、途中で固化して反応が停止してしまうため、高分子量体のポリエステルは得られなかった。高温条件でも蒸発しない高沸点溶媒を用いる高温溶液重合を行っている文献を参考[2]に、ジフェニルエーテル溶液中、高温溶液重合法を試みたところ、最も高分子量のポリエステルが得られた(Scheme 3-2)。



Scheme 3-2.　ポリエステルの重合[2]

第一章のポリカーボネートの時と同様、重合条件の検討はラセミ体の(*rac*)-**3-1** を使用した。ポリカーボネートの時とは異なり、(*rac*)-**PE-3f** を除くいずれのポリエステルも高分子量体が得られた。(*rac*)-**PE-3f** で高分子量体のポリエステルが得られなかった理由として、第一章でポリカーボネートの分子量が低かったことと同じ理由で、反応性官能基の立体障害による反応の低下が考えられる。他のポリエステルはスピロビフルオレンにスペーサーユニットが結合しているため、スペーサーユニットによって末端官能基がスピロビフルオレンから離れているため反応性が低下しないが、(*rac*)-**PE-3f** の場合はスピロビフルオレンにスピロビフルオレンが直接結合しているため、立体障害により反応性が低下したと考えられる。

一方、ラセミ体と同様の条件で光学活性な(*R*)-**3-1** を用いてポリエステルの重合を行うと、高分子量のポリエステルが得られない事が明らかとなった(Table 3-1)。

Table 3-1. ポリエステルの重合結果

Entry	Monomer	Product (%)[b]	M_w[c]	M_w/M_n[c]
1[d]	**3-2a**	**PE-3a'** (90)	11,200	3.8
2	**3-2a**	**PE-3a** (85)	41,600	2.5
3	**3-2b**	**PE-3b** (88)	30,200	3.1
4	**3-2c**	**PE-3c** (88)	22,300	5.1
5	**3-2d**	**PE-3d** (90)	35,000	3.1
6	**3-2e**	**PE-3e** (92)	25,800	2.6
7	**3-2f**	**PE-3f** (90)	13,400	3.1

[a] 230 °C, 2 h, stirred in diphenyl ether under argon atmosphere. [b] MeOH-insoluble part. [c] Estimated by SEC on the basis of polystyrene standards (eluent: $CHCl_3$). [d] Optically active (*R*)-**3-1** (99% *ee*) was used as the monomer in place of (±)-**3-1**.

(*rac*)-**3-1** を用いた場合は、ポリマーがランダムコイル構造を形成するため、分子鎖及び末端官能基に自由度があるため、重合中にも反応性が低下せず、高分子量体が得られたと考えられる。それに対して、(*R*)-**3-1** を用いた場合は主鎖に高度な規則性が生じてしまい、分子鎖及び末端官能基に自由度が無くなってしまい、重合中に反応性が低下してしまい、高分子量体が得られなかったと考えられる。下の Figure 3-2 は得られたポリエステルの ^{1}H NMR の結果である。^{1}H NMR および ^{13}C NMR、IR の結果から目的のポリエステルが合成できたことを確認した。

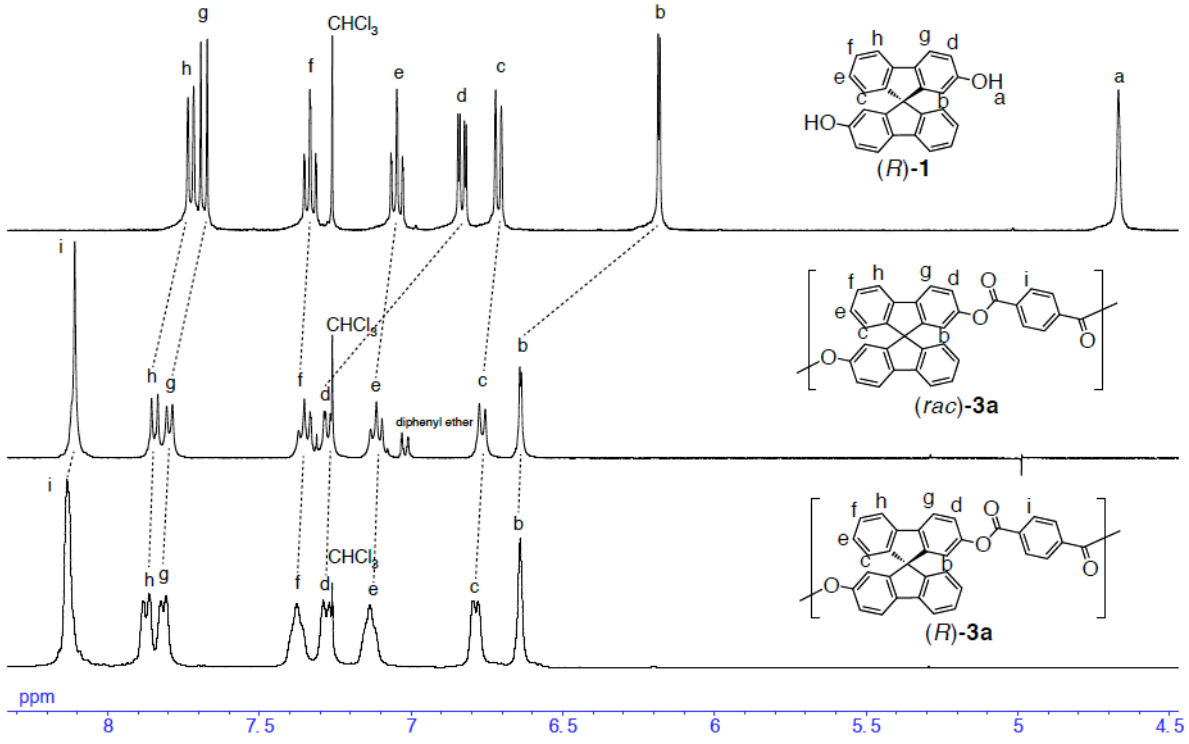


Figure 3-2. (*R*)-**3-1**, (*rac*)-**PE-3a**, (*R*)-**PE-3a** の ^{1}H NMR スペクトル

第二項　ポリエステルの物理的性質

合成したポリエステルの物理的性質を下の Table 3-2 にまとめた。ガラス転移点(T_g)は(*R*)-**PE-3g** では DSC で観察できなかったが、その他のポリエステルは側鎖にアルキル鎖を導入した(*rac*)-**PE-3e** をのぞき 300 °C 以上と高い T_g であった。また、5%質量減少温度(T_{d5})もアルキル鎖を導入した(*rac*)-**PE-3e** をのぞき 480 °C 以上と、いずれも高い熱安定性を示した。特にスピロビフルオレンのスピロ炭素以外は全芳香族性の **PE-3a**, **PE-3b**, (*rac*)-**PE-3c**, (*rac*)-**PE-3f** はとりわけ高い熱安定性を示し、芳香族性がポリエステルの熱的安定性に大きく寄与している。それに対して、側鎖にアルキル鎖を導入した(*rac*)-**PE-3d**, (*rac*)-**PE-3e** および、主鎖にジアゾ結合を有する(*R*)-**PE-3g** は熱安定性が若干低くなっており、特に側鎖にオクチル基を導入した(*rac*)-**PE-3e** では T_g, T_{d5} ともに大きく低下した。

Table 2-2.　ポリエステルの熱物性

Polymer	T_g[a] (°C)	T_{d5}[b] (°C) N_2	T_{d5}[b] (°C) Air
PE-3a	331	507	497
PE-3b	346	511	512
PE-3c	352	507	482
PE-3d	349	492	447
PE-3e	177	443	416
PE-3f	334	507	517

[a] DSC was conducted at a heating rate 10 °C/min under N_2 and air atmospheres.
[b] TGA was carried out at a heating rate of 10 °C/min.

光学活性ポリエステルおよび、(*rac*)-**PE-3f** はいずれも高分子量体が得られなかったため、膜形成を行うことができず屈折率などの光学測定を行うことができなかったが、ラセミ体のポリエステルは膜形成を行うことができ、屈折率などの光学測定を行うことができた。光学測定の結果を Table 3-3 に示す。いずれのポリエステルも高い屈折率を示しており、特にスペーサーにナフタレンを用いた(*rac*)-**PE-3b** では屈折率が 1.7 以上の高屈折率ポリエステルが得られた。これはスピロビフルオレンの特性として、分子屈折の大きい芳香族が高密度に集積しているためだと考えられる。同様の理由により、アッベ数はいずれのポリエステルも 21 以下と低い値となっている。しかしながら、いずれのポリエステルも複屈折は非常に低い値を示している。これは、スピロビフルオレンによって主鎖が折れ曲がっており、それによってポリマーの異方性を打ち消すことができ、複屈折が低下したものと考えられる。

Table 3-3.　ポリエステルの光学物性

Polymer	Refractive Index[a]	Birefringence[a]	Abbe's Number ν_D[a,b]
PE-3a	1.676	0.0009	17
PE-3b	1.703	0.0012	16
PE-3c	1.676	0.0009	21
PE-3d	1.684	0.0021	14
PE-3e	1.677	0.0003	20
PE-3f	–[c]	–[c]	–[c]
DAF-type **PE**[d]	1.658	–[e]	20

[a] Measured using a Kalnew Precision Refractometer with a 587.6 nm line laser.
[b] Abbe's number $\upsilon_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$; ($n_D$ 587.6 nm, n_F 486.1 nm, n_C 656.3 nm).
[c] No self-standing film was obtained.
[d] The **PE** was obtained by polycondensation reaction of 9,9-(4-hydroxyphenyl)fluorene with **3-2d** (M_w 51,000 M_w/M_n 2.1)[2].
[e] Not reported.

第三項　ポリエステルのらせん構造の検討

第二章では(*R*)-**3-1** およびポリカーボネートと比較して、ポリエステルではいずれも大きく特徴的なコットン効果が観察された(Figure 3-3, 4, 5)。

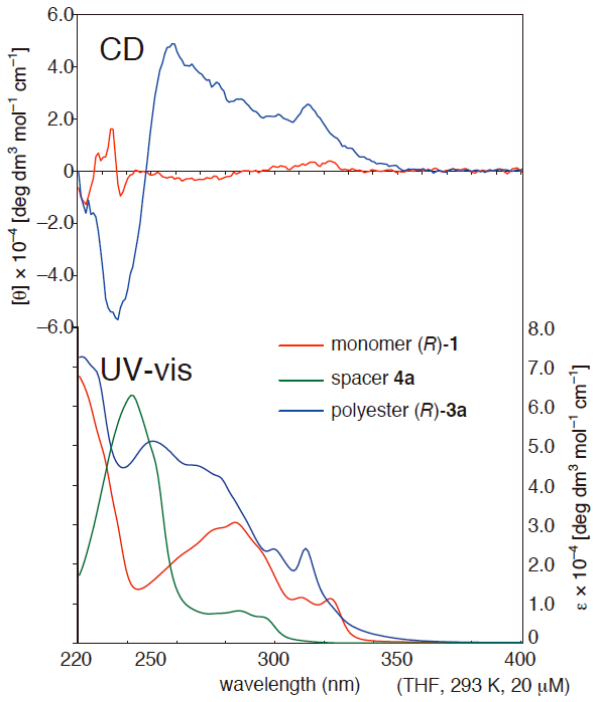


Figure 3-3.　(*R*)-**3-1**, (*R*)-**PE-3a**, **3-4a** の UV-vis, CD スペクトル（左）

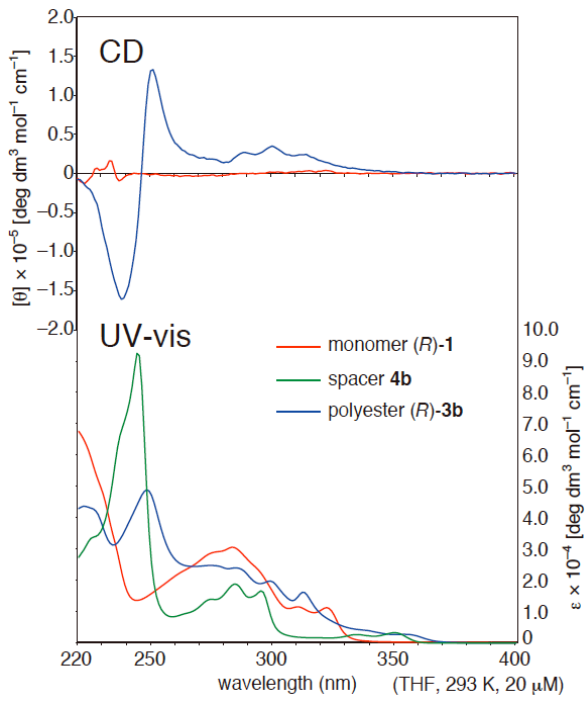


Figure 3-4.　(*R*)-**3-1**, (*R*)-**PE-3b**, **3-4b** の UV-vis, CD スペクトル（右）

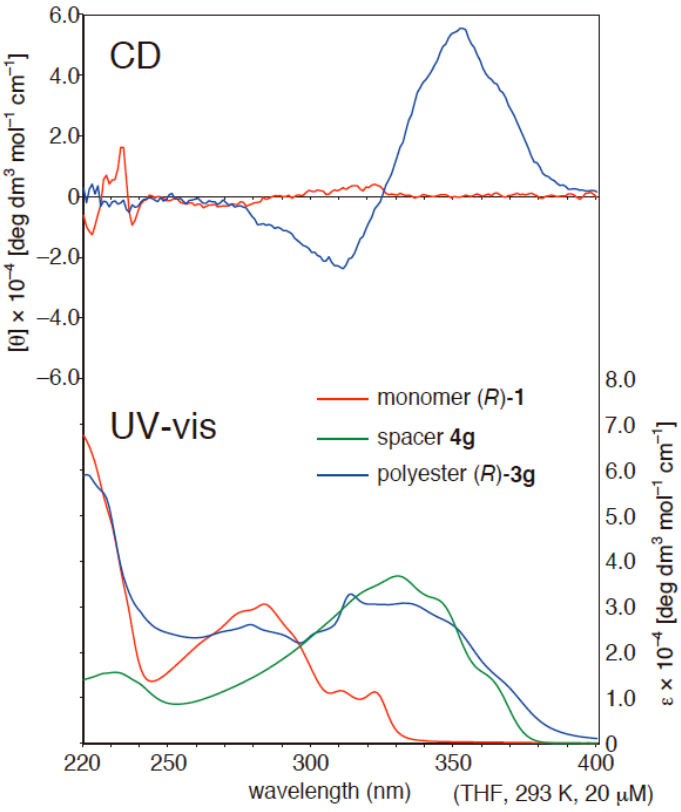


Figure 3-5. (*R*)-**3-1**, (*R*)-**PE-3g**, **3-4g** の UV-vis, CD スペクトル

UV-vis スペクトルに関しては、(*R*)-**3-1** は 290 nm 付近に吸収極大が見られ、250 nm 付近に大きな吸収は見られないが、スペーサー分子に対応する **3-4a**, **3-4a** ではいずれも 250 nm 付近に吸収極大が見られる。ポリエステル(*R*)-**PE-3a**, (*R*)-**PE-3b** ではいずれも(*R*)-**3-1** と **4** の吸収をあわせた形となっており、重合によって二つの吸収帯は変化しないものだと考えられる。アゾベンゼンを有する(*R*)-**PE-3g** では、340 nm 付近に吸収極大が観察され、ポリエステル(*R*)-**PE-3g** でも(*R*)-**3-1** の 290 nm と **3-4g** の 340 nm に吸収極大が観察された。次に CD スペクトルに注目すると、(*R*)-**3-1** の吸収極大である 290 nm 付近では小さなコットン効果しか観察されなかったが、**3-4a**, **3-4b** の吸収極大である 250 nm 付近と **3-4g** の吸収極大である 340 nm 付近ではいずれも正のキラリティーを示す大きなコットン効果が観察された。このコットン効果は第一章のポリカーボネートに比べて大きなものであった。このコットン効果を精査するために、モデルオリゴマー(*R*)-**3-5a**, (*R*)-**3-6a** の UV-vis, CD スペクトルの観察を行った(Figure 3-6)。

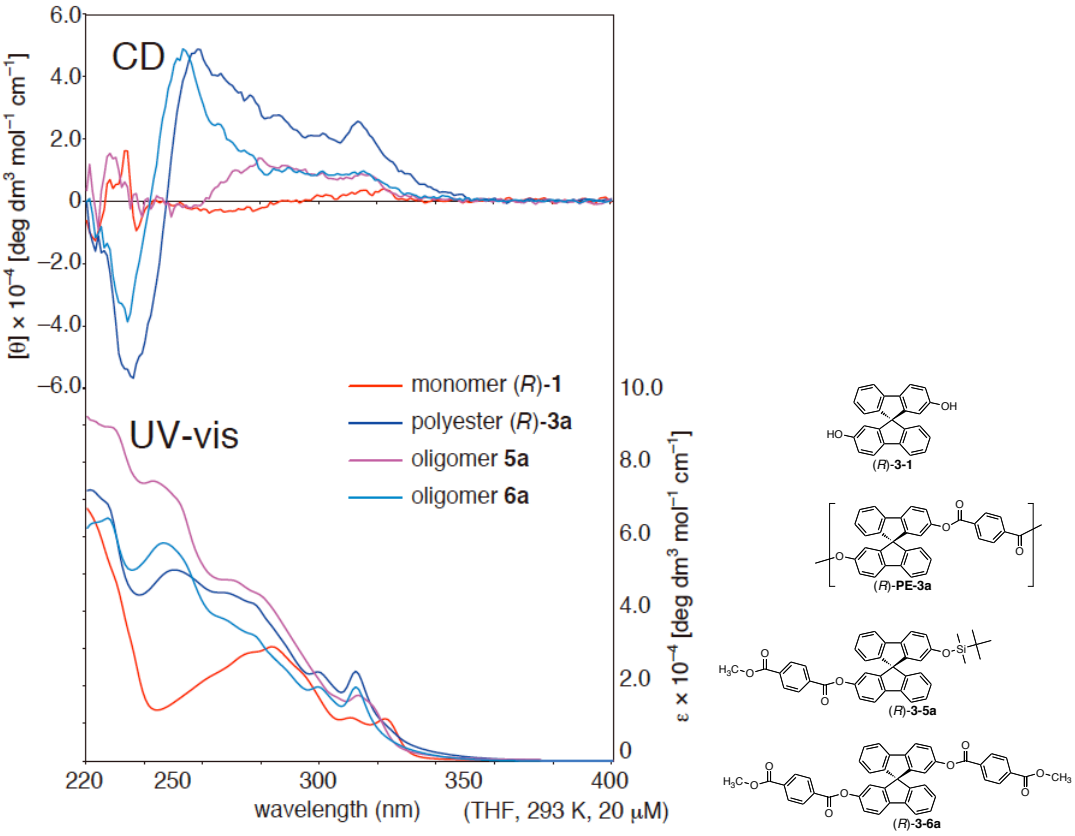
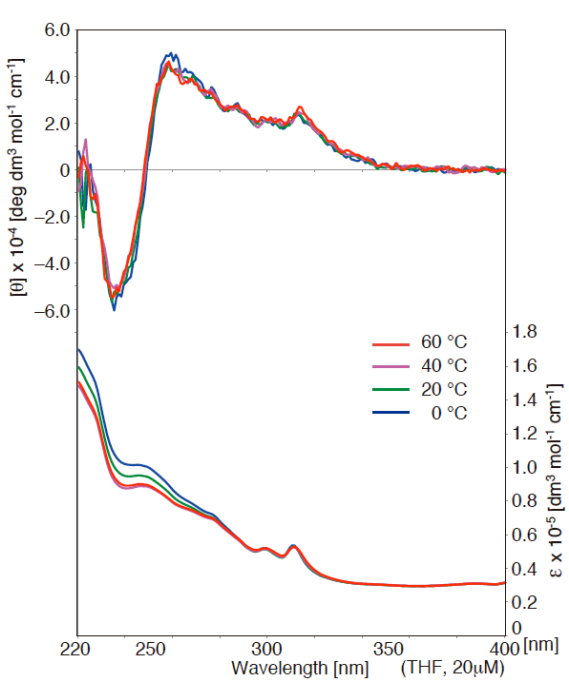


Figure 3-6. (*R*)-**3-1**, (*R*)-**PE-3a**, (*R*)-**3-5a**, (*R*)-**3-6a** の UV-vis, CD スペクトル

ポリエステル(*R*)-**PE-3a**、モデルオリゴマー(*R*)-**3-5a,** (*R*)-**3-6a** はいずれも 250 nm と 290 nm 付近に吸収極大を持つ同様の UV スペクトルを示した。しかしながら、CD スペクトルではポリエステル(*R*)-**PE-3a** と **3-4a** が二つ結合したモデルオリゴマー(*R*)-**3-6a** は同様の 250 nm 付近に正のキラリティーを持つ大きなコットン効果が観察されたが、**3-4a** が一つしか結合していないモデルオリゴマー(*R*)-**3-5a** は 250 nm 付近にはコットン効果が観察されず、290 nm 付近に弱いコットン効果が観察されるのみであった。モデルオリゴーマー(*R*)-**3-6a** における 290 nm 付近のコットン効果は分子内の二つの **3-4a** 成分によって誘起されたと思われる。(*R*)-**3-5a** でコットン効果が観察されなかったことから、同一の分子内に **3-4a** 成分が二つ存在しないとコットン効果が観察されないと言う事がわかった。以上のことから、ポリエステル(*R*)-**PE-3a** の 250 nm 付近の大きなコットン効果は隣り合う二つの **3-4a** 成分によって誘起されたコットン効果であることがわかった。ポリカーボネートの時と比べて大きなコットン効果が観察されて理由としては、コットン効果を誘起した **3-4a** 成分はスピロビフルオレンの不斉軸から離れた距離に存在し、ポリカーボネートの時に比べてより大きな不斉場を形成できたためだと考えられる。その他のポリエステル(*R*)-**PE-3b**, (*R*)-**PE-3g** におけるコットン効果も(*R*)-**PE-3a** と同様の理由により誘起されているものだと考えられる。酸クロライド由来の **3-4a**, **3-4b**, **3-4g** 成分はいずれも重合前はアキラルな化合物であり、重合することでスピロビフルオレンによってキラルな規則性を付与されたことになる。以上の結果から、合成した光学活性なポリエステル(*R*)-**PE-3a**, (*R*)-**PE-3b**, (*R*)-**PE-3g** は溶液中でらせん構造を形成しているものだと考えら

れる。また、**PE-3a**, **PE-3b**, **PE-3g** いずれも、ラセミ体の(*rac*)-**3-1** を用いて重合した場合は高分子量体のポリエステルが得られたが、光学活性な(*R*)-**3-1** を用いて重合した場合は高分子量体のポリエステルは得られなかった。これは既に述べたように、光学活性なポリエステルは何らかの強い規則構造をとっているためにポリマー主鎖と末端官能基に自由度が無く重合の途中で反応が進行ににくくなってしまったためだと考えられる。CD スペクトルの結果、及び、ラセミ体と光学活性体の重合結果の違いから、光学活性なポリエステル(*R*)-**PE-3a**, (*R*)-**PE-3b**, (*R*)-**PE-3g** は溶液中でらせん構造を形成していることが強く示唆された。

(*R*)-**PE-3b** 及び(*R*)-**PE-3b** の温度変化 CD スペクトルを以下の Figure 3-7, 8 に示す。



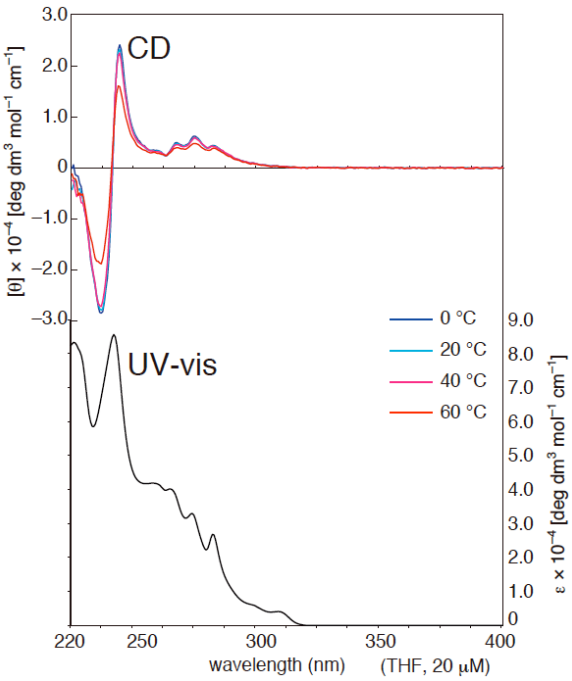


Figure 3-7. (*R*)-**PE-3a** の温度変化 CD スペクトル（左）

Figure 3-8. (*R*)-**PE-3b** の温度変化 CD スペクトル（右）

0 °C から 60 °C まで変化させたが、(*R*)-**PE-3a** はコットン効果に大きな変化は見られなかった。このことから、ポリエステル(*R*)-**PE-3a** のらせん構造は温度変化に対して安定であることがわかった。しかしながら、(*R*)-**PE-3a** では温度上昇に伴い、コットン効果が減少する傾向が認められた。これは温度上昇に伴い、結合軸の回転が起こることによってポリマーの構造が異性化してしまったためだと考えられる(Figure 3-9)。(*R*)-**PE-3a** よりも(*R*)-**PE-3b** の方がよりスペーサー長が長いため、温度上昇に対して分子構造が不安定であり、コットン効果の減少がより顕著に表れたと考えられる。

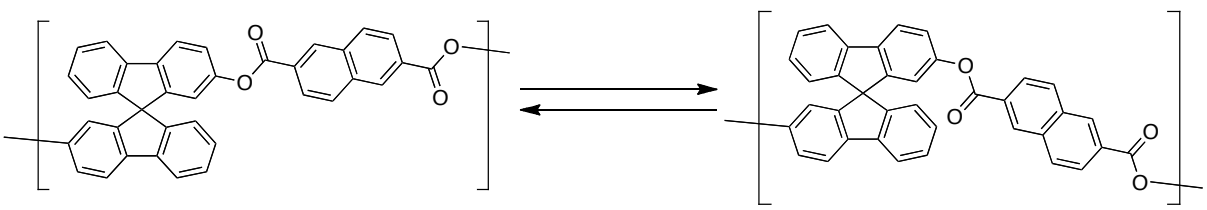


Figure 3-9. ポリエステルの結合軸回転による構造の異性化

合成した光学活性なポリエステル(*R*)-**PE-3a**, (*R*)-**PE-3b**, (*R*)-**PE-3g** の MM2 構造計算の結果を下の Figure 3-10, 11, 12 に示した。

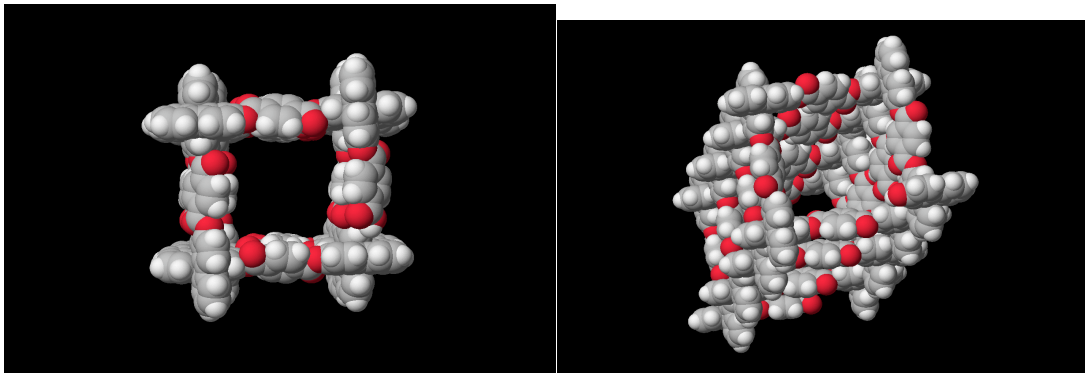


Figure 3-10. (*R*)-**PE-3a** の MM2 構造計算結果(16mer)

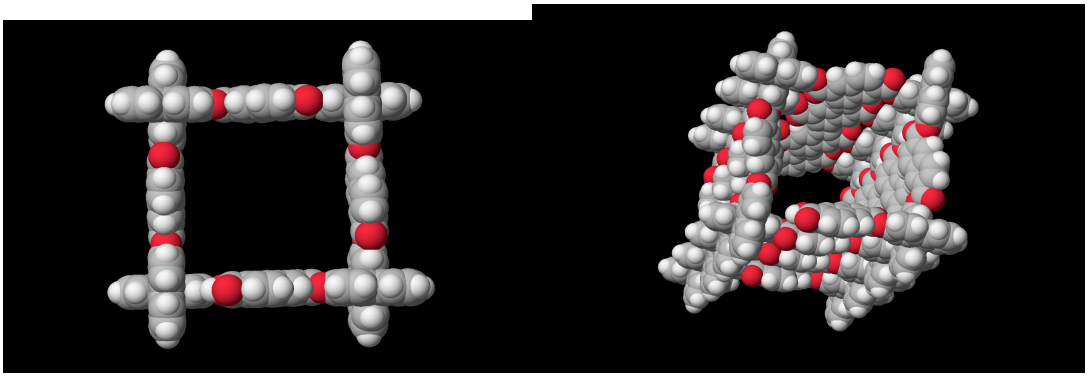


Figure 3-11. (*R*)-**PE-3b** の MM2 構造計算結果(16mer)

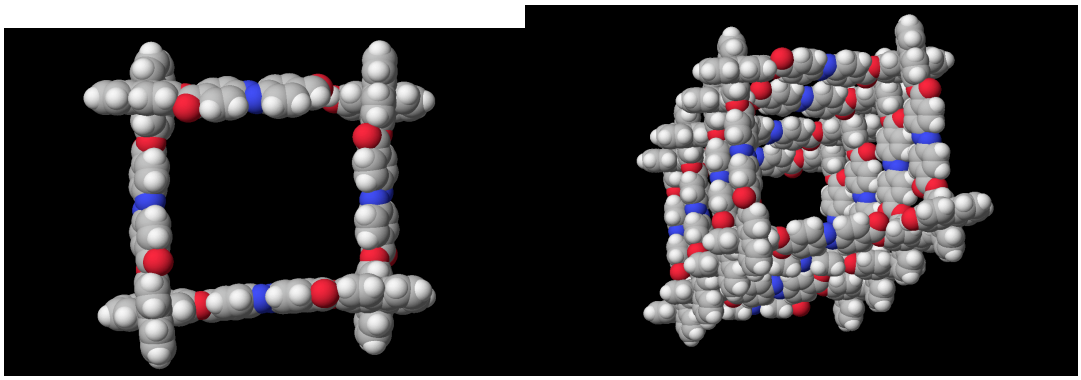


Figure 3-12. (*R*)-**PE3-g** の MM2 構造計算結果(16mer)

いずれのポリエステルも大きな内孔を持つコイル型らせん構造を形成している。らせんの内孔はスペーサー分子によって大きさが変わっており、より長いスペーサー分子を用いるほど内孔の大きならせん高分子が合成できた。らせん内孔の大きさはスペーサー分子を変えることによって制御できることが示唆された。

第三節　まとめ

第三章では既報に従ってラセミ体の(*rac*)-(±)-2,2’-dihydroxy-9,9’-spirobifluorene ((*rac*)-**3-1**)及び、光学活性な(*R*)-(+)-2,2’-dihydroxy-9,9’-spirobifluorene ((*R*)-**3-1**)を合成した。得られたラセミ体の(*rac*)-**3-1** と酸クロライド **3-2a**–**g** を用いてポリカーボネートを合成した。重合条件の検討により、**3-2a**–**e** を用いた場合は高分子量体のラセミ体ポリエステル(*rac*)-**PE-3a**–**e** を得た。これらのポリエステルの物理的性質を測定したところ、側鎖にアルキル基を持たないものはガラス転移点、5%質量減少温度ともに高く、非常に熱安定性の良いポリエステルであることがわかった。側鎖にアルキル鎖を導入すると熱安定性が低下したことから、π 共役炭素が非常に高密度に充填されていることが推測された。これらのポリエステルの光学物性を測定したところ、屈折率 1.7 に近い高屈折率かつアッベ数 21 以下の低アッベ数のポリエステルであることがわかった。光学物性の結果からも、π 共役炭素が非常に高密度に充填されていることが支持された。しかしながら、複屈折は非常に低い値を示しており、スピロビフルオレンによって主鎖が折り曲げられ、主鎖方向の異方性が打ち消されているものだと考えられる。

次に、同様の重合条件で光学活性な(*R*)-**3-1** と酸クロライド **3-2a**, **3-2b**, **3-2g** を反応させ光学活性なポリエステル(*R*)-**PE-3a**, (*R*)-**PE-3b**, (*R*)-**PE-3g** を合成した。ラセミ体の時と同様の重合条件であったにもかかわらず、光学活性な(*R*)-**3-1** を用いた場合ではいずれも高分子量体のポリエステルを得ることができなかった。このことは、光学活性なポリエステルが何らかの強力な規則構造を形成しており、主鎖及び末端官能基に自由度が少ないためだと考えられる。これら、光学活性なポリエステルの UV-vis, CD スペクトルを測定したところ、大きなコットン効果が観察された。モデルオリゴマーを用いた詳細な検討の結果、いずれのコットン効果もスペーサー部分に由来するコットン効果であることが示唆された。この結果からポリマー主鎖がキラルな規則構造を形成している事がわかった。以上の結果から合成した光学活性なポリエステルは溶液中でらせん構造を形成していると考えられる。

CD スペクトルにおけるコットン効果は第一章で合成したポリカーボネートに比べて大きく、これはコットン効果を示すスペーサー部分がスピロビフルオレンの不斉軸から離れている事を示している。MM2 構造計算を行ったところ、らせん高分子の内孔はポリカーボネートのものよりポリエステルのものの方が大きく、またスペーサー部分の長さを変えることによってらせん内孔の大きさを制御できることがわかった。このことから、ポリエステルは炭酸エステルに比べより優れたスペーサー分子であることがわかり、新たなスペーサーユニットとして非常に有効であることがわかった。

terephthaloyl chloride (**3-2a**)[6]

500 mL ナスフラスコに terephthaloyl chloride 30.0 g (148 mmol), hxane 300 mL を加えて 3 時間 reflux させた。熱いまま濾過して固体不純物を取り除き、ろ液をそのまま室温で 12 時間冷やした。析出した白色柱状結晶を回収、真空乾燥して白色柱状結晶を得た。

3-2a: 白色柱状結晶. {27.0 g (133 mmol) 90%}: mp 83.0–83.5 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.26 (s, 4 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3101 (w, C–H), 1726 (vs, C=O), 1397 (m, C=C), 1197 (s, PhCO–Cl), 853 (s, CO–Cl) cm^{-1}.

2,6-naphthalenedicarbonyl dichloride (**3-2b**)[6]

50 mL ナスフラスコに 2,6-naphthalenedicarboxylic acid 2.00 g (9.25 mmol), $SOCl_2$ 10 mL, *N,N*-dimethylformamide 2 drops を加えて 3 時間 reflux させた。反応終了後、$SOCl_2$ を減圧流去し、hexane で 2 回共沸させた後、toluene で再結晶した。得られた黄色針状結晶を回収し、真空乾燥して黄色針状結晶を得た。

3-2b: 黄色針状結晶. {1.92 g (7.59 mmol) 82%}: mp 189.0–190.0 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.80 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 8.19 (dd, *J* = 8.7, 1.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 8.13 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3088 (w, C–H), 1750 (vs, C=O), 1595 (m, C=C), 1216 (s, PhCO–Cl), 803 (s, CO–Cl) cm^{-1}.

4,4'-biphenyldicarbonyl dichloride (**3-2c**)[6]

50 mL ナスフラスコに 4,4'-biphenyldicarboxylic Acid 2.00 g (8.26 mmol), $SOCl_2$ 10 mL, *N,N*-dimethylformamide 2 drops を加えて 12 時間 reflux させた。反応終了後、$SOCl_2$ を減圧流去し、hexane で 2 回共沸させた後、toluene で再結晶した。得られた淡黄色針状結晶を回収し、真空乾燥して淡黄色針状結晶を得た。

3-2c: 淡黄色針状結晶. {2.04 g (7.29 mmol) 88%}: mp 189.0–191.0 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.24 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1777 (vs, C=O), 1600 (m, C=C), 1201 (s, PhCO–Cl), 825 (s, CO–Cl) cm^{-1}.

2,7-dicarbonyl dichloride-9-dimethyl fluorine (**3-2d**)[6]

50 mL ナスフラスコに 2,7-dicarboxylic acid-9-dimethyl fluorene 3.00 g (10.6 mmol), $SOCl_2$ 10 mL, *N,N*-dimethylformamide 2 drops を加えて 12 時間 reflux させた。反応終了後、$SOCl_2$ を減圧流去し、hexane で 2 回共沸させた後、toluene で再結晶した。得られた黄色柱状結晶を回収し、真空乾燥して黄色柱状結晶を得た。

3-2d: 黄色柱状結晶. {3.10 g (9.71 mmol) 92%}: mp 233.0–235.0 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.22 (s, 2 H, Ph–*H*), 8.21 (dd, *J* = 6.5, 1.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.92 (dd, *J* = 6.5, 1.7 Hz, 2 H,

Ph–*H*), 1.59 (s, 2 H, –CH_3) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2968 (w, C–H), 1751 (vs, C=O), 1604 (m, C=C), 1414 (s, CH_3), 1178 (s, PhCO–Cl), 777 (s, CO–Cl) cm^{-1}.

2,7-dicarbonyl dichloride-9-dioctyl fluorine (**3-2e**) [6]

50 mL ナスフラスコに 2,7-dicarboxylic acid-9-dioctyl fluorene 4.00 g (8.36 mmol), $SOCl_2$ 10 mL, *N,N*-dimethylformamide 2 drops を加えて 12 時間 reflux させた。反応終了後、$SOCl_2$ を減圧流去し、hexane で 2 回共沸させた後、toluene で再結晶した。得られた白色柱状結晶を回収し、真空乾燥して白色柱状結晶を得た。

3-2e: 白色柱状結晶. {848 mg (1.64 mmol) 20%}: mp 90.0–92.0 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.21 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 8.11 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.09–2.05 (m, 4 H, –CH_2–), 1.20–1.03 (m, 22 H, –CH_2–), 0.80 (t, *J* = 7.2 Hz, 6 H, –CH_2CH_3), 0.58–0.50 (m, 4 H, –CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 168.4, 152.8, 145.8, 133.3, 131.5, 125.7, 121.4, 55.9, 39.7, 31.7, 29.7, 29.1, 23.7, 22.5, 14.0 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2918 (s, C–H), 1756 (vs, C=O), 1602 (m, C=C), 1467 (w, CH_3), 1187 (vs, PhCO–Cl), 930 (s, CO–Cl) cm^{-1}.

2,2'-dicarboxy-9,9'-spirobifluorene (**3-8**)[5]

200 mL ナスフラスコに NaOH 6.00 g (150 mmol)と水 30 mL を加えて 0 °C に冷却した。Br_2 2.32 mL (7.20 g, 450 mmol)を加え、2,2'-diacetyl-9,9'- spirobifluorene 3.00 g (7.49 mmol)の 1,4-dioxane 溶液 100 mL を加えて室温で 3 時間撹拌した。反応終了後、$NaHSO_3$ 1.00 g (9.60 mmol) 20 mL 水溶液を加えて撹拌した。ロータリーエバポレーターで溶媒を全て減圧流去し、析出した固体に 3N hydrochloric acid 100 mL を加えて撹拌した。濾過して固体を回収し、酢酸エチルで軽く洗浄し、真空乾燥して白色固体を得た。

3-8: 白色固体. {2.66 g (6.59 mmol) 88%}: mp 351.0–353.0 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, Acetone-d_6, δ): 8.18–8.13 (m, 6 H, Ph–*H*), 7.51 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.35 (d, *J* = 0.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.27 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.77 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 3.04 (s, 2 H, –COO*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3065 (br, O–H), 1686 (vs, C=O), 1422 (m, C=C), 1294 (m, C–O) cm^{-1}.

2,2'-dicarbonyl dichloride-9,9'-spirobifluorene (**3-2f**)[6]

100 mL ナスフラスコに 2,2'-dicarboxy-9,9'-spirobifluorene 2.00 g (4.95 mmol), $SOCl_2$ 10 mL, *N,N*-dimethylformamide 2 drops を加えて 16 時間 reflux させた。反応終了後、$SOCl_2$ を減圧流去し、hexane で 2 回共沸させた後、toluene で再結晶した。得られた白色針状結晶を回収し、真空乾燥して白色針状結晶を得た。

3-2f: 白色針状結晶. {1.67 g (3.78 mmol) 76%}: mp 251.0–254.0 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.24 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.96 (dd, *J* = 7.5,

0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.47 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.39 (d, *J* = 1.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.25 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.75 (dd, *J* = 7.5, 0.7 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1752 (vs, C=O), 1603 (m, C=C), 1193 (s, PhCO–Cl), 862 (s, CO–Cl) cm^{-1}.

azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid[3]

500 mL ナスフラスコに 4-nitrobenzoic acid 13.0 g (77.8 mmol), NaOH 50.0 g (1.25 mol) in 255 mL aqueous (5.6 mol/L)を加えて 50 °C に温めた。Glucose 100 g (555 mmol) in 200 mL aqueous (2.8 mol/L)を 1 時間かけて滴下ロートでゆっくり滴下した。50 mL 程度滴下した時点で白色の沈殿が析出し始め、徐々に黄色に呈色していくとともに固まってしまった。ガラス棒で攪拌しつつ残りの Glucose aqueous を滴下した。ガラス棒で攪拌すると全体が茶色に呈色した。30 分室温で攪拌した後、ポンプで空気を送り 4 時間バブリングした。その後、室温で 18 時間静置し、橙色の沈殿が生じたことを確認した。0 °C に冷却し、3 mol/L 塩酸を加えて酸性にし、濾過して桃色固体を回収した。回収した固体を水で洗浄し、真空乾燥した。

桃色固体. {11.4 g, (42.1 mmol), quant.}

azobenzene-4,4'-dicarbonyl dichloride (**3-2g**)[4]

100 mL ナスフラスコに azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid 5.23 g (19.4 mmol), $SOCl_2$ 20 mL, Et_3N 1 drop を加えて、14 時間還流した。$SOCl_2$ を減圧留去し、hexane で 3 回共沸した後、toluene 80 mL を加えて 100 °C に加熱した。熱いまま濾過して不純物固体を取り除き、0 °C に冷却して赤紫針状結晶の目的物を得た。濾過して結晶を回収し、真空乾燥した。

3-2g: 赤紫針状結晶. {2.14 g, (6.97 mmol), 36%} ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.31 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 8.06 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, Ph–*H*) ppm.

Polyester (**PE-3a**)[2]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 1.00 g (2.87 mmol), terephthaloyl dichloride 583 mg (2.87 mmol), phenyl ether 1.00 mL を加え、Ar 置換した。230 °C で 2 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 20 mL にポリマーを溶かし、methanol 150 mL に再沈殿した。濾過して白色固体を回収し、真空乾燥して白色固体を得た。

PE-3a: 白色固体. {1.18 g (2.44 mmol) 85%}: M_n 11,600. M_w 41,600. M_w/M_n 2.5. T_g (N_2) 331 °C. T_{d5} (N_2) 507 °C. $[\alpha]_D^{25}$ +149 (*c* = 0.10, $CHCl_3$). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.12 (s, 4 H, Ph–*H*), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.79 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.36 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.12 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.62 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.0, 150.4, 149.7, 148.3, 140.8, 139.7, 133.6, 130.1, 128.1, 128.0, 124.2, 121.5, 120.7, 120.0, 117.3, 65.9 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1737 (s, C=O), 1450 (m, C=C), 1233 (s, C–O), 1065 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 251 (46800).

Polyester (**PE-3b**)[2]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 1.00 g (2.87 mmol), 2,6-naphthalenedicarbonyl dichloride 726 mg (2.87 mmol), phenyl ether 1.00 mL を加え、Ar 置換した。230 °C で 2 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 20 mL にポリマーを溶かし、methanol 150 mL に再沈殿した。濾過して白色固体を回収し、真空乾燥して白色固体を得た。

PE-3b: 白色固体. {1.33 g (2.53 mmol) 88%}: M_n 9,700. M_w 30,200. M_w/M_n 3.1. T_g (N_2) 346 °C. T_{d5} (N_2) 511 °C. $[\alpha]_D^{25}$ +301 (c = 0.10, $CHCl_3$). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.67 (s, 2 H, Ph–*H*), 8.11 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.37 (dd, *J* = 8.2, 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.31 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.12 (dd, *J* = 8.2, 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.69 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.6, 150.7, 149.8, 148.3, 140.9, 139.6, 134.7, 131.3, 129.7, 129.0, 128.1, 128.0, 126.2, 124.2, 121.6, 120.7, 120.0, 117.4, 65.9 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3062 (w, C–H), 1736 (s, C=O), 1450 (m, C=C), 1240 (s, C–O), 1057 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 291 (45200).

Polyester (**PE-3c**)[2]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 1.00 g (2.87 mmol), 4,4'-biphenyldicarbonyl dichloride 801 mg (2.87 mmol), phenyl ether 1.00 mL を加え、Ar 置換した。230 °C で 2 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 20 mL にポリマーを溶かし、methanol 150 mL に再沈殿した。濾過して白色固体を回収し、真空乾燥して白色固体を得た。

PE-3c: 白色固体, {1.40 g (2.53 mmol) 88%}: M_n 4,400. M_w 22,300. M_w/M_n 5.1. T_g (N_2) 352 °C. T_{d5} (N_2) 507 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.13 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.86 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.80 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.35 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.28 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.11 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.66 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.6, 150.7, 149.7, 148.3, 144.6, 140.8, 139.5, 130.6, 129.0, 128.1, 128.0, 127.3, 124.1, 121.6, 120.6, 120.0, 117.5, 65.9 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3040 (w, C–H), 1736 (s, C=O), 1605 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1240 (s, C–O), 1065 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 291 (47500).

Polyester (**PE-3d**)[2]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 1.00 g (2.87 mmol), 2,7-dicarbonyl dichloride-9-dimethyl fluorene 916 mg (2.87 mmol), phenyl ether 1.00 mL を加え、Ar 置換した。230 °C で 2 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 20 mL にポリマーを溶かし、methanol 150 mL に再沈殿した。濾過して白色固体を回収し、真空乾燥して白色固体を得た。

PE-3d: 白色固体, {1.54 g (2.58 mmol) 90%}: M_n 11,300. M_w 35,000. M_w/M_n 3.1. T_g (N_2) 349 °C. T_{d5}

(N_2) 492 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.18 (s, 2 H, Ph–*H*), 8.12 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.82 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.80 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.38 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.31 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.13 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.80 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.70 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 1.50 (s, 6 H, –C*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 165.0, 154.8, 150.8, 149.8, 148.4, 143.0, 140.9, 139.5, 129.7, 129.1, 128.0, 127.9, 124.6, 124.2, 121.7, 120.9, 120.6, 120.0, 117.5, 65.9, 47.2, 26.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2960 (w, C–H), 1735 (s, C=O), 1609 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1232 (s, C–O), 1059 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 332 (48200).

Polyester (**PE-3e**)[2]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 511 mg (1.47 mmol), 2,7-dicarbonyldichloride-9-dioctyl fluorene 757 mg (1.47 mmol), phenyl ether 1.00 mL を加え、Ar 置換した。230 °C で 2 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 20 mL にポリマーを溶かし、methanol 150 mL に再沈殿した。濾過して白色固体を回収し、真空乾燥して白色固体を得た。

PE-3e: 白色固体, {1.08 g (1.36 mmol) 92%}: M_n 9,900. M_w 25,800. M_w/M_n 2.6. T_g (N_2) 177 °C. T_{d5} (N_2) 443 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.13 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 8.06 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.90 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.83 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.79 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.40 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.33 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.15 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.71 (s, 2 H, Ph–*H*), 2.10–1.90 (m, 4 H, –C*H*$_2$–), 1.25–0.90 (m, 22 H, –C*H*$_2$–), 0.78 (t, *J* = 7.0 Hz, –C*H*$_3$), 0.55–0.40 (m, 4 H, –C*H*$_2$–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 165.2, 152.0, 150.8, 150.0, 148.3, 144.9, 140.9, 139.4, 129.5, 128.9, 128.1, 127.9, 124.5, 124.2, 121.8, 120.6, 120.5, 120.0, 117.6, 55.7, 40.0, 31.7, 29.8, 29.1, 29.0, 23.7, 22.5, 14.0 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2926 (m, C–H), 1736 (s, C=O), 1450 (m, C=C), 1227 (s, C–O), 1060 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 329 (54900).

Polyester (**PE-3f**)[2]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 1.00 g (2.87 mmol), 2,2'-dicarbonyl dichloride-9,9'-spirobifluorene 1.27 g (2.87 mmol), phenyl ether 1.00 mL を加え、Ar 置換した。230 °C で 2 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 20 mL にポリマーを溶かし、methanol 150 mL に再沈殿した。濾過して白色固体を回収し、真空乾燥して白色固体を得た。

PE-3f: 白色固体, {1.85 g (2.58 mmol) 90%}: M_n 4,300. M_w 13,400. M_w/M_n 3.1. T_g (N_2) 334 °C. T_{d5} (N_2) 507 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.10 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.86 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.84 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.73 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.71 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.35 (s, 4 H, Ph–*H*), 7.28 (dd, *J* = 8.2, 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.11 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.03 (dd, *J* = 8.2, 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.67 (m, 4 H, Ph–*H*), 6.45 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.7, 150.6, 149.6, 148.9, 148.3, 147.9, 147.1, 140.8, 140.4, 139.2, 130.6, 129.3, 128.6, 128.2, 128.0, 127.8, 125.7, 124.1,

121.6, 121.2, 121.1, 120.5, 120.1, 119.9, 117.4, 65.8, 65.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3063 (w, C–H), 1734 (s, C=O), 1609 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1207 (s, C–O), 1058 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 299 (36300).

Polyester (**PE-3g**)[1]

20 mL Schlenk flask に 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 100 mg (0.287 mmol), dry THF 1.0 mL, distilled triethylamine 0.0798 mL (58.0 mg, 0.574 mmol)を加えて Ar 置換した。室温で 10 分間撹拌した後、azobenzene-4,4'-dicarbonyl dichloride 88.1 mg (0.287 mmol), dry THF 1.0 mL をガスタイトシリンジを使って 30 分かけて滴下した。室温で 12 時間撹拌し、反応終了後、hexane 100 mL に再沈殿した。濾過して赤色固体を回収し、真空乾燥して赤色固体を得た。

PE-3g: 赤色固体, {89.1 mg (0.153 mmol) 53%}: M_n 5000. M_w 6500. M_w/M_n 1.3. T_{d5} (N_2) 488 °C. $[\alpha]_D^{25}$ –462 (c = 0.10, $CHCl_3$). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.24 (d, J = 8.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.97 (d, J = 8.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.88 (dd, J = 8.3, 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.82 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.39 (ddd, J = 7.3, 7.3, 2.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.31 (dd, J = 8.3, 2.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.15 (ddd, J = 7.3, 7.3, 2.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.80 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.68 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1736 (s, C=O), 1450 (m, C=C), 1239 (s, C–O), 1061 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 325 (30500).

Model Spaecer (**3-4a**)[1]

100 mL ナスフラスコに terephthaloyl chloride 1.72 g (8.47 mmol), CH_2Cl_2 20 mL, methanol 20 mL を加えて室温で 10 分間撹拌した。反応終了後 hexane に注いで再沈殿し、濾過して固体を回収した後、真空乾燥した。白色固体を得た。

3-4a: 白色固体. {1.48 g (7.63 mmol) 90%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.10 (s, 4 H, Ph–*H*), 3.95 (s, 6 H, –OCH_3) ppm. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 244 (92500).

Model Spaecer (**3-4b**) [1]

50 mL ナスフラスコに 2,6-dichloro naphthalate 0.50 g (1.97 mmol), methanol 20 mL, triethylamine 3 滴を加えて室温で 20 時間撹拌した。反応終了後 CH_2Cl_2 20 mL と saturated $NaHCO_3$ aqueous 20 mL を加えて撹拌した後、有機層を抽出し、$MgSO_4$ で乾燥した後に溶媒を減圧留去した。白色固体を得た。

3-4b: 白色固体. {500 mg (2.05 mmol) 99%}:^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.66 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 8.11 (dd, J = 8.3, 1.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 8.00 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 4.00 (s, 6 H, –OCH_3) ppm. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 244 (92500).

Model Spaecer (**3-4g**) [1]

50 mL ナスフラスコに azobenzene-4,4'-dicarbonyl dichloride 0.50 g (1.63 mmol), methanol 20 mL,

triethylamine 0.5 mL を加えて室温で 20 時間撹拌した。反応終了後 CH_2Cl_2 20 mL と saturated $NaHCO_3$ aqueous 20 mL を加えて撹拌した後、有機層を抽出し、$MgSO_4$ で乾燥した後に溶媒を減圧留去した。桃色固体を得た。

3-4g: 桃色固体. {410 mg (1.38 mmol) 84%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, Ph–*H*), 3.97 (s, 6 H, –OC*H*$_3$) ppm. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 328 (36100).

2-*tert*-buthyldimethylsiloxy-2'-hydroxy-9,9'-spirobifluorene (**3-7**)

20 mL Schlenk flask に(*R*)-(+)-2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 200 mg (0.575 mmol), dry THF 1.0 mL, distilled triethylamine 0.09 mL (65.0 mg, 0.65 mmol), 4-dimetyl amino pyridine 23.2 mg (0.33 eq. 0.19 mmol)を加えて Ar 置換した。室温で 10 分間撹拌した後、*t*-buthyl dimethyl silyl chloride 95.4 mg (0.633 mmol), dry THF 1.0 mL をガスタイトシリンジを使って 30 分かけて滴下した。室温で 20 時間撹拌し、反応終了後直接 silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 4 / 1) R_f value 0.4 で精製を行った。

3-7: 白色固体. {76.5 mg (0.166 mmol) 29%}: mp 78.2–80.5 °C. R_f value 0.6 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 2 / 1), $[\alpha]_D^{25}$ = +6.6 (*c* = 0.50. $CHCl_3$) ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.72 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.70 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.68 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.65 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.31 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.30 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.03 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.02 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.83 (dd, *J* = 4.7, 2.3 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.81 (dd, *J* = 4.7, 2.3 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.69 (d, *J* = 6.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.68 (d, *J* = 6.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.20 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.17 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, Ph–*H*), 4.89 (s, 1 H, O*H*), 0.86 (s, 9 H, C*H*$_3$), 0.05 (s, 6 H, Si–C*H*$_3$) ppm.

2-(4-methoxycarbonylbenzolyoxy)-2'-tert-butyldimethylsiloxy-9,9'-spirobifluorene (*R*)-**3-5a**

真空乾燥した 20 mL Schlenk flask に (*R*)-(+)-2-*tert*-buthyldimethylsiloxy-2'-hydroxy-9,9'-spirobifluorene 47.3 mg (0.102 mmol), dry THF 0.5 mL, distilled triethylamine 0.017 mL (1.2 eq. 12.4 mg, 0.122 mmol) を加えて Ar 置換した。室温で 10 分間撹拌した後、methyl 4-(chloroformyl)benzoate 24.2 mg (1.2 eq. 0.122 mmol), dry THF 0.5 mL をガスタイトシリンジを使って 30 分かけて滴下した。室温で 3 時間撹拌し、反応終了後直接 silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 4 / 1) R_f value 0.3 で精製を行った。

(*R*)-**3-5a**: 白色固体. {76.5 mg (0.166 mmol) 29%}: mp 69.3–71.0 °C. R_f value 0.3 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 4 / 1), $[\alpha]_D^{25}$ –2.7 (*c* = 0.062, $CHCl_3$) ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.13 (d, *J* = 6.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 8.10 (d, *J* = 6.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.88 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.83 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.71 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.65 (d, *J* = 8. 2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.38 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.32 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.27 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.12 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.05 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.84

(dd, *J* = 8.3, 2.3 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.75 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.60 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.22 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, Ph–*H*), 3.94 (s, 3H, O–CH_3), 0.87 (s, 9 H, –CH_3), 0.05 (s, 6 H, Si–CH_3) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2950 (w, C–H), 1725 (s, C=O), 1450 (m, C=C), 1241 (m, CO–OC), 1105 (m, COO–C), 724 (m, Si–CH_3) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 238 (74600).

2,2'-Bis(4-methoxycarbonylbenzolyoxy)-9,9'-spirobifluorene (*R*)-**3-6a**

30 mL 二つ口ナスフラスコに(*R*)-(+)-2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 112 mg (0.322 mmol), distilled CH_2Cl_2 1.0 mL, distilled triethylamine 0.098 mL (71.7 mg, 0.708 mmol)を加えて Ar 置換した。0 °C で 10 分間撹拌した後、methyl 4-(chloroformyl)benzoate 141 mg (0.708 mmol), distilled CH_2Cl_2 2.0 mL 溶液をガスタイトシリンジを使って 40 分かけて滴下した。室温で 1 時間撹拌し、反応終了後 CH_2Cl_2 を加えて水で洗浄した。saturated NaCl aqueous で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した。溶媒を減圧留去し、silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 6 / 1) R_f value 0.3 で精製を行った。

(*R*)-**3-6a**: 白色固体. {100 mg (0.149 mmol) 46%}: mp 96.7–98.3 °C. R_f value 0.7 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 2 / 1), $[\alpha]_D^{25}$ –5.8 (*c* = 0.067, $CHCl_3$) ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.14 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H, Ph–*H*), 8.09 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.87 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.82 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.38 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.29 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.14 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.79 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.65 (d, *J* = 2.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 3.94 (s, 6 H, CH_3) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2957 (w, C–H), 1728 (s, C=O), 1451 (m, C=C), 1261 (m, CO–OC), 1105 (m, COO–C), 809 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 244 (57700).

第三章　参考文献

1. 高分子学会編, *高分子の合成・反応(2)縮合系高分子の合成(新高分子実験学 3),* **1996**, 88-95

2. S. Seesukphronrarak, T. Takata, *Chem. Lett*. **2007**, *36*, 1138–1139.

3. N. A. Mohamed, M. M. Fahmi, R. F. Al-Ghamdi, *Reactive and Functional Polymers*, **2005**, *63*, 185–197.

4. K. Faghihi, M. Hagibeygi, *European Polymer Journal*, **2003**, *39*, 2307–2314.

5. V. Prelog, D. Bedekovic, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 2285–2302.

6. J. Liu, P. H. Geil, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*. **1997**, *35*, 1575–1588.

第四章

2,2'-ジエチニルスピロビフルオレンを用いた

ポリアリーレンエチニレンの合成

第一節　緒言

第三章では、内孔の大きなコイル型らせん高分子の合成を目指して、C_2 キラルユニットに光学活性な(*R*)-(+)-2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifliuorene を用い、スペーサーユニットにフェニルエステルを用いて光学活性なポリエステルを合成した。得られた光学活性なポリエステルは第二章で合成したポリカーボネートに比べてより大きな内孔を持つことがわかり、また、スペーサー分子の長さを変えることによってらせん内孔の大きさを制御できることが示唆された。また、ラセミ体の(*R*)-(+)-2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifliuorene を用いると高分子量体のポリエステルが合成でき、光学特性を測定することができた。ポリエステルは高い熱安定性と高屈折率を示し、光学活性なポリエステルの場合、らせん構造の安定性と規則性が高いことが示唆された。

本章ではフェニルエチニル結合に注目した。フェニルエチニル骨格は全芳香族性のスペーサーユニットとなり、共役して平面構造を安定的にとることが期待できる。さらに、結合の回転軸方向が直線状になるため、らせん構造の安定化が促進されることが期待できる(Figure 4-1)。

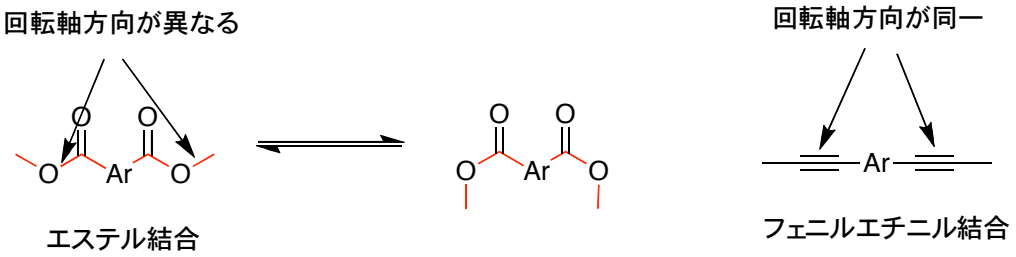


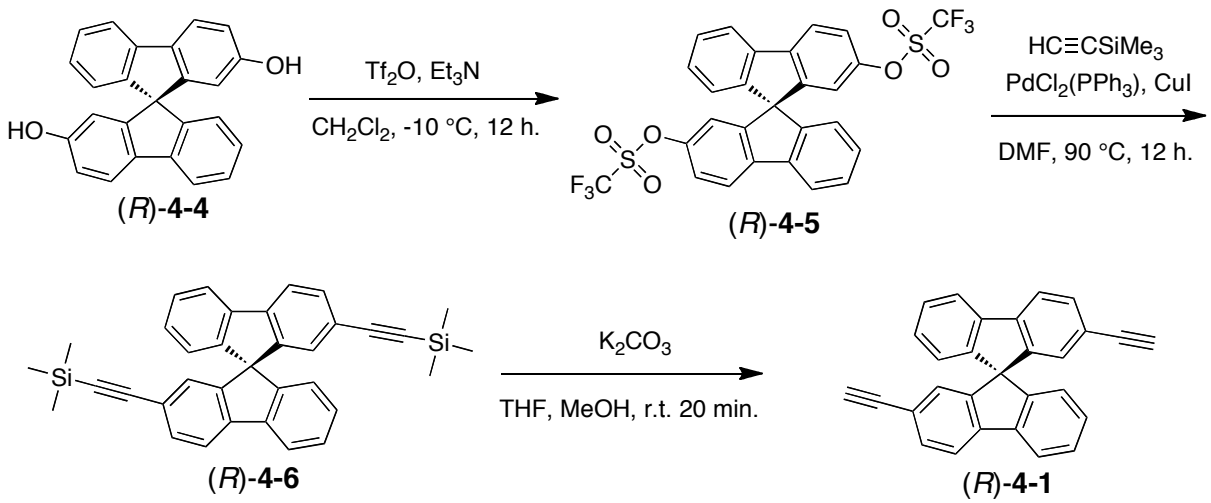
Figure 4-1. エステルとフェニルエチニルの違い

本章では C_2 キラルユニットとしてスピロビフルオレンを用い、スペーサーユニットとしてフェニルエチニル結合を用いた新規光学活性ポリアリーレンエチニレンの合成とその構造特性について述べる。

第二節　結果と考察

第一項　2,2'-diethynyl-9,9'-spirobifluorene の合成

光学活性な(*R*)-(+)-2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (*R*)-**4-4** は第二章と同様の方法で合成した。合成した(*R*)-**4-4** を用いて三段階で 2,2'-diethynyl-9,9'-spirobifluorene ((*R*)-**4-2**)を合成した[1]。合成経路は以下の Scheme 4-1 に示した。(*R*)-**4-4** から収率 34 %で(*R*)-**4-2** を得た。



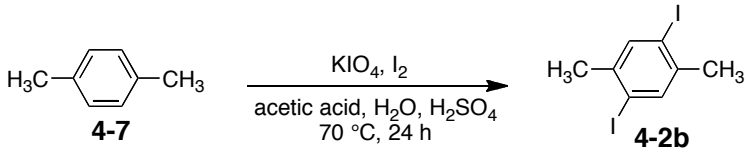
Scheme 4-1.　2,2'-diethynyl-9,9'-spirobifluorene の合成

(*R*)-2,2'-Bis(trifluoromethylsulfoxy)-9,9'-spirobifluorene ((*R*)-**4-5**)の合成は(*R*)-**4-4** を–10 °C、Triethylamine 存在下で Trifluoromethanesulfonic anhydride と反応することによって収率 85%で得た[1]。–10 °C に温度を保つところでは恒温槽か塩氷を利用した。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで行った。続いて、(*R*)-2,2'-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-9,9'-spirobifluorene ((*R*)-**4-6**)の合成は(*R*)-**4-5** と Trimethylsilylacetylene を Pd 触媒を用いた薗頭カップリング反応によって収率 67%で得た[1]。溶媒には DMF と Triethylamine を用いた。反応終了後 Pd 触媒はショートカラムによって精製する際に完全に除去した。保護基に TMS を導入しているため、非常に極性が低くヘキサンのみの濾過カラムは大変有用であった。続いて、(*R*)-2,2'-diethynyl-9,9'-spirobifluorene ((*R*)-**4-1**)の合成は(*R*)-**4-6** を K_2CO_3 によって TMS の脱保護をすることによって収率 60%で得た[1]。溶媒は THF / Methanol = 1 / 1 溶液を用いた。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーに加えて、リサイクル HPLC を用いて精製し若干量含まれていた高分子量不純物を取り除いた。なお、この化合物は酸化される可能性があり、空気中に放置していると黄色く変色するため、常にデシケーターの中に入れて保存した。

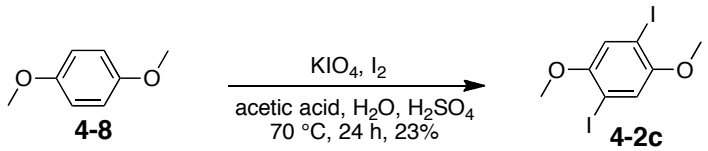
第二項　ジヨードアレーンの合成

スペーサーユニットとしては 7 種類のジヨードアレーン化合物を用いたが、そのうち *p*-diiodobenzene (**4-2a**)と 4,4'-diiodobiphenyl (**4-2e**)は市販のものをそのまま使用したため、この項で述べるのは 2,5-diiodo-1,4-xylene (**4-2b**), 2,5-diiodo-1,4-bis(methoxy) benzene (**4-2c**), 2,5-diiodo-1,4-bis(*n*-hexyloxy)benzene (**4-2d**), 2,5-diiodo-1,4-bis(ethoxyethoxyethanol)benzene

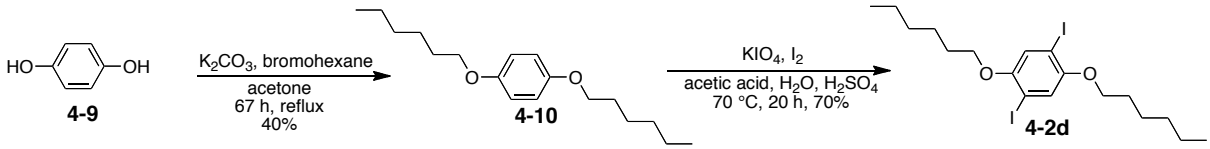
(**4-2e**), 2,5-diiodo-1,4-bis(methylcarbonyl)benzene (**4-2f**)の合成である。合成は以下の Scheme 4-2–6 にしたがった。



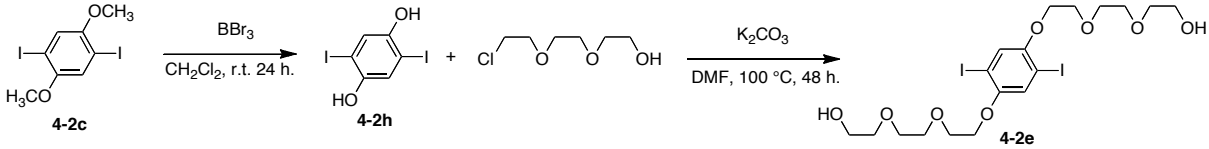
Scheme 4-2. **4-2b** の合成 [2]



Scheme 4-3. 2,5-diiodo-1,4-bis(methoxy) benzene (**4-2c**)の合成 [3]



Scheme 4-4. 2,5-diiodo-1,4-bis(*n*-hexyloxy)benzene (**4-2d**)の合成 [3,4]



Scheme 4-5. **4-2e** の合成 [5,6]

Scheme 4-6. **4-2f** の合成 [7]

4-2b の合成は *p*-xylene を酢酸、水、濃硫酸混合溶液中で KIO_4 と I_2 を反応させることによって合成した。精製はクロロホルムによる再結晶により行ない、収率 53%で得た [2]。

2,5-Diiodo-1,4-bis(methoxy)benzene (**4-2c**)の合成は Dimethylhydroquinone (**4-8**)を酢酸、水、濃硫酸混合溶液中で KIO_4 と I_2 を反応させることによって合成した。精製はクロロホルムによる再結晶により行ない、収率 23%で得た [2]。

1,4-Dihexyloxybenzene (**4-10**)の合成は Hydroquinone (**4-9**)を K_2CO_3 と Bromohexane による Williamson のエーテル合成反応によって収率 40%で得た [3]。精製はアセトンによる再結晶により行った。2,5-Diiodo-1,4-bishexyloxybenzene (**4-2d**)の合成は **4-2c** の合成と同様に **4-10** を酢酸、水、濃硫酸混合溶液中で KIO_4 と I_2 を反応させることによって合成し、収率 23%で得た [4]。精製はエタノールによる再結晶により行った。

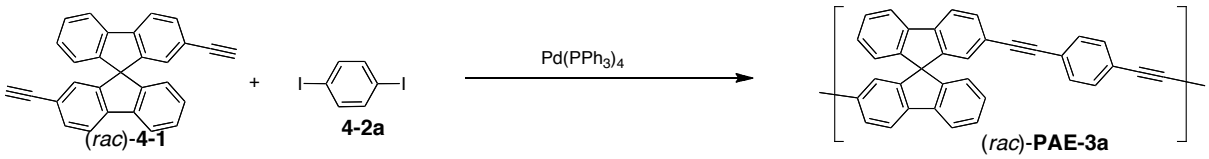
4-2h の合成は **4-2c** を塩化メチレン溶液中–78 °C で BBr_3 を加え、徐々に室温で昇温することによって得た [5]。得られた **4-2h** は特に精製を行わず、DMF 中で K_2CO_3 を塩基として対応す

るハロゲン化エーテルと反応させることによって、**4-2e** を得た。精製はヘキサンに再沈殿することによって行った[6]。

4-2i の合成は **4-2b** を水–*t*-ブタノール混合溶液中 $KMnO_4$ 酸化することによって得た[7]。精製はクロロホルムで洗浄することによって行った。**4-2j** の合成は **4-2i** を塩化チオニルで処理することによって行い、**4-2j** をメタノールと反応させることによって **4-2f** を得た[7]。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで行った。

第三項　ポリアリーレンエチニレンの重合条件の検討

ポリアリーレンエチニレンは Pd 触媒を用いる薗頭カップリング重合によって合成した。重合条件の検討はラセミ体の(*rac*)-**4-1** と **4-2a** を使って行った(Scheme 4-7)。



Scheme 4-7.　薗頭カップリング重合の重合条件検討

文献[3]を参考に $PdCl_2(PPh_3)_2$, PPh_3, CuI, Et_3N を触媒にトルエン中で 12 時間還流することによって重合を試みた。重合の結果、ゲル状の不溶物が大量に析出し、目的とするポリアリーレンエチニレンの収率は大幅に低下した。文献[1]を参考に溶媒を DMF に変更し 110 °C で重合を行ったが、ゲル状の不溶物が大量に析出してしまい、収率が大幅に低下した。このゲル状固体は DMSO、DMF をはじめとするあらゆる有機溶媒に溶解せず、従って分子量や ^{1}H NMR の測定などができなかった。IR スペクトルの結果、このゲル状固体とポリアリーレンエチニレンに大きな違いが見られなかったことから、このゲル状固体は、ジエチニルスピロビフルオレンが酸化カップリング重合した結果得られた化合物である可能性と、ポリマー中の三重結合が、何らかの要因によって重合し、架橋体ができてしまったものである可能性が考えられる。溶媒に THF を使用し還流して重合した場合は固体が析出せず、全て可溶なポリマーが得られた[8]。このことから、THF が重合における最適溶媒であると判断し、次に重合濃度の検討を行った。

まず、従来の THF:Et_3N=10:1 系で反応濃度の検討を行った。1 mol/L から 0.01 mol/L まで濃度の検討を行い、最適な濃度は 0.1 mol/L という結果が得られたので、以下の実験は全て 0.1 mol/L で行うこととした。

次に、塩基の濃度を変化させて重合条件の検討を行った。Et_3N の割合が大きいほど大きな分子量になる傾向が見られ、Et_3N のみで重合した時にもっとも大きな分子量になった。

トリエチルアミンのみで重合した時に最も高分子量のポリアリーレンエチニレンが得られたことから、アミン溶媒のみで重合することが最適だと考えられた。そこで適切なアミン溶媒の検討を行った。検討の結果、モルホリン、ピペリジン、及びジシクロヘキシルアミンで重合した時に最も大きな分子量が得られた。以後は、モルホリン、ピペリジン、及びジシク

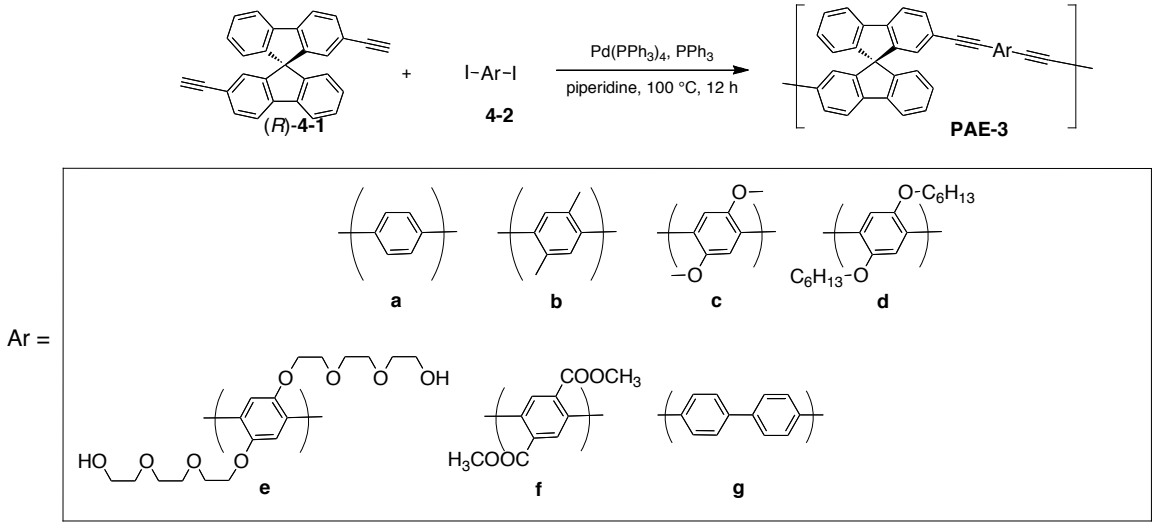
ロヘキシルアミンでの検討を行った。

反応温度の検討を行った。反応温度の検討はピペリジン、及びジシクロヘキシルアミンで行った。検討の結果、100 °C での重合でもっとも大きな分子量が得られた。

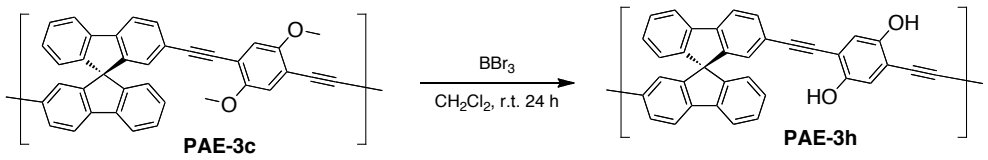
100 °C での重合でもっとも大きな分子量が得られたため以下の実験は全て重合温度を 100 °C で行い、重合時間の検討を行った。重合時間の検討はピペリジンで行った。検討の結果、12 時間以上反応させても分子量に変化が見られない事がわかった。

薗頭カップリング反応において、反応系中に Cu と O_2 が存在すると、副反応としてグレーサーカップリング反応が進行してしまう。溶液中の酸素を完全に除去することは難しく、薗頭カップリング反応を完全に進行させたい場合は Cu を使わないようにするしかない。薗頭カップリング反応において Cu を使わない工夫は様々に検討されてきたが [9]、反応溶媒にピペリジン、及びピロリジンを用いる方法もその一つである [10]。Cu 触媒を全く用いずに薗頭カップリング重合の検討を行った。Cu 触媒以外は全て上述の最適条件と同様の条件で行った。分子量にはこれまでの結果とあまり差が出なかった。

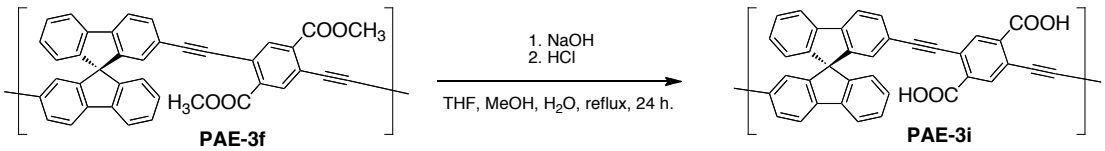
最適条件によってスペーサーユニットを変更したポリアリーレンエチニレンの合成を行った(Table 4-1)。(*R*)-**PAE-3a–g** は薗頭カップリング重合によって合成したが(Scheme 4-8)、(*R*)-**PAE-3h** は(*R*)-**PAE-3c** から、(*R*)-**PAE-3i** は(*R*)-**PAE-3f** からそれぞれ合成した(Scheme 4-9, Scheme 4-10)。



Scheme 4-8. 薗頭カップリング重合



Scheme 4-9. PAE-3h の合成



Scheme 4-10. PAE-3i の合成

Table 4-1. 薗頭カップリング重合の結果

Entry	Product	(%)[a]	M_n[b]	M_w[b]	M_w/M_n[b]	T_{d5} (°C)[c]	$[\alpha]_D^{20}$[d]
1	(rac)-PAE-3a	(94)	3200	28800	9.0	315	–
2	PAE-3a	(92)	3600	20000	5.6	312	+504
3	PAE-3b	(95)	3300	22900	6.9	302	–
4	PAE-3c	(97)	2600	36900	14	238	+872
5	PAE-3d	(97)	3500	18000	5.1	259	+646
6	PAE-3e	(91)	5600	34300	6.1	286	–
7	PAE-3f	(88)	3100	22500	7.3	289	–
8	PAE-3g	(98)	7000	21700	3.1	355	+158
9	PAE-3h	(97)[e]	–[f]	–[f]	–[f]	–	–
10	PAE-3i	(98)[e]	–[f]	–[f]	–[f]	–	–

a Polymer obtained as Methanol-insoluble part.
b Estunated by SEC on the basis of polystyrene standards.
c Under N_2 atmosphere.
d $CHCl_3$ as a solvent. $c = 0.059$ for 3a, $c = 0.173$ for 3c, $c = 0.113$ for 3d, $c = 0.106$ for 3g.
e Polymer obtained as Hexane-insoluble part.
f Not measurable on the GPC.

(*R*)-**PAE-3a**(Figure 4-2, 3)の ^{1}H NMR スペクトルと IR スペクトルを示す。

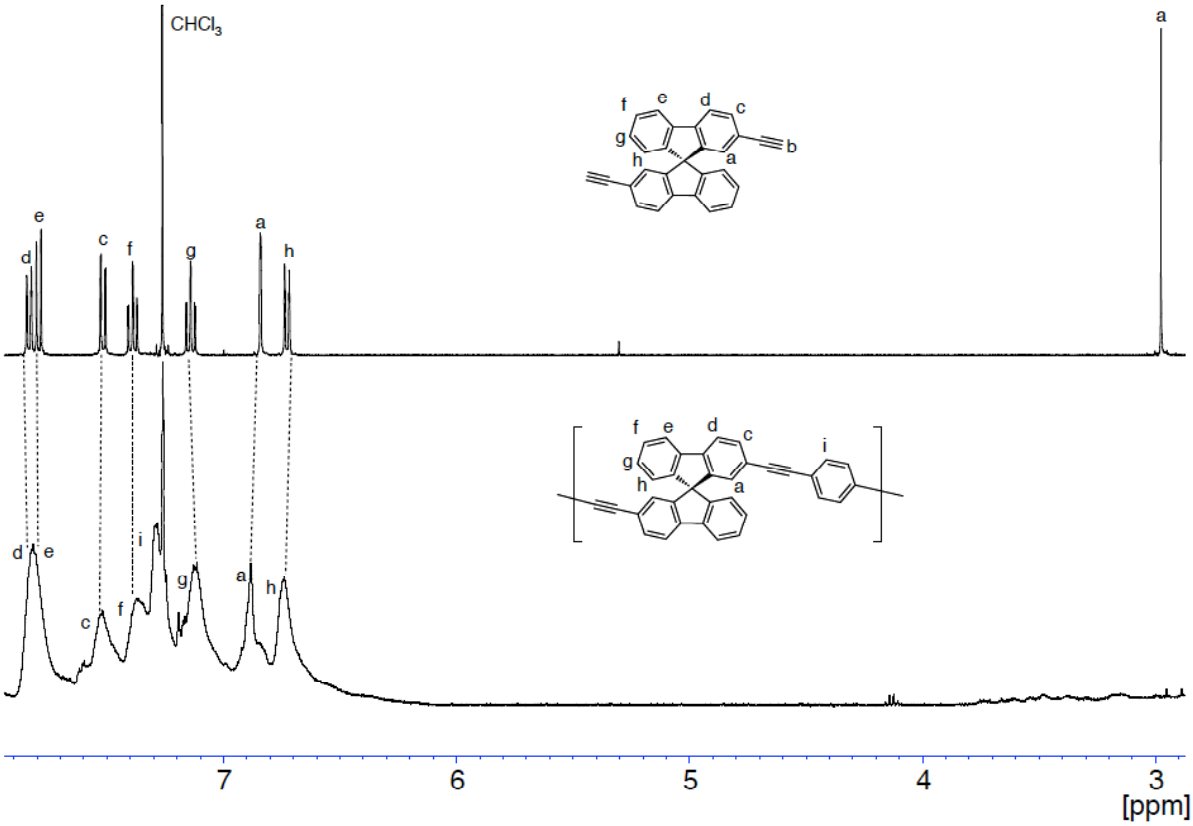


Figure 4-2. (*R*)-**PAE-3a** の ^{1}H NMR スペクトル(400 MHz, $CDCl_3$, 293 K)

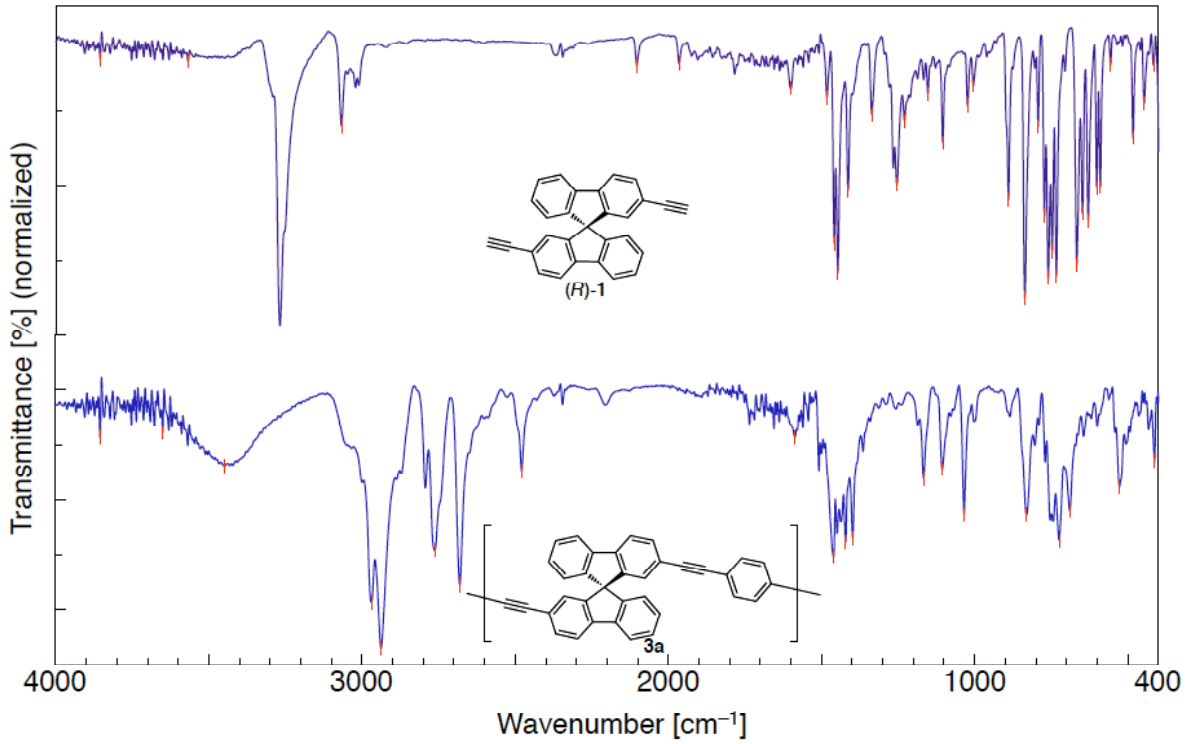


Figure 4-3. (*R*)-**PAE-3a** の IR の結果 (KBr)

IR の結果より、予想されるポリマーの一次構造の吸収ピークが全て観察されることから、(*R*)-**PAE-3a** はそれぞれ目的の構造をとっていることが示唆され、^{1}H NMR から(*R*)-**PAE-3a** ではモノマーである(*R*)-**4-1** のピークに加え、スペーサー部分のプロトンピークが 7.27 ppm 付近に観察され、積分比も一致することから目的のポリマーが得られたことが確認された。その他のポリアリーレンエチニレンにおいても同様の結果を得た。

第四項　モデルオリゴマーの合成

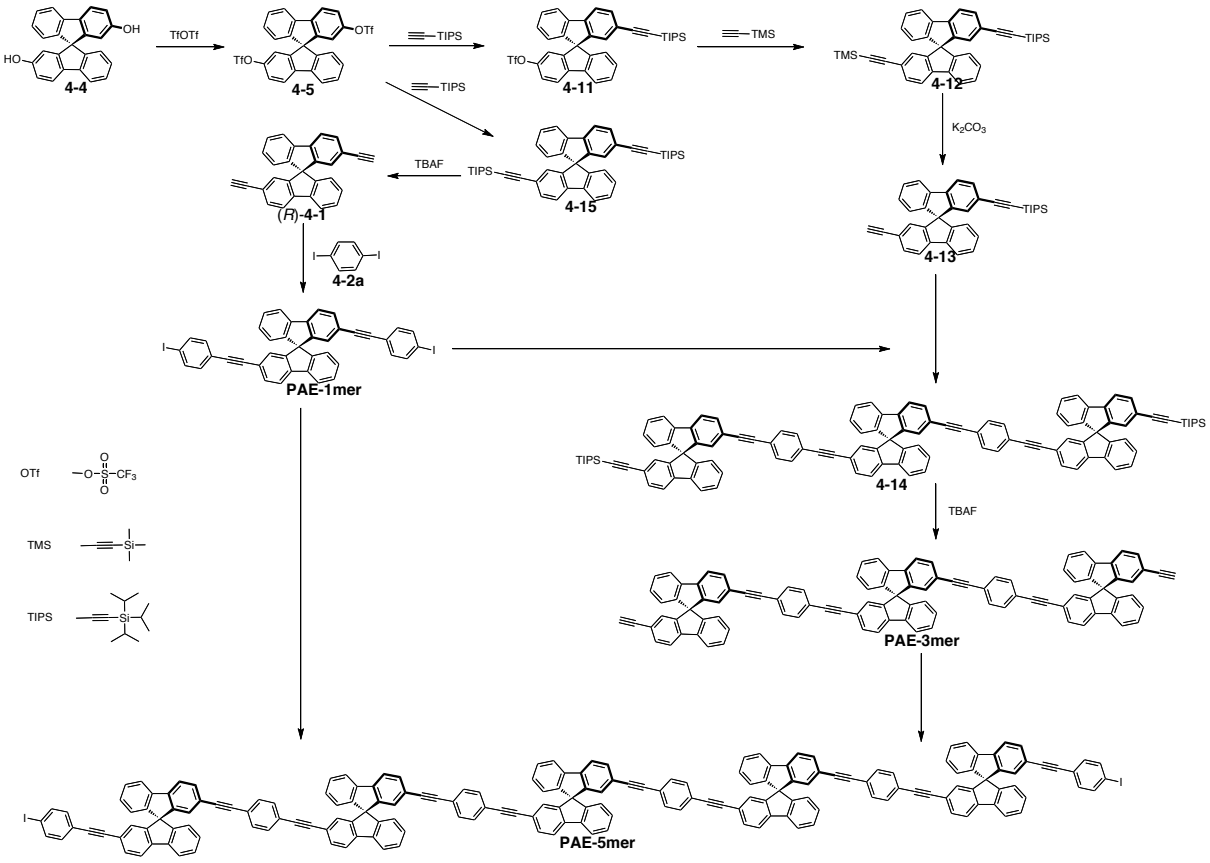
モデルオリゴマーの合成経路は以下の Scheme 4-11 に示す。

一量体モデル化合物(**PAE-1mer**)は (*R*)-**4-1** に対してジヨードベンゼン **4-2a** を 10 当量という過剰量反応させることによって得た [9,12]。予想以上にポリマー化してしまう量が多く、収率は 60%と低くなってしまった。また、精製は量が少ないこともあり HPLC を用いておこなった。

三量体モデルオリゴマー(**PAE-3mer**)は **PAE-1mer** と片方が TIPS 基で保護されたジエチニルスピロビフルオレン(**4-8**)の Pd 触媒による薗頭カップリング反応によって収率 26%で合成した [1,9]。この化合物も、生成量が少なく精製は HPLC で行った。片方が TIPS 基で保護されたジエチニルスピロビフルオレンを使用した理由は、既に述べたように、ジエチニルスピロビフルオレン同士での酸化カップリング重合を起こさないようにするためである。

五量体モデルオリゴマー(**PAE-5mer**)は **PAE-3mer** と過剰量の **PAE-1mer** を Pd 触媒を用いた薗頭カップリング反応によって収率 38%で得た [9]。**PAE-5mer** の合成時も、一量体モデルオリ

ゴマー合成時と同じく予想以上にポリマー化してしまい、収率は非常に低かった。この化合物も精製は HPLC で行った。



Scheme 4-11. 五量体モデルオリゴマーの合成

第五項　ポリアリーレンエチニレンのらせん構造の検討

ポリマーの CD スペクトルと UV-vis スペクトル

Figure 4-4 に(*R*)-**PAE-1a–i** 及び(*R*)-**21** の CD スペクトルと UV-vis スペクトルを示す。

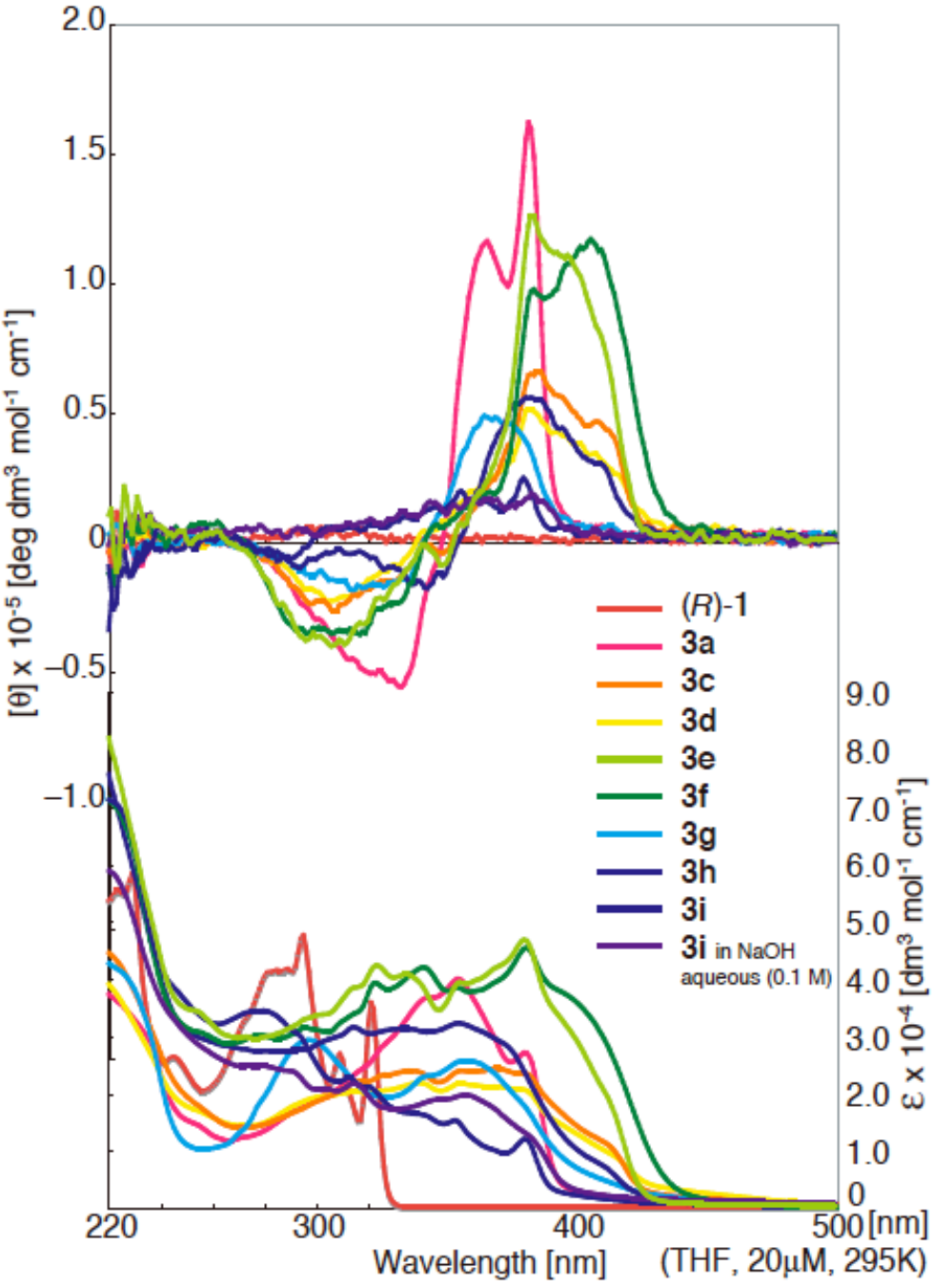


Figure 4-4.　(*R*)-**PAE-3a–i** 及び(*R*)-**4-1** の CD スペクトルと UV-vis スペクトル

UV-vis スペクトルでは、モノマーでは UV の吸収が 300 nm 付近まででであったのに対し、ポリマーでは 400 nm 付近まで吸収が認められた。これは、モノマーに比べてポリマーでは共役長が伸びたために、吸収も長波長シフトしたものだと考えられる。さらに、側鎖にメトキシ、ヘキシロキシを導入した方が吸収がより長波長領域に広がるのは、側鎖が電子供与性基であるためであると考えられる。

CD スペクトルでは、モノマーはほとんどコットン効果を示さなかった。これは第 2 章第 3 章のスピロビフルオレンモノマーの時と同様、フルオレン骨格の高い対称性と二つのフルオレン環が垂直に交わっているためだと考えられる [13]。それに対してポリマーはいずれも大きなコットン効果を示した。このコットン効果は、モノマーの UV 吸収のない 300 ~ 400 nm 付近に観察された。このことから、ポリマーの主鎖のフェニルエチニル部分がキラルな二面角を形成していることが示された。

CD スペクトルと UV-vis スペクトルの溶媒効果

Figure 4-5 に(*R*)-**PAE-3a** の溶媒の種類を変化させた CD スペクトルと UV-vis スペクトルを示す。

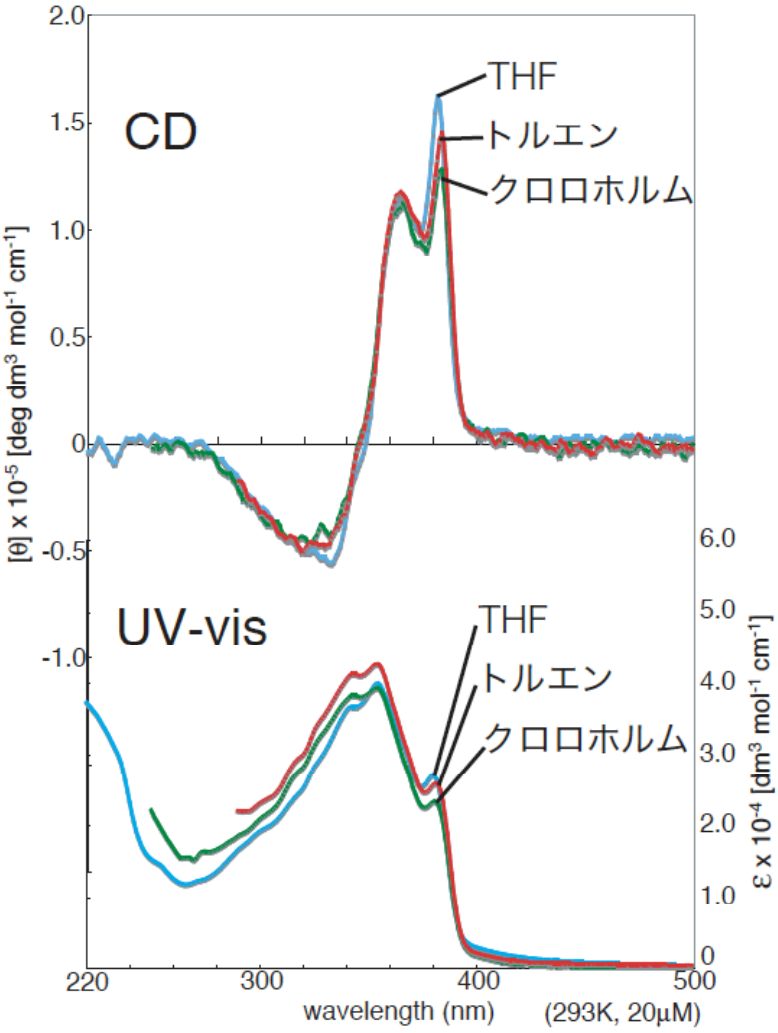


Figure 4-5. (*R*)-**PAE-3a** の溶媒の種類を変化させた CD スペクトルと UV-vis スペクトル

溶媒の極性を変えても CD スペクトル及び UV-vis スペクトルはほとんど変化しないことから、合成されたポリマーは溶媒の極性に対して構造が変化しないポリマーであることが示唆された。

CD スペクトルと UV-vis スペクトルの温度効果

Figure 4-6 に(*R*)-**PAE-3a** の温度変化 CD スペクトルと UV-vis スペクトルを示す。

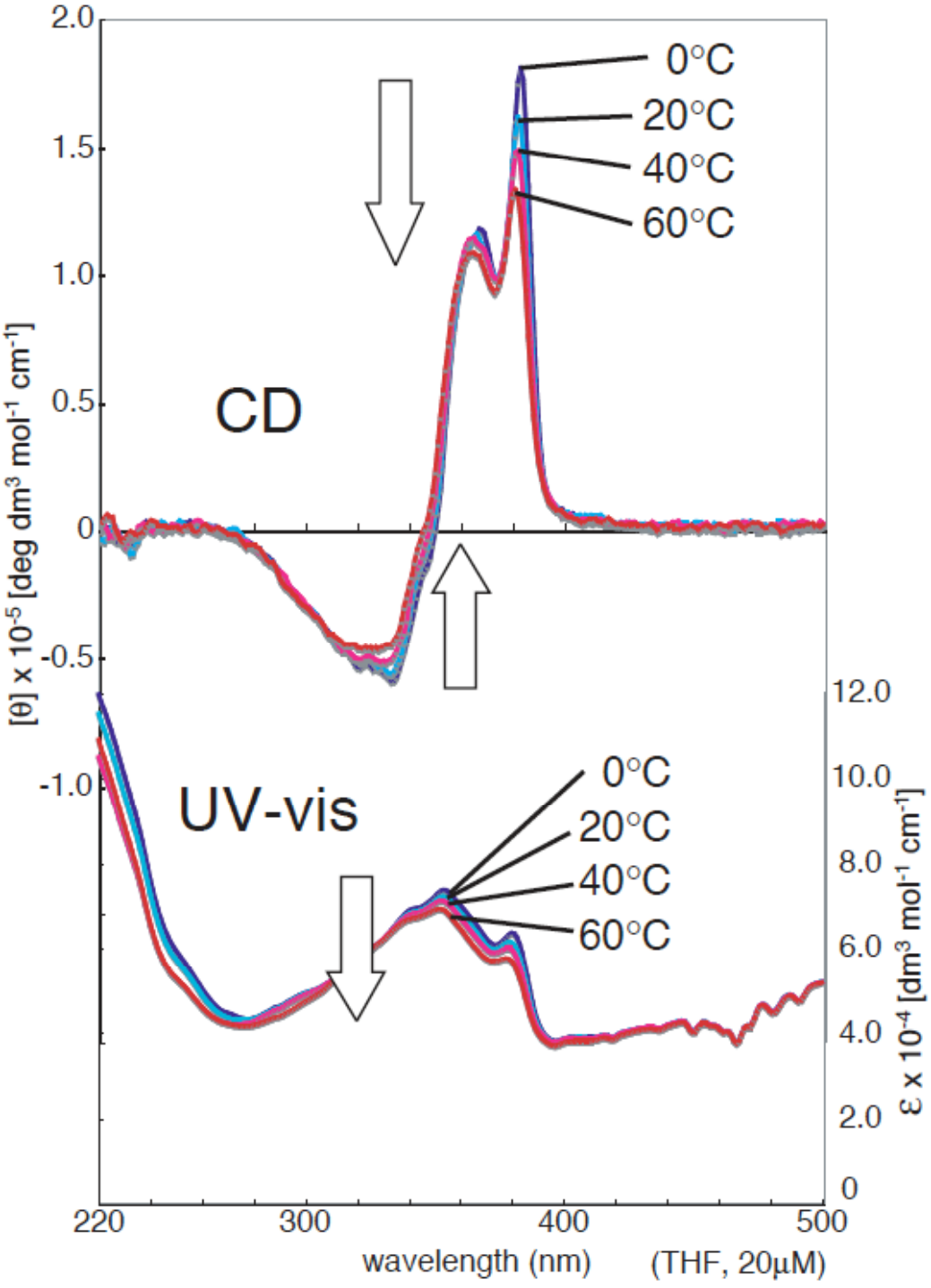


Figure 4-6. (*R*)-**PAE-3a** の温度変化 CD スペクトルと UV-vis スペクトル

温度を上昇させると CD スペクトルのコットン効果が若干弱まるのが観察された。しかし、スペクトルの形は大きく変化していないことから、合成したポリマーは溶媒の温度変化に対して構造が変化しない安定なポリマーであることが示唆された。

MM2 構造計算シミュレーション

今回合成したポリマーの MM2 構造計算シミュレーションの結果を Figure 4-7 に示す。

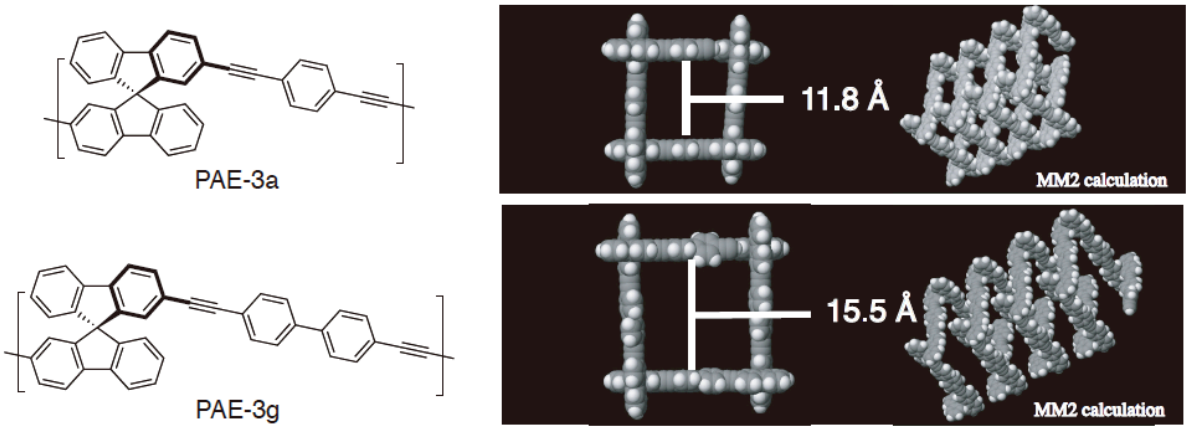


Figure 4-7. (*R*)-**PAE-3a** 及び(*R*)-**PAE-3g** の MM2 構造計算シミュレーションの結果

いずれのポリマーにおいてもらせん構造をとることが示唆された。また、スペーサーの長さを変化させることによって、らせん内径を自在に制御できる可能性が計算結果から示唆された。

モデルオリゴマーの CD スペクトルと UV-vis スペクトルの考察

モデルオリゴマーと(*R*)-**PAE-3a** の CD スペクトルと UV-vis スペクトルを Figure 4-8 に示す。

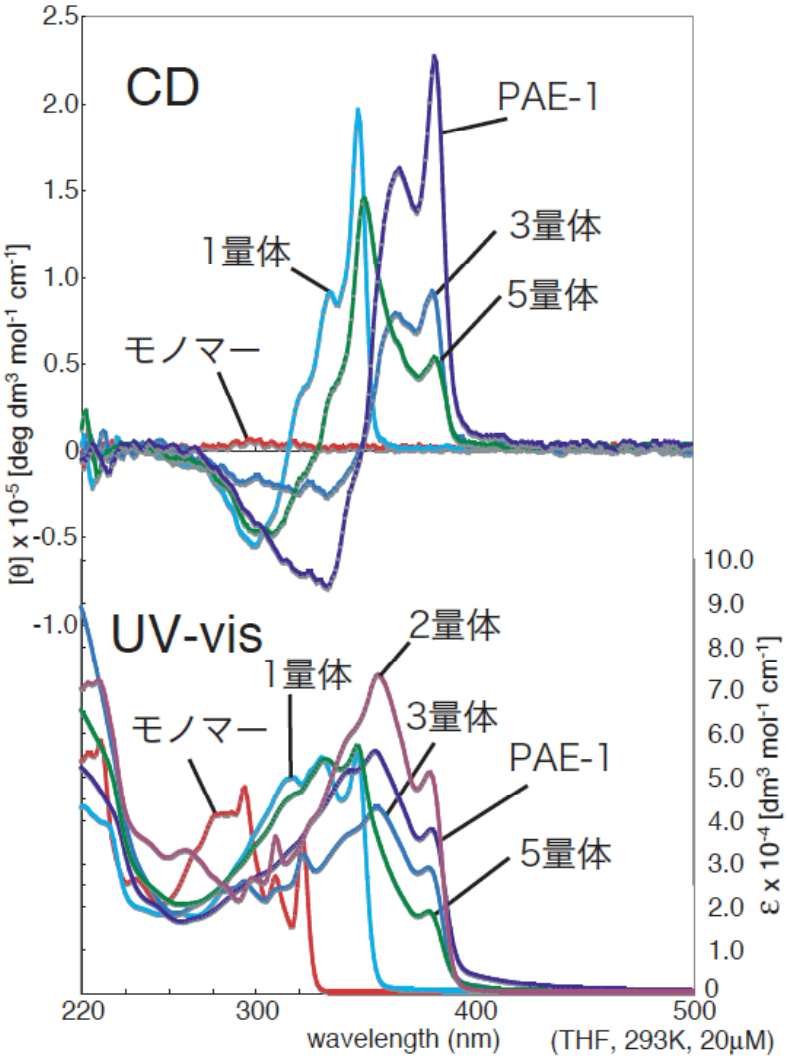


Figure 4-8. モデルオリゴマーと(*R*)-**PAE-3a** の CD スペクトルと UV-vis スペクトル

UV-vis スペクトルでは(*R*)-**4-1**、**PAE-1mer**、**PAE-2mer** と UV 吸収が長波長シフトしている。これは Figure 4-9 に示すように、化合物の結合によって共役長が伸びているためだと考えられる。それに対し、**PAE-2mer**、**PAE-3mer**、**PAE-5mer**、(*R*)-**PAE-3a** と吸収はほとんど同じ形をしており、これは Figure 4-9 に示すように、スピロ炭素によって共役が切れており、最大共役長は二量体からポリマーまで同じためである。

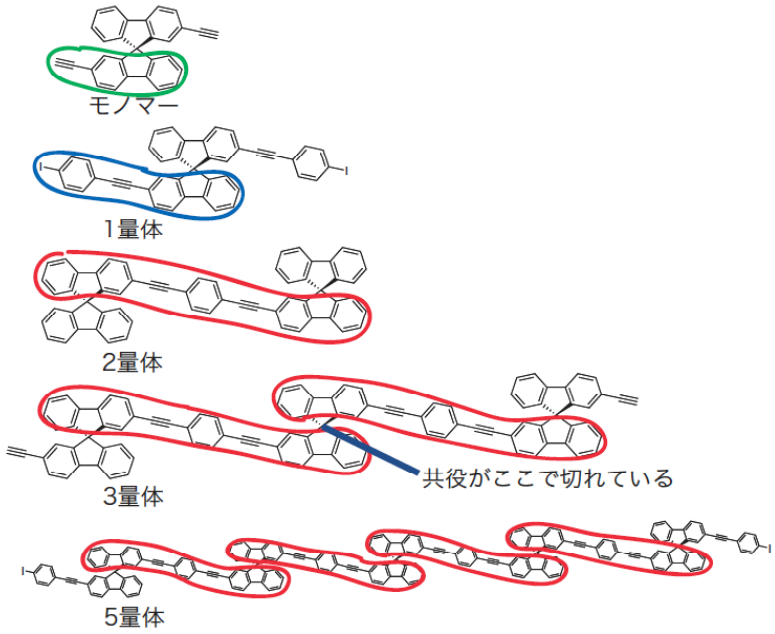


Figure 4-9.　化合物の共役長の比較

CD スペクトルでは、(*R*)-**4-1** ではほとんどコットン効果が認められないのに対し、**PAE-1mer**、**PAE-3mer**、**PAE-5mer**、(*R*)-**PAE-3a** では大きなコットン効果が認められる。(*R*)-**4-1** ではほとんどコットン効果が見られなかったのは、二つのフルオレン環が中心で直交しているため、コットン効果が現れにくくなってしまったと考えられる [15]。それに対し、一量体以上のオリゴマー、ポリマーにおいて大きなコットン効果が見られたのは、直交している場所が共役の中心ではないため、大きなコットン効果が観察されたと考えられる(Figure 4-10)。

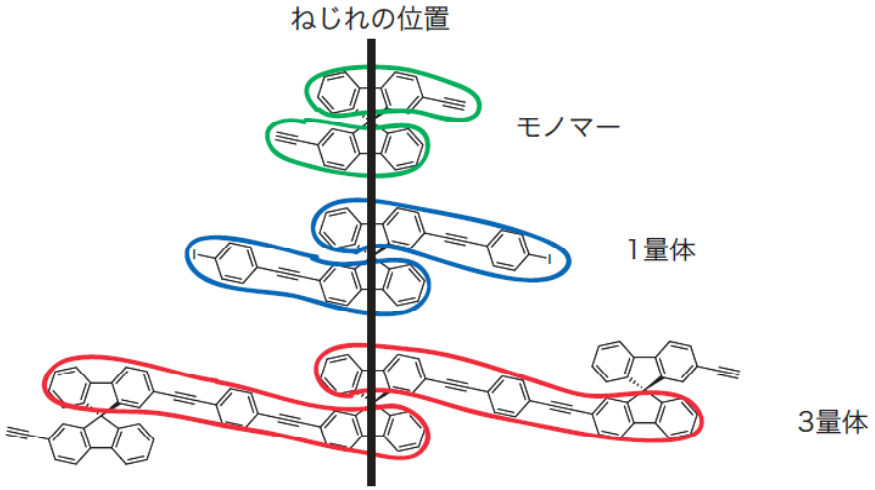


Figure 4-10.　オリゴマーのねじれ位置の違い

さらに、**PAE-1mer**、**PAE-3mer**、**PAE-5mer**、オリゴマーではモノマーでは UV 吸収のなかった領域において、UV 吸収及び CD スペクトルにおけるコットン効果が観察された。このことは、明確にモノマーとは異なるキラルな構造が一量体以上の化合物に発生していることを意味している。さらに、**PAE-1mer** の CD スペクトルの形と **PAE-3mer** の CD スペクトルの形

が似ていること、三量体の CD スペクトルとポリマーの CD スペクトルの形がほとんど同じであることから、**PAE-1mer** と同じ構造が **PAE-3mer**、ポリマーにも存在していることが示唆される。

PAE-5mer の UV-vis 及び CD スペクトルの形を見ると、ちょうど **PAE-3mer** と **PAE-1mer** のスペクトルを平均したような形であることが分かる。この理由としては以下の Figure 4-11 に示すように、**PAE-5mer** の構造は **PAE-1mer** のユニットと **PAE-3mer** のユニットを含んでいるために、それらの中間のスペクトルをとったと考えられる。

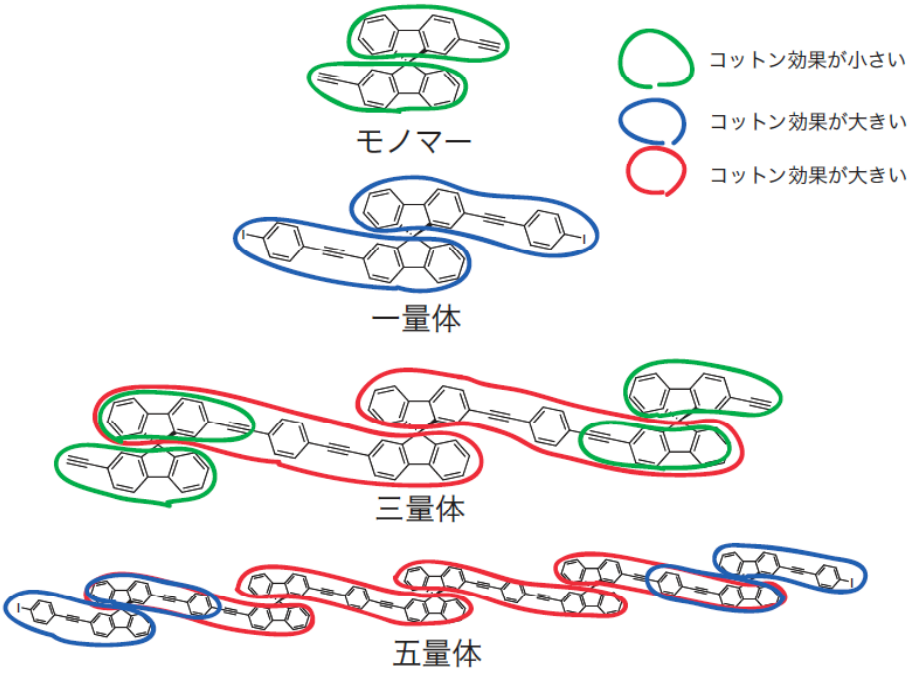


Figure 4-11. オリゴマーの共役長とコットン効果の違い

以上をまとめると、一量体モデルオリゴマーと同じ構造がポリマーにも存在することが UV-vis スペクトル及び CD スペクトルから示唆された。ポリマーにおいても **PAE-1mer** に見られるような折れ曲がり構造が規則的に積み重なっていることが分かった。このことは第 5 項で考察した MM2 構造計算シミュレーションの結果を支持するものである。

しかしながら、**PAE-1mer** と同じ構造がポリマーでも繰り返し現れているという結果だけでは、下の Figure 4-12 のようにコイル型らせん構造とねじ型らせん構造の二つの可能性があり、ここまでの研究では合成したポリマーがコイル型らせん構造をとっているか、ねじ型らせん構造をとっているかどうかは分からない。

Figure 4-12.　コイル型構造とねじ型構造

そこで **PAE-3mer** の密度凡関数計算を行ったところ、コイル型らせん構造とねじ型らせん構造に大きなエネルギーの差はなかった(Figure 4-15)。このことから、実際にはポリアリーレンエチニレンは溶液中ではねじ型らせん構造とコイル型らせん構造という 2 つの安定構造を平衡的に形成していると考えられる。

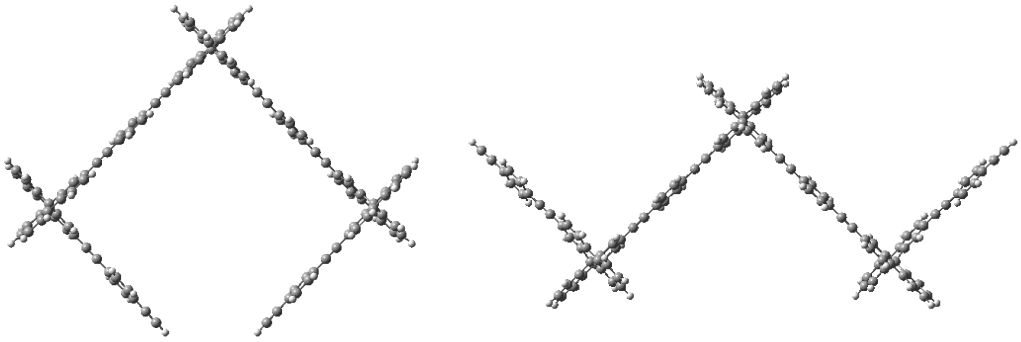


Figure 4-15.　**PAE-3mer** の密度凡関数計算結果

第三節　まとめ

構造明確ならせん高分子の合成を目的とし、C_2 キラルユニットとしてジエチニルスピロビフルオレンを用いた種々の光学活性ポリマーを合成した。

ポリマーの構造を UV-vis スペクトルと CD スペクトルから考察した。いずれのポリマーにおいてもモノマーにはない吸収領域においてコットン効果が見られることから、キラルな規則構造をもっていることが示唆された。

MM2 構造計算シミュレーション結果から、合成したポリマーはらせん構造をとっていることが示唆された。

モデルオリゴマーの密度凡関数計算結果から、ねじ型らせん構造とコイル型らせん構造の間で大きなエネルギー差がないことがわかった。また、モデルオリゴマーの UV-vis スペクトル及び CD スペクトルから、ポリマーの主鎖にはキラルな規則構造が存在することが示されたが、ポリマーの構造がらせん構造なのかそれともジグザグ構造なのか判断できなかった。以上のことから、合成した光学活性なポリアリーレンエチニレンは溶液中でねじ型らせん構造とコイル型らせん構造の両方を形成していると考えられる。

第四節　実験項

(*R*)-2,2'-bis(trifluoromethylsulfoxy)-9,9'-spirobifluorene (**4-5**)[1]

100 mL ナスフラスコに(+)-2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 1.95 g (5.60 mmol)を加え、Ar 置換した後、あらかじめ CaH_2 で一晩乾燥させた CH_2Cl_2 50 mL を加えてとかし、triethylamine 3.88 mL (2.83 g, 28.0 mmol)を加えて、–10 °C に冷やす。Trifluoromethanesulfonic anhydride 2.76 mL (4.74 g, 16.8 mmol)の乾燥 CH_2Cl_2 溶液 10 mL を 30 分かけて滴下した後、–10 °C で 1 時間撹拌した後、室温で 15 時間撹拌した。再び 0 °C に冷やした後、0 °C の 5% HCl 水溶液に注いで反応を止める。CH_2Cl_2 で 3 回有機層を抽出した後、saturated $NaHCO_3$ 水溶液で洗浄し、saturated NaCl 水溶液で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥させて、減圧留去して、silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 5 / 1) R_f value 0.4 で精製を行い、目的物を得た。

4-5: 白色固体. {3.08 g (5.03 mmol) 90%}: R_f value 0.4 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 5 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.85 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.42 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.32 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.16 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.73 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.60 (d, *J* = 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm.

(*R*)-2,2'-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-9,9'-spirobifluorene (**4-6**)[1]

200 mL 三口フラスコに(*R*)-2,2'-bis(trifluoromethylsulfoxy)-9,9'-spirobifluorene 3.08 g (5.03 mmol) を加えて、Ar 置換する。dry THF 50 mL と蒸留した triethylamine 5 mL を加え、$PdCl_2(PPh_3)_2$ 353 mg, (0.503 mmol, 10 mol%), CuI 95.8 mg (0.503 mmol, 10 mol%), PPh_3 262 mg (1.01 mmol, 20 mol%), Trimethylsilylacetylene 2.78 mL, (1.98 g, 20.1 mmol, 4.0 equiv.)を加えて凍結脱気を行い Ar ガスで置換した後、12 時間還流した。saturated NH_4Cl 水溶液に注いで反応を止めた後、CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、水で洗浄した後、Brine で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥して溶媒を減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane) R_f value 0.1 で精製を行い目的物を得た。

4-6: 白色固体. {2.10 g (4.13 mmol) 82%}: mp 180.0–183.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.71 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.67 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.40 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.27 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.01 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.73 (d, *J* = 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.61 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 0.07 (s, 18 H, Si–C*H*$_3$) ppm.

(*R*)-2-trifluoromethylsulfoxy-2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9,9'-spirobifluorene (**4-11**)[1]

ヒートガンで真空乾燥した 200 mL 三口フラスコに 2,2'- bis(trifluoromethylsulfoxy)- 9,9'-spirobifluorene 6.63 g (10.8 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ 632 mg (0.9 mmol, 5 mol%), CuI 171 mg (0.9 mmol, 5 mol%)を加え、dry DMF (100 mL), distilled triethylamine (10 mL), tri isopropyl silyl acetylene 2.4

mL (1.97 mg, 10.8 mmol, 1.0 equiv.)を加えて凍結脱気した後、Ar ガスで置換し、室温で 5 分間撹拌した後、12 時間 90°C で撹拌し、室温に冷まし、飽和 NaCl 水溶液に注ぎ、濾過して固体を回収し CH_2Cl_2 に溶かして水で洗浄した後、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥させ減圧流去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexane) R_f value 0.1 で精製した。

4-11: 白色固体. {1.73 g (2.68 mmol) 25%}: mp 66.0–68.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.88 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.87 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.58 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, Ph–*H*), 7.44 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.9 Hz, 1H, Ph–*H*), 7.43 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.9 Hz, 1H, Ph–*H*), 7.35 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H, Ph–*H*), 7.20 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.9 Hz, 1H, Ph–*H*), 7.16 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.9 Hz, 1H, Ph–*H*), 6.84 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ph–*H*), 6.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ph–*H*), 6.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ph–*H*), 6.65 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ph–*H*), 1.11 (s, 21 H, C*H*(CH_3)$_2$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 150.6, 148.9, 148.6, 147.8, 147.1, 142.0, 141.9, 140.9, 140.0, 132.9, 128.7, 128.5, 128.3, 128.2, 127.0, 124.3, 123.8, 122.9, 121.2, 121.1, 120.5, 120.5, 120.2, 120.0, 117.4, 107.0, 91.1, 65.7, 18.6, 11.2 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2943 (m, C–H), 2151 (m, C≡C), 1426 (m, C=C), 1246 (m, Si–CH_3), 1212 (m, S=O), 1142 (m, CF_3), 882 (m, S–OC), 740 (m, Si–CH_3) cm^{-1}.

(*R*)-2-(trimethylsilyl)ethynyl-2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9,9'-spirobifluorene (**4-12**)[1]

ヒートガンで真空乾燥した 100 mL 二つ口フラスコに 2- tri isopropyl silyl acetyl- 2'-trifluoromethylsulfoxy- 9,9'- spirobifluorene 1.14 g (1.77 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ 124 mg (0.177 mmol、10 mol%), CuI 33.7 mg (0.177 mmol, 10 mol%), dry DMF (50 mL), distilled triethylamine (5.0 mL) を加えて凍結脱気を行った後、Ar ガスで置換し室温で 5 分間撹拌した後、tri methyl silyl acetylene 0.490 mL (348 mg, 3.54 mmol, 2.0 equiv.)を加えて、10 時間 90°C で撹拌し、室温に冷まし、飽和 NaCl 水溶液に注ぎ、濾過して固体を回収し、CH_2Cl_2 に溶かして水で洗浄した後、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥させ減圧流去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexan) R_f value 0.1 で精製した。

4-12: 白色固体. {826 mg (1.39 mmol) 79%}: mp 108.0–111.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.96 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.72 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.70 (dd, *J* = 8.1, 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.49 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.48 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.24 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.22 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.10 (d, *J* = 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.07 (d, *J* = 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.88 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.85 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 1.27 (s, 21 H, Si–C*H*(CH_3)$_2$), 0.34 (s, 9 H, Si–CH_3) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.6, 148.5, 148.1, 148.0, 142.0, 141.9, 140.9, 140.8, 132.5, 132.0, 128.4, 128.3, 128.0, 127.9, 127.6, 127.2, 124.1, 124.0, 122.8, 122.2, 120.4, 120.3, 119.9, 119.8, 107.2, 105.3, 94.5, 90.8, 65.5, 18.7, 11.3, –0.1 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2943 (s, C–H), 2152 (m, C≡C), 1449 (m, C=C), 1249 (m, Si–CH_3), 842 (m, Si–CH_3) cm^{-1}.

(*R*)-2-ethynyl-2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9,9'-spirobifluorene (**4-13**)[1]

300 mL ナスフラスコに 2- tri isopropyl silyl acetyl- 2'- tri methyl silyl acetyl- 9,9'- spirobifluorene 826 mg (1.39 mmol), K_2CO_3 576 mg (4.17 mmol)を加え、methanol / THF (1:1 v/v) 100 mL 混合溶液を加え、3 時間室温で激しく撹拌した。反応溶液を CH_2Cl_2 に注ぎ、CH_2Cl_2 で三回抽出して有機層を水で洗浄した後、Birne で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥させ減圧流去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexane / ethyl acetate / CH_2Cl_2 : 4 / 1 / 2) R_f value 0.5 で精製した。

4-13: 白色固体. {732 mg (1.45 mmol) 99%}: mp 83.0–85.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.03 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 8.02 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 8.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 8.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.80 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.73 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.55 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.54 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.32 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.29 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.16 (d, *J* = 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.15 (d, *J* = 1.1 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.98 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.93 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 3.12 (s, 1 H, C≡C–*H*), 1.33 (s, 21 H, Si–C*H*(CH_3)$_2$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.5, 148.4, 148.2, 147.9, 142.3, 142.0, 140.8, 135.6, 132.6, 132.1, 128.4, 128.3, 128.0, 127.8, 127.1, 125.5, 124.1, 123.9, 122.8, 121.2, 120.4, 120.3, 120.0, 119.9, 107.2, 90.9, 83.7, 77.6, 65.5, 18.6, 11.2 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3293 (m, ≡C–H), 2942 (s, C–H), 2150 (m, C≡C), 1449 (m, C=C), 1265 (m, Si–CH_3), 832 (m, Si–CH_3) cm^{-1}.

(*R*)-TIPS end caped spirobifluorene 3mer (**4-14**)[1,9,12]

ヒートガンで真空乾燥した 100 mL 二口フラスコに 2,2'-(4-iodo-1-ethynyl)benzene-9,9'-spirobifluorene 557 mg (0.725 mmol), CuI 28 mg (0.14 mmol, 10 mol%), triphenylphosphine 76 mg (0.29 mmol, 20 mol%), $PdCl_2(PPh_3)_2$ 102 mg (0.15 mmol, 10 mol%), 2-ethynyl-2'-(triisopropylsilyl)ethynyl-9,9'-spirobifluorene 732 mg (1.45 mmol, 2 equiv.) dry THF 50 mL 溶液, distilled triethylamine 5 mL を加え、凍結脱気をした後、Ar ガスで置換し、12 時間還流し、室温に冷まし、saturated NH_4Cl 水溶液に加えて、CH_2Cl_2 で三回抽出し、水で洗浄し Brine で洗浄した後 $MgSO_4$ で乾燥して溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : CH_2Cl_2) R_f value 0.9 で精製して silica gel column chromatography (eluent : Hexane) R_f value 0.1 で精製して白色固体を得た。

4-14: 白色固体. {85.2 mg (0.0548 mmol) 8%}: mp 177.0–178.0 °C. R_f value 0.9 (eluent : CH_2Cl_2), 0.1 (eluent : Hexane). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.81 (d, *J* = 7.6 Hz, 6 H, Ph–*H*), 7.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.52 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.38 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.36 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.2 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.31 (s, 8 H, I–Ph–*H*), 7.14 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.14 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.2 Hz, 4 H, Ph–*H*), 6.89 (d, *J* = 1.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.82 (d, *J* = 1.6 Hz, 4 H, Ph–*H*), 6.73 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*) 1.05 (s, 21 H, Si–C*H*(CH_3)$_2$) ppm. ^{13}C NMR

(100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.6, 148.5, 148.3, 147.9, 147.4, 147.2, 142.0, 141.9, 141.0, 140.9, 132.6, 131.5, 131.3, 128.4, 128.3, 128.0, 127.7, 127.3, 127.2, 124.2, 124.0, 122.8, 122.7, 122.1, 120.4, 120.3, 120.1, 119.8, 107.1, 91.5, 90.8, 89.6, 65.5, 18.6, 11.2 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2941 (s, C–H), 2149 (m, C≡C), 1449 (m, C=C), 1264 (m, Si–CH_3), 831 (m, Si–CH_3) cm^{-1}.

(*R*)-2,2'-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-9,9'-spirobifluorene (**4-15**)[1]

ヒートガンで真空乾燥した 200 mL 三口フラスコに 2,2'- bis(trifluoromethylsulfoxy)- 9,9'-spirobifluorene 6.63 g (10.8 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ 632 mg (0.9 mmol, 5 mol%), CuI 171 mg (0.9 mmol, 5 mol%)を加え、dry DMF (100 mL), distilled triethylamine (10 mL), tri isopropyl silyl acetylene 2.4 mL (1.97 mg, 10.8 mmol, 1.0 equiv.)を加えて凍結脱気した後、Ar ガスで置換し、室温で 5 分間撹拌した後、12 時間 90°C で撹拌し、室温に冷まし、飽和 NaCl 水溶液に注ぎ、濾過して固体を回収し CH_2Cl_2 に溶かして水で洗浄した後、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥させ減圧流去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexane) R_f value 0.3 で精製した。

4-15: 白色固体. {2.16 g (3.20 mmol) 30%}: mp 67.0–70.0 °C. R_f value 0.3 (eluent : Hexane). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.89 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.84 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.60 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.43 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.9 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.18 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.9 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.91 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.76 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 1.15 (s, 42 H, Si–C*H*(CH_3)$_2$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.7, 147.9, 142.0, 140.9, 132.6, 128.3, 128.0, 127.3, 124.1, 122.7, 120.4, 119.9, 107.2, 90.9, 65.6, 18.7, 11.3 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2942 (s, C–H), 2150 (m, C≡C), 1462 (m, C=C), 1265 (w, Si–CH_3), 737 (m, Si–CH_3) cm^{-1}.

(*R*)-2,2'-diethynyl-9,9'-spirobifluorene (**4-1**) (**4-6** から合成)[1]

200 mL ナスフラスコに(*R*)-2,2'-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-9,9'- spirobifluorene 2.10 g (4.13 mmol)、K_2CO_3 4.56 g (33.0 mmol)を加え、THF, MeOH (1 : 1)溶液 150 mL を加えて 3 時間室温で撹拌する。CH_2Cl_2 200 mL で薄めて水で洗浄する。$MgSO_4$ で乾燥後、減圧留去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1) R_f value 0.1 で精製後、HPLC で精製し、白色固体を得た。

4-1: 白色固体. {1.30 g (3.58 mmol) 87%}: mp 239.0–240.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.83 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.51 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.38 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.13 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.84 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.72 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.97 (s, 2 H, C≡C*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3269 (s, ≡C–H), 2103 (w, C≡C), 1446 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 294 (46769).

(*R*)-2,2'-diethynyl-9,9'-spirobifluorene (**4-1**) (**4-15** から合成)[1]

100 mL ナスフラスコに(*R*)-2,2'-bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]-9,9'- spirobifluorene 2.16 g (3.20

mmol), THF 50 mL を加え室温で撹拌しているところに、tetra butyl ammonium florid (THF 1.0 mol/L) 8.00 mL (8.00 mmol)を 20 分かけて滴下した。その後 10 分間室温で撹拌した。saturated NH_4Cl 水溶液に注いで有機層を CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、Brine で洗浄して $MgSO_4$ で乾燥した。減圧流去して silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 20 / 1) R_f value 0.1 で精製し、白色固体を得た。

4-1: 白色固体. {1.66 g (3.20 mmol) 99%}: mp 239.0–240.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 20 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.83 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.51 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.38 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.13 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.84 (d, *J* = 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.72 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.97 (s, 2 H, C≡C*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3269 (s, ≡C–H), 2103 (w, C≡C), 1446 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 294 (46769).

(*R*)-2,2'-(4-iodo-1-ethynyl)benzene-9,9'-spirobifluorene (**PAE-1mer**)[1,9,12]

ヒートガンで真空乾燥した 200 mL 三口フラスコに 2,2'- diethynyl- 9,9'- spirobifluorene 546 mg (1.50 mmol), 1,4-diiodobenzene 1.98 g (6.00 mmol, 4.0 equiv.), dry THF 100 mL, distilled triethylamine 10 mL, CuI 28.6 mg (0.15 mmol, 10 mol%), triphenylphosphine 78.7 mg (0.30 mmol, 20 mol%), $PdCl_2(PPh_3)_2$ 105 mg (0.15 mmol, 10 mol%)を加え、凍結脱気をした後、Ar ガスで置換し、12 時間還流し、室温に冷まし、saturated NH_4Cl 水溶液に加えて、CH_2Cl_2 で三回抽出し、水で洗浄し Brine で洗浄した後 $MgSO_4$ で乾燥して溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : CH_2Cl_2) R_f value 0.9 で精製して HPLC で精製して白色固体を得た。

PAE-1mer: 白色固体. {659 mg (0.858 mmol) 57%}: mp 320.0 °C (分解). R_f value 0.9 (eluent : CH_2Cl_2). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.83 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.61 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, I–Ph–*H*), 7.54 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.40 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.9 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.15 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.9 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H, I–Ph–*H*), 6.90 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.75 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.4, 142.1, 141.0, 137.4, 132.9, 132.0, 131.6, 128.5, 128.1, 127.2, 124.2, 122.6, 122.1, 120.4, 120.1, 94.1, 91.0, 88.9, 70.5 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2150 (w, C≡C), 1491 (m, C=C), 1006 (m, Ph–I) cm^{-1}. MALDI TOF-MS (CI, DHBA) *m/z* $[M]^+$ calcd for $C_{41}H_{22}I_2$, 767.98; found, 771.8. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 331 (53683).

(*R*)-diethynyl end spirobifluorene 3mer (**PAE-3mer**)[1]

100 mL ナスフラスコに TIPS end caped spirobifluorene 3mer 332 mg (0.214 mmol), THF 50 mL を加え室温で撹拌しているところに、tetra butyl ammonium florid (THF 1.0 mol/L) 1.00 mL (1.00 mmol)を 20 分かけて滴下した。その後 1 時間室温で撹拌した。saturated NH_4Cl 水溶液に注いで有機層を CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、Brine で洗浄して $MgSO_4$ で乾燥した。減圧流去して白色固体を得た。

PAE-3mer: 白色固体. {105 mg (0.0849 mmol) 40%}: mp 146.0–149.0 °C. R_f value 0.1 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 8 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.81 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.79 (d, *J* = 7.6 Hz, 6 H, Ph–*H*), 7.75 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.51 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.49 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.45 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.35 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.34 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.5 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.29 (s, 8 H, I–Ph–*H*), 7.11 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.5 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.09 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.87 (d, *J* = 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.82 (d, *J* = 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.81 (d, *J* = 1.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.72 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.71 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.69 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.93 (s, 2 H, C≡C*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.5, 148.4, 148.3, 148.2, 148.1, 148.0, 147.9, 142.6, 142.3, 142.2, 142.0, 141.0, 140.9, 140.8, 140.7, 132.4, 132.1, 131.5, 131.4, 131.3, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 128.1, 128.0, 127.7, 127.6, 127.2, 124.1, 124.0, 123.2, 122.8, 122.1, 121.2, 120.8, 120.5, 120.4, 120.3, 120.0, 119.9, 91.5, 89.6, 83.7, 82.2, 65.4 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2103 (w, C≡C), 1449 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 356 (42655).

(*R*)-*p*-diiodobenzene end caped spirobifluorene 5mer (**PAE-5mer**)[1,9]

ヒートガンで真空乾燥した 200 mL ナスフラスコに 2,2'-(4-iodo-1-ethynyl)benzene-9,9'-spirobifluorene 343 mg (0.446 mmol, 5 eequiv.), CuI 1.7 mg (0.0089 mmol, 10 mol%), triphenylphosphine 4.7 mg (0.018 mmol, 20 mol%), $PdCl_2(PPh_3)_2$ 6.3 mg (0.0089 mmol, 10 mol%), diethynyl end spirobifluorene 3mer 111 mg (0.0892 mmol) dry THF 100 mL 溶液, distilled triethylamine 10 mL を加え、凍結脱気をした後、Ar ガスで置換し、12 時間還流し、室温に冷まし、saturated NH_4Cl 水溶液に加えて、CH_2Cl_2 で三回抽出し、水で洗浄し Brine で洗浄した後 $MgSO_4$ で乾燥して溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : CH_2Cl_2) R_f value 0.9 で精製して HPLC で精製して白色固体を得た。

PAE-5mer: 白色固体. {20.7 mg (8.21 μmol) 9%}: mp 300.0 °C (分解). R_f value 0.9 (eluent : CH_2Cl_2). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 6 H, Ph–*H*), 7.81 (d, *J* = 7.4 Hz, 6 H, Ph–*H*), 7.79 (d, *J* = 7.4 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, I–Ph–*H*), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6 H, Ph–*H*), 7.50 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.46 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.38 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.9 Hz, 6 H, Ph–*H*), 7.35 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.9 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.28 (d, *J* = 2.4 Hz, 12 H, I–Ph–*H*), 7.24 (s, 4 H, I–Ph–*H*), 7.13 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 0.9 Hz, 10 H, Ph–*H*), 7.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, I–Ph–*H*), 6.88 (d, *J* = 1.4 Hz, 6 H, Ph–*H*), 6.82 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.81 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.74 (d, *J* = 7.4 Hz, 6 H, Ph–*H*), 6.71 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.68 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 148.5, 148.4, 148.3, 148.1, 148.0, 142.6, 142.1, 142.0, 141.0, 140.9, 140.8, 137.4, 132.9, 132.4, 131.5, 131.3, 128.6, 128.4, 128.0, 127.2, 127.1, 124.1, 124.0, 122.8, 122.6, 122.2, 122.0, 120.8, 120.5, 120.4, 120.1, 94.0, 91.5, 91.4, 91.1, 89.6, 89.5, 88.9, 65.5 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2150 (w, C≡C), 1449 (m, C=C), 1005 (m, Ph–I) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 347 (56801).

1,4-dimethyl-2,5-diiodobenzene (**4-2b**)[2]

500 mL ナスフラスコに *p*-xylene 12.7 mL (11.0 g, 103 mmol), KIO_4 25.0 g (109 mmol), I_2 28.5 g (112 mmol), CH_3COOH 210 mL, 水 16 mL, H_2SO_4 7 mL を加え、70 °C で 64 時間撹拌した。溶液が紫色から黄色になったのを確認して、室温に冷却した後、水 400 mL に注いだ。濾過して固体を回収し、CH_2Cl_2 に溶かして saturated $NaHCO_3$ aqueous で洗浄し、brine で洗浄した後に $MgSO_4$ で乾燥し溶媒を減圧留去した。クロロホルムで再結晶を行った。

4-2b: 白色固体. {19.4 g, (54.2 mmol), 53%}: R_f value 0.8 (eluent: ethylacetate:hexane = 1:2). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.63 (s, 2 H, Ph–*H*), 2.33 (s, 6 H, –C*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 140.6, 139.2, 100.6, 26.8 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2927 (m, C–H), 1465 (m, C=C), 1434 (m, C=C), 1040 (s, Ph–I) cm^{-1}.

2,5-diiodo-1,4-bis(methoxy)benzene (**4-2c**)[3]

200 mL ナスフラスコに dimethylhydroquinone 2.76 g (20.0 mmol)、KIO_4 5.00 g (21.7 mmol)、I_2 5.59 g (22.0 mmol)を加え、acetic acid 45 mL、水 3.5 mL、H_2SO_4 1.5 mL の混合溶媒を加えて、70 °C で 24 時間撹拌した。室温に冷却した後、500 mL ビーカー中の水 200 mL に注いで撹拌した。析出した固体を吸引濾過で回収し、固体を CH_2Cl_2 で軽くすすいで洗浄し、$CHCl_3$ で再結晶し目的物(**4-2c**)を得た。

4-2c: 桃色固体. {収量 1.82 g (4.67 mmol), 収率 23%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.19 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.83 (s, 6 H, –OC*H*$_3$) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2958 (m, C–H), 1484 (s, C=C), 1348 (m, C=C), 1217 (s, Ph–O), 1064 (s, Ph–I) cm^{-1}.

1,4-dihexyloxybenzene (**4-10**)[3]

1 L ナスフラスコに hydroquinone 30 g (273 mmol)を加えて、acetone 300 mL を加えて溶かす。K_2CO_3 41.4 g (300 mmol)、bromohexane 94.9 mL (112 g, 683 mmol)を加えて、Ar 置換した後、67 時間還流した。高温のまま吸引濾過して固体の K_2CO_3 を取り除く。ろ液を減圧留去して濃縮した後、CH_2Cl_2 で薄める。saturated $Na_2S_2O_3$ 水溶液で洗浄した後、1 M NaOH 水溶液で洗浄し、saturated NaCl 水溶液で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥し、減圧留去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexane) R_f value 0.1 で精製を行い、真空ポンプで減圧しつつ 100 °C に加熱して完全に bromohexane を留去した後、acetone で再結晶を行った。得られた固体を methanol ですすいで目的物 **4-10** を得た。

4-10: 白色固体. {収量 30.0 g (108 mmol), 収率 40%}: R_f value 0.1 (eluent : Hexane). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 6.81 (s, 4 H, Ph–*H*), 3.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H, –OC*H*$_2$–), 1.76–1.71 (m, 4 H, –OCH$_2$C*H*$_2$–), 1.34–1.23 (m, 12 H, –C*H*$_2$–), 0.89 (t, *J* = 6.6 Hz, 6 H, –C*H*$_3$) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2937 (s, C–H), 1510 (s, C=C), 1396 (m, C=C), 1240 (s, Ph–O) cm^{-1}.

2,5-diiodo-1,4-bis(*n*-hexyloxy)benzene (**4-2d**)[4]

200 mL ナスフラスコに 1,4-dihexyloxybenzene (**4-10**) 13.9 g (0.05 mol)、KIO_4 13.8 g (0.06 mol)、I_2 15.2 g (0.06 mol)を加える。acetic acid 90 mL、水 7 mL、H_2SO_4 3 mL の混合溶媒を加えて 70 °C で 20 時間撹拌した後、室温に冷却する。500 mL ビーカー中の水 300 mL に注いで撹拌した。析出した固体を吸引濾過で回収し、固体を CH_2Cl_2 にとかし、濾過して不純物を取り除く。saturated $Na_2S_2O_3$ 水溶液で洗浄した後、saturated NaCl 水溶液で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥して減圧留去した。ethanol で再結晶を行い目的物 **21** を得た。

4-2d: 桃色固体. {収量 18.5 g (35.0 mmol), 収率 70%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.17 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 4 H, –OC*H*$_2$–), 1.82–1.08 (m, 4 H, –OCH$_2$C*H*$_2$–), 1.53–1.32 (m, 12 H, –C*H*$_2$–), 0.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H, –C*H*$_3$) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2918 (s, C–H), 1485 (s, C=C), 1350 (s, C=C), 1212 (s, Ph–O), 1052 (m, Ph–I) cm^{-1}.

1,4-dihydroxy-2,5-diiodobenzene (**4-2h**)[5]

100 mL ナスフラスコに 2,5-diiodo-1,4-dimethoxybenzene 1.00 g (2.56 mmol), CH_2Cl_2 20 mL を加えて Ar 置換した後–80 °C に冷却した。BBr_3 1 mol/L CH_2Cl_2 溶液 6.0 mL (6.0 mmol)を加えて 1 時間–80 °C で撹拌した後徐々に室温に上げていき、6 日間室温で撹拌した。反応終了後、水に注いで ether で 4 回抽出した。2 mol/L NaOH aqueous で有機層から 3 回抽出し、3 mol/L 塩酸を加えて酸性にした。ether で抽出し、$MgSO_4$ で乾燥した後溶媒を減圧留去した。茶色固体を得た。

4-2h: 茶色固体. {506 mg, (1.40 mmol), 55%): R_f value 0.3 (eluent: ethylacetate / hexane = 1 / 4). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.28 (s, 2 H, Ph–*H*), 4.93 (s, 2 H, –O*H*) ppm.

1,4-bis(ethoxyethoxyethanol)-2,5-diiodobenzene (**4-2e**)[6]

200 mL ナスフラスコに 1,4-dihydroxy-2,5-diiodobenzene 506 mg (1.40 mmol), 2-[2-(2-chloroethoxy)ethoxy]ethanol 0.813 mL (4.0 eq. 5.59 mmol, 943 mg), K_2CO_3 773 mg (4.0 eq. 5.59 mmol), DMF 50 mL を加えて 100 °C で 24 時間撹拌した。反応終了後、水に注いで CH_2Cl_2 で抽出し、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した後溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent: ethylacetate) R_f value 0.1 で精製した。

4-2e: 茶色固体. {758 mg, (1.21 mmol), 86%}: mp 30.0–32.0 °C. R_f value 0.1 (eluent: ethylacetate). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.24 (s, 2 H, Ph–*H*), 4.10 (t, *J* = 4.4 Hz, 4 H, PhO–C*H*$_2$–), 3.87 (t, *J* = 4.4 Hz, 4 H, PhO–CH$_2$C*H*$_2$–), 3.81–3.61 (m, 12 H, –C*H*$_2$–), 3.58 (t, *J* = 4.4 Hz, 4 H, –CH$_2$C*H*$_2$–OH), 3.44 (s, 2 H, –O*H*) ppm.

1,4-dicarboxy-2,5-diiodobenzene (**4-2i**)[7]

1 L ナスフラスコに 2,5-diiodo-*p*-xylene 19.4 g (54.2 mmol), *tert*-butanol 389 mL, 水 698 mL を加えて 30 分間還流した。$KMnO_4$ 25.7 g (163 mmol, 1.5 eq.)を加えて 7 時間還流し、$KMnO_4$ 25.7 g

(163 mmol, 1.5 eq.)を加えて 6 時間還流し、$KMnO_4$ 25.7 g (163 mmol, 1.5 eq.)を加えて 3 時間還流し、KOH 6.0 g (108 mmol, 1.0 eq.)を加えて 4 時間還流し $KMnO_4$ 25.7 g (163 mmol, 1.5 eq.)を加えて 14 時間還流し、KOH 6.0 g (108 mmol, 1.0 eq.)を加えて 1 時間還流した。熱いまま吸引濾過して固体を取り除いた後、回収した固体は 10% NaOH 水溶液 500 mL で 3 時間還流して再び熱いまま吸引濾過して固体を取り除いた。先程の KOH 水溶液と NaOH 水溶液を合わせて減圧留去し全体の液量を 300 mL 程度にした。水を 200 mL 加えて薄めた後、3M HCl 水溶液を酸性になるまで加えた。析出した白色固体を吸引濾過して回収し、diethyl ether で還流して未反応の iodoxylene を溶解させた。熱いまま吸引濾過し白色固体を回収した後、$CHCl_3$ で還流して有機物の不純物を取り除いた。再び熱いまま吸引濾過し白色固体を回収した後、水で環流して水溶性の不純物を取り除いた。再び熱いまま吸引濾過し、白色固体を回収して乾燥した。

4-2i: 白色固体. {4.55 g, (10.9 mmol), 20%}: R_f value 0 (eluent: ethylacetate:hexane = 1:2). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, acetone-d_6, δ): 8.04 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.79 (br, 2 H, –COO*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3504 (br, O–H), 2937 (m, C–H), 1702 (s, C=O), 1437 (m, C=C), 1247 (m, C–O) cm^{-1}.

1,4-diiodo-2,5-bis(methylcarboxy)benzene (**4-2f**)[7]

300 mL ナスフラスコに 1,4-dicarboxy-2,5-diiodobenzene 1.42 g (3.39 mmol), $SOCl_2$ 15 mL, DMF 1 滴を加えて 5 時間還流した。減圧留去して $SOCl_2$ を取り除き、CH_2Cl_2 を 15 mL 加えて減圧留去して共沸した。methanol 100 mL を加えて、50 °C で 2 時間撹拌した。濾過して固体を回収した後、methanol で三回洗浄して白色固体を得た。

4-2f: 白色固体. {253 mg, (0.567 mmol), 17%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.33 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.96 (s, 6 H, –COOC*H*$_3$) ppm.

PAE-3a の重合（代表例）[8]

あらかじめ真空ポンプにつないでヒートガンであぶって乾燥させた 10 mL ナスフラスコに、2,2'-diethynyl-9,9'-spirobifluorene 50 mg (0.137 mmol), 1,4-diiodobenzene 45.3 mg (0.137 mmol), CuI 2.6 mg (0.014 mmol, 10 mol%), PPh_3 7.2 mg (0.027 mmol, 20 mol%), $PdCl_2(PPh_3)_2$ 9.6 mg (0.014 mmol, 10 mol%), piperidine 1.37 mL (0.1 mol/L)を加え、凍結脱気をした後 Ar ガスで置換した。室温で 2 時間撹拌した後、100 °C で 12 時間撹拌した。室温に冷却し、methanol で再沈殿した後、濾過して固体を回収した。茶色固体を得た。

PAE-3a: 茶色固体. {68.7 mg (157 μmol) quant.}: M_n 5,900, M_w 43,700, M_w/M_n 7.4, T_{d5} (N_2) 312 °C. $[\alpha]_D^{20}$ +504 (*c* = 0.059), ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.82–7.77 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.58–7.53 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.38–7.35 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.28–7.24 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.13–7.09 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.88–6.81 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.74–6.68 (m, 2 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2150 (w, C≡C), 1449 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 347 (56801).

PAE-3b: 黄土色固体. {108 mg (0.230 mmol) 84%}: M_n 3,300. M_w 22,900. M_w/M_n 6.9. T_{d5} (N_2)

302 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 293 K, δ): 7.86–7.77 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.56–7.50 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.40–7.34 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.19–7.17 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.13–7.10 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.67–6.66 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.74–6.73 (m, 2 H, Ph–*H*), 2.30 (s, 6 H, Ph–CH_3) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 293 K, δ) 148.8, 148.5, 147.7, 142.0, 141.2, 137.1, 132.6, 131.7, 128.4, 128.1, 127.1, 124.2, 122.9, 122.8, 120.4, 120.0, 65.9, 19.9 ppm.

PAE-3c: 茶色固体. {66.3 mg (133 μmol) 97%}: M_n 2,600. M_w 36,900. M_w/M_n 14. T_{d5} (N_2) 302 °C. $[\alpha]_D^{20}$ +872 (*c* = 0.173), ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.82–7.79 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.58–7.55 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.40–7.35 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.14–7.11 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.91–6.89 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.85–6.83 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.75–6.71 (m, 2 H, Ph–*H*), 3.74 (s, 6 H, O–CH_3) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2930 (w, C–H), 1459 (m, C=C), 1217 (s, Ph–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 369 (24200).

PAE-3d: 茶色固体. {85.0 mg (133 μmol) 97%}: M_n 3,500. M_w 18,000. M_w/M_n 5.1. T_{d5} (N_2) 259 °C. $[\alpha]_D^{20}$ +646 (*c* = 0.113), ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.92–7.75 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.70–7.65 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.55–7.47 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.41–7.34 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.16–7.10 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.87–6.81 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.74–6.68 (m, 2 H, Ph–*H*), 3.86–3.74 (m, 4 H, O–CH_2–), 1.85–0.83 (m, 22 H, –CH_2CH_3) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2933 (s, C–H), 2479 (w, C≡C), 1464 (s, C=C), 1211 (m, Ph–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 379 (20500).

PAE-3e: 茶色固体. {91.6 mg (125 μmol) 91%}: M_n 5,600. M_w 34,300. M_w/M_n 6.1. T_{d5} (N_2) 286 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.83–7.75 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.54–7.51 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.40–7.35 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.28–7.22 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.15–7.10 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.86–6.82 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.75–6.69 (m, 2 H, Ph–*H*), 4.04 (s, 2 H, O*H*), 3.80–3.78 (m, 4 H, –CH_2–OH), 3.65–3.61 (m, 12 H, –CH_2–), 3.50–3.45 (m, 8 H, –CH_2–) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3434 (br, O–H), 2870 (m, C–H), 1501 (m, C=C), 1121 (m, Ph–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 380 (46600).

PAE-3f: 茶色固体. {66.9 mg (121 μmol) 88%}: M_n 3,100. M_w 22,500. M_w/M_n 7.3. T_{d5} (N_2) 289 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.08–8.04 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.88–7.76 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.68–7.58 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.44–7.34 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.20–7.04 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.98–6.89 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.80–6.70 (m, 2 H, Ph–*H*), 3.83 (s, 6 H, –$COOCH_3$) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2949 (w, C–H), 2205 (w, C≡C), 1735 (s, C=O), 1450 (m, C=C), 1236 (m, C–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 380 (45000).

PAE-3g: 黄土色固体. {92.8 mg (0.212 mmol) 77%}: M_n 7,000. M_w 21,700. M_w/M_n 3.1. T_{d5} (N_2) 355 °C. $[\alpha]_D^{20}$ +158 (*c* = 0.106), ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 293 K, δ): 7.89–7.80 (m, 4 H, Ph–*H*), 7.60–7.56 (m, 2 H, Ph–*H*), 7.47–7.36 (m, 10 H, Ph–*H*), 7.17–7.11 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.97–6.92 (m, 2 H, Ph–*H*), 6.80–6.73 (m, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 293 K, δ) 148.5, 148.4, 141.9, 141.1, 139.8, 137.9, 132.0, 131.9, 131.6, 128.7, 128.4, 128.1, 127.2, 126.7, 124.1, 122.3, 120.4, 120.1, 65.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2937 (s, C–H), 2479 (w, C≡C), 1466 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 298 (29000).

PAE-3h[5]

50 mL ナスフラスコに **PAE-3c** 23.1 mg (0.0464 mmol), CH_2Cl_2 5 mL を加えて Ar 置換した後 –80 °C に冷却した。BBr_3 1 mol/L CH_2Cl_2 溶液 0.2 mL (0.2 mmol)を加えて 1 時間–80 °C で撹拌した後徐々に室温に上げていき、24 時間室温で撹拌した。反応終了後、水に注いで CH_2Cl_2 で抽出し、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した後溶媒を減圧留去した。緑色固体を得た。

PAE-3h: 緑色固体. {21.3 mg, (0.045 mmol), 97%}: M_n 2,200. M_w 3,800. M_n/M_w 1.8. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.84 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.73 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.51 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.42 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.19 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.00 (s, 2 H, Ph–*H*), 6.78 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.49 (s, 2 H, –O*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3436 (br, OH), 1462 (m, C=C), 1211 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 354 (31500).

PAE-3i

200 mL ナスフラスコに **PAE-3f** 43 mg (0.078 mmol), THF 50 mL, methanol 10 mL, KOH 200 mg (3.57 mmol), 水 5.0 mL を加えて 24 時間還流した。室温に戻し、3 mol/L 塩酸を加えて酸性にした後、CH_2Cl_2 で抽出し Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥し、溶媒を減圧留去した。茶色固体を得た。

PAE-3i: 茶色固体. {43.1 mg, (0.081 mmol), quant.}: M_n 170. M_w 220. M_n/M_w 1.3. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 9.84 (s, 2 H, –COO*H*), 8.09 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.89 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.60 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.34 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.31 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.08 (s, 2 H, Ph–*H*), 6.71 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3448 (br, OH), 2956 (w, C–H), 1702 (s, C=O), 1430 (m, C=C), 1200 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 279 (34200).

第四章　参考文献

1. F. Thiemann, T. Piehler, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem*. **2005**, *2005*, 1991–2001.

2. R. J. Perry, B. D. Wilson, S. R. Turner, R. W. Blevins, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3509–3515.

3. H. Li, D. R. Powell, R. H. Hayashi, R. West, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 52–58.

4. M. J. Plater, J. P. Sinclair, S. Aiken, T. Gelbrich M. B. Hursthouse, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 6385–6394.

5. (a) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 7017–7018. (b) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 12593–12602. (c) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delagado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc*. **1992**, *144*, 193–218.

6. C. A. Sierra, P. M. Lahti, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 12081–12088.

7. R. J. Perry, B. D. Wilson, S. R. Turner, R. W. Blevins, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3509–3515.

8. K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1984**, *57*, 752–755.

9. Y. Nishihara, K. Ikegashira, K. Hirabayashi, J. Ando, A. Mori, T. Hiyama, *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 1780–1787.

10. M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahed. Lett*. **1993**, *34*, 6403–6406.

12. M. Inouye, M. Waki, H. Abe, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *126*, 2022–2027.

13. S. F Mason, R. H. Seal, *Tetrahedron,* **1974**, *30*, 1671–1682.

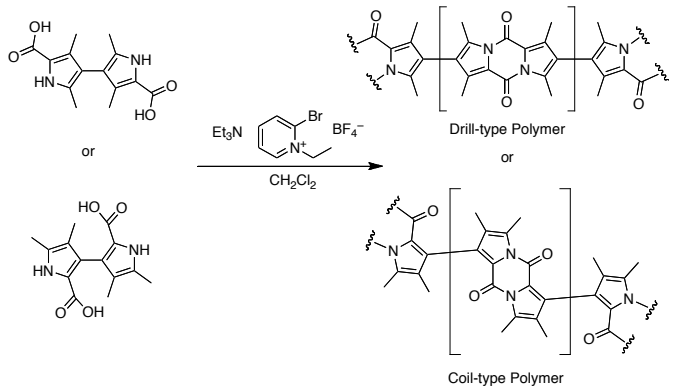
第五章

2,2’-ジヒドロキシ-3,3’-ジホルミルスピロビフルオレンを用いたポリサレン錯体の合成

第一節　緒言

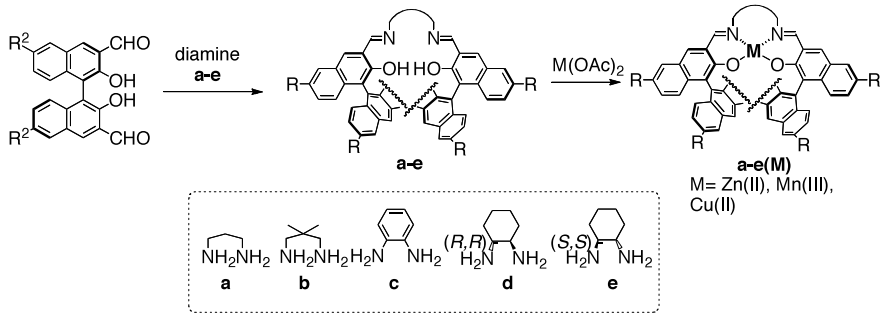
第五章では、自由回転結合を完全に固定化し、より構造明確で内孔の大きなコイル型らせん高分子を合成することを目的として、光学活性なポリサレン錯体を合成した。自由回転軸を固定化する方法として、結合点を一点から二点に増やす方法がある。

1998 年相田らは、C_2 キラルユニットとしてビピロールを用いたらせん高分子の合成研究を報告している。アミドの閉環反応による二点接合により、溶液中でも安定ならせん高分子が形成でき、自由回転軸は残っているもののビピロールの反応性置換基の位置を変えることによってねじ型とコイル型のらせん高分子を作り分けることができる。C_2 キラルユニットを用いた非常に安定なコイル型らせん高分子の合成を試みた挑戦的な研究である(Scheme 5-1)[1]。



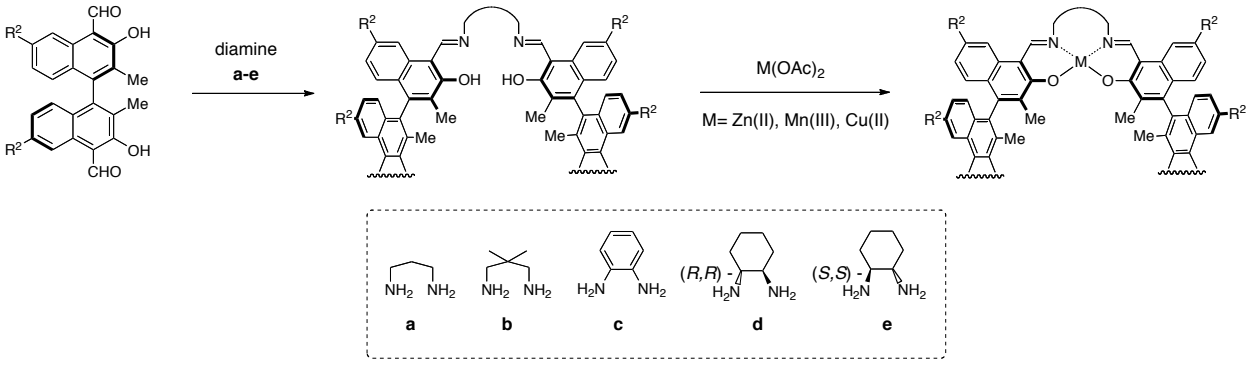
Scheme 5-1.　C_2 キラルなビピロールを用いた静的らせん高分子の合成

2001 年高田らはビナフトールとジアミンからシッフ塩基ポリマーを合成しさらに金属を配位させることによりメタロセンによる光学活性ポリビナフチルメタロセンコンプレックスを合成した(Scheme 5-2)[2]。このらせん高分子は、ビナフトールの C_2 キラリティーとサレン錯体の剛直性により、片方巻きらせん以外には構造を取り得ない分子設計となっており、このようならせん高分子の合成法を、らせん高分子の *a priori* 合成法という。設計段階かららせん高分子の構造を明確にすることができる画期的な方法である。さらに、このらせん高分子はキラル触媒能が確認され、ベンズアルデヒドの不斉エチル化反応に利用できることが分かった[3]。高田らの合成したポリサレン錯体はねじ型らせん構造を形成しており、内孔の不斉空間は利用しておらず、キラル触媒能はらせんの溝の部分が働いていると考えられる。



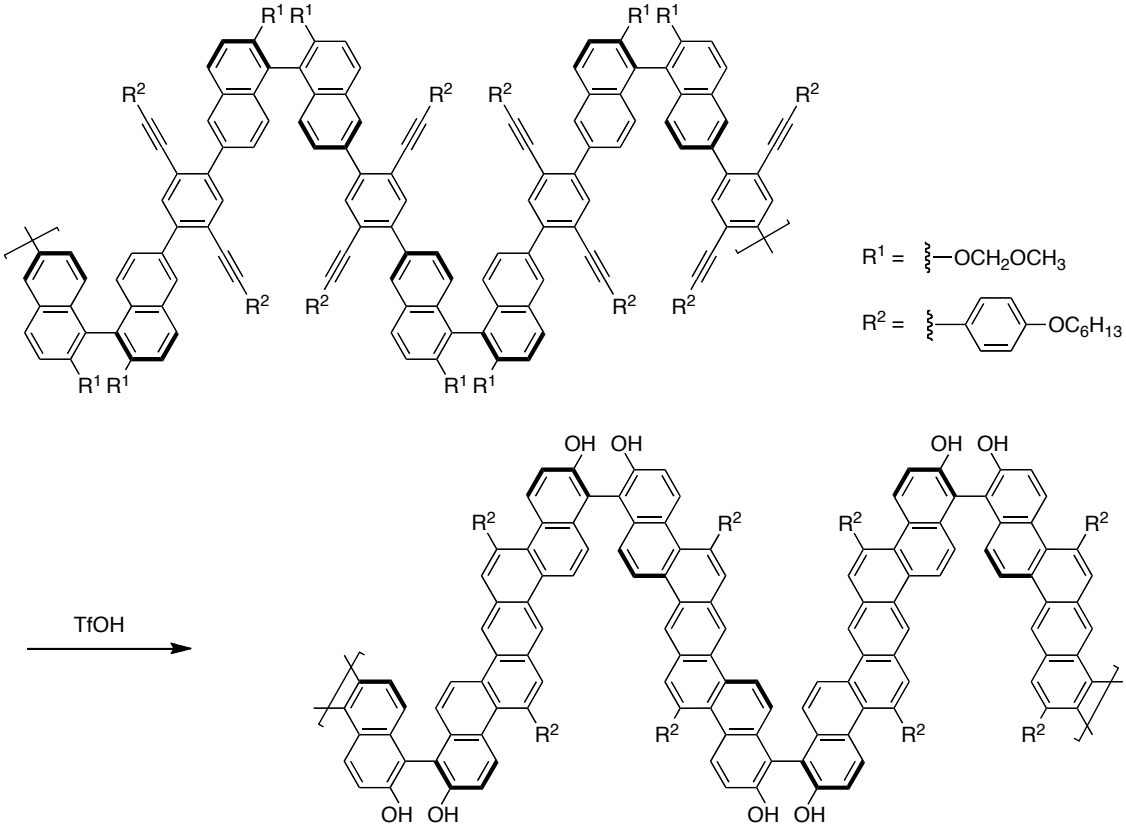
Scheme 5-2.　ねじ型らせん構造を形成するビナフチルポリサレン錯体

2006 年高田らは、前述のビナフトールを C_2 キラルユニットとしたポリサレン錯体に改良を加え、C_2 キラルユニットとスペーサーユニットの結合位置を変えることによって、コイル型らせん高分子が合成できることを示した(Scheme 5-3)[4]。



Scheme 5-3. コイル型らせん構造を形成するビナフチルポリサレン錯体

2004 年、L. Pu らは光学活性なビナフトール誘導体からポリフェニレンを合成し、酸化閉環反応を行うことによってらせん高分子を合成している(Scheme 5-4)[5]。このポリマーも高分子の主鎖が全て二点接合で連結しているためらせん構造を安定して維持することができる。高田らの合成したポリサレン錯体はスペーサーユニットの置換基が同一方向にあるシン型であったが、Pu らの合成したポリフェニレンはスペーサーユニットの置換基が異なる方向に結合しているアンチ型であるため、全ての結合が二点接合で結合したコイル型らせん高分子となった。



Scheme 5-4. ビナフトール誘導体の閉環反応

相田、高田らは C_2 キラルユニットの結合方向を変えることで、ねじ型らせん高分子とコイル型らせん高分子を、それぞれ選択的に合成できる事を示した。一方、Pu らはスペーサーユニットの結合方向を変えることでねじ型らせん高分子を合成できる事を示した。筆者はこの考えを拡張し、同一の C_2 キラルユニットを用いても、ねじ型らせん高分子とコイル型らせん高分子を選択的に合成できると考えた(Figure 5-1)。

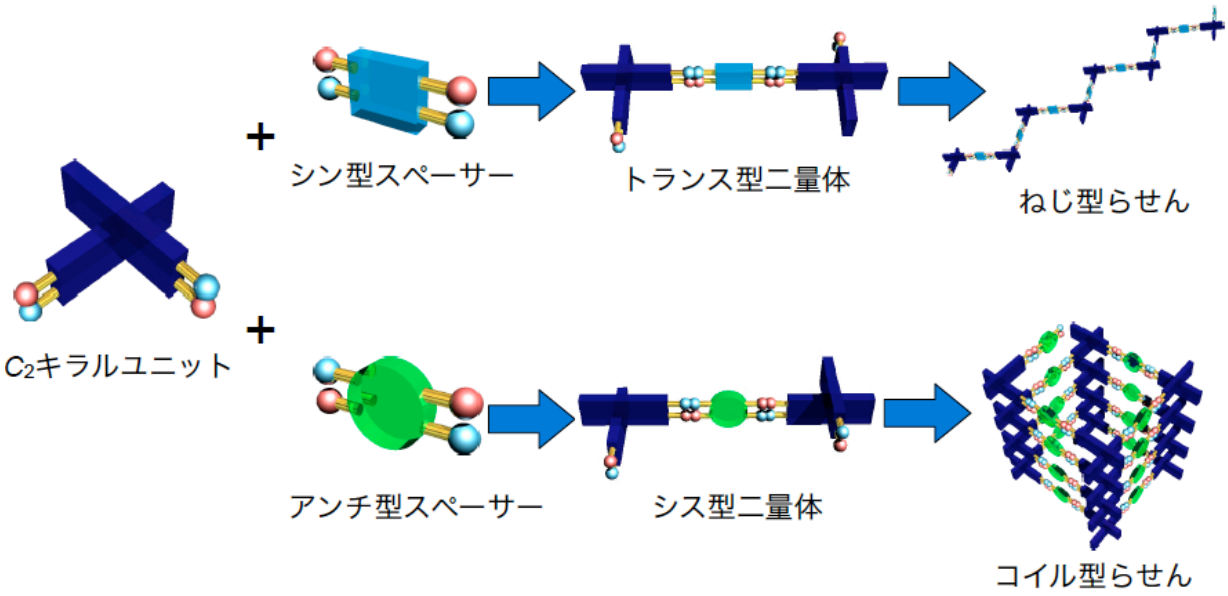


Figure 5-1. スペーサーユニット制御によるねじ型らせん高分子とコイル型らせん高分子の選択的合成法

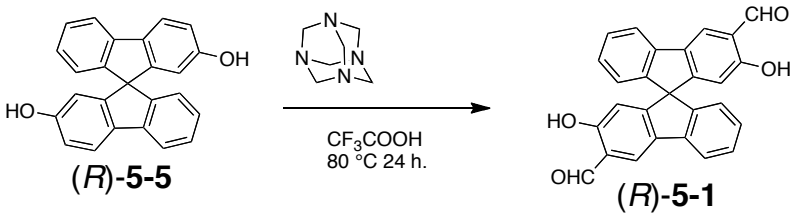
Figure 5-1 に示すように、同一の C_2 キラルユニットを用いてもスペーサーの官能基がシン型だった場合は、二量体では末端官能基がトランスポジションとなり、重合するとねじ型らせん高分子が形成でき、スペーサーの官能基がアンチ型だった場合は、二量体では末端官能基がシスポジションとなり、重合するとコイル型らせん高分子が形成できる。

第五章では、C_2 キラルユニットとして光学活性な四官能性スピロビフルオレンを用い、スペーサーユニットとしてシン型とアンチ型と金属サレン錯体を用いることによって、ねじ型らせん高分子とコイル型らせん高分子の選択合成を目的として、光学活性なポリサレン錯体を合成し、その構造を詳細に検討した。

第二節　結果と考察

第一項　モノマーの合成

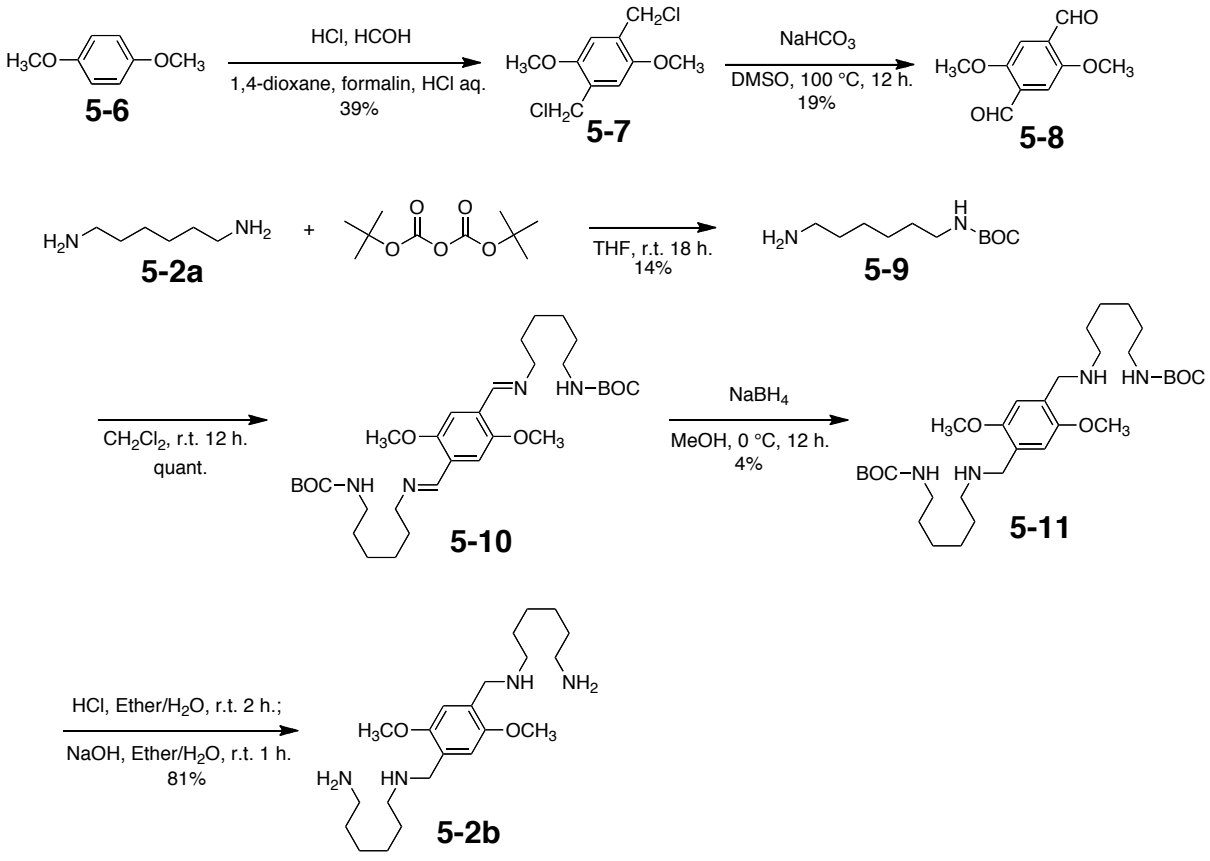
光学活性四官能性スピロビフルオレン(*R*)-(+)-2,2'-dihydroxy-3,3'-diformyl-9,9'-spirobifuorene (*R*)-**5-1** は第二章と同様の方法で合成した光学活性な(*R*)-(+)2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifuorene (*R*)-**5-5** から hexamethylenetetramin を用いた Duff 反応によって一段階で合成した(Scheme 5-5)[6]。



Scheme 5-5.　Duff 反応によるホルミル化

Duff 反応の他に Reimer-Teimann 反応 [7] や、水酸基を一度 MOM 保護した後に BuLi を用いたプロトン引き抜きによる DMF の付加反応 [3] も試みたが、Duff 反応が最も収率良く目的物を得ることができた。

アンチ型スペーサーユニットは下の Scheme 5-6 にしたがって合成した [8–11]。



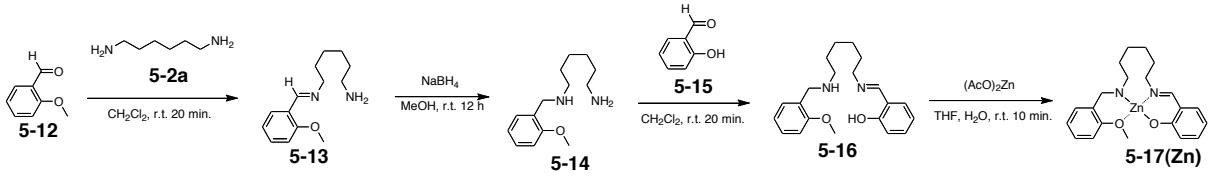
Scheme 5-6.　アンチ型スペーサーユニットの合成

5-7 の合成は既報に従って、**5-6** のジオキサン溶液中塩化水素ガスを飽和させ、ホルマリンを反応させることによって合成した [8]。収率はあまり高くなかったが、それ以外は特に問題な

く合成できた。**5-7** の合成は塩基存在化、DMSO による酸化反応によって行った[9]。この反応においても収率はあまり高くなかったが、塩基の量を過剰量入れることによって収率が向上した。**5-9** の合成はヘキサメチレンジアミン(**5-2a**)と無水 BOC を THF 溶液中室温で一晩撹拌した後、一度 **5-9** を水に溶かし不純物を濾過して取り除き、酢酸エチルで抽出することによって収率 14%で得た[10]。**5-10** の合成は **5-8** と二等量の **5-9** を塩化メチレン中室温で一晩撹拌することによって定量的に得た。イミン結合が酸や水に対して不安定であるため、とくに精製は行わず、溶媒を減圧留去するだけで次の反応へ進行した。**5-11** の合成は **5-10** をメタノール溶液中 $NaBH_4$ によって還元することによって行った。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって行い白色固体を収率 4%で得た。得られた **5-11** をエーテルにとかし、3M の塩酸を加えて激しく撹拌することによって BOC を脱保護し、**5-2b** を収率 81%で得た[11]。

第二項　モデルシッフ塩基によるポリサラレン錯体形成

サレン錯体及び、サラン錯体の報告はあるが、二つを融合したサラレン錯体の報告は無かったため、モデルシッフ塩基(**5-16**)を合成し、モデルサラレン錯体の合成を試みた。モデルシッフ塩基(**5-16**)の合成は以下の Scheme 5-7 にしたがって合成した。合成したモデルシッフ塩基(**5-16**)を THF に溶かし、Et_2Zn の THF 溶液を徐々に滴下していくことによって、モデルサラレン錯体(**5-17(Zn)**)を合成した。錯体形成は UV-vis スペクトルによって確認した。錯体形成によって UV 吸収が長波長側にシフトしたのが観察された(Figure 5-2)。このことから、サラレン錯体(**5-17(Zn)**)は問題なく形成された事がわかった。



Scheme 5-7.　モデルサラレン錯体の合成

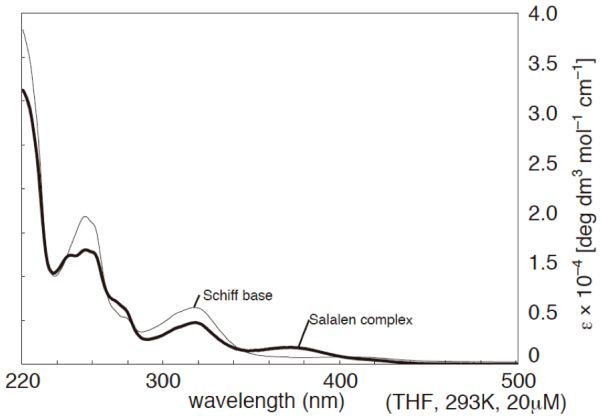
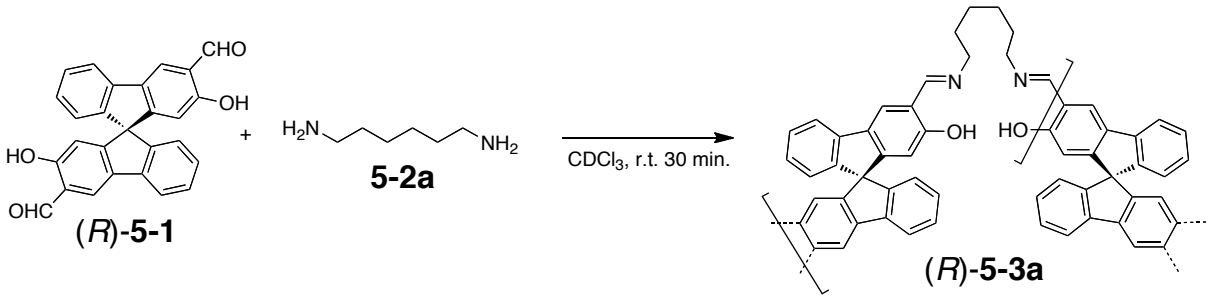


Figure 5-2.　モデルサラレン錯体(**5-17(Zn)**)の UV-vis スペクトル

第三項　ねじ型ポリサレン錯体の合成

(*R*)-**5-1** と 1,6-diaminohexane (**5-2a**)を NMR チューブ内で溶媒として $CDCl_3$ を用いて室温で 30 分間撹拌することによって光学活性なポリシッフ塩基(*R*)-**5-3a** を得た(Scheme 5-8)。



Scheme 5-8.　光学活性なポリシッフ塩基の合成

重合の進行は時間経過 ^{1}H NMR 測定で確認し、末端官能基の ^{1}H NMR ピークが見られなくなったところで終了した(Figure 5-3)。

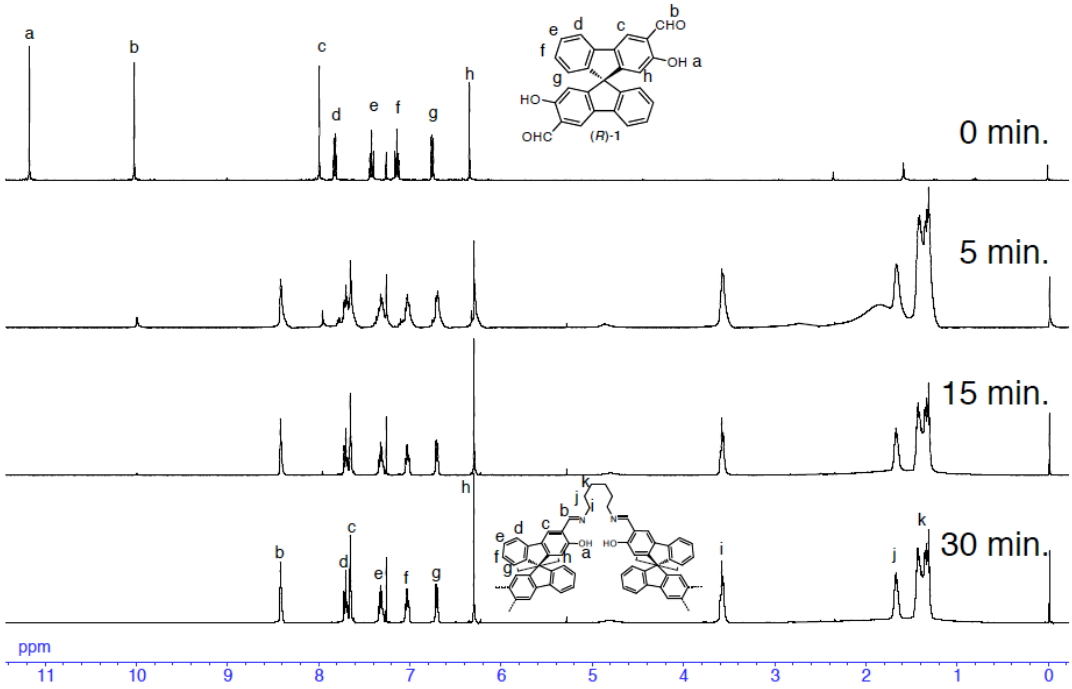
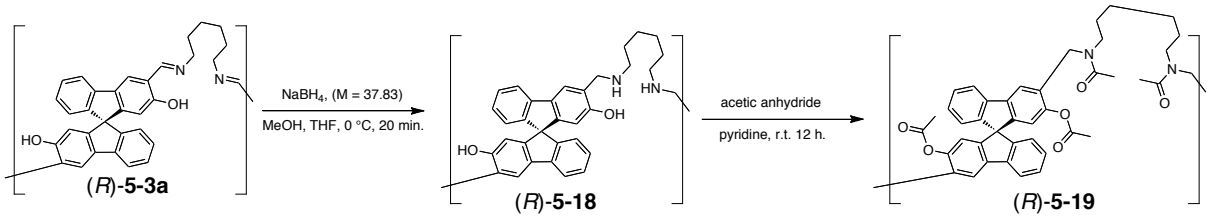


Figure 5-3.　**5-3a** の重合における時間経過 ^{1}H NMR 測定結果

得られたポリシッフ塩基(**5-3a**)の分子量はポリマーが塩基性であるため GPC で測定することができなかった。そのため、ポリマーの塩基部分をアセチル化することによって GPC による分子量の測定を試みたが(Scheme 5-9)、分子量の測定はうまくいかなかった。そのため、分子量の測定は MALDI-TOF MS スペクトルのピークから計算を行った(Figure 5-4)。



Scheme 5-9.　ポリシッフ塩基の塩基部分のアセチル化反応

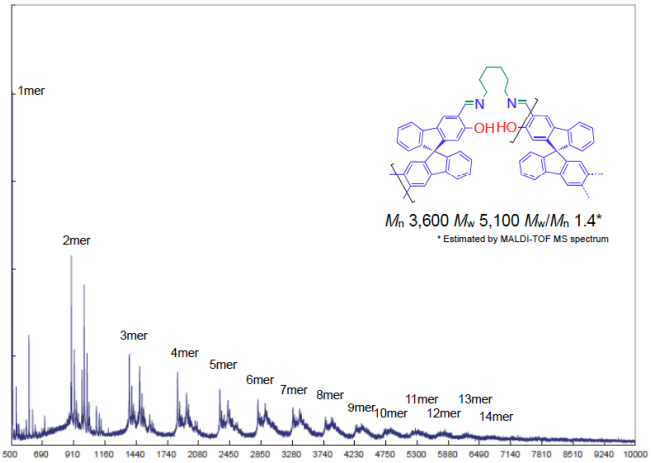
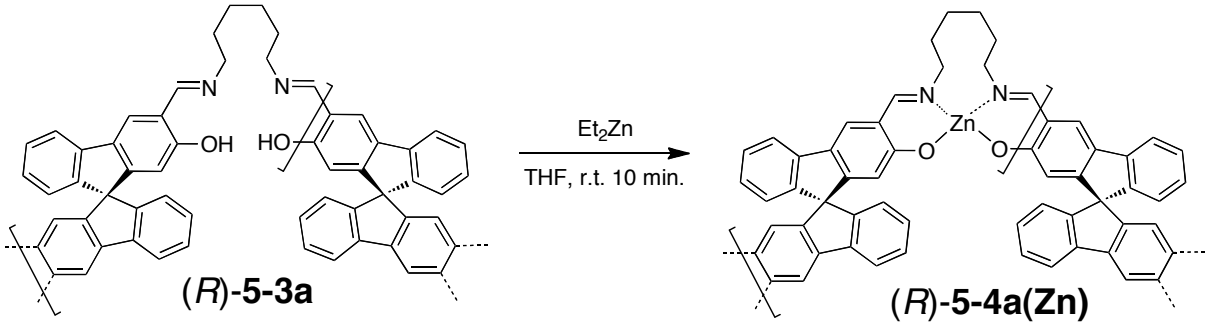


Figure 5-4.　ポリシッフ塩基(**5-3a**)の MALDI-TOF MS スペクトル結果

ポリサレン錯体の合成は下の Scheme 5-10 にしたがって合成した。ポリサレン錯体を THF に溶かし、Et_2Zn の THF 溶液、もしくは $Cu(OAc)_2$ の Methanol 溶液を少しずつ滴下していくことによってサレン錯体(**5-4a(Zn)**, **5-4a(Cu)**)を形成した[12]。どちらの場合も室温で 10 分間撹拌するだけで錯体を形成した。錯体の形成は UV-vis スペクトルによって確認した。約 0.5 当量の金属イオンを滴下するまでは UV 吸収が大きく変化したがその後 1 当量に達するまでは UV 吸収の変化はごくわずかであった。2 当量加えた場合と 1 当量加えた場合では UV 吸収に変化がなかったことから、錯体形成は 1:1 で起こると考えられる(Figure 5-5)。



Scheme 5-10.　ポリサレン錯体の形成

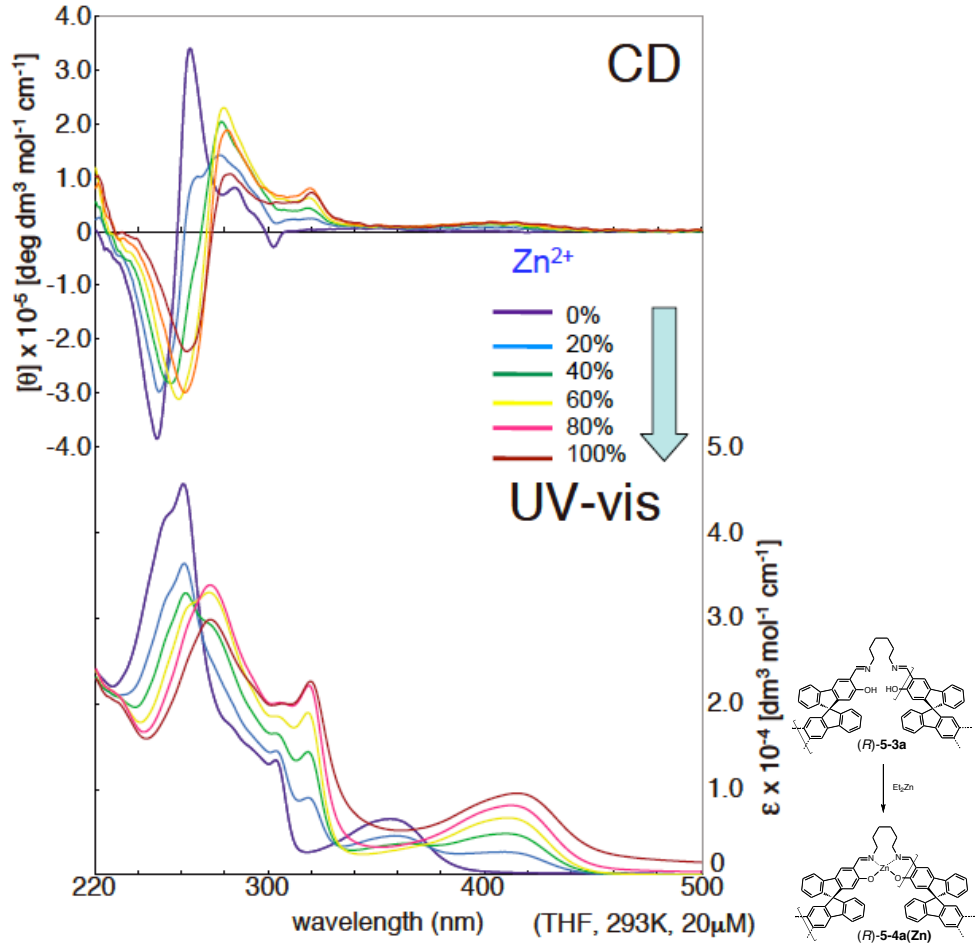
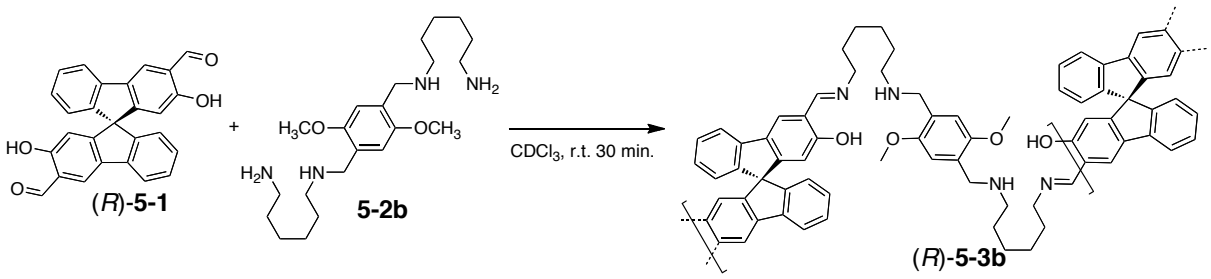


Figure 5-5.　ねじ型ポリサレン錯体(**5-4a(Zn)**)の UV-vis, CD スペクトル（左）

第四項　コイル型ポリサラレン錯体の合成

コイル型ポリシッフ塩基(**5-3b**)の合成もねじ型ポリサレン錯体の時と同様に NMR チューブ内で時間経過 ^{1}H NMR 測定を行って反応を追跡した(Scheme 5-11)。



Scheme 5-11.　コイル型ポリシッフ塩基(**5-3b**)の合成

重合は速やかに進行し、15 分後の ^{1}H NMR スペクトルチャートと 30 分後の ^{1}H NMR スペクトルチャートに変化が見られなかったことから、ヘキサンに再沈殿することによって反応を終了した(Figure 5-6)。得られたポリシッフ塩基(**5-3b**)の分子量はねじ型らせん高分子の時と同様 MALDI-TOF MS スペクトルのピーク強度から計算する事によって得た(Figure 5-7)。

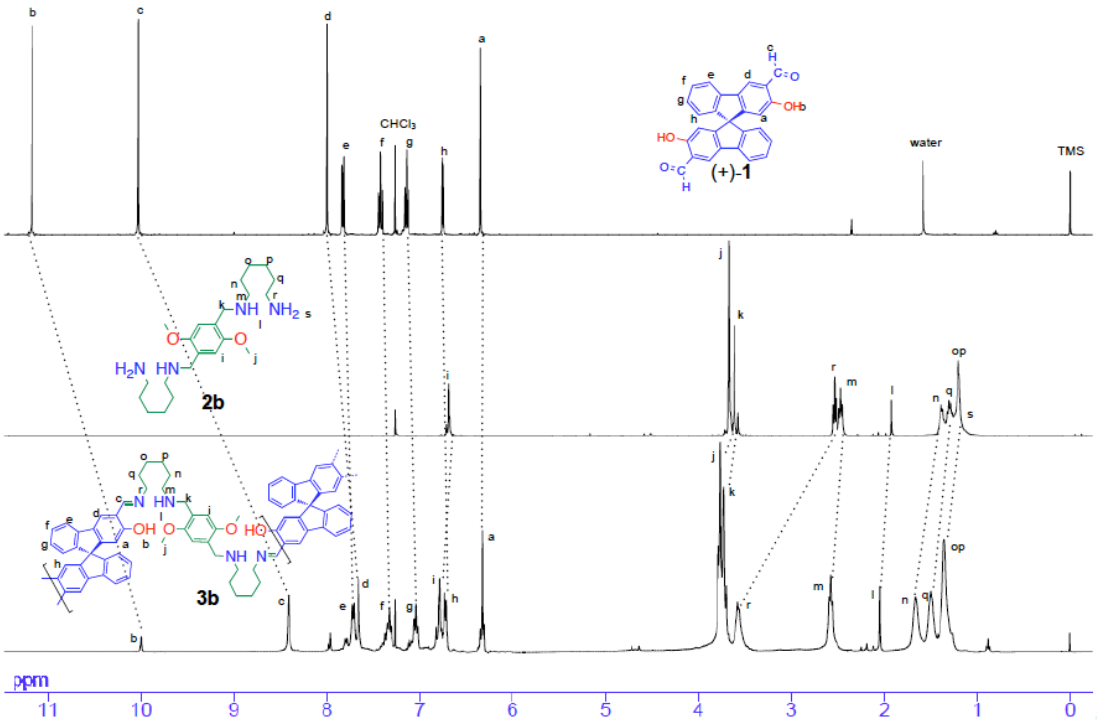


Figure 5-6. コイル型ポリシッフ塩基(**5-3b**)の ^{1}H NMR 測定結果

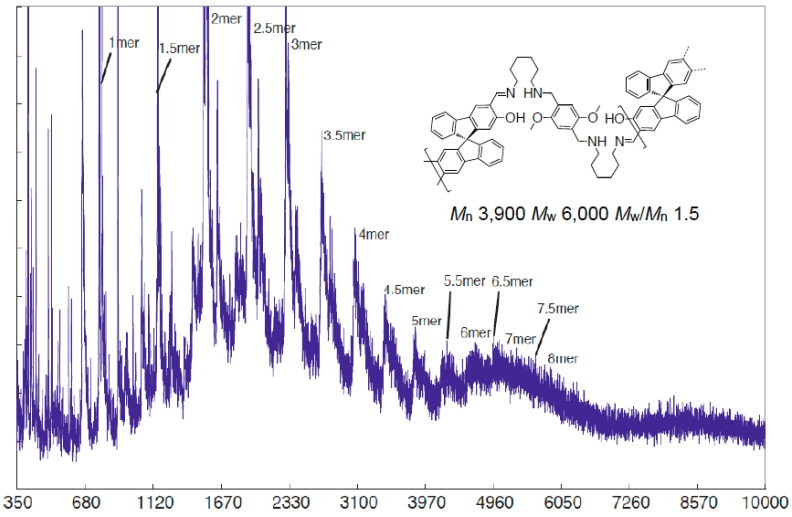
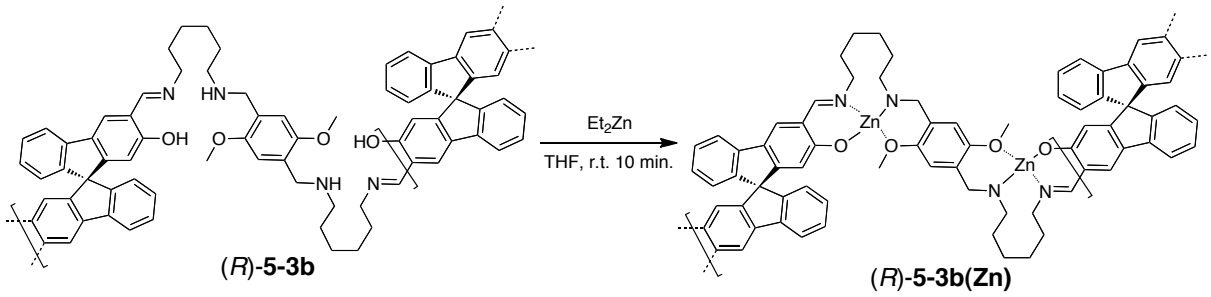


Figure 5-7. ポリシッフ塩基(**5-3b**)の MALDI-TOF MS スペクトル結果

ポリサラレン錯体(**5-4b(Zn)**, **5-b(Cu)**)の形成も、ポリサレン錯体(**5-4a**)の時と同様、ポリシッフ塩基(**5-3b**)を THF に溶かして撹拌し、Et_2Zn の THF 溶液もしくは $Cu(OAc)_2$ のメタノール溶液を滴下することによって行った(Scheme 5-12)[12]。どちらも室温で 10 分撹拌することによって錯形成を完了した。錯形成は UV-vis スペクトルによって確認した。ねじ型らせん高分子合成の際と同様、シッフ塩基に対して約 0.5 当量の金属イオンを滴下するまでは UV 吸収が大きく変化したがその後 1 当量に達するまでは UV 吸収の変化はごくわずかであった。2 当量加えた場合と 1 当量加えた場合では UV 吸収に変化がなかったことから、錯体形成は 1:1 で起こると考えられる(Fgirue 5-8)。



Scheme 5-12.　コイル型ポリサラレン錯体(**5-4b(Zn)**)の合成

第五項　ねじ型ポリサレン錯体及びコイル型ポリサラレン錯体の構造の検討

ねじ型ポリサレン錯体(**5-4a**)、及びコイル型ポリサラレン錯体(**5-4b**)ともに、溶解性が低く、UV-vis スペクトル及び IR スペクトルによって生成を確認した。錯体の形成に伴い UV 吸収ではともに 400 nm 付近の新たな UV 吸収が観察された。CD スペクトルにおいても 400 nm 付近の新たな UV 吸収領域において新たにコットン効果が観察されたことから、錯形成を行っている部分はキラルな高次構造を形成しているものと考えられる。

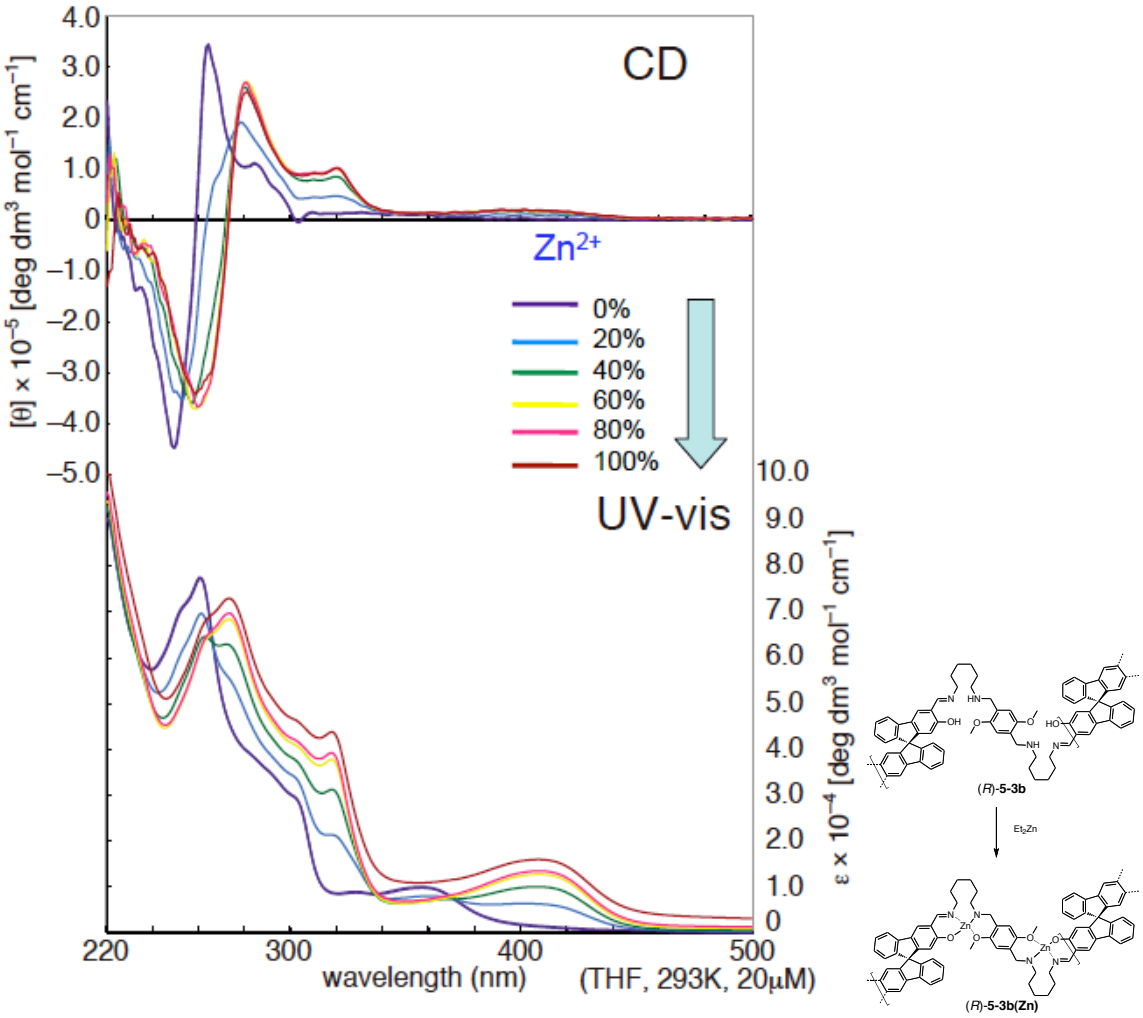


Figure 5-8.　コイル型ポリサラレン錯体(**5-4b(Zn)**)の UV-vis, CD スペクトル（右）

ポリマーの構造を予測するために、16 量体オリゴマーの MM2 構造計算を行った。シン型アミンスペーサーを用いた(*R*)-**5-4a(Zn)**ではねじ型らせん高分子が形成される結果が得られた(Figure 5-9)。同様に、アンチ型アミンスペーサーを用いた(*R*)-**5-4b(Zn)**では、コイル型らせん高分子が形成される結果が得られた(Figure 5-10)。スピロビフルオレンの剛直性と、サレン錯体形成による二点接合によって、計算結果の構造以外はとり得ないと考えられる。

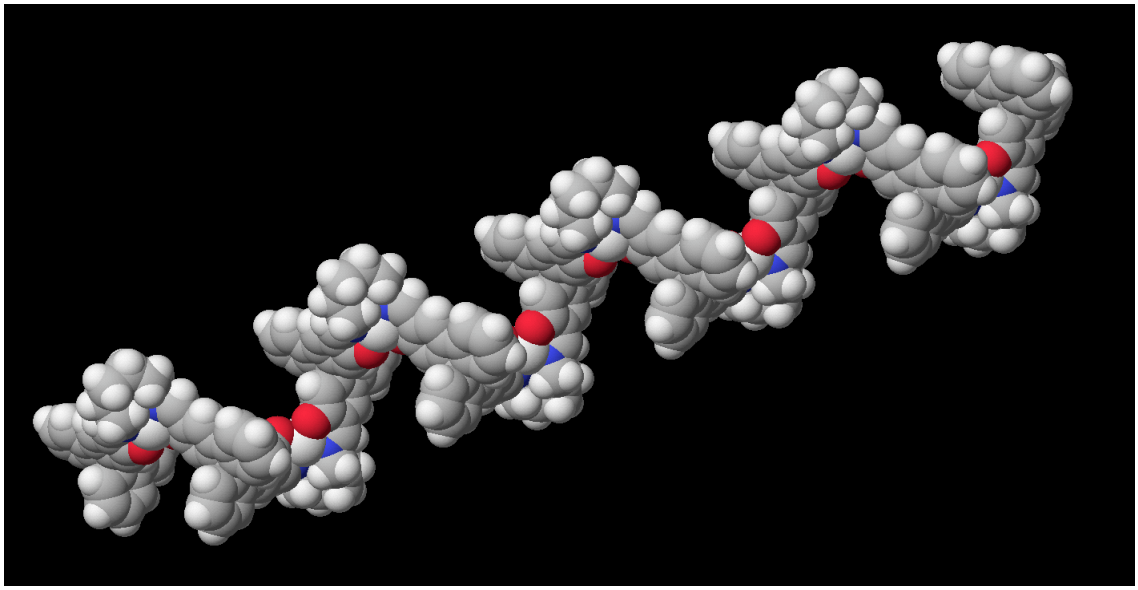


Figure 5-9. ねじ型らせん高分子(*R*)-**5-4a(Zn)**の MM2 構造計算結果

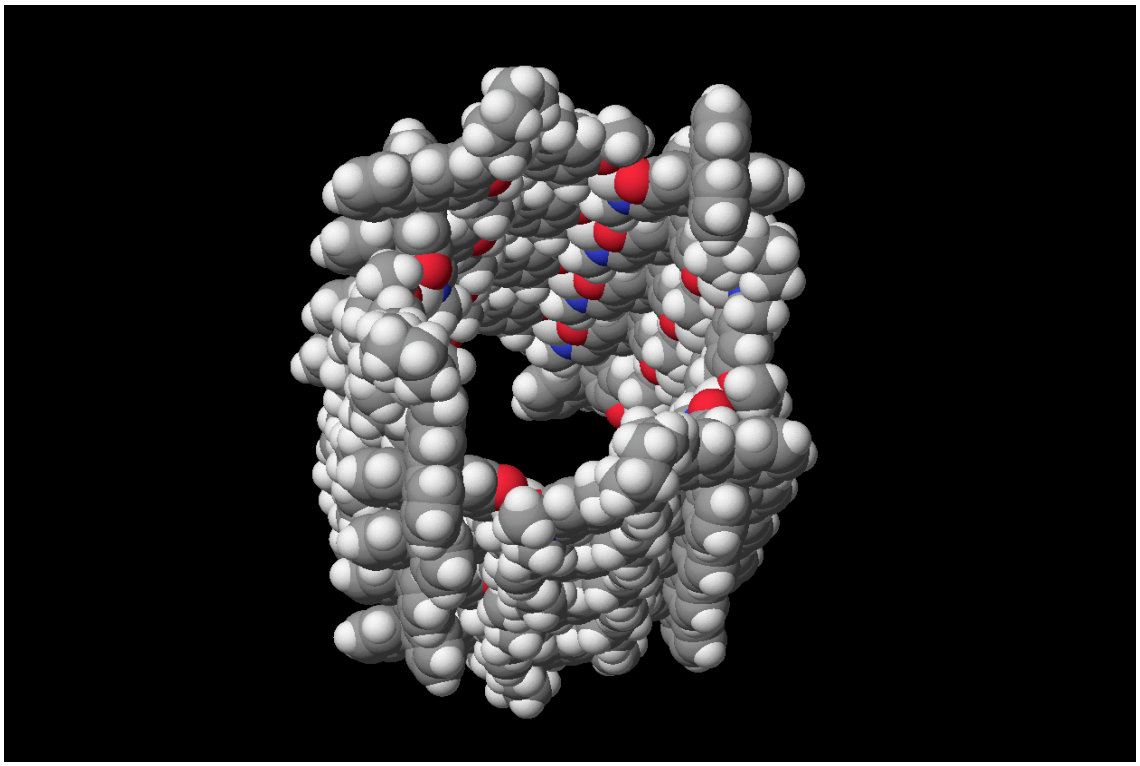
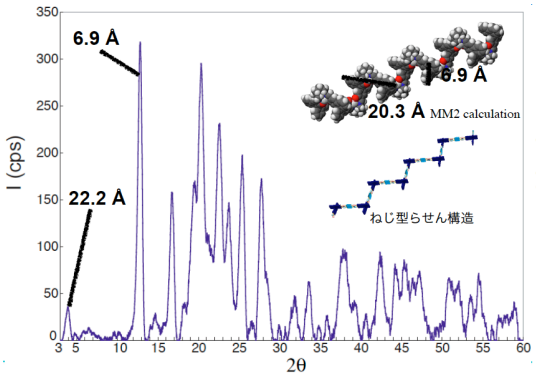


Figure 5-10. コイル型らせん高分子(*R*)-**5-4b(Zn)**の MM2 構造計算結果

ポリマーの構造を検討するために、合成したポリサレン錯体及びポリサラレン錯体の粉末広角 X 線構造解析を行った。ポリサレン錯体では 22.2 Å と 6.9 Å に回折ピークが表れ(Figure

5-11)、ポリサラレン錯体では 22.0 Å と 8.2 Å に回折ピークが観察された(Figure 5-12)。この結果は MM2 構造計算による各分子間の距離に一致しており、ポリサレン錯体、及びポリサラレン錯体が目的通りのねじ型らせん構造及びコイル型らせん構造を形成していることが示唆された。



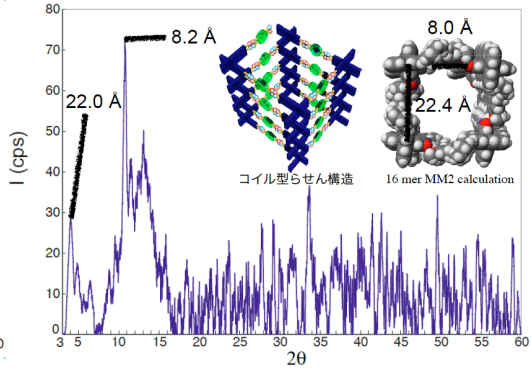


Figure 5-11. ねじ型ポリサレン錯体(*R*)-**5-4a(Zn)**の粉末 X 線回折結果（左）

Figure 5-12. コイル型ポリサラレン錯体(*R*)-**5-4b(Zn)**の粉末 X 線回折結果（右）

得られたポリサレン錯体及びポリサラレン錯体の構造を直接観察するため、AFM での観察を試みた。AFM の観察結果を以下の Figure 5-13, 14 に示す。

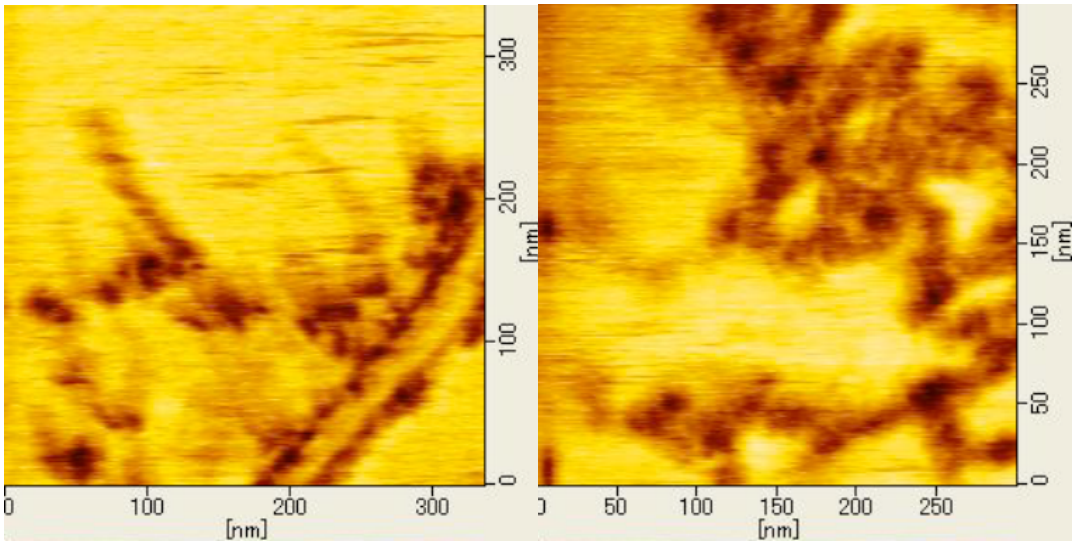


Figure 5-13. ねじ型ポリサレン錯体(*R*)-**5-4a(Zn)**の AFM 観察結果（左）

Figure 5-14. コイル型ポリサラレン錯体(*R*)-**5-4b(Zn)**の AFM 観察結果（右）

いずれの測定も Dynamic Force Mode で行い、画像処理は Phase Mode で行った。ねじ型ポリサレン錯体ではまっすぐに伸びた剛直なポリマー分子一本一本が観察されたが、らせん構造は確認できなかった。また、コイル型ポリサラレン錯体では、高分子鎖一本の単離はできず、らせん構造の確認はできなかった。

第三節　まとめ

第五章では、C_2キラルユニットを自由回転鎖のない二点接合型のスペーサーユニットで結合することによってねじ型らせん高分子及びコイル型らせん高分子を合成することを目的として、光学活性なポリサレン錯体、及びポリサラレン錯体を合成した。

既報に従って合成した光学活性な(*R*)-(+)-2,2’-dihydroxy-9,9’-spirobifluorene ((*R*)-**5-5**)を用いて、光学活性な四官能性 C_2 キラルユニット(*R*)-(+)-2,2’-dihydroxy-3,3’-diformyl-9,9’-spirobifluorene ((*R*)-**5-1**)を合成した。(*R*)-**5-1** とシン型ジアミン(**5-2a**)を重合することによって光学活性なポリシッフ塩基(**5-3a**)を合成し、金属イオンに配位させることによって光学活性なポリサレン錯体(**5-4a**)を合成した。同様に、(*R*)-**5-1** とアンチ型ジアミン(**5-2b**)を重合することによって、光学活性なポリシッフ塩基(**5-3b**)を合成し、金属イオンに配位させることによって光学活性なポリサラレン錯体(**5-4b**)を合成した。

合成したポリサレン錯体(**5-4a**)、及びポリサラレン錯体(**5-4b**)は UV-vis, CD スペクトル及び粉末 X 線構造解析、AFM 観察によって構造を検討した。UV-vis, CD スペクトルの結果、錯体形成に伴い新たに発生した吸収ピークにコットン効果が観察された。このことから、金属導入によって形成された錯体はキラルな高次構造を形成していることがわかった。また、粉末 X 線構造解析から MM2 構造計算に対応する回折ピークが観察され、計算通りのらせん構造が形成されていることが示唆された。同一の C_2キラルユニットを用いてスペーサーユニットの結合方向を変えるだけでねじ型らせん構造とコイル型らせん構造を選択的に合成できる事がわかった。三章、四章で述べたように、スペーサーユニットの長さを変えることによって、ねじ型らせん高分子の場合はらせんピッチを、コイル型らせん高分子の場合はらせん内径をそれぞれ任意に制御できると考えられる。

第四節　実験項

2,2'-dihydroxy-3,3'-diformyl-9,9'-spirobifluorene (**5-1**)[6]

300 mL ナスフラスコに 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene 10.0 g (28.7 mmol), hexamethylenetetramine 16.1 g (115 mmol, 2.5 eq.), trifluoroacetic acid 100 mL を加えて 80 °C で 24 時間撹拌した。水 100 mL を加えてさらに 80 °C で 48 時間撹拌し室温に冷却してから CH_2Cl_2 で三回抽出し、brine で洗浄した後 $MgSO_4$ で乾燥して溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1) R_f value 0.2 で精製し、黄色固体を得た。

5-1: 黄色固体. {6.97 g (17.2 mmol) 60%}: mp 255.0–257.0 °C. R_f value 0.2 (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1). $[\alpha]_D^{25}$ +50.7 (c = 0.10, $CHCl_3$). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 11.19 (s, 2 H, Ph–O*H*), 10.02 (s, 2 H, Ph–C*H*O), 8.00 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.83 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.42 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.13 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.76 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.36 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 196.1, 162.1, 158.1, 146.9, 140.0, 133.9, 128.5, 127.9, 124.5, 124.2, 120.2, 119.7, 113.4, 66.1 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2841 (w, OC–H), 1648 (s, C=O), 1445 (m, C=C), 1333 (m, O–H), 1171 (m, Ph–O) cm^{-1}. HRMS–FAB (m/z): $[M + Na]^+$ calcd for $C_{27}H_{16}O_4Na$, 427.0946; found, 427.0951.

1,4-dimethoxy-2,5-bischloromethylbenzene (**5-7**)[8]

1 L 四つ口フラスコに 1,4-dimethoxybenzene 103 g (0.750 mol), 1,4-dioxane 600 mL, concentrated HCl aqueous 100 mL を加えて、室温で撹拌する。HCl gas を反応溶液が透明になるまで約一時間バブリングさせる。反応溶液が透明になったのを確認して、HCl gas のバブリングを引き続き行いながら、formaldehyde solution (formalin) (35 wt%) 40 mL を 15 分おきに 4 回(400 mL, 2.0 mol)加えて室温で 3 時間撹拌した。濃塩酸 450 mL に注いで濾過して固体を回収し、固体を水で洗浄した後 acetone で再結晶した。

5-7: 白色固体. {69.0 g, (293 mmol), 39%}: mp 153.7–156.8 °C (lit. 165–167°C).[8b] R_f value 0.8 (eluent: CH_2Cl_2 / hexane = 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 6.93 (s, 2 H, Ph–*H*), 4.64 (s, 2 H, –C*H*$_2$Cl), 3.85 (s, 6 H, –OC*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 151.1, 126.8, 113.4, 56.2, 41.3 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2966 (w, C–H), 1511 (s, C=C), 1463 (m, C=C), 1410 (m, C=C), 736 (m, C–Cl) cm^{-1}.

1,4-dimethoxy-2,5-difromylbenzene (**5-8**)[9]

200 mL ナスフラスコに Dimethyl Sulfoxide 50 mL, モレキュラーシーブス 4A 2.0 g を加えて室温で一時間撹拌する。1,4-dimethoxy-2,5-bischloromethylbenzene 10.0 g, (42.5 mmol), $NaHCO_3$ 10 g (119 mmol)を加えて 100 °C で 12 時間撹拌した。その際、HCl ガスと dimethyl sulfid ガスが発生するのでアンチホルミンでトラップする。オレンジ色になっていることを確認して、水 200 mL に注いだ。濾過して固体を回収した後、固体を CH_2Cl_2 に溶かして Brine で洗浄し、

$MgSO_4$ で乾燥した後溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent: CH_2Cl_2:hexane = 1:1)で精製した。

5-8: 黄色固体. {1.55 g, (7.80 mmol), 19%}: mp 192.3–196.4 °C (lit. 193–195 °C).[9b] R_f value 0.4 (eluent: CH_2Cl_2:hexane = 1:1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 10.49 (s, 2 H, Ph–C*H*O), 7.45 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.94 (s, 6 H, Ph–OCH_3) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 189.2, 155.7, 129.1, 110.9, 56.2 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2870 (w, C–H), 1678 (s, C=O), 1483 (m, C=C), 1396 (m, C=C), 1212 (m, Ph–O), 1230 (m, C–O) cm^{-1}.

モノ Boc ヘキサメチレンジアミン(**5-9**)[11]

500 mL ナスフラスコに 1,6-diaminohexane 10.0 g (86.1 mmol), THF 120 mL を加えて室温で 10 分間攪拌した。Di-tert-butyl dicarbonate 7.91 mL (7.51 g, 34.4 mmol)の THF 50 mL 溶液を三時間かけて滴下し、室温で 12 時間撹拌した。濾過して析出した白色固体を取り除き、減圧留去して溶媒を取り除いた。Ethanol 20 mL に溶かして水 300 mL で再沈殿した。濾過して析出した固体を取り除き、ethyl acetate で 3 回抽出した。$MgSO_4$ で乾燥し、減圧留去して目的物を得た。

5-9: 無色透明オイル. {2.65 g, (12.3 mmol), 14%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 4.87 (s, 1 H, N–*H*), 3.10 (tt, *J* = 6.9 Hz, 2 H, NH_2CH_2–), 2.68 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H,–$NHCH_2$–), 1.48–1.42 (m, 13 H,–CH_2–, –C(CH_3)$_3$), 1.35–1.31 (m, 4 H, –CH_2–), 1.19 (s, 2 H, –NH_2) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 155.8, 78.6, 41.9, 40.3, 33.5, 29.8, 28.2, 26.4, 26.3 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3364 (s, N–H), 2934 (m, C–H), 1686 (s, C=O), 1524 (s, –NH_2), 1174 (s, C–N) cm^{-1}.

アンチ型ジイミン Boc 保護体(**5-10**)

500 mL ナスフラスコに *N*-(tert-butoxycarbonyl)-1,6-diaminohexane 2.65 g (12.3 mmol), 乾燥 CH_2Cl_2（モレキュラーシーブ 4A で一晩乾燥したもの）100 mL を加え室温で攪拌した。1,4-dimethoxy-2,5-diformylbenzene 880 mg (4.53 mmol)の乾燥 CH_2Cl_2 溶液 50 mL を 2 時間かけて滴下した。室温で 20 時間撹拌した後、溶媒を減圧留去した。

5-10: 茶色オイル. {2.97 g, (5.03 mmol), quant.}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.67 (s, 2 H, –N=C*H*–), 7.50 (s, 2 H, Ph–*H*), 4.56 (s, 2 H, N–*H*), 3.89 (s, 6 H, –OCH_3), 3.84 (t, *J* = 5.5 Hz, 4 H, =N–CH_2–), 3.62 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H,–$NHCH_2$–), 1.44–1.27 (m, 34 H, –CH_2–, –C(CH_3)$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 156.5, 153.0, 127.3, 109.3, 108.6, 78.9, 61.9, 56.1, 42.0, 40.5, 33.5, 30.9, 30.0, 28.4, 27.0, 26.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3361 (s, N–H), 2930 (m, C–H), 1697 (s, C=O, C=N), 1525 (m, C=C), 1410 (m, C=C), 1365 (m, C=C), 1172 (s, C–N), 1043 (Ph–O) cm^{-1}.

アンチ型ジアミン Boc 保護体(**5-11**)

500 mL ナスフラスコに Boc 保護されたジイミン(**5-10**) 2.43 g (8.24 mmol), methanol 200 mL を加えて 0 °C に冷やして、10 分撹拌した。$NaBH_4$ 623 mg (153 mmol)を加えて 0 °C で 50 分撹拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、CH_2Cl_2 を加えて saturated $NaHCO_3$ aqueous に注いだ。

有機層を抽出し、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した。silica gel column chromatography (eluent: CH_2Cl_2 / methanol : 9 / 1, R_f value 0.1)で精製した。

5-11: 白色固体. {958 mg (1.61 mmol) 39%}: mp 196.5–197.3 °C. R_f value 0.1 (eluent: CH_2Cl_2 / methanol : 9 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 9.45 (s, 2 H, Ph–CH_2N*H*–), 7.39 (s, 2 H, Ph–*H*), 4.61 (s, 2 H, –N*H*–CO–), 3.93 (s, 6 H, Ph–OCH_3), 3.56 (s, 2 H, Ph–CH_2–), 3.07 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H, –CH_2NHCH_2–), 2.34 (t, *J* = 7.0 Hz, 4 H, –CONHCH_2–), 1.86–1.83 (m, 4 H, –CH_2NHCH_2CH_2–), 1.43 (s, 18 H, –C(CH_3)$_3$), 1.36–1.30 (m, 12 H, –CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 155.9, 151.6, 120.7, 114.5, 78.9, 56.6, 46.4, 44.2, 40.2, 29.6, 28.4, 26.2, 26.0, 25.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3367 (br, N–H), 2931 (s, C–H), 1691 (s, C=O), 1507 (s, C=C), 1460 (s, C=C), 1406 (s, C=C), 1213 (s, C–N), 1044 (s, Ph–O) cm^{-1}.

アンチ型ジアミン(**5-2b**)[11]

200 mL ナスフラスコに Boc 保護されたジアミン(**5-11**) 185 mg (0.312 mmol), diethyl ether 50 mL, 3 mol/L HCl aqueous 50 mL を加えて室温で 40 分撹拌した。0 °C に冷却した後、NaOH を塩基性になるまで加えた。有機層を抽出し、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した後、溶媒を減圧留去した。

5-2b: 黄色オイル. {99.5 mg (0.252 mmol) 81%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 6.80 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.79 (s, 6 H, –OCH_3), 3.73 (s, 4 H, Ph–CH_2–NH–), 2.66–2.64 (m, 4 H, –NH–CH_2–CH_2–), 2.58–2.56 (m, 4 H, –CH_2–NH_2), 1.58 (m, 22 H, –CH_2–, –NH_2, –N*H*–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 151.4, 127.8, 112.7, 56.0, 49.4, 42.2, 33.8, 30.1, 27.2, 26.8 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3421 (s, NH), 2930 (m, C–H), 1561 (m, C=C) cm^{-1}.

5-13

300 mL ナスフラスコに 1,6-diaminohexane 17.1 g (147 mmol), CH_2Cl_2 150 mL (1.0 mol/L)を加えて室温で撹拌した。*o*-anisaldehyde 1.76 mL (2.00 g, 14.7 mmol), CH_2Cl_2 100 mL 溶液を加えて室温で 20 分撹拌した。溶媒を減圧留去して黄色オイルを得た。

5-13: 黄色オイル. (3.60 g, quant.):

5-14

300 mL ナスフラスコにアニスアルデヒドイミン誘導体（クルードの状態約 14.7 mmol）の Methanol 溶液 100 mL を加え、0 °C に冷却する。$NaBH_4$ 2.5 g (33.9 mmol)を加えて、室温で 20 時間撹拌する。溶液の色が黄色から無色透明に変化したのを確認した後、減圧留去して CH_2Cl_2 200 mL に溶かし、200 mL の concentrated $NaHCO_3$ aqueous に注いで分液し有機層を Brine で洗って $MgSO_4$ で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。

5-14: 無色透明オイル. {4.11 g, (17.4 mmol), 12%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.25 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.24 (dd, *J* = 7.9, 7.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.92 (dd, *J* = 7.9, 7.9 Hz, 1 H, Ph–*H*),

6.87 (d, J = 7.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 3.85 (s, 3 H, –CH_3), 3.80 (s, 2 H, Ph–CH_2–NH–), 2.70 (t, J = 6.8 Hz, 2 H, –NH–CH_2–), 2.61 (t, J = 7.2 Hz, 2 H, –CH_2–NH_2), 1.54–1.34 (m, 10 H, –$CH_2CH_2CH_2$–, –NH_2, –N*H*–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 157.3, 129.5, 128.4, 127.7, 120.0, 109.9, 54.9, 49.0, 48.9, 41.9, 33.5, 29.8, 26.9, 26.5 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2925 (w, C–H), 1750 (s, C=O), 1609 (m, C=C), 1458 (m, C=C), 1259 (s, C–O), 1033 (m, CO–O) cm^{-1}.

5-16

100 mL ナスフラスコにアミノベンゼン誘導体 1.00 g (42.3 mmol), CH_2Cl_2 42.3 mL (1.0 mol/L)を加えて室温で撹拌した。Salicylaldehyde 442 μL (517 mg, 4.23 mmol)を加えて室温で 20 分撹拌した。溶媒を減圧留去して黄色オイルを得た。

5-16: 黄色オイル. {1.50 g, (4.41 mmol), quant.}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.30 (s, 1 H, Ph–C*H*=N), 7.30–7.20 (m, 4 H, Ph–*H*), 6.95–6.38 (m, 4 H, Ph–*H*), 3.81 (s, 3 H, –OCH_3), 3.77 (s, 2 H, Ph–CH_2–NH–), 3.55 (t, J = 6.2 Hz, =N–CH_2CH_2–), 2.58 (t, J = 7.3 Hz, –N–CH_2CH_2–), 1.69–1.65 (m, 2 H, =N–CH_2CH_2–), 1.51–1.30 (m, 8 H, –CH_2CH_2CH_2–, –N*H*–, –O*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.4, 161.3, 157.5, 131.9, 131.0, 129.7, 128.3, 128.0, 120.2, 118.7, 118.3, 116.9, 110.1, 59.3, 55.1, 49.2, 49.0, 30.7, 29.8, 26.9, 26.7 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2925 (w, C–H), 1750 (s, C=O), 1609 (m, C=C), 1458 (m, C=C), 1259 (s, C–O), 1033 (m, CO–O) cm^{-1}.

ねじ型ポリシッフ塩基(**5-3a**)

NMR チューブに(*R*)-2,2-dihydroxy-3,3'-diformyl-9,9'-spirobifluorene 53.2 mg (0.132 mmol)を加えて 1,6-diaminohexane 15.3 mg (0.132 mmol) $CDCl_3$ 溶液 0.7 mL を加え、室温で 30 分撹拌した。溶媒を減圧留去して黄色固体を得た。

5-3a: 黄色固体. {64.0 mg (0.132 mmol) 100%} M_n 3,600. M_w 5,100. M_w/M_n 1.4. T_g (N_2) 232 °C. T_{d5} (N_2) 373 °C. $[\alpha]_D^{25}$ +68.4 (c = 0.10, $CHCl_3$). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 13.84 (s, 2 H, –N=C–*H*), 8.39 (s, 2 H, –O*H*), 7.68 (dd, J = 7.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.63 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.29 (dd, J = 7.3, 7.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.02 (dd, J = 7.3, 7.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.70 (d, J = 7.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.30 (s, *2* H, Ph–*H*), 3.62–3.45 (m, 4 H, =NC$H_2CH_2CH_2$–), 1.73–1.51 (m, 4 H, =NCH_2CH_2CH_2–), 1.43–1.30 (m, 4 H, =NCH_2CH_2CH_2–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.5, 162.4, 153.9, 147.9, 141.2, 132.3, 127.9, 126.8, 124.1, 122.2, 119.0, 118.1, 113.0, 65.9, 59.0, 30.6, 26.7 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3448 (br, OH), 2928 (m, C–H), 1631 (s, C=N), 1445 (m, C=C), 1405 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 261 (91100).

ねじ型ポリサレン錯体(**5-4a(Zn)**)[12]

200 mL ナスフラスコにジグザグ型ポリシッフ塩基 241 mg (0.498 mmol), tetrahydrofuran 30 mL を加えて室温で撹拌した。$Zn(CH_3COO)_2$•$(H_2O)_2$ 109 mg (0.498 mmol) 1 mL 水溶液(0.5 mol/L)を滴下し、そのまま室温で 10 分間撹拌した。溶媒を減圧留去して黄色固体を得た。

5-4a(Zn): 黄色固体. {328 mg, (0.596 mmol), quant.}: T_{d5} (N_2) 83 °C. IR (KBr) ν_{max}: 3406 (br, O–H), 2930 (m, C–H), 1618 (s, C=N), 1442 (m, C=C), 1398 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 274 (72600).

ねじ型ポリサレン錯体(**5-4a(Cu)**)[12]

1 L ナスフラスコにジグザグ型ポリシッフ塩基 60.0 mg (0.124 mmol), THF 300 mL を加えて撹拌した。$Cu(OAc)_2$ 27.0 mg (0.145 mmol, 1.2 eq.)の MeOH 溶液 100 mL を 1 時間かけて滴下し、そのまま室温で 1 時間撹拌した。

5-4a(Cu): 茶色個体. T_{d5} (N_2) 158 °C. IR (KBr) ν_{max}: 3432 (br, O–H), 2923 (m, C–H), 1616 (s, C=N), 1430 (m, C=C), 1395 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 274 (45900).

コイル型ポリシッフ塩基(**5-3b**)

NMR チューブに 1,4-dimethoxy-2,5-dibenzoyldiaminohexyl-benzene 127 mg (0.322 mmol) $CDCl_3$ 溶液 0.7 mL を加え、(R)-2,2-dihydroxy-3,3'-diformyl-9,9'-spirobifluorene 130 mg (0.322 mmol)を加えて室温で 30 分撹拌した。溶媒を減圧留去して黄色固体を得た。

5-3b: 黄色固体. {246 mg (0.322 mmol) 100%} M_n 3,900. M_w 6,000. M_w/M_n 1.5. T_g (N_2) 187 °C. T_{d5} (N_2) 290 °C. $[\alpha]_D^{25}$ +26.7 (c = 0.10, $CHCl_3$). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.40 (s, 2 H, Ph–C*H*=N), 7.71 (d, J = 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.32 (dd, J = 7.2, 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.03 (dd, J = 7.2, 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.78 (s, 2 H, Ph–*H*), 6.71 (d, J = 7.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.31 (s, 2 H, Ph–*H*), 3.76 (s, 6 H, –OC*H*$_3$), 3.72 (s, 4 H, –POC*H*$_2$NH–), 3.56 (t, J = 6.3 Hz, 4 H, =NC*H*$_2$CH$_2$–), 2.57 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, –NHC*H*$_2$CH$_2$–), 1.71–1.62 (m, 4 H, =NCH$_2$C*H*$_2$–), 1.54–1.45 (m, 4 H, –NHCH$_2$C*H*$_2$–), 1.40–1.29 (m, 8 H, –CH$_2$C*H*$_2$CH$_2$–) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.4, 162.5, 153.8, 151.2, 147.8, 141.1, 132.2, 128.2, 127.8, 127.5, 126.8, 124.2, 124.0, 122.1, 119.0, 118.0, 112.9, 112.7, 112.6, 65.7, 59.0, 56.2, 55.8, 49.2, 32.3, 30.7, 29.8, 27.0 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3435 (br, O–H), 2927 (m, C–H), 1631 (s, C=N), 1445 (m, C=C), 1208 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 262 (82700).

コイル型ポリサラレン錯体(**5-4b(Zn)**)[12]

100 mL ナスフラスコにコイル型ポリシッフ塩基 500 mg (0.655 mmol), tetrahydrofuran 60 mL を加えて室温で撹拌した。$Zn(CH_3COO)_2$•$(H_2O)_2$ 316 mg (1.44 mmol) 2 mL 水溶液(0.72 mol/L)を滴下し、そのまま室温で 10 分間撹拌した。溶媒を減圧留去して黄色固体を得た。

5-4b(Zn): 黄色固体. {870 mg, (0.976 mmol), quant.}: T_{d5} (N_2) 93 °C. IR (KBr) ν_{max}: 3391 (br, O–H), 2972 (m, C–H), 1626 (s, C=N), 1398 (m, C=C), 1219 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 272 (59600).

コイル型ポリサラレン錯体(**5-4b(Cu)**)[12]

500 mL ナスフラスコにコイル型ポリシッフ塩基 246 mg (0.322 mmol), THF 300 mL を加えて撹

拌した。$Cu(OAc)_2$ 129 mg (0.708 mmol, 2.2 eq.)の MeOH 溶液 100 mL を 1 時間かけて滴下し、そのまま室温で 1 時間撹拌した。

5-4b(Cu): 茶色個体. T_{d5} (N_2) 184 °C. IR (KBr) ν_{max}: 3422 (br, O–H), 2927 (m, C–H), 1619 (s, C=N), 1437 (m, C=C), 1397 (m, C=C) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 274 (73500).

第五章　参考文献

1. 古荘義雄, *博士論文*, 東京大学, **1998**.

2. Y. Furusho, T. Maeda, T. Takata, *Chem. Lett*. **2001**, *30*, 1020–1021.

3. T. Maeda, T. Takeuchi, Y. Furusho, T. Takata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. **2004**, *42*, 4693–4703.

5. H.-C. Zhang, L. Pu, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 2695–2702.

6. (a) 奥智也、博士論文、(**2004**), (b) 鈴木悠大、研究報告、(**2009**), (c) Ferguson, L. N. *Chem. Rev*. **1946**, *38*, 226–254.

7. H. Wynberg, *Chem. Rev*. **1960**, *60*, 169–184.

8. (a) R. Ando, H. Ono, T. Yagyu, M. Maeda, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 817–823. (b) P. A. Vivekanand, T. Balakrishnan, *Catal. Commun*. **2009**, *10*, 687–692.

9. (a) W. W. Epstein, F. W. Sweat, *Chem. Rev*. **1967**, *67*, 247–260. (b) Kuhnert, N.; Rossignolo, G. M.; Lopez-Periago, A. *Org. Biomol. Chem*. **2003**, *1*, 1157–1170.

10. N. E. Botterhuis, S. Karthikeyan, A. J. H. Spiering, R. P. Sijbesma, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 745–751.

11. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, “Protective Groups in Organic Synthesis” Third Edition, John Wiley and Sons, Inc. New York, U. S. A. **1999**, pp. 518–519.

12. H. Houjou, T. Motoyama, K. Araki, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2009**, *2009*, 533–538.

第六章

総括

本論文は、C_2 キラルなスピロビフルオレンの特性を利用した溶液中で安定ならせん高分子の戦略的合成法の確立を目的として、スピロビフルオレンを主鎖に含む各種ポリマーを合成し、そのらせん構造を検討したものである。本章では本研究によって得られた結果を総括し、らせん高分子の応用に関する今後の展望について述べる。

第一章では、これまで報告されてきたらせん高分子合成の方法論をまとめて紹介し、らせん高分子の構造をねじ型らせん構造とコイル型らせん構造に分類できることを示した上で、らせん高分子の提供する三種類の不斉場である、側鎖の不斉場と溝の不斉場と内孔の不斉場を説明した。側鎖の不斉場と溝の不斉場は積極的に利用されているのに対し、内孔の不斉場はあまり利用されていないが、側鎖と溝の不斉場にはない特性があることを紹介し、内孔の不斉場の有用性について説明した。内孔の不斉場の研究が進んでいない理由として、溶液中でも安定したコイル型構造を形成するらせん高分子の戦略的合成法が確立していない事を挙げて、安定コイル型らせん高分子合成法の確立の必要性を述べた。そこで、当研究室がこれまで研究してきた C_2 キラルユニットを利用したらせん高分子の戦略的合成法について説明し、この合成法が安定コイル型らせん高分子の合成法にも応用できる事を示した。これまでの C_2 キラルユニットでは安定コイル型らせん高分子が合成できない理由を述べ、今までらせん高分子合成に利用されてこなかった C_2 キラル素子である置換スピロビフルオレンが、安定コイル型らせん高分子の合成法に有用である事を示し、安定らせん高分子を戦略的に合成する方法を提案した。

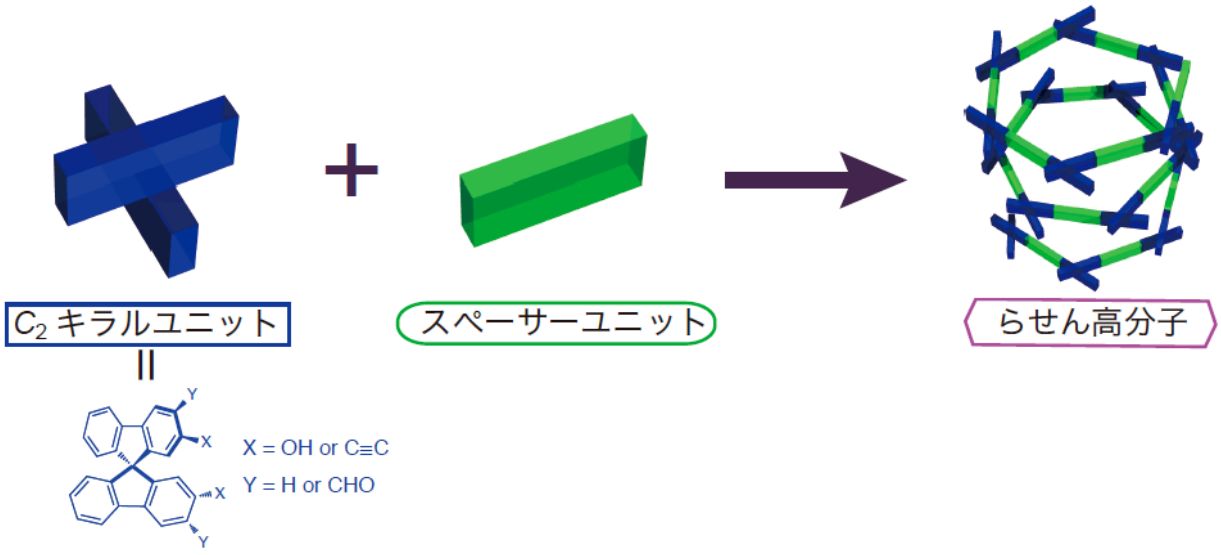


Figure 6-1. C_2 キラルユニットに置換スピロビフルオレンを用いたらせん高分子の戦略的合成法

第二章では、C_2 キラルユニットに光学活性な 2,2'-ジヒドロキシスピロビフルオレンを用い、スペーサーユニットにこれまで当研究室で一般的に用いられてきた炭酸エステルを用いて、光学活性なポリカーボネートの合成を行った結果について述べた。合成したポリカーボネートは、CD スペクトルの結果及び MM2 構造計算の結果から、コイル型らせん構造を形成している事が示唆された。また、温度変化 CD スペクトルの結果から、合成したポリカーボネートの構造は温

度変化に対して非常に安定であることがわかった。MM2 構造計算の結果から、らせん内孔の大きさは約 11Å であることが示された。以上のことから、C_2 キラルユニットを利用した安定コイル型らせん高分子合成において、スピロビフルオレン骨格が C_2 キラルユニットとして有用である事が示された。

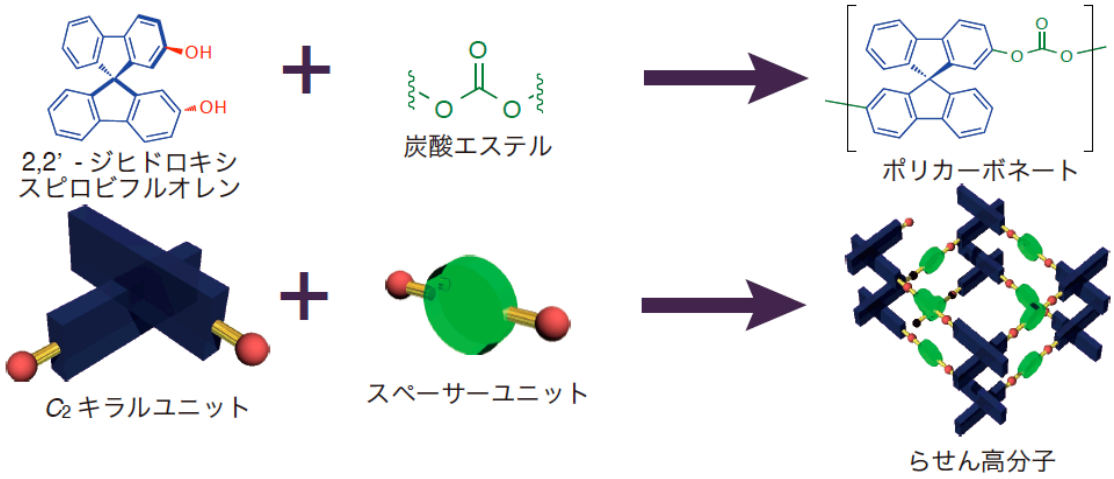


Figure 6-2. C_2 キラルユニットに 2,2'-ジヒドキシスピロビフルオレンを用いスペーサーユニットに炭酸エステルを用いたらせん高分子の合成

第三章では、同じ光学活性な 2,2'-ジヒドロキシスピロビフルオレンを用い、スペーサーユニットにいくつかの二官能性芳香族酸クロリドを用いて、光学活性なポリエステルの合成を行った結果について述べた。合成したポリエステルの構造を精査するために、モデルオリゴマーの合成を行って CD スペクトルの比較を行い、ポリマーで観察された大きなコットン効果は、キラルなスピロビフルオレン構造によってスペーサーユニット部分が形成するキラルな二面角によるものであることがわかった。CD スペクトルの結果及び MM2 構造計算の結果から、ポリエステルはコイル型らせん構造を形成している事が示唆された。MM2 構造計算から、らせん内孔の大きさはスペーサーユニットの長さによって約 17Å から 25Å であることが示された。

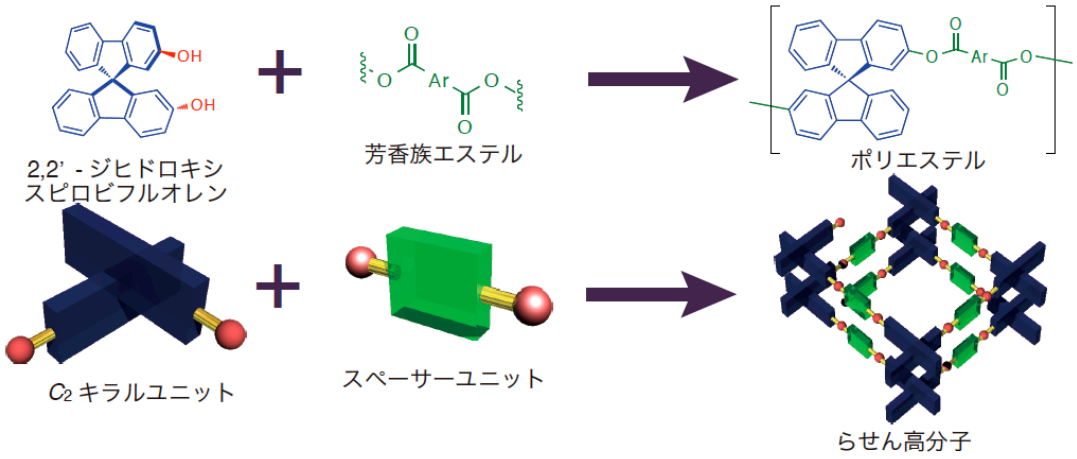


Figure 6-3. C_2 キラルユニットに 2,2'-ジヒドキシスピロビフルオレンを用いスペーサーユニットに芳香族エステルを用いたらせん高分子の合成

第四章では、光学活性な 2,2'-ジエチニルスピロビフルオレンとジヨードアレーンを用いて、光学活性なポリアリーレンエチニレンを合成した結果について述べた。合成したポリアリーレンエチニレンの構造を精査するために、モデルオリゴマーを用いて CD スペクトルを比較検討し、ポリマーで観察された大きなコットン効果は、キラルなスピロビフルオレン構造によってスペーサーユニット部分が形成するキラルな二面角によるものであることがわかった。三量体モデルオリゴマーの密度凡関数計算を行ったところ、ねじ型らせん構造とコイル型らせん構造でエネルギー差がほとんど無いことがわかり、溶液中ではねじ型らせん構造とコイル型らせん構造が混じって存在することが示唆された。MM2 構造計算の結果から、コイル型らせん構造を形成している際のらせん内孔の大きさはスペーサーユニットの長さによって約 17Å から 21Å であることが示された。

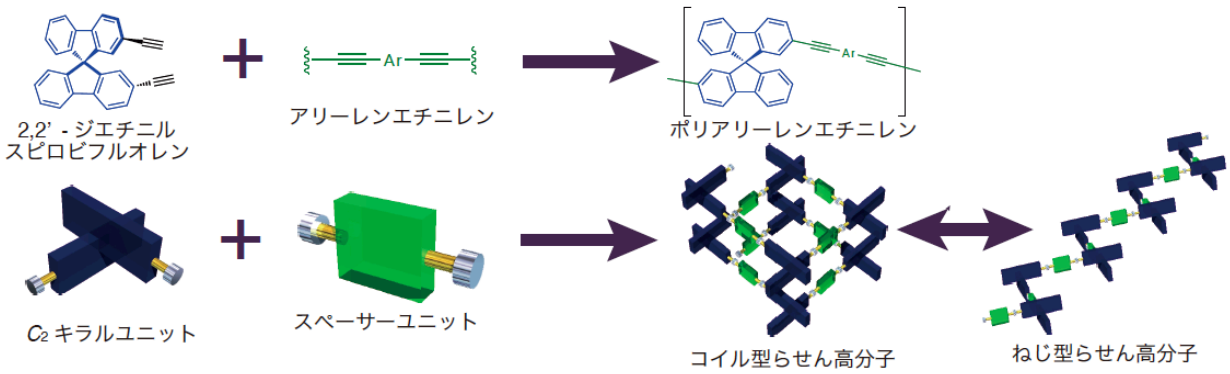


Figure 6-4. C_2 キラルユニットに 2,2'-エチニルスピロビフルオレンを用いスペーサーユニットにアリーレンエチニレンを用いたらせん高分子の合成

第五章では、光学活性な 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジホルミルスピロビフルオレンと金属サレン錯体及び金属ビスサラレン錯体を用いて安定ならせんポリマーを合成した結果にいて述べた。第四章までは C_2 キラルユニットとスペーサーユニットの結合が一点接合であったが、第五章では二点接合によってより安定したらせん高分子が得られることを示した。さらに、スペーサーの置換基が同一方向のシン型スペーサーではねじ型らせんが、ねじれた方向のアンチ型スペーサーではコイル型らせんが選択的に合成することが可能である事を示した。各種スペクトルデータおよび、スピロビフルオレンモノマーと金属サレン錯体及び金属サラレン錯体が非常に剛直であることから、分子設計通りのらせんポリマーが得られたものと推察された。また、温度変化 CD スペクトルの結果から、ポリマーの構造は温度変化に対して非常に安定であることがわかった。MM2 構造計算の結果から、ねじ型ポリサレン錯体のらせんピッチは約 20Å であることが示され、コイル型ポリサラレン錯体のらせん内孔の大きさは約 22Å であることが示された。スペーサーを二点接合の金属錯体にすることで同一の C_2 キラルユニットからねじ型らせん高分子とコイル型らせん高分子を選択的に合成することが可能である事が示された。

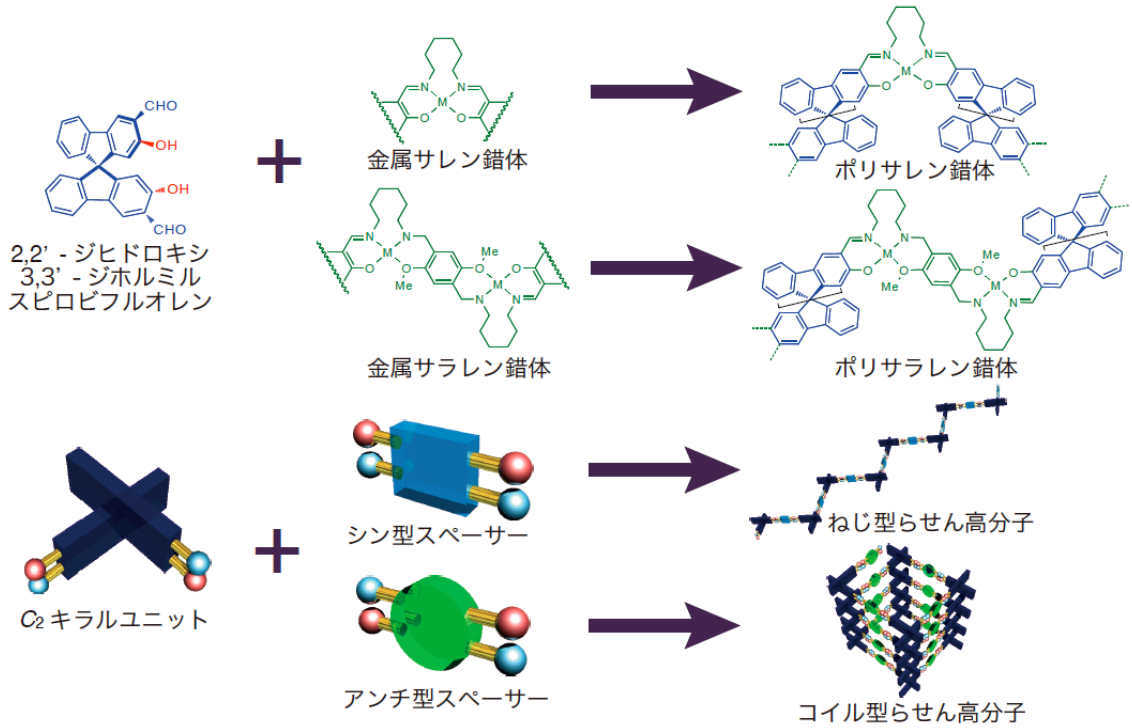


Figure 6-5. C_2 キラルユニットに 2,2'-ヒドロキシ 3,3'-ジホルミルスピロビフルオレンを用いスペーサーユニットに金属サレン錯体及び金属ビスサラレン錯体を用いたらせん高分子の合成

以上のように、本論文では C_2 キラルなスピロビフルオレンの特性を利用した溶液中で安定ならせん高分子の戦略的合成法の確立を目的として、スピロビフルオレンを主鎖に含むいくつかのポリマーを合成し、そのらせん構造を検討した。本論文では、コイル型らせん高分子の戦略的合成法として、C_2 キラルユニットとスペーサーユニットを組み合わせる方法が有用である事を示し、C_2 キラルユニットとしてスピロビフルオレンが鍵となる化合物であることを示した。加えて、スペーサーユニットの長さを変えることによって、コイル型らせん構造のらせん内径を変化させることが可能である事を示した。また、安定したねじ型らせんもしくはコイル型らせん高分子を選択的に合成するためには C_2 キラルユニットとスペーサーユニットを一点接合ではなく二点接合で連結させることが必要であることを示した。さらに、コイル型らせん構造を形成するためにはスペーサーの反応性置換基がアンチ型に配列しているアンチ型スペーサーである必要があることを示した。以上の知見により、安定コイル型らせん高分子の合成法の確立に大きく近づいたと認識している。しかしながら、らせん内孔の不斉場を利用した研究には至っていない。今後は、本論文の示した安定コイル型らせん高分子の戦略的合成法に基づき、さらに機能性置換基を導入した安定コイル型らせん高分子を設計、合成し、らせん内孔の不斉場を利用した、光学分割、不斉反応、不斉認識の研究を深めたい。らせん内孔の不斉場を利用した新たな不斉化学の研究によって、これまで合成が困難であったり、光学分割ができなかった医薬品などが簡便に得られる可能性もある。本論文が、安定コイル型らせん高分子合成法の確立に大きく寄与し、らせん内孔の特異な不斉場を有効に活用する研究が発展する契機となることを期待する。

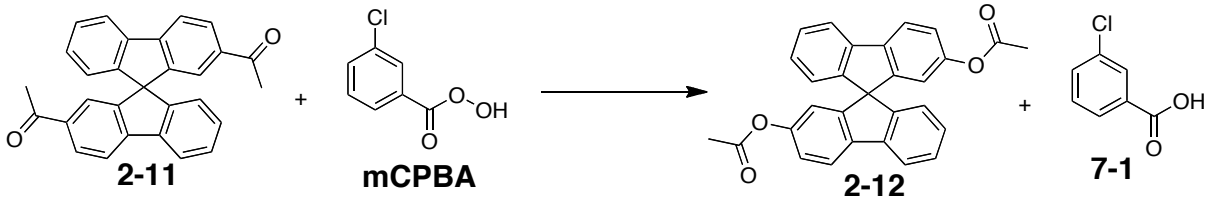
補遺

補遺　目次

補遺 1	ジヒドロキシスピロビフルオレンを合成する際の副生成物	3
補遺 2	エステル交換法によるポリエステル合成の試み	3
補遺 3	その他のエステル交換法によるポリカーボネート合成の試み	4
補遺 4	ビナフトールを用いた新規光学活性高分子の合成	5
補遺 5	光学活性なポリイソオキサゾールの合成	12
補遺 6	ホルミル基が存在するポリエーテルエーテルケトンの合成とオキシム化	14
補遺 7	9,9-ジアリルフルオレンのイソシアネート合成	16
補遺 8	ベンゾピナコールのポリカーボネート合成	16
補遺 9	サリチル酸のカップリング反応	19
補遺 10	シリコンスピロビフルオレンの合成	23
補遺 11	MOM 保護によるホルミルスピロビフルオレンの合成	26
補遺 12	モノ置換体のスピロビフルオレンの合成	28

補遺 1　ジヒドロキシスピロビフルオレンを合成する際の副生成物

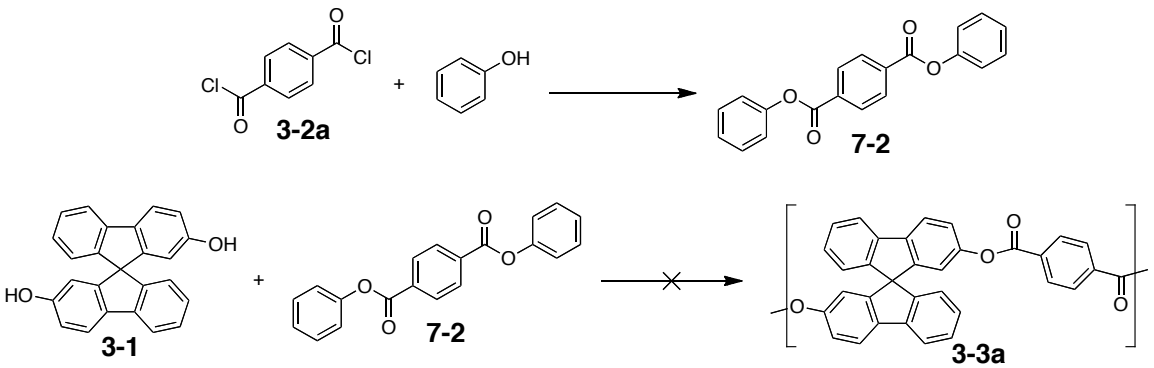
2,2'-ジヒドロキシ-9,9'-スピロビフルオレンの合成過程で、バイヤービリガー酸化の際に、mCPBA を使用する(Scheme 7-1)。既に第二章で述べたように、この酸化反応を過酢酸（酢酸と過酸化水素の混合溶液）で行っても成功しない。この反応は mCPBA を使用するほかないのだが、mCPBA は値段が高いほかにもう一つ問題がある。副生成物として mCPBA が還元されたメタクロロ安息香酸(**7-1**)が生成してしまうのである。**7-1** は非常にやっかいな副生成物で、しかも大量に発生する。目的化合物である 2,2'-ジアセトキシ-9,9'-スピロビフルオレンは溶媒と親和してどろどろになってしまうのに対して、**7-1** は非常に結晶性が高いため、再結晶を行うとまず先に **7-1** の結晶が非常に綺麗に生成する。誤ってこちらの結晶を一生懸命集めると言う事を素人はやりがちである。**7-1** は安息香酸であるので塩基清水溶液に対する溶解性が非常に高い。そこで **7-1** の効果的な除去方法は塩基性水溶液で分液することなのだが、2,2'-ジアセトキシ-9,9'-スピロビフルオレンは芳香族エステルであるため、非常に塩基性水溶液に弱い。そこで、第二章では精製の際に Na_2CO_3 水溶液で分液している。しかしながら、しっかりと分液操作を行わないと 7-1 を完全に取り除くことができない。操作の途中で非常に結晶性の高い綺麗な固体が析出したら要注意である。



Scheme 7-1.　バイヤービリガー酸化の副生成物

補遺 2　エステル交換法によるポリエステル合成の試み

Scheme 7-2 に示した方法でポリエステルの合成を試みたが、反応しなかった。まず、テレフタル酸クロライドとフェノールを反応させてテレフタル酸ジフェニルエステル(**7-2**)を合成した。**7-2** を用いてポリカーボネートを合成する際と同様に熱時減圧条件でエステル交換を試みたが、M_n 660, M_w 1400, M_w/M_n 2.1 と高分子量のポリエステルを得ることはできなかった。



Scheme 7-2.　エステル交換法によるポリエステル合成

実験項

7-2

500 mL ナスフラスコに Terephthaloyldicloride (**3-2a**) 30.0 g (148 mmol)、Toluene 400 mL, Phenol 26.0 mL (27.8 g, 295 mmol)を加えて、室温で 10 分間撹拌した。Triethylamine 40.9 mL (29.9 g, 295 mmol)を 30 分かけて滴下し、そのまま室温 12 時間撹拌した。反応終了後、1 L の水に注ぎ、濾過して白色固体を得た。また、ろ液の方は水と $NaHCO_3$ 水溶液で順番に洗浄した後 NaCl 水溶液で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥し、減圧流去した。先程の固体と併せて酢酸エチルで再結晶を行い、白色固体(**7-2**)を得た。

7-2: 白色固体. {収量 35.3 g, (111 mmol), 収率 75%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.34 (s, 4 H, Ph–*H*), 7.45 (dd, *J* = 8.3, 8.3 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.30 (dd, *J* = 8.3, 8.3 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.25 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3058 (m, C–H), 1732 (s, C=O), 1488 (m, C=C), 1408 (m, C=C), 1282 (s, C–O), 1087 (w, CO–O) cm^{-1}.

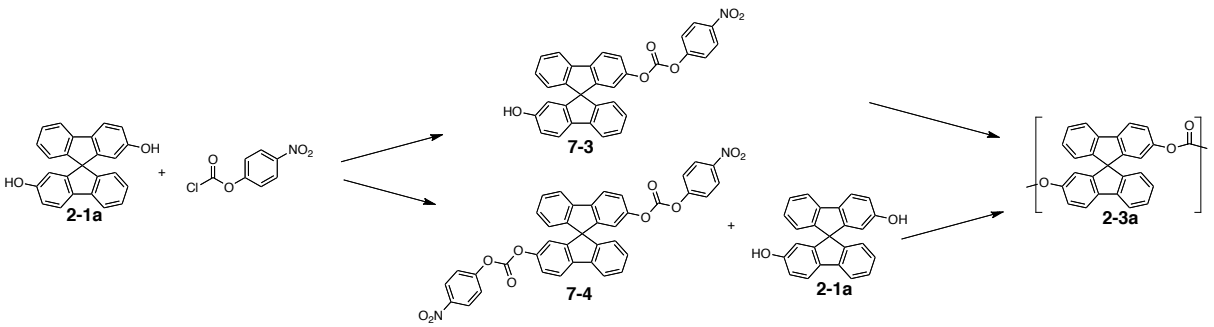
3-3a

20 mL シュレンク管に 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**3-1**) 1.00 g (2.87 mmol), Terephthaloyldiphenyl (**7-2**) 914 mg (2.87 mmol), DMAP 3.5 mg (0.0287 mmol)を加え、250 °C で 30 分間撹拌した後、オイルポンプに接続して減圧しながら 250 °C で 30 分撹拌した。室温に冷ました後、塩化メチレン 20 mL に溶かして 100 mL のメタノールに再沈殿して目的物(**3-3a**)を得た。

PE-3a: 白色固体. {1.18 g (2.44 mmol) 85%}: M_n 660. M_w 1400. M_w/M_n 2.1. T_g (N_2) 331 °C. T_{d5} (N_2) 507 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.12 (s, 4 H, Ph–*H*), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.79 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.36 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.12 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.62 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.0, 150.4, 149.7, 148.3, 140.8, 139.7, 133.6, 130.1, 128.1, 128.0, 124.2, 121.5, 120.7, 120.0, 117.3, 65.9 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1737 (s, C=O), 1450 (m, C=C), 1233 (s, C–O), 1065 (m, CO–O) cm^{-1}. UV (THF) λ_{max}, nm (ε): 251 (46800).

補遺 3　その他のエステル交換法によるポリカーボネート合成の試み

第二章で述べた以外にもエステル交換法によるポリカーボネート合成 [1] を試みたが、いずれも高分子量のポリカーボネートは得られなかった(Scheme 7-3)。



Scheme 7-3.　エステル交換法によるポリカーボネート合成

実験項

- 2-Hydroxy-2'-(4-nitrophenylformate)-9,9'-spirobifluorene (**7-3**)の合成 [1]

50 mL ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 500 mg (1.44 mmol), 4-Nitrophenyl chloroformate 290 mg (1.44 mmol), CH_2Cl_2 10 mL を加え、0 °C に冷却して撹拌した。そこに *N,N*-Diisopropylethylamine 0.245 mL (186 mg, 1.44 mmol)の CH_2Cl_2 溶液 10 mL を 20 分かけて滴下した。0 °C で 30 分間撹拌した後、1N の塩酸で洗浄し、水で二回洗浄した後、無水 $MgSO_4$ で乾燥し、減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent : CH_2Cl_2)で精製を行ない、淡黄色固体(**7-3**)を得た。

7-3: 淡黄色固体. {307 mg (0.598 mmol) 42%}: R_f value 0.55 (eluent : CH_2Cl_2). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.24 (d, *J* = 9.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.81 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.72 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.37 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.36 (d, *J* = 9.2 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.34 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.28 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.13 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.05 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.83 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.75 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.71 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.66 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.18 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 4.78 (s, 1 H, –O*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3482 (br, O–H), 3056 (w, C–H), 1775 (s, C=O), 1616 (m, C=C), 1525 (s, NO_2), 1451 (s, C=C), 1211 (s, C–O), 1006 (w, CO–O) cm^{-1}.

- 2,2'-Bis(4-nitrophenylformate)-9,9'-spirobifluorene (**7-4**)の合成 [1]

50 mL ナスフラスコに 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobifluorene (**2-1a**) 500 mg (1.44 mmol), 4-Nitrophenyl chloroformate 580 mg (2.88 mmol), CH_2Cl_2 10 mL を加え、0 °C に冷却して撹拌した。そこに *N,N*-Diisopropylethylamine 0.490 mL (372 mg, 2.88 mmol)の CH_2Cl_2 溶液 10 mL を 20 分かけて滴下した。0 °C で 30 分間撹拌した後、1N の塩酸で洗浄し、水で二回洗浄した後、無水 $MgSO_4$ で乾燥し、減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent : CH_2Cl_2)で精製を行ない、白色固体(**7-4**)を得た。

7-4: 白色固体. {1.09 g (1.61 mmol) 112%}: mp 121.0–123.0 °C. R_f value 0.9 (eluent : CH_2Cl_2). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.25 (d, *J* = 9.2 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*),

7.83 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.40 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.38 (d, *J* = 9.2 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.31 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.15 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 0.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.76 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.68 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1775 (s, C=O), 1593 (m, C=C), 1525 (s, NO_2), 1348 (s, C=C), 1208 (C–O), 1012 (m, CO–O) cm^{-1}.

参考文献

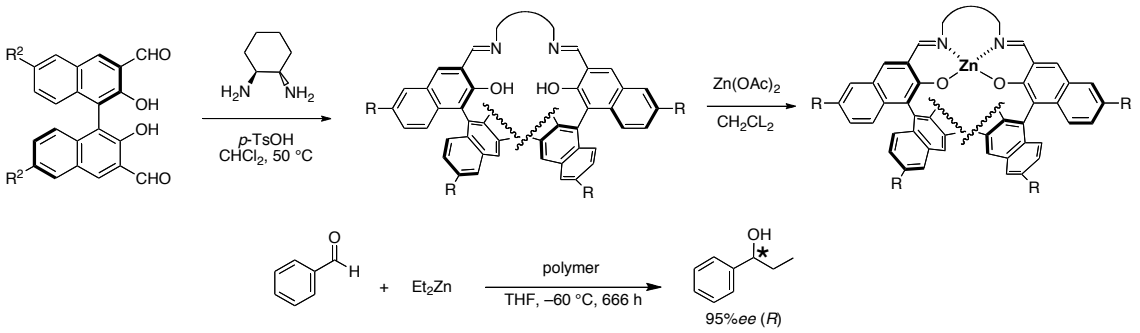
1. T. Takata, H. Matsuoka, T. Hirasa, J. Matsuo, T. Endo, *Kobunshi Ronbunshu*, **1997**, ***54***, 974–981.

補遺 4　ビナフトールを用いた新規光学活性高分子の合成

らせん高分子を戦略的に合成する方法として、当研究室では C_2 キラルユニットとスペーサーユニットを組み合わせる方法を用いてきた。

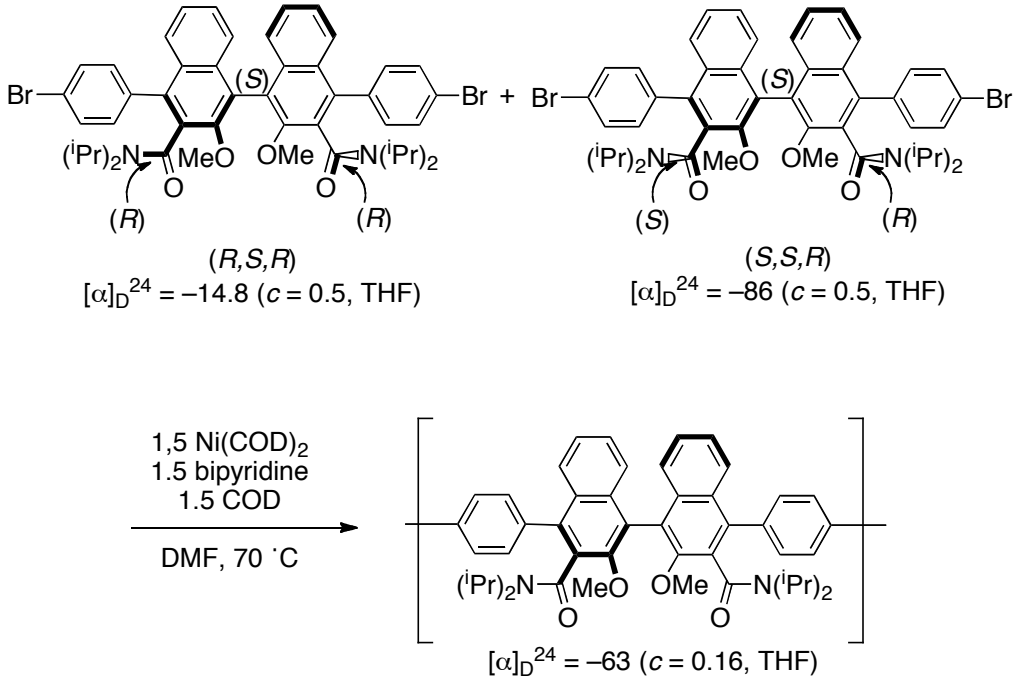
様々な C_2 キラル分子を C_2 キラルユニットとして用いてきたが [1–6]、中でもビナフトールは当研究室で最初に合成されたらせん高分子の C_2 キラルユニットであり、汎用性や応用の可能性の観点から、非常に重要な化合物である。

これまで、当研究室ではビナフトールを C_2 キラルユニットとして、ポリ炭酸エステル [1] の他、ポリシッフ塩基、ポリサレン錯体を報告している [2–4]。その中でもポリサレン錯体はキラル触媒として利用することができ、ベンズアルデヒドの不斉ジエチル亜鉛の付加反応において高いエナンチオ選択性（95%*ee*）を示した(Scheme 7-4)[4]。



Scheme 7-4.　ビナフトールを C_2 キラルユニットに用いたポリサレン錯体の合成

このようにビナフチル骨格を主鎖に有するらせん高分子は、構造明確で優れた機能を示すことが明らかになりつつあるが、ビナフチルユニットの結合位置はまだ限られたものしか知られていない。これまで研究されてきた例としては、T. Takata らのビナフチルの 2 位で重合したポリ炭酸エステル [2] や、2 - 3 ; α - βの形のポリサレン錯体(Scheme 7-4)[5]、J. M. Tour らが報告している 4 位を置換位置としたポリアリーレン (Scheme 7-5)[8]、L. Pu らが報告している 6 位を置換位置としたポリアリーレンエチニレンなどが挙げられる(Figure 7-1)[9–11]。



Scheme 7-5. ビナフトールを主鎖に含むポリアリーレン

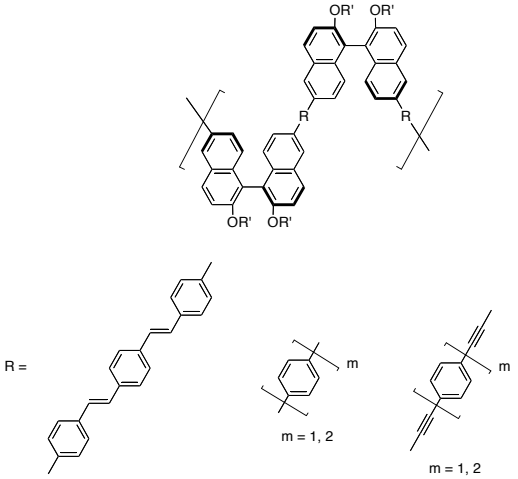
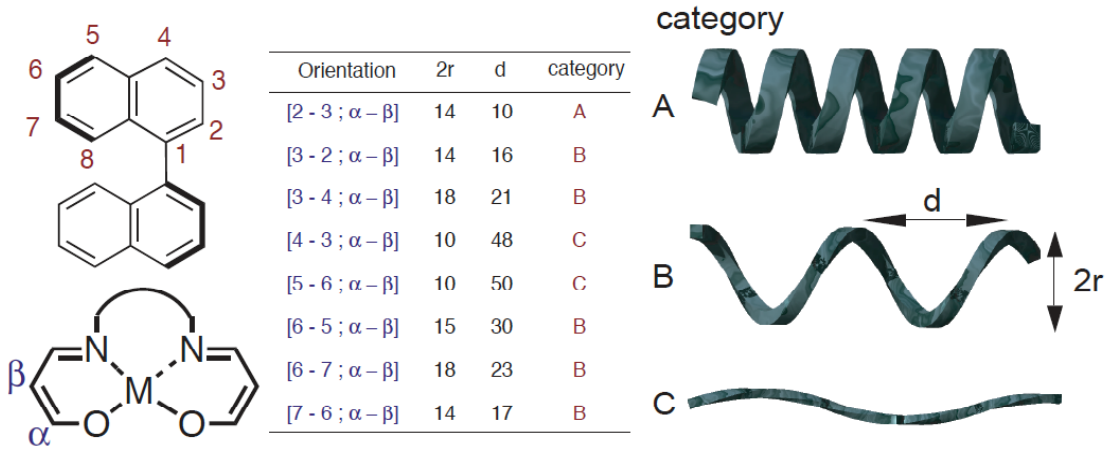


Figure 7-1. ビナフトールの 6 位を利用したポリマー

本論文では C_2 キラルユニットとしてスピロビフルオレンを用いて、スペーサーユニットを従来の炭酸エステルやエステルから他の結合に換えることによって、らせん構造を安定化させた。それと同時に、スペーサーの長さを変えることによってらせん内径を自在に制御する研究を行った。ここではスペーサーユニットはこれまで当研究室で使用してきたサレン錯体を採用し、C_2 キラルユニットとして使用してきたビナフトールの置換位置を変化させることによってらせん内径やらせんピッチを自在に制御する研究を行う。

以下にビナフトールの様々な結合位置でポリサレン錯体を構築した場合を例にしてらせん内径，ピッチを MM2 によりシミュレーションした結果を Figure 7-2 に示す。



Orientation	2r	d	category
[2 - 3 ; α – β]	14	10	A
[3 - 2 ; α – β]	14	16	B
[3 - 4 ; α – β]	18	21	B
[4 - 3 ; α – β]	10	48	C
[5 - 6 ; α – β]	10	50	C
[6 - 5 ; α – β]	15	30	B
[6 - 7 ; α – β]	18	23	B
[7 - 6 ; α – β]	14	17	B

Figure 7-2. ビナフトールポリサレン錯体の置換位置とらせん構造

これまでに当研究室で報告したポリサレン錯体は 2 - 3 ; α - βの形[5]で、らせん内径が中程度、らせんピッチが小の category A に含まれる(Figure 7-3)。それに対して 3 - 4 ; α - βを見てみると、2r = 18 nm とらせんの内径がこれまでのポリマーよりも大きく、らせん内径大、らせんピッチ中程度の category B に含まれる(Figure 7-4)。これまでのポリマーではらせん内径が小さく不斉場も主にポリマーの溝を利用していたが、3 - 4 ; α - βのポリマーではらせんの溝だけでなく、らせん内部の不斉場も利用できる可能性がある。

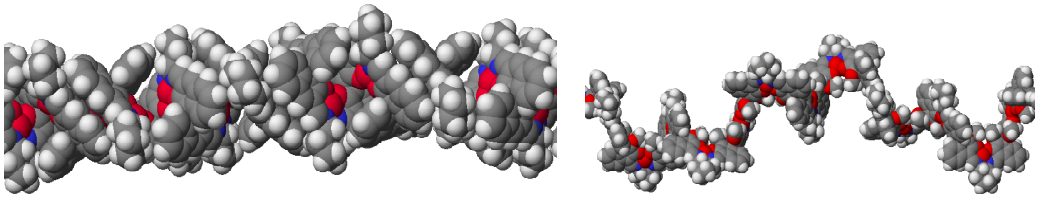


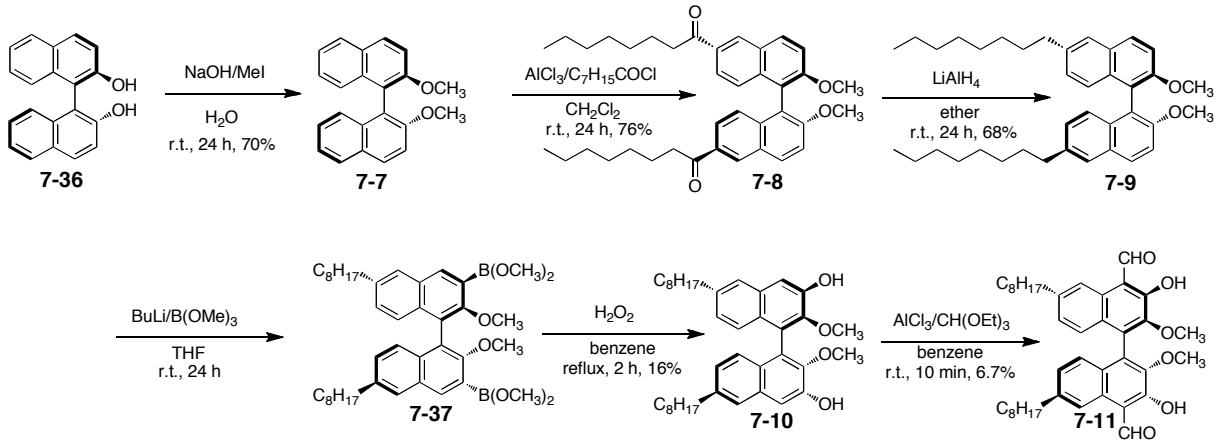
Figure 7-3. 2 - 3 ; α - β形のポリサレン錯体（左）
Figure 7-4. 3 - 4 ; α - β形のポリサレン錯体（右）

そこで、ここでは 3 位に水酸基を持ち、4 位にホルミル基を持つ光学活性なビナフチル誘導体を合成し、ジアミンと重縮合することによってポリシッフ塩基を合成した。このポリシッフ塩基の状態では主鎖（スペーサー）が固定されておらず、らせん構造が明確ではない。そこで金属イオンを配位することにより、自由回転をもったシッフ塩基の配置を固定化し、らせん構造が明確な新規光学活性ビナフトールポリサレン錯体の合成を試みた。

今回、原料合成が困難であったためモノマー量が少なかったことと、多置換ビナフトールは非常に不安定であったことから高分子量のポリシッフ塩基を合成することができず、銅イオンを導入したビナフトールポリサレン錯体の合成は行うことができなかった。従って、この章では目的化合物の合成中間体である、光学活性なポリシッフ塩基の合成について述べるにとどめる。

3 位に水酸基を持ち、4 位にアルデヒドをもつビナフトールモノマーの合成法と、それを用いた光学活性なポリシッフ塩基の合成について述べる。

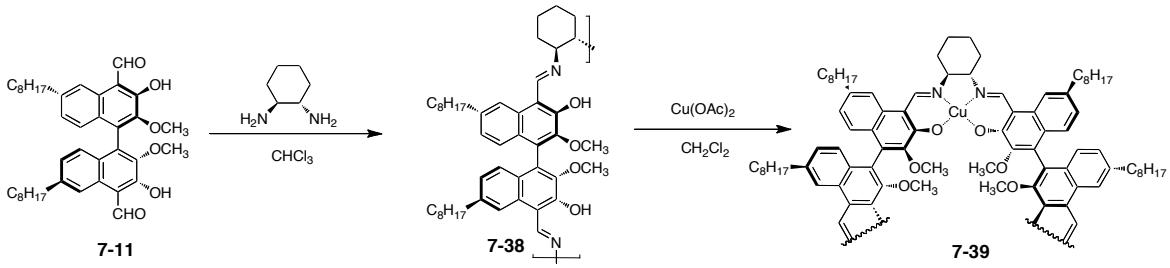
光学活性なモノマーは以下の Scheme 7-6 に従って合成した。6 位にアルキル鎖を導入したのはポリマーの溶解性を上げるためである [12]。



Scheme 7-6.　光学活性なビナフトールカルバルデヒド(**7-11**)の合成

(*R*)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-7**)は(*R*)-2,2'-dihydroxy-1,1'- binaphthyl (**7-36**)に溶媒を水として NaOH と MeI を反応させた Williamson のエーテル合成反応によって収率 70%で得た [13, 14]。精製は CH_2Cl_2 から再結晶した。続いて、(*R*)-6,6'- dioctanonyl-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-8**)は **7-7** を溶媒に CH_2Cl_2 を使用して Friedel–Crafts のアシル化によって *n*-octanoyl chloride を反応させて収率 76%で得た [13, 14]。精製はエタノールから再結晶した。続いて、(*R*)-6,6'-dioctyl-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-9**)の合成は **7-8** を ether を溶媒に用いて $LiAlH_4$ を用いてケトン基を還元することによって収率 68%で得た [13, 14]。通常、$LiAlH_4$ によるケトンの還元ではアルコールが生成するが、芳香族ケトンの場合はさらに還元されてアルキル鎖になる。なお、生成物はオイル状であるため、再結晶による精製ができず、精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで行った。続いて、(*R*)-6,6'-dioctyl-3,3'-dihydroxy-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-10**)の合成は **7-9** を BuLi を用いてオルト位のプロトンを引き抜いた後、ヒドロエステルによってホウ素を導入し、H_2O_2 による酸化を行うことによって収率 16%で得た [15]。この化合物も結晶性が悪く、また収量が少なかったこともあり、精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた。(*R*)-6,6'-dioctyl-4,4'-diformyl-3,3'-dihydroxy-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-11**)の合成は **7-10** を、benzene を溶媒として $AlCl_3$ とオルトギ酸エチルを反応させることによってホルミル化反応を行い収率 7%で得た [16, 17]。この反応では複数の副反応がおこっているらしく、反応終了後の混合物には様々な不純物が混入していた。それらを丁寧にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製し、最後は HPLC で精製した。しかしながら、この化合物は非常に分解性が高く、カラム中もしくは HPLC 中で分解をはじめ、もともと不純物が多かったのもあり、非常に収率が低くなってしまった。さらに、原料が少なかったために、収量は非常に少ない量になってしまった。

次に、光学活性なモノマー(**7-11**)を用いて行った光学活性なポリシッフ塩基(**7-38**)の合成について述べる。



Scheme 7-7. ビナフチルサレン錯体ポリマー(**7-39**)の合成

Poly(Schiff base) (**7-38**)の合成はアルデヒドとアミンの脱水縮合反応である。触媒には *p*-toluenesulfonic acid を用いた。重合の結果、収率 87 %、M_n 1400, M_w 1500, M_w/M_n 1.03 のオリゴマーが得られた [13]。分子量が伸びなかった理由としては、原料が少なすぎたために、正確な秤量ができず、モル比が合わなかったために重合が進まなかったと考えられる。また、ジアルデヒドは非常に反応性が高いと考えられ、秤量中にも分解していた可能性がある。いずれにしろ、原料合成、精製の煩雑さにより、大量のモノマーが得られなかったのが失敗の原因である。重縮合の場合モル比を合わせるのが非常に重要であるが、原料が少ないために、誤差が大きく反映されてしまったものだと考えられる。

以上をまとめると、ここでは新規な構造をもつビナフチルのサレン錯体ポリマーの合成を目的とし、研究を行った。

(*R*)ビナフトールを出発原料として、3 位に水酸基、4 位にホルミル基を導入したモノマーを合成した。ホルミル化の収率が非常に悪く、モノマーを大量に合成できなかった。

合成したモノマーとジアミンを反応させることによって光学活性なポリシッフ塩基を合成した。合成したポリシッフ塩基の分子量は GPC ポリスチレン換算では小さく、高分子量体のポリマーは合成できなかった。ポリシッフ塩基は極性が高く、分子構造もポリスチレンとは異なるために、正確な分子量は測定できなかった。分子量が大きくならなかった理由としては、モノマーの量が少なく秤量時に誤差が大きくなってしまったため、モノマーとジアミンのモル比が合わなかったことが挙げられる。また、モノマーの安定性が悪く、完全な精製が困難であったことも挙げられる。

モノマー合成の収率を改善するために、合成スキームを見直し、著しく収率の低かったホルミル化反応を他の方法で行う必要がある。

また、分子量を向上させるために、モノマーを大量に合成し、さらにモノマー純度を高くする必要がある。

実験項

- (*R*)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-7**) [13, 14]

1 L ナスフラスコに (*R*)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**7-36**) 100 g (350 mmol)、Tetrabutylammonium iodide 3.00 g (8.12 mmol)、NaOH 56 g (1.40 mol)水溶液 300 mL を加えて、

0 °C に冷却する。Iodomethane 109 mL (248 g, 1.75 mol)を加え、24 時間室温で撹拌した。3 M の HCl 水溶液を加えて酸性にした後、CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、saturated NaCl 水溶液で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥させ、溶媒を減圧流去した。CH_2Cl_2 で再結晶を行い、目的物 **7-7** を得た。

7-7: 無色結晶. {収量 76.9 g (245 mmol), 収率 70%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.97 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.31 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 2 H), 7.20 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 2 H), 7.10 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 3.76 (s, 6 H) ppm.

- (*R*)-6,6'-dioctanonyl-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-8**) [13, 14]

200 mL 三口フラスコに(*R*)-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-7**) 10.0 g (31.8 mmol)、CH_2Cl_2 20 mL を加えて 0 °C に冷却し、撹拌する。$AlCl_3$ 10.6 g (79.5 mmol)と *n*-octanoyl chloride 13.6 mL (12.9 g, 79.5 mmol)を溶かした CH_2Cl_2 30 mL を、0 °C で撹拌しているところに滴下ロートを用いて 30 分かけて滴下した。その後、室温で 24 時間撹拌した。撹拌しながら氷水に注いで反応を停止させた後、CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、3 M HCl で 3 回洗浄した後、saturated $NaHCO_3$ 水溶液で 2 回洗浄し、saturated NaCl 水溶液で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥させて溶媒を減圧流去した。ethanol で再結晶を行い、目的物 **7-8** を得た。

7-8: 無色結晶. {収量 13.7 g (24.2 mmol), 収率 76%,}:^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.52 (d, *J* = 1.7 Hz, 2 H), 8.12 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.77 (dd, *J* = 9.0, 1.7 Hz, 2 H), 7.51 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.10 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 3.80 (s, 6 H), 3.04 (t, *J* = 7.4 Hz, 4 H), 1.78 - 1.76 (m, 4 H), 1.40 - 1.25 (m, 16 H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6 H) ppm.

- (*R*)-6,6'-dioctyl-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-9**) [13, 14]

500 mL 四つ口フラスコに(*R*)-6,6'-dioctanonyl-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (**7-8**) 13.7 g (24.2 mmol)を加え、Ar 置換する。蒸留 ether 200 mL を加えて 0 °C に保つ。200 mL 三口フラスコに $LiAlH_4$ 4.60 g (96.8 mmol)を加え、Ar 置換し 0 °C に保った状態で、蒸留 ether 100 mL に溶かした $AlCl_3$ 25.8 g (194 mmol)をシリンジを用いて少しずつ滴下した。この $AlCl_3$ の ether 溶液を先程の 500 mL 四つ口フラスコに滴下ロートを用いて少しずつ滴下した。室温で 24 時間撹拌した後、0 °C の saturated Na_2SO_4 水溶液に加えて反応を停止する。有機層を ether で抽出し、2.6 M H_2SO_4 水溶液で洗浄し、saturated NaCl 水溶液で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥させ、溶媒を減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 8 / 1) R_f value 0.1 で精製を行った。目的物 **7-9** を得た。

7-9: 黄色オイル. {収量 8.86 g (16.5 mmol), 収率 68%}: R_f value 0.1 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 8 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.88 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.61 (s, 2 H), 7.40 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.04-7.00 (m, 4 H), 3.73 (s, 6 H), 2.68 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H), 1.66 - 1.61 (m, 4 H), 1.40 - 1.19 (m, 20 H), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H) ppm.

- (*R*)-6,6’-dioctyl-3,3’-dihydroxy-2,2’-dimethoxy-1,1’-binaphthyl (**7-10**)[15]

Ar 置換した 30 mL 二つ口フラスコに BuLi の Hexane 溶液 2.50 mL (4.10 mmol)を加えて–78 °C に冷却する。(*R*)- 6,6- dioctyl- 2,2’- dimethoxy- 1,1’- binaphthyl (**7-9**)の dry THF 溶液 5 mL を滴下ロートを用いて少しずつ滴下した。0 °C に加熱しつつ 1 時間撹拌した。再び–78 °C に冷却し、$B(OCH_3)_3$ 0.60 mL (5.10 mmol)を加えて、室温に加熱しつつ 24 時間撹拌した。溶媒を減圧流去した後、benzene 6 mL を加えて 0 °C に冷却して、H_2O_2 30%水溶液を 0.5 mL を加えて 2 時間還流した。0 °C の saturated Na_2SO_3 水溶液に注いで反応を停止させた後、有機層を ethyl acetate で抽出し、saturated NaCl 水溶液で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥させ溶媒を減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent / hexane : Ethyl acetate 4 / 1) R_f value 0.5 で精製を行った。目的物 **7-10** を得た。

7-10: 赤茶色固体. {収量 113 mg (0.120 mmol), 収率 16%}: R_f value 0.5 (eluent : hexane / Ethyl acetate : 4 / 1), ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.53 (d, J = 1.6 Hz, 2 H), 7.40 (s, 2 H), 7.05 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 6.97 (dd, J = 8.6, 1.6 Hz, 4 H), 6.12 (s, 6 H), 3.33 (s, 6 H), 2.68 (t, J = 7.6 Hz, 4 H), 1.67 - 1.61 (m, 4 H), 1.34 - 1.22 (m, 20 H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 6 H) ppm.

- (*R*)-6,6’-dioctyl-4,4’-diformyl-3,3’-dihydroxy-2,2’-dimethoxy-1,1’-binaphthyl (**7-11**)[16, 17]

50 mL ナスフラスコに(*R*)-6,6’-dioctyl-3,3’-dihydroxy-2,2’-dimethoxy-1,1’- binaphthyl (**7-10**) 1.00 g (1.75 mmol)を加え、benzene 5 mL と triethyl orthoformate 10 mL を加えて撹拌しているところに、$AlCl_3$ 1.80 g (5.25 mmol)を少しずつ加える。60 °C で 20 分間撹拌し、3 M HCl 水溶液を加えてさらに 10 分間室温で撹拌した。有機層を ether で抽出した後、saturated NaCl 水溶液で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥させ、溶媒を減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 8 / 1) R_f value 0.5 で精製を行った。目的物 **7-11** を得た。

7-11: 赤茶色固体. {収量 73.8 mg (0.118 mmol), 収率 6.7%}: R_f value 0.5 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 8 / 1), ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 13.61 (s, 2 H), 10.93 (s, 2 H), 7.57 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 6.97 (dd, J = 8.6, 1.6 Hz, 4 H), 6.12 (s, 6 H), 3.33 (s, 6 H), 2.68 (t, J = 7.6 Hz, 4 H), 1.67 - 1.61 (m, 4 H), 1.34 - 1.22 (m, 20 H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 6 H) ppm.

- Poly(Schiff base) (**7-38**)[13]

5 mL ナスフラスコに(*R*)-6,6’-dioctyl-4,4’-diformyl-3,3’-dihydroxy-2,2’- dimethoxy-1,1’-binaphthyl (**7-11**) 37.6 mg (0.06 mmol)と $CHCl_3$ 1 mL を加えて、*p*-toluenesulfonic acid 1.00 mg と (1*S*,2*S*)-(+)-1,2-diaminocyclohexane 6.84 mg (0.06 mmol)を加えて 50 °C で 12 時間撹拌した。反応終了後、$CHCl_3$ で薄めて、Hexane で再沈殿して、目的物 **7-38** を得た。

7-38: 黄色固体. {収量 38.7 mg (0.0524 mmol), 収率 87%}: M_n 1,400, M_w 1,500, M_w/M_n 1.03.

参考文献

2. T. Takata, Y. Furusho, K. Murakawa, T. Endo, H. Matsuoka, T. Hirasa, J. Matsuo, M. Sisido, *J. Am.*

Chem. Soc. **1998**, *120,* 4530–4531.

3. Y. Furusho, T. Maeda, T. Takeuchi, N. Makino, T. Takata, *Chem. Lett*. **2001**, *30*, 1020–1021.

4. T. Maeda, Y. Furusho, T. Takata, *Chirality*, **2002**, *14*, 587–590.

5. T. Maeda, T. Takeuchi, Y. Furusho, T. Takata, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. **2004**, *42*, 4693–4703.

6. M. Goto, Y. Furusho, T. Takata, *ITE Letters on Batteries, New Technologies and Medicine*, **2002**, *3*, 597–602.

7. T. Takata, M. Goto, Y. Furusho, T. Kato, *Kobunshi Ronbunshu*, **2002**, *59*, 778–786.

8. P. V. Bedworth, J. M. Tour, *Macromolecules*, **1994,** *27***,** 622–624.

9. Q. Hu, D. Vitharana, G. Liu, V. Jain, M. W. Wagaman, L. Zhang, T. R. Lee, L. Pu, *Macromolecules,* **1996,** *29,* 1082–1084.

10. Q. Hu, D. Vitharana, G. Liu, V. Jain, L. Pu, *Macromolecules,* **1996**, *29,* 5075–5082.

11. L. Ma, Q. Hu, K. Musick, D. Vitharana, C. Wu, C. Kwan, L. Pu, *Macromolecules,* **1996**, *29,* 5083–5090.

12. 牧野伸昭, 修士論文, **1998**, 大阪府立大学.

13. E. Yashima, Y. Maeda, Y. Okamoto, *Polym. J.*, **1999**, *31*, 1033–1036.

14. M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1614–1617.

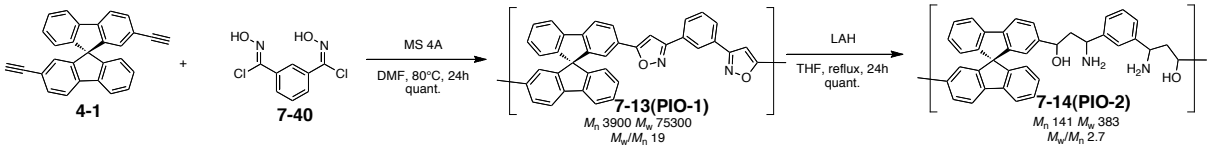
15. T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5139–5151.

16. H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 308–313.

17. 日本化学会編, *新実験化学講座*, **1976**, *第 3 版*, 14 巻, 703.

補遺 5　光学活性なポリイソオキサゾールの合成

光学活性なポリイソオキサゾール **7-13**(**PIO-1**)は Scheme 7-8 に従って合成した [18,19]。ポリイソオキサゾール合成について述べる。



Scheme 7-8

重合の条件及び結果を Table 7-1 に示す。

Table 7-1. ポリイソオキサゾール **7-13**(**PIO-1**)の重合結果

product	catalyst	solvent	temp.	重合濃度	time	*Mn*[a]	*Mw*[a]	*Mw*/*Mn*[a]	yield
4-1						364			
PIO-1	MS 4A	DMF	80 °C	0.30 mol/L	24 h	3900	75000	19	99%

[a] GPC (PSt standard)

得られたポリイソオキサゾール **7-13(PIO-1)**の CD スペクトル及び UV-vis スペクトルを Figure 7-5 に示す。

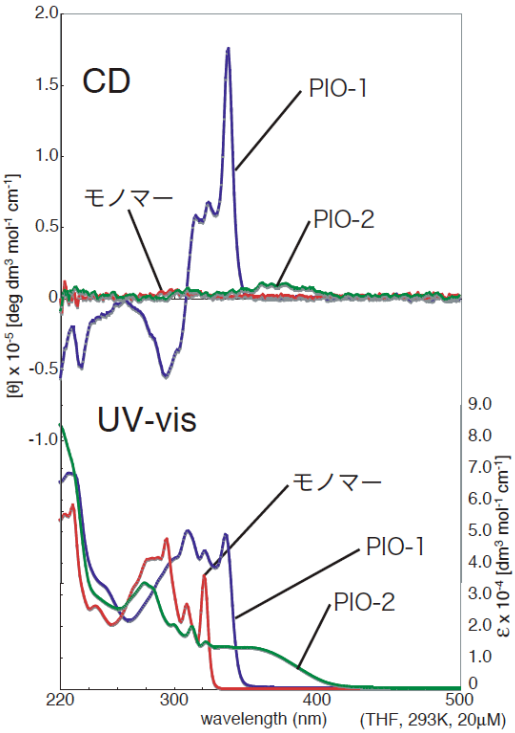


Figure 7-5. モノマーと光学活性なポリイソオキサゾール **7-13(PIO-1)**の CD スペクトル及び UV-vis スペクトル

7-13(PIO-1)はポリアリーレンエチニレンと同様に 350 nm 付近にポリマー主鎖に基づく強いコットン効果を示した。また、このコットン効果はモノマーでは吸収のなかった波長領域において観察されるため、ポリマー固有のコットン効果であることが分かった。このことからポリマーは何らかのキラルな規則構造をとっていることが示唆された。Figure 7-6 に **7-13(PIO-1)**の MM2 構造計算シミュレーション結果を示す。

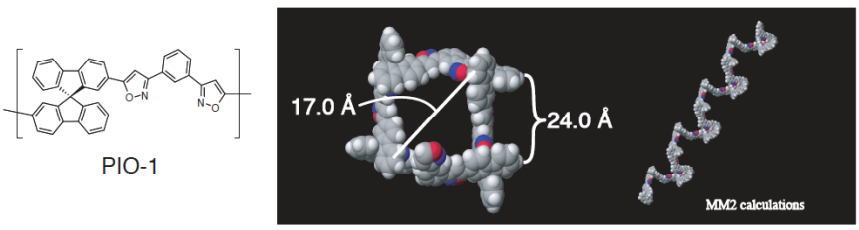


Figure 7-6. 光学活性なポリイソオキサゾール**(PIO-1)**の MM2 構造計算シミュレーション結果

シミュレーションの結果、**7-13(PIO-1)**はらせん構造をとっていることが示唆された。

実験項

- **7-13(PIO-1)**の合成 [19,20]

ヒートガンで真空加熱乾燥した 10 mL シュレンク管に、2,2’-diethynyl-9,9’-spirobifluorene (**4-1**)

78.4 mg (0.125 mmol)、メタジ塩化オキシムベンゼン(**7-40**) 50 mg (0.215 mmol)、モレキュラーシーブス 4A 344 mg、DMF 0.43 mL を加えて、Ar 置換した後、室温で一時間撹拌した。その後、80°C で 24 時間撹拌した。$CHCl_3$ 5 mL でうすめて methanol 80 mL に注いで再沈殿を行った後、吸引濾過してポリマーとモレキュラーシーブス 4A を回収し、ポリマーを $CHCl_3$ に溶かして吸引濾過でモレキュラーシーブス 4A を取り除いた後、減圧流去して目的物を得た。

7-13(**PIO-1**): 黄色固体. {収量 134 mg (0.255 mmol), 収率 99%}: M_n 3,900, M_w 75,000, M_w/M_n 19. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 293 K, δ): 8.20–7.65 (m, 8 H) 7.55–7.27 (m, 4 H) 7.25–6.99 (m, 4 H) 6.95–6.55 (m, 4 H) ppm.

参考文献

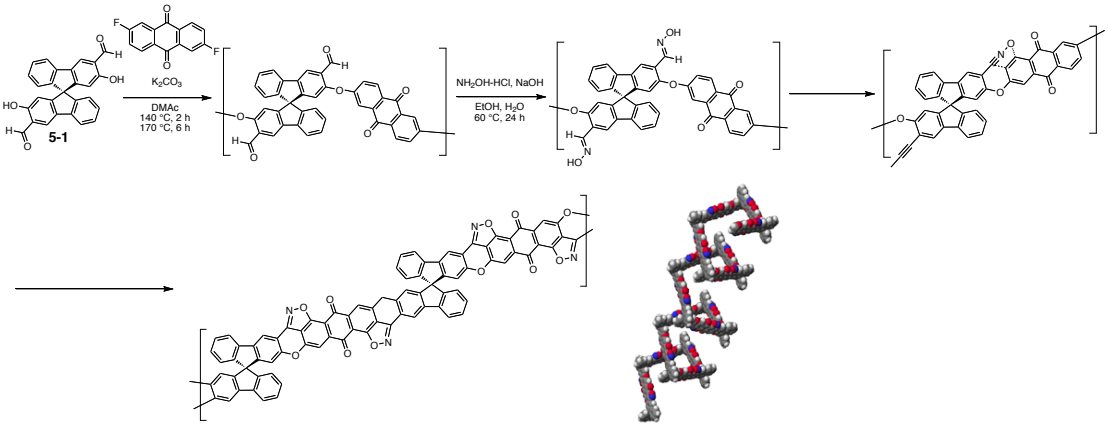
18. S. F. Mason, R. H. Seal, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 1671–1682.

19. 米川盛生, 研究報告, **2007**, 東京工業大学.

20. 米川盛生, 実験ノート, **2007**, 東京工業大学.

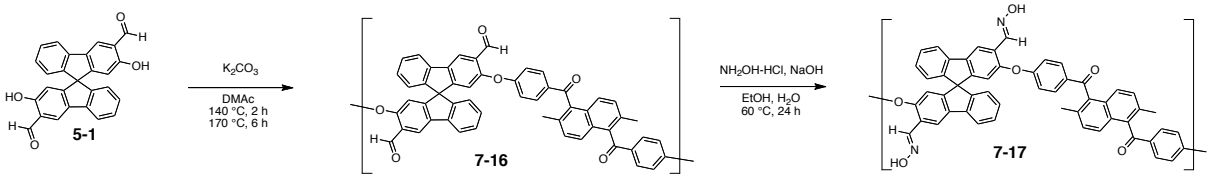
補遺 6　ホルミル基が存在するポリエーテルエーテルケトンの合成とオキシム化

米川氏の研究報告から、以下の Scheme 7-9 にしたがって、ヘテロ結合型のコイル型らせん高分子が合成できる可能性が示唆された。



Scheme 7-9. 新規コイル型らせん高分子の合成法

そのため、その予備実験としてホルミル基が存在するポリエーテルエーテルケトン(**7-16**)のモデル重合を行った(Scheme 7-10)。重合の結果は M_n 1000, M_w 1500, M_w/M_n 1.5 であった。また、^{1}H NMR がブロードになってしまったため、生成は確認できなかった。



Scheme 7-10. ホルミル基が存在するポリエーテルエーテルケトンの重合及びオキシム化

7-16 の生成は確認できなかったが、引き続きオキシム化反応を行った。合成した **7-17** の IR の結果を下の Figure 7-7 に示す。

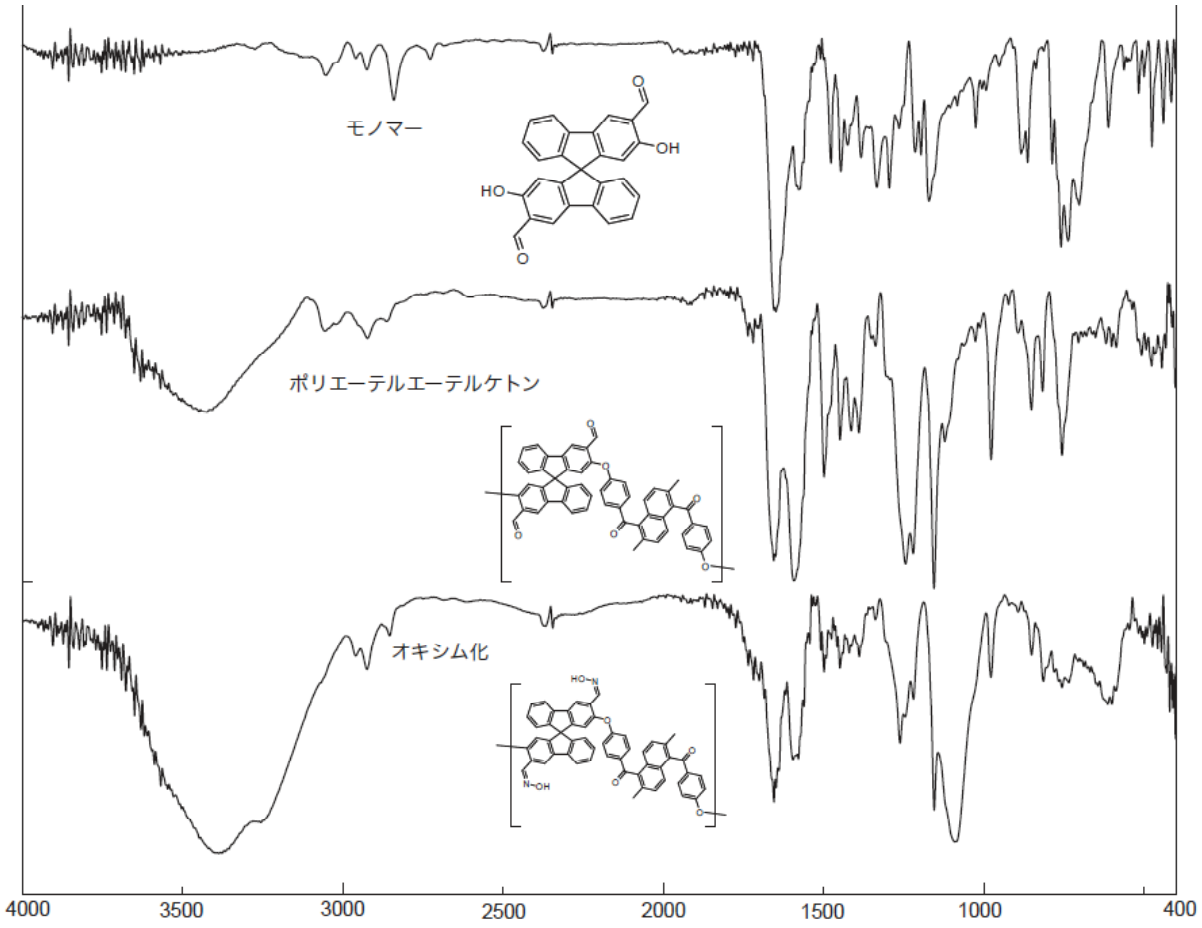


Figure 7-7.　11 の IR の結果

実験項

・ホルミル基が導入された PEEK(**7-16**)の合成 [21,22]

20 mL Schlenk flask に 2,2’-dihydroxy-3,3’-diformyl-9,9’-spirobifluorene 82.2 mg (0.203 mmol), K_2CO_3 56.2 mg (0.407 mmol) *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 1.5 mL を加えて、Ar ガスで置換した後 140 °C 出に時間撹拌した後室温に冷却し、1,5-bis(4-fluorobenzoyl)-2,6-dimethylnaphthalene (DFA) 81.3 mg (0.203 mmol)を加え、Ar ガスで置換した後、再び 170 °C に加熱して 4 時間撹拌した。DMF で薄めて、diethylether で再沈殿した。濾過して固体を回収し、水で洗浄して真空乾燥した。茶色固体を得た。

7-16: 茶色固体. {123 mg (0.174 mmol/unit) 86%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): クロロホルムに不溶のため未測定 ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): クロロホルムに不溶のため未測定 IR (KBr) ν_{max}: 1655 (vs, C=O), 1592 (vs, C=C), 1497 (m, C=C), 1447 (m, C=C), 1243 (s, Ph–O), 1154 (s, Ph–O) cm^{-1}.

・PEEK のオキシム化(**7-17**)[23–25]

300 mL ナスフラスコに PEEK(**7-16**) 97.6 mg (0.138 mmol/unit), ethanol 50 mL を加えて 0 °C に冷却して撹拌した。Hydroxylamine Hydrochloride 28.8 mg (0.414 mmol, 3 eq.), NaOH 98.7 mg (2.47 mmol, 18eq.)水溶液 5 mL を加えて 60 °C で 24 時間撹拌した。溶媒を減圧留去して水を加え、Ethyl Acetate で 1 回抽出し、水溶液をさらに CH_2Cl_2 で 1 回抽出した。Ethyl Acetate と CH_2Cl_2 を混合して Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥し、溶媒を減圧留去した。茶色固体を得た。

7-17: 茶色固体. {18.3 mg (0.023 mmol/unit) 17%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): ピークがブロードな為アサイン不可 IR (KBr) ν_{max}: 3387 (br, OH), 2922 (w, C–H), 1655 (vs, C=N), 1596 (m, C=C), 1498 (m, C=C), 1449 (m, C=C), 1261 (m, Ph–O), 1155 (s, Ph–O), 1091 (vs, N–O) cm^{-1}.

参考文献

21. 奥田一志, 研究報告, **2008**, 東京工業大学.

22. S. Kawasaki, M. Yamada, K. Kobori, F. Jin, Y. Kondo, H. Hayashi, Y. Suzuki, T. Takata, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 5284–5289.

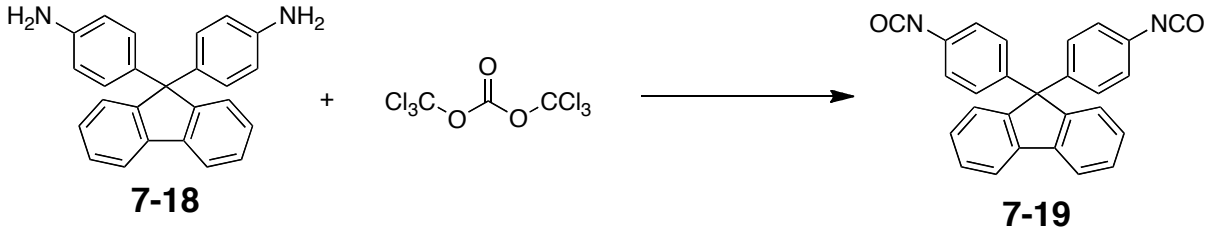
23. 米川盛生, 研究報告, **2007**, 東京工業大学.

24. Y. Koyama, M. Yonekawa, T. Takata, *Chem. Lett*. **2008**, *37*, 918–919.

25. S. A. Lang, Y.-I. Lin, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, ed. by A. R. Katritzky, C. W. Rees, Pergamon, Oxford, **2000**, Vol. 6, p. 1.

補遺 7　9,9-ジアリルフルオレンのイソシアネート合成

9,9-ジアリルフルオレンのイソシアネート合成を以下の Scheme 7-11 に従って行った。イソシアネート **7-19** の精製法がなかったため、重合などには用いることができなかった。



7-18　　**7-19**

Scheme 7-11.　9,9-ジアリルフルオレンのイソシアネート合成

補遺 8　ベンゾピナコールのポリカーボネート合成

石野氏が大量に合成した *p*-^{t}Bu-benzopinacol (**7-20**)の活用法として、ポリカーボネートの合成を試みた。*p*-^{t}Bu-benzopinacol (**7-20**)は下の Figure 7-8 に示すように、四つのベンゼン環がそれぞれ垂直に交わっていることから、芳香環のカルド構造による複屈折の低減が示唆されていた。

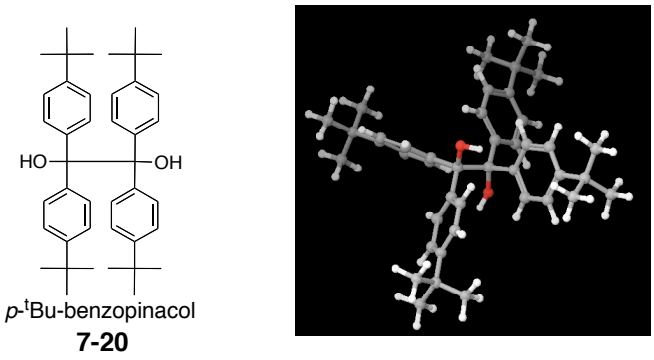
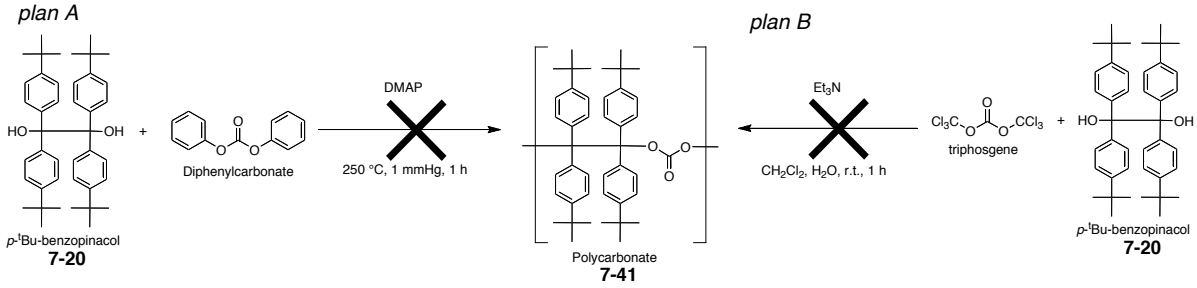


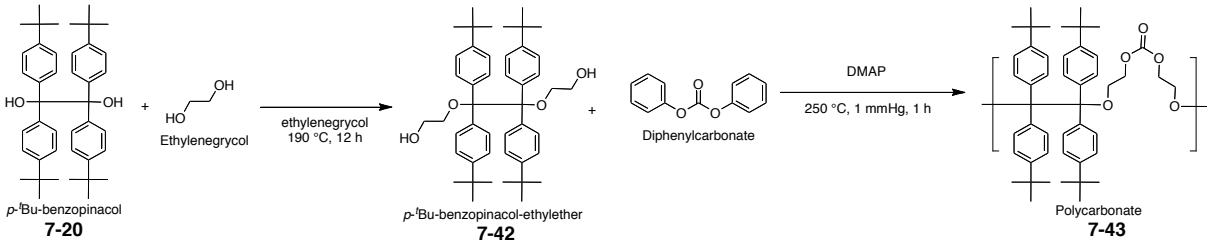
Figure 7-8.　*p*-*t*Bu-benzopinacol (**7-20**)の構造式と MM2 構造計算結果

下の Scheme 7-12 に示すように(**7-20**)のポリカーボネート合成を試みた。



Scheme 7-12.　*p*-*t*Bu-benzopinacol (**7-20**)のポリカーボネート合成

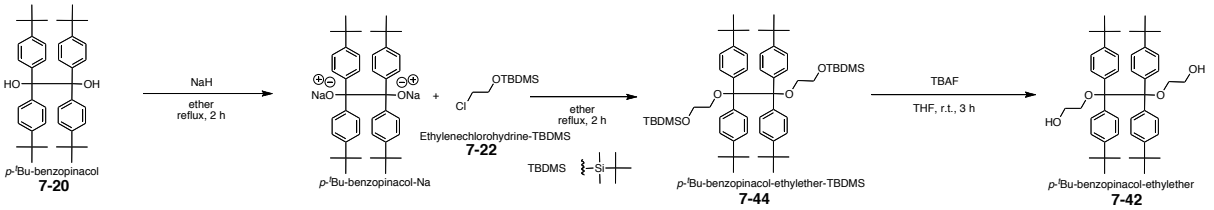
まず、*plan A* に示すように、ジフェニルカーボネートとエステル交換法によるポリカーボネート合成を試みた。結果は全く反応せず、原料を回収した。次に、*plan B* に示すように、トリホスゲンと界面重縮合法によるポリカーボネート合成を試みた。こちらの合成法も、結果は全く反応せず、原料を回収した。*p*-*t*Bu-benzopinacol (**7-20**)は水酸基が立体的に混み合っており、また、三級アルコールであることもあって非常に反応性が悪いものと考えられた。そこで、下の Scheme 7-13 に示すように、アルキルスペーサーを導入してポリカーボネートを合成する方法を試みた。



Scheme 7-13.　*p*-*t*Bu-benzopinacol のアルキルスペーサー導入 1

まず、参考文献 [26] に従って *p*-*t*Bu-benzopinacol をエチレングリコール中 190 °C で 12 時間撹拌した。TLC 板では R_f 値に変化は見られなかったが、回収した白色固体は *p*-*t*Bu-benzopinacol の融点が 189 °C なのに対して 163 °C と変化しており、また IR スペクトルも全く異なる化合物であることを示唆していた。おそらくピナコール転移を起こしていると考えられる。

エチレングリコール中で撹拌する方法は目的の化合物が得られなかったため、下の Scheme 7-14 に示す方法で目的の化合物の合成を試みた。



Scheme 7-14. *p*-^{t}Bu-benzopinacol のアルキルスペーサー導入 [27]

こちらの合成方法では、一段階目から全く反応せず、原料を回収した。

実験項

・*p-tert*-Butyl-benzopinacol の williamson エーテル合成（失敗）[27]

200 mL 三口フラスコにあらかじめ Hexane で 3 回洗った NaH (60% in mineral oil) 10.8 g (270 mmol), dry THF (CaH_2 で一晩撹拌して乾燥させたもの) 50 mL を加え 0 °C に冷却して激しく撹拌した。*p-tert*-Buthyl-benzopinacol 20 g (33.8 mmol) dry THF 溶液 100 mL を一時間かけて滴下した。一時間還流し、*tert*-Butyl-(2-chloroethoxy)dimethylsilane 13.2 g (68.0 mmol) dry THF 溶液 50 mL を一時間かけて滴下した。室温で 3 時間撹拌した後、saturated NH_4Cl 水溶液に注いで有機層を抽出し、Brine で洗浄して $MgSO_4$ で乾燥した。減圧流去して silica gel column chromatography (eluent : Hexane) R_f value 0.1 で精製を行った。^{1}H NMR 測定の結果、原料を回収したことがわかった。

・*p-tert*-Butyl-benzopinacol の ethylene glycol エーテル合成（実際はピナコール転移→失敗）[28]

100 mL ナスフラスコに *p-tert*-Butyl-benzopinacol 1 g (1.69 mmol) ethylene glycol 70 mL (78.4 g, 1.26 mol)を加え、190 °C で 12 時間撹拌した。水に注いで ethyl acetate で抽出し、brine で洗浄して MgSO4 で乾燥した後、減圧流去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane) R_f value 0.1 で精製を行った。^{1}H NMR 測定の結果、ピナコール転移を起こしており、目的物は生成できていなかったことがわかった。

7-21: 白色固体. {628 mg (110 mmol) 65%}: mp 160.0–162.0 °C. ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.37 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 6 H, Ph–*H*), 7.10 (d, *J* = 8.6 Hz, 6 H, Ph–*H*), 1.37 (s, 9 H, ^{t}Bu–*H*), 1.34 (s, 27 H, ^{t}Bu–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 293 K, δ): 149.2, 148.7, 141.5, 141.2, 129.8, 128.9, 128.6, 125.0, 124.4, 55.8, 34.3, 31.6, 31.4, 31.2 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2961 (m, C–H), 1654 (w, C=O), 1508 (s, C=C), 1459 (s, C=C), 1400 (s, C=C), 1362 (s, C=C), 1268 (s, Ph–H), 1203 (s, Ph–H), 1110 (s, Ph–H), 1018 (s, Ph–H), 841 (s, C–H), 822 (s, C–H), 791 (s, C–H), 693 (s, C–H), 574 (s, C–H) cm^{-1}.

・*tert*-Butyl-(2-chloroethoxy)dimethylsilane (**7-22**)[29]

200 mL ナスフラスコに Ethylene Chlorohydrin 10 mL (12.0 g, 150 mmol), distilled CH_2Cl_2 60 mL を加えて 0 °C に冷却する。Imidazole 10.4 g (150 mmol)を加えて 10 分間 0 °C で撹拌する。tert-Butyldimethylsilyl Chloride 23 g (150 mmol)を加えて Ar ガスで置換した後、0 °C で 1 時間撹拌後、室温で 24 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 で薄め、水で 3 回洗った。Brine で 1 回洗浄を行い、$MgSO_4$ で乾燥した後、減圧流去した。12 mmHg, 62 °C で減圧蒸留し、無色透明液体を得た。

7-22: 無色透明液体. {26.3 g (135 mmol) 90%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 3.83 (t, J = 6.2 Hz, 2 H, –O–CH_2CH$_2$–Cl), 3.52 (t, J = 6.2 Hz, 2 H, –O–CH$_2$CH_2–Cl), 0.89 (s, 9 H, ^{t}Bu–H), 0.07 (s, 6 H, Si–CH_3) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 63.6, 45.0, 25.8, 18.3, –5.4 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3063 (w, C–H), 1781 (s, C=O), 1590 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1217 (s, C–O), 1005 (m, CO–O) cm^{-1}.

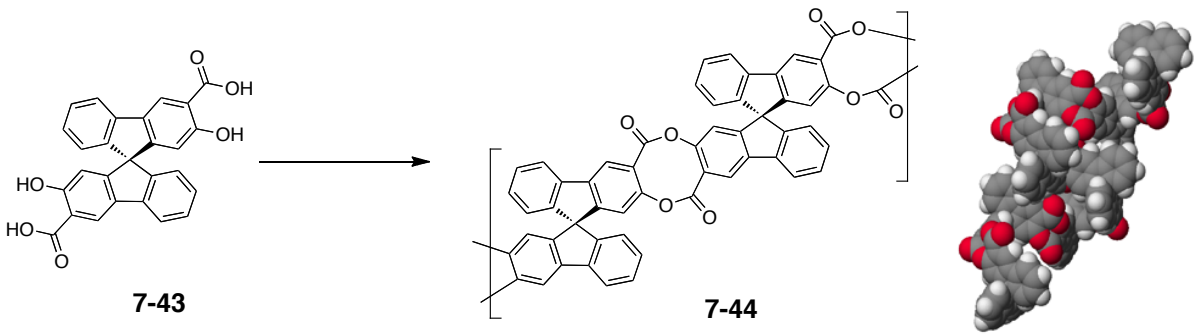
参考文献

26. H. Miyake, M. Fujimura, T. Tsumura, M. Sasaki, *Chem. Lett*. **2006**, *35*, 778–779.
27. I. Felner, K. Schenker, *Helv. Chim. Acta*, **1970**, *53*, 754–763.
28. H. Miyake, M. Fujimura, T. Tsumura, M. Sasaki, *Chem. Lett*. **2006**, *35*, 778–779.
29. C. H. Zink, H. Kim, J. C. Fishbein, *J. Org. Chem*. **2006**, *71*, 202–209.

補遺 9　サリチル酸のカップリング反応

・サリチル酸クロライドの合成

ヘテロ結合のスピロビフルオレンポリマー(**7-44**)の合成(Scheme 7-15)を行うための予備実験として、サリチル酸二量体(**7-25**)の合成を行うため、サリチル酸クロライド(**7-24**)の合成を試みた。塩化チオニルを使って酸クロライドを合成すると、^{1}H NMR の結果からプロトンのピークが多く出てしまうが、塩化オキサリルを使うとプロトン数が目的物と同じになる。そのため、塩化オキサリルを使うと合成できると考えられた。



7-43　　**7-44**

Scheme 7-15.　ヘテロ結合のスピロビフルオレンポリマーの合成

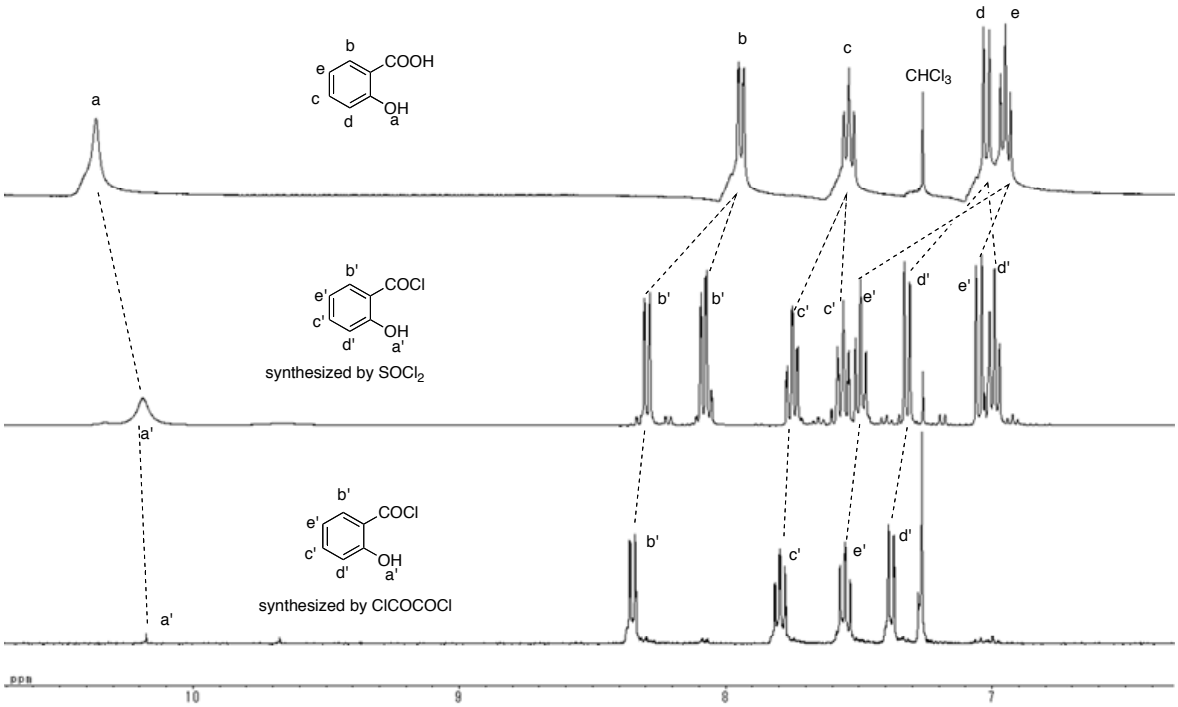
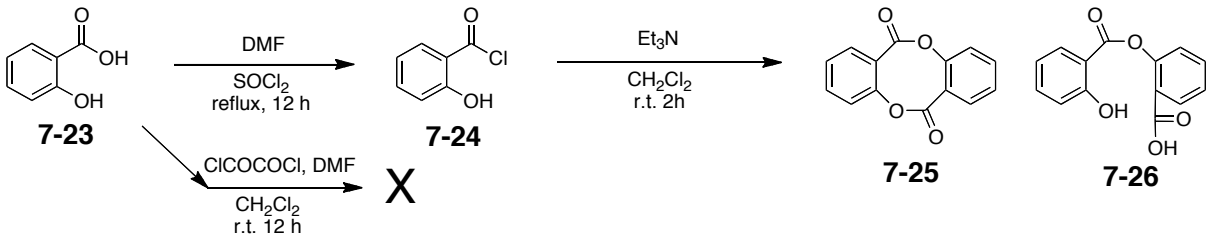


Figure 7-9. 塩化チオニルと塩化オキサリルで合成した **7-24** の ^{1}H NMR の違い

文献[30]によると、サリチル酸クロライドの融点は 17.5–18 °C であるが、塩化オキサリルを使って合成した **7-24** の融点は 120 °C と大きく離れていた。塩化チオニルで合成した **7-24** は室温ではオイル状だが、冷凍庫で冷却するとゆっくりと結晶を形成することがわかった。そのため、^{1}H NMR の結果は完全にアサインできないが、塩化チオニルを用いると **7-24** が合成できることがわかった(Scheme 7-16)。

塩化チオニルで合成した **7-24** を蒸留塩化メチレンにとかし 0 °C で撹拌しているところにトリエチルアミンを加えて **7-25** を合成した。この方法では収率 20%で目的物 **7-25** が得られる他、収率 14%で副生成物 **7-26** も得られた。残りの生成物はカラムで原点付近に残ってしまったので、回収しなかった。また、溶媒を用いずに、**7-24** のみを加熱するだけでも **7-25** が得られ、その場合の収率は 30%である(Scheme 7-16)。



Scheme 7-16. 5 の合成

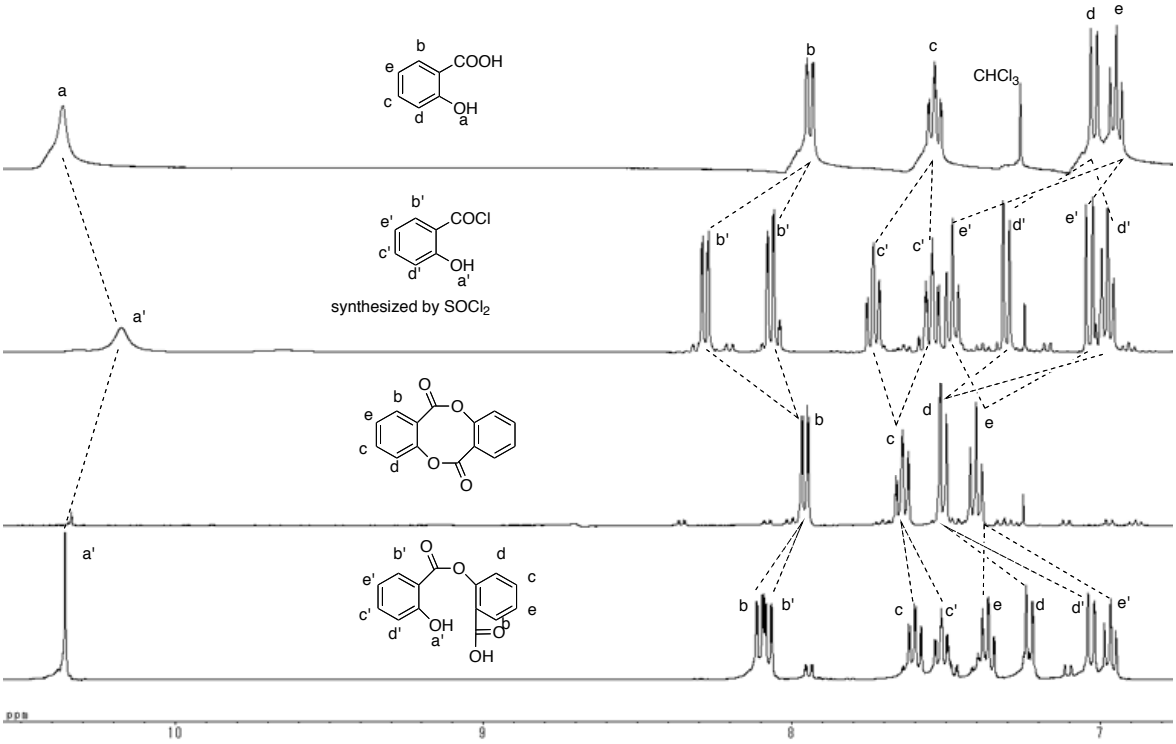


Figure 7-10.　7-23、**7-24**、**7-25**、**7-26** の ^{1}H NMR

実験項

・Salicyloyl Chloride (**7-24**)[30–32]

100 mL ナスフラスコに Salicylic Acid 2.0 g (14.5 mmol), Thionyl Chloride 3.00 mL (4.91 g, 41.3 mmol), DMF 1 滴を加えて、12 時間還流した。Thionyl Chloride を減圧流去した後、冷凍庫で 1 週間放置した。白色固体を得た。

7-24: 白色固体. {2.44 g (15.6 mmol) quantitative}: mp 0.0–22.0 °C; ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 10.17 (s, 1 H, –O*H*), 8.28 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 8.06 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.74 (ddd, *J* = 7.9, 7.9, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.54 (ddd, *J* = 7.9, 7.9, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.46 (ddd, *J* = 7.9, 7.9, 0.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.03 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.96 (ddd, *J* = 7.9, 7.9, 0.9 Hz, 1 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 168.3, 164.4, 162.1, 149.4, 138.3, 136.8, 136.1, 134.3, 133.9, 130.6, 126.9, 126.5, 124.2, 120.3, 119.6, 118.1, 117.8, 111.3 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3529 (w, OH), 1764 (vs, C=O), 1599 (m, C=C), 1476 (m, C=C), 1452 (m, C=C), 1198 (s, Ph–O), 1154 (s, PhCO–Cl), 876 (m, CO–Cl) cm^{-1}.

cis-Disalicylide (**25**)[30–33]

・溶液反応

100 mL ナスフラスコに Salicylic Acid 2.0 g (14.5 mmol), Thionyl Chloride 3.00 mL (4.91 g, 41.3 mmol), DMF 1 滴を加えて、12 時間還流した。Thionyl Chloride を減圧流去した後、0 °C に冷却して distilled CH_2Cl_2 10 mL を加えて撹拌しているところに triethylamine 2.01 mL (14.5 mmol,

1.47 g)を加えて 0 °C で 1 時間撹拌した後、室温で 1 時間撹拌した。反応終了後、反応溶液を水に注ぎ、CH_2Cl_2 で抽出し、Brine で洗浄して $MgSO_4$ で乾燥し、溶媒を減圧留去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl Acetate : 2 / 1) R_f value 0.2 で精製し、白色固体を得た。

7-25: 白色針状結晶(目的二環化体). {350 mg (1.45 mmol) 20%}: R_f value 0.2 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 2 / 1). mp 184.0–189.0 °C; ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.97 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.65 (ddd, *J* = 8.0, 8.0, 1.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.52 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.41 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.1 Hz, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 164.6, 148.5, 133.3, 131.7, 126.1, 123.7, 29.7 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 1793 (vs, C=O), 1607 (m, C=C), 1485 (m, C=C), 1451 (m, C=C), 1213 (s, Ph–O), 1135 (s, CO–O) cm^{-1}. MALDI–TOF MS (*m/z*): $[M]^+$ calcd for $C_{14}H_8O_4$, 240.04; found, 239.60.

7-26: 白色柱状結晶(片方のみ環化体). {258 mg (1.00 mmol) 14%}: R_f value 0.4 (eluent : Hexane / Ethyl acetate : 2 / 1). mp 225.0–230.0 °C; ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 10.36 (s, 1 H, –O*H*), 8.10 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 8.07 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.60 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.51 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.36 (ddd, *J* = 8.1, 8.1, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.22 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.03 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.97 (ddd, *J* = 8.1, 8.1, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C-NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 168.8, 164.6, 161.8, 149.7, 136.3, 133.9, 131.9, 130.5, 126.4, 123.7, 123.2, 119.4, 117.6, 111.8, 52.1, 29.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2924 (vs, C–H), 1747 (vs, C=O), 1604 (m, C=C), 1449 (m, C=C), 1290 (s, Ph–O), 1200 (s, CO–O) cm^{-1}. MALDI–TOF MS (*m/z*): $[M]^+$ calcd for $C_{14}H_{10}O_5$, 258.05; found, 258.40.

・無溶媒反応

100 mL ナスフラスコに Salicylic Acid 2.0 g (14.5 mmol), Thionyl Chloride 3.00 mL (4.91 g, 41.3 mmol), DMF 1 滴を加えて、12 時間還流した。Thionyl Chloride を減圧流去した後、180 °C で 2 時間撹拌した。反応終了後、CH_2Cl_2 を加えて、溶液を水に注ぎ、CH_2Cl_2 で抽出し、Brine で洗浄して $MgSO_4$ で乾燥し、溶媒を減圧留去した後、silica gel column chromatography (eluent : Hexane / Ethyl Acetate : 2 / 1) R_f value 0.2 で精製し、白色固体を得た。

参考文献

30. E. Kopetschni, L. Karczag, *Berichte der Deutschen Chemischen Geselllschaft zu Berlin*, **1914**, *47*, 235–237.

31. K. Faghihi, M. Hagibeygi, *Euro. Polym. J*. **2003**, *39*, 2307–2314.

32. G. S. Hassan, G. H. Hegazy, H. M. Safwat, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci*. **2006**, *339*, 448–455.

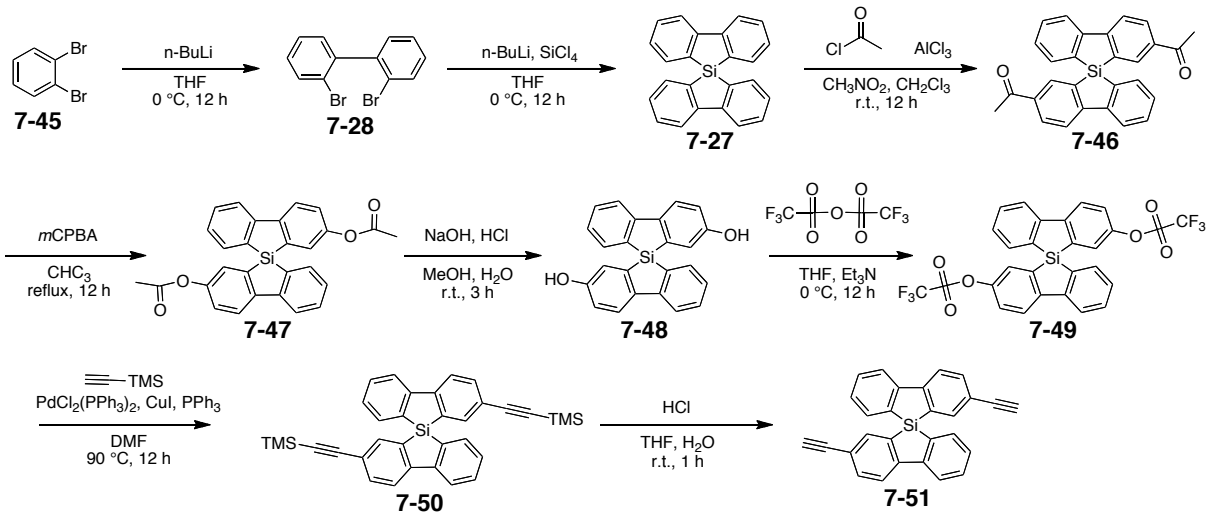
33. W. Baker, W. D. Ollis, T. S. Zealley, *Journal of the Chemical Society*, **1951**, 201–208.

補遺 10　シリコンスピロビフルオレンの合成

スピロ炭素がケイ素に置換されたシリコンスピロビフルオレンの合成を試みた。ケイ素は炭素と違い、正四面体構造をとる時、内部軌道電子によって完全に共役が切れることはないと考えられる。従って、シリコンスピロビフルオレンは二つのフルオレン環の間に自由電子の流れができると考えられる。

以下の Scheme 7-17 に従ってシリコンスピロビフルオレンのジエチニル体(**7-51**)を合成し、**7-51** を原料としたポリアリーレンエチニレンを合成することによって共役長の長いポリアリーレンエチニレンを合成することを目的とした。

本論文では **7-27** まで合成し、**7-46** の合成を試みたが ^{1}H NMR 及び、^{13}C NMR の結果から **7-46** の合成は確認できなかった。ちなみに、**7-46** から先の化合物は全て新規化合物である。



Scheme 7-17.　シリコンスピロビフルオレンのジエチニル体合成

以下の Figure 7-11 に合成した **7-46** と思われる化合物の ^{1}H NMR 及び、^{13}C NMR の結果を示す。比較として中心原子が炭素であるスピロビフルオレンの同様の化合物のチャートも載せた。

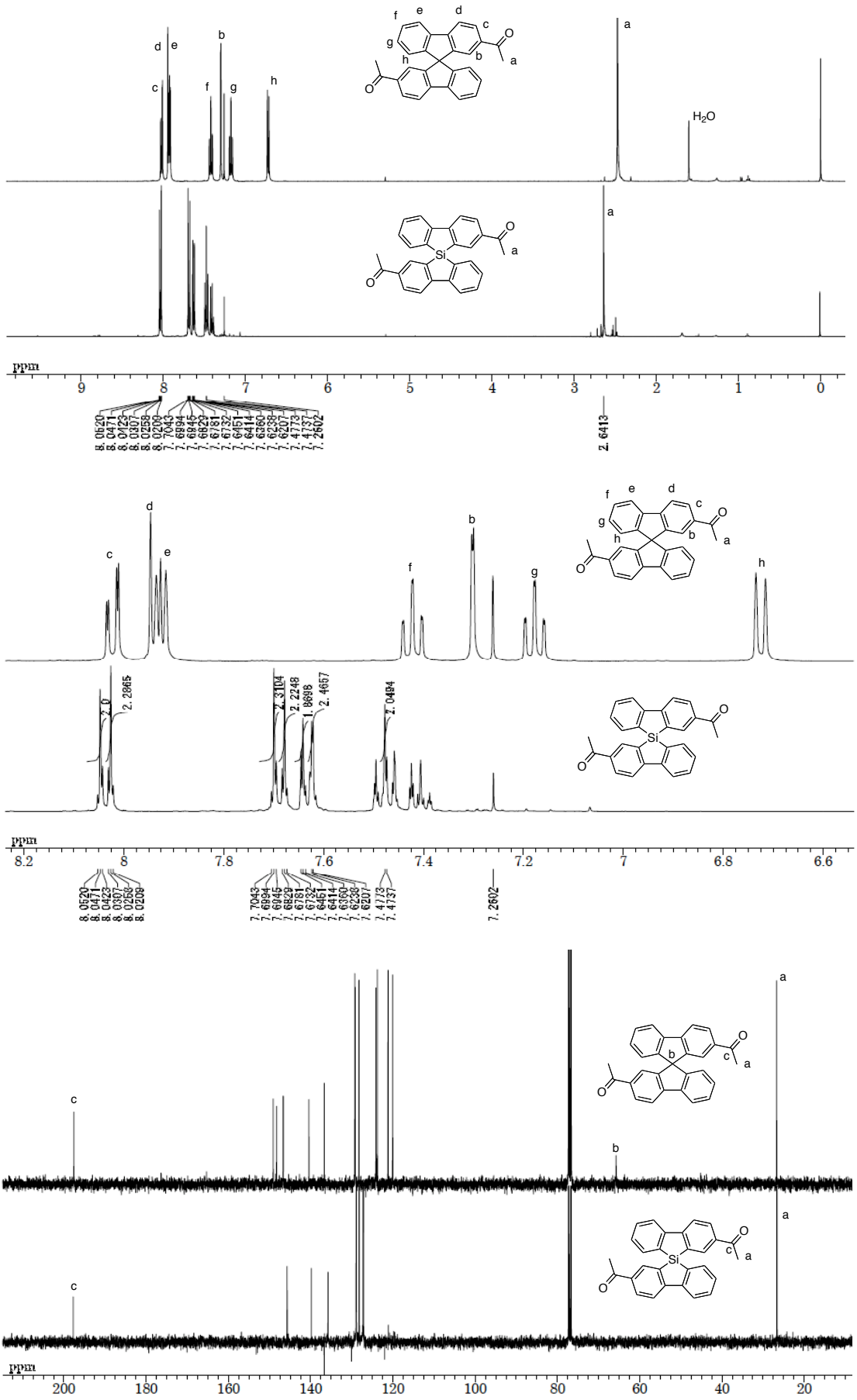


Figure 7-11. シリコンスピロビフルオレンのジアセチル体の ^{1}H NMR, ^{13}C NMR 測定結果

7-46 はヘキサンで再結晶を行ったものを用いた。^{1}H NMR チャートの 2.64 ppm にピークがあることから、アシル化はおこっているようだが、芳香環由来のプロトンピークがスピロビフルオレンのものと大きく異なり、またカップリング定数も計算できなかったため、**7-46** が合成できたことを確認できなかった。芳香環のプロトンが少ないことと、^{13}C NMR のピークが著しく少ないことから、フリーデルクラフツのアシル化が 2 置換で止まらず、4 置換体ができてしまったことが考えられる。スピロビフルオレンの場合はアシル化は片方のフルオレン環に置換すると同じフルオレン環にはそれ以上置換されないが、中心原子が電子リッチな Si であるとさらに置換反応が進行してしまうことが考えられる。

実験項

・2,2′-Dibromobiphenyl(**7-28**)[34]

500 mL 三口フラスコをヒートガンで乾燥させ、1,2-dibromobenzene 23.7 mL (47.1 g, 0.200 mmol), distilled THF 400 mL を加えて、Ar ガスで置換した後–78 °C に冷却する。Butyllithium (ca. 2.6 mol/L in Hexane) 38.5 mL (0.10 mol)を 30 分かけて滴下した。0 °C で 12 時間撹拌した。反応終了後、1 mol/L hydrochloric acid を加えて撹拌した後、有機層を抽出する。さらに水相から ether で 1 回抽出し、有機層を $MgSO_4$ で乾燥した。減圧流去した後、ethanol で再結晶を行い、白色結晶を得た。

7-28: 白色結晶. {14.8 g (47.3 mmol) 47%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.62 (dd, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.31 (ddd, *J* = 7.8, 7.8, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.22–7.14 (m, 4 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 141.9, 132.4, 130.9, 129.3, 127.0, 123.4 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3063 (w, C–H), 1781 (s, C=O), 1590 (m, C=C), 1450 (m, C=C), 1217 (s, C–O), 1005 (m, CO–O) cm^{-1}.

・Spirosilabifluorene(**7-27**)[35–37]

500 mL 三口フラスコをヒートガンで乾燥させ、2,2′-Dibromobiphenyl 14.8 g (47.3 mmol), distilled THF 300 mL を加えて–78 °C に冷却した。Butyllithium (ca. 2.5 mol/L in Hexane) 40.0 mL (100 mol)を 30 分かけて滴下した。室温で 6 時間撹拌した後、0 °C に冷却し、$SiCl_4$ 2.76 mL (24.0 mmol, 4.08 g)を 10 分かけて滴下した。室温で 12 時間撹拌した。反応終了後、減圧流去し THF を取り除く。水で洗い、CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した。減圧流去した後、silica gel column chromatography (eluent : CH_2Cl_2) R_f value 0.8 で精製を行った。CH_2Cl_2 で再結晶を行い、白色結晶を得た。

7-27: 白色結晶. {1.76 g (5.28 mmol) 22%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.86 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.42 (dd, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H, Ph–*H*), 7.14 (dd, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 4 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 149.9, 134.3, 132.6, 131.2, 127.8, 121.0 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 3066 (w, C–H), 1590 (m, C=C), 1428 (s, Si–Ph), 1256 (m, C–H), 1131 (m, Si–Ph), 1063 (m, Si–Ph) cm^{-1}.

・2,2’-Diacetyl-9,9’-spirosilabifluorene (**7-46**)の合成(失敗)[38]

200 mL 三口フラスコに $AlCl_3$ 2.11 g (15.8 mmol)を CH_3NO_2 50 mL に溶かし、溶液を 0 °C にした。acetyl chloride 1.13 mL (1.24 g, 15.8 mmol)を加え、溶液を 0 °C に保ちつつ、9,9’-spirosilabifluorene 1.76 g (5.28 mmol)を乾燥 CH_2Cl_2 (CaH_2 で一晩撹拌し、乾燥させたもの) 50 mL にとかしたものを 30 分かけて滴下した。0 °C で 1 時間撹拌した後、室温で 18 時間撹拌した。氷の入った 1 M HCl 水溶液に注いで、$AlCl_3$ を分解した後、有機層を CH_2Cl_2 で 3 回抽出し、1 M HCl で 3 回洗浄した後、saturated $NaHCO_3$ 水溶液で 1 回洗浄し、saturated NaCl 水溶液で 1 回洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥し、有機溶媒を減圧留去した。生成物 Hexane で再結晶し黄色結晶を得た。

7-46: 黄色結晶. {1.32 g (3.17 mmol) 60%}: ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.03 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.63 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.47 (dd, *J* = 8.5、8.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.64 (s, 3 H, C*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 197.7, 145.7, 140.0, 135.8, 128.9, 128.2, 127.1, 26.6 ppm.

参考文献

34. S. Seesukphronrarak, *博士論文*, 第四章, **2008**.

35. S. Lee, B. Jang, Z. H. Kafafi, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 9071–9078.

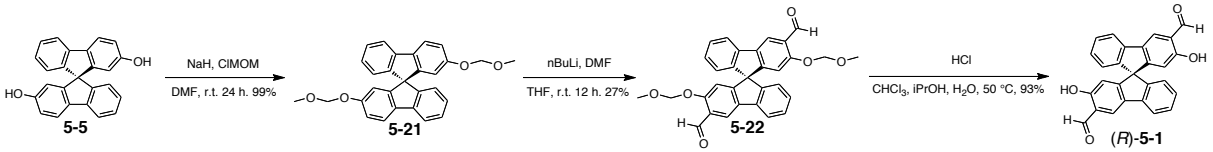
36. A. G. Russell, N. S. Spencer, D. Philp, B. M. Kariuki, J. S. Snaith, *Organometallics,* **2003**, *22,* 5589–5592.

37. D. Ballweg, Y. Liu, I. A. Guzei, R. West, *Silicon Chemistry*, **2002**, *1*, 57–60.

38. G. Hass, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, **1969**, *52*, 1202–1218.

補遺 11　MOM 保護によるホルミルスピロビフルオレン(**5-1**)の合成

第五章で 2,2’-ジヒドロキシ-9,9’-スピロビフルオレン(**5-5**)へのホルミル基の導入は Duff 反応を利用したが、当初は水酸基を MOM 保護し、*n*-ブチルリチウムで水素引き抜きを行って DMF によるホルミル基の導入で行っていた(Scheme 7-18)。ステップ数が多くなるので精製の手間と収率の低下が問題点であり、その後 Duff 反応で高収率に一段階で生成できたため、行わなくなった。



Scheme 7-18.　三段階でのホルミル基の導入

実験項

2,2’-Bis(methoxymethoxy)-9,9’-spirobifluorene (**5-21**)[39]

200mL 二つ口フラスコに NaH in mineral oil (60%) 2.7 g (66.0 mmol, 2.3 eq.)を加え、あらかじめ Hexane で 3 回洗浄しておく。Ar ガスで置換した後、Anhydration DMF 20 mL を加え、0 °C に冷却して撹拌した。2,2’-dihydroxy-9,9’-spirobifluorene 10 g (28.7 mmol)の anhydration DMF 溶液 20 mL を加えて 0 °C で 2 時間撹拌した。Chloromethyl methyl ether 6.48 mL (6.9 g, 86.1 mmol, 3 eq.)を加えて 0 °C で 1 時間撹拌した後、室温で 12 時間撹拌した。12 時間後、再び 0 °C に冷却して NaH in mineral oil (60%) 2.0 g (50 mmol, 1.7eq.)を加えて 0 °C で 2 時間撹拌した。Chloromethyl methyl ether 5.00 mL (5.35 g, 66.5 mmol, 2.3 eq.)を加えて室温で 5 時間撹拌した。反応終了後、溶液を氷水に加えて、濾過して白色固体を回収した。回収した固体を CH_2Cl_2 に溶かし、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥し、溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1) R_f value 0.3 で精製し、白色固体を得た。

5-21: 白色固体. {12.9 g (37.3 mmol) quantitative}: mp 158.0–160.0 °C. R_f value 0.5 (eluent : Hexane / Ethyl Acetate : 2 / 1) 0.3 (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.76 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.75 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.34 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.08 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.06 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.41 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H, Ph–*H*), 5.04 (s, 4 H, –O–C*H*$_2$–O–), 3.40 (s, 6 H, –OC*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 157.5, 1505, 148.6, 141.4, 135.8, 127.6, 126.8, 123.9, 120.6, 119.3, 115.6, 112.5, 94.7, 65.9, 56.0, 29.7 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2923 (w, C–H), 1606 (s, C=O), 1490 (s, C=C), 1452 (s, C=C), 1262 (s, C–O), 1246 (s, C–O), 1150 (vs, Ph–O) cm^{-1}.

2,2’-Bis(methoxymethoxy)-3,3’-diformyl-9,9’-spirobifluorene (**5-22**)[39]

あらかじめヒートガンで乾燥した 200 mL 三口フラスコに 2,2’-Bis(methoxymethoxy)-9,9’-spirobifluorene (**5-21**) 12.4 g (35.8 mmol)を加え、Ar ガスで置換した後、anhydration THF 100 mL を加えて 0 °C に冷却した。0 °C で撹拌しているところに、*n*-BuLi (2.5 mol/L in *n*-hexane solution) 35.8 mL, (89.5 mmol, 2.5 eq.)を加えて室温で 2 時間撹拌した。Anhydration DMF 27.8 mL (26.5 g, 358 mmol, 10 eq.)を加えて、室温で 12 時間撹拌した。反応終了後、溶液を水に加えて、diethyl ether で 3 回抽出し、水で洗浄した後、Brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した後溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1) R_f value 0.1 で精製し、黄色固体を得た。

5-22: 黄色固体. {4.73 g (9.60 mmol) 27%}: mp 209.0–211.0 °C. R_f value 0.2 (eluent : Hexane / Ethyl Acetate : 2 / 1) 0.1 (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 10.53 (s, 2 H, Ph–C*H*O), 8.32 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.83 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.39 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.11 (ddd, *J* = 7.7, 7.7, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.67 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, Ph–*H*), 650 (s, 2 H, Ph–*H*), 5.06 (q, *J* = 4.6, 4 H, –O–C*H*$_2$–O–), 3.38 (s, 6 H, –OC*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 189.6, 160.2, 156.6, 147.6, 140.2, 136.0, 128.5, 128.0, 125.7, 123.9, 120.3, 119.5,

110.8, 94.9, 66.6, 56.6 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2954 (w, C–H), 2871 (w, OC–H), 1678 (s, C=O), 1612 (m, C=C), 1473 (m, C=C), 1405 (m, C=C), 1152 (m, Ph–O) cm^{-1}.

2,2'-dihydroxy-3,3'-diformyl-9,9'-spirobifluorene (**5-1**)[39]

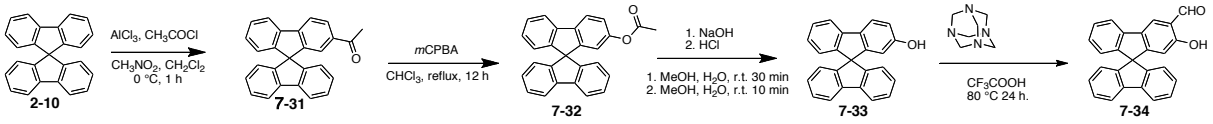
200 mL ナスフラスコに isopropanol 40 mL, concentrated hydrochloric acid 10 mL, 2,2'-Bis(methoxymethoxy)-3,3'-diformyl-9,9'-spirobifluorene (**5-22**) 4.73 g (9.60 mmol) $CHCl_3$ 溶液 50 mL を加えて、室温で 12 時間撹拌した。12 時間後、50 °C に加熱し 12 時間撹拌した。反応終了後、$CHCl_3$ で抽出し、水で洗浄した後、$MgSO_4$ で乾燥して溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1) R_f value 0.2 で精製し、黄色固体を得た。**5-1**: 黄色固体. {3.60 g (8.91 mmol) 93% total yield of 3 steps from 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobifluorene is 31%}: mp 255.0–257.0 °C; R_f value 0.2 (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 11.19 (s, 2 H, Ph–O*H*), 10.02 (s, 2 H, Ph–C*H*O), 8.00 (s, 2 H, Ph–*H*), 7.83 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.42 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.13 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.76 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.36 (s, 2 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 196.1, 162.1, 158.1, 146.9, 140.0, 133.9, 128.5, 127.9, 124.5, 124.2, 120.2, 119.7, 113.4, 66.1 ppm. IR (KBr) ν_{max}: 2841 (w, OC–H), 1648 (s, C=O), 1445 (m, C=C), 1333 (m, O–H), 1171 (m, Ph–O) cm^{-1}. HRMS–FAB (*m/z*): $[M + Na]^+$ calcd for $C_{27}H_{16}O_4Na$, 427.0946; found, 427.0951.

参考文献

39. T. Maeda, T. Takeuchi, Y. Furusho, T. Takata, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem*. **2004**, *42*, 4693–4703.

補遺 12　モノ置換体のスピロビフルオレンの合成

モデルオリゴマー合成用にモノ置換体のスピロビフルオレン誘導体をいくつか合成した (Scheme 7-19)。操作手順は本論と同様で、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでモノ置換体のみを単離した。



Scheme 7-19.　モノ置換スピロビフルオレン誘導体の合成

実験項

7-31[40]

500 mL 三口フラスコに $AlCl_3$ 8.44 g (63.2 mmol, 2.0 eq.), Nitoromethane 100 mL を加えて 10 分間室温で撹拌した。Acethyl chloride 3.37 mL (3.72 g, 47.4 mmol, 1.5 eq.)を加えて 0 °C で 10 分間

撹拌した。9,9’-spirobifluorene 10 g (31.6 mmol)の CH2Cl2 100 mL 溶液を 1 時間かけて滴下し、そのまま 0 °C で 1 時間撹拌した後、室温で 2 時間撹拌した。HCl ガスが発生しないのを確認して、1 mol/L の HCl aqueous 200 mL に注ぎ、$AlCl_3$ を分解した。有機層を抽出し、1 mol/L の HCl aqueous で 3 回洗浄した後、brine で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥し、溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent: CH_2Cl_2:hexane = 1:1)で精製した。

7-31: 白色固体. {2.10 g, (5.85 mmol), 19%}: R_f value 0.2 (eluent: CH_2Cl_2 / hexane = 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 8.01 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.90 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.87 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.41 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.34 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.32 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.17 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.11 (ddd, *J* = 7.6, 7.6, 1.0 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.75 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 2.45 (s, 3 H, –C*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 197.4, 150.0, 149.1, 147.7, 146.5, 141.8, 140.2, 136.6, 129.1, 128.7, 127.1, 127.8, 124.1, 123.9, 123.8, 120.8, 120.1, 119.8, 65.8, 26.5 ppm.

7-32[40]

1 L ナスフラスコに *m*-Chloroperoxybenzoic Acid (*m*CPBA) (40% 含水物) 2.49 g (7.78 mmol)、2-acetyl-9,9’-spirobifluorene 1.39 g (3.89 mmol)、$CHCl_3$ 50 mL を加えた後、40 時間還流した。室温に冷ました後、saturated Na_2SO_3 水溶液を加え撹拌し、有機層を分取し、saturated Na_2CO_3 水溶液を加え撹拌した。有機層を分取し saturated NaCl 水溶液で 1 回洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥させた後溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1) R_f value 0.2 で精製し、白色固体を得た。

7-32: 白色固体. {382 mg (1.02 mmol) 26%}: R_f value 0.2 (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.99 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.97 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.96 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.49 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.47 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.29 (dd, *J* = 8.2, 1.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.24 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.22 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.93 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.88 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.67 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H, Ph–*H*), 2.23 (s, 3 H, –C*H*$_3$) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 169.0, 150.3, 150.1, 148.7, 148.1, 141.5, 140.7, 139.2, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 124.0, 123.9, 121.2, 120.3, 119.9, 119.8, 117.2, 65.8, 20.7 ppm.

7-33[40]

100 mL ナスフラスコに 2-acetoxy-9,9’-spirobifluorene 382 mg (1.02 mmol), methanol 20 mL, NaOH 160 mg (4.00 mmol) 10 mL 水溶液を加えて室温で 30 分間撹拌した。3 mol/L HCl aqueous を酸性になるまで加える。NaCl を加えて diethylether で 3 回抽出した。有機層を brine で洗浄し $MgSO_4$ で乾燥した後減圧留去した。

7-33: 白色固体. {290 mg (0.873 mmol) 86%}: R_f value 0.2 (eluent : hexane / ethyl acetate : 2 / 1). ^{1}H

NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 7.74 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.66 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.57 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.26 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.23 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.00 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.94 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.66 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.62 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.06 (s, 1 H, Ph–*H*), 5.23 (s, 1 H, –O*H*) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 155.5, 150.6, 148.7, 148.1, 141.6, 134.5, 127.8, 127.6, 126.6, 124.0, 123.8, 120.9, 119.9, 119.0, 115.0, 111.0, 65.7 ppm.

7-34[41]

100 mL ナスフラスコに 2-hydroxy-9,9'-spirobifluorene 290 mg (0.873 mmol), hexamethylenetetramine 245 mg (1.75 mmol, 2.0 eq.), trifluoroacetic acid 2 mL を加えて 80 °C で 10 時間撹拌した。水 2 mL を加えてさらに 80 °C で 2 時間撹拌し室温に冷却してから CH_2Cl_2 で三回抽出し、brine で洗浄した後 $MgSO_4$ で乾燥して溶媒を減圧留去した。silica gel column chromatography (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1) R_f value 0.2 で精製し、黄色固体を得た。

7-34: 黄色固体. {131 mg (0.363 mmol) 42%}: R_f value 0.2 (eluent : Hexane / CH_2Cl_2 : 1 / 1). ^{1}H NMR (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 11.19 (s, 1 H, Ph–O*H*), 10.02 (s, 1 H, Ph–C*H*O), 8.00 (s, 1 H, Ph–*H*), 7.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.84 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 7.42 (dd, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.41 (dd, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 1H, Ph–*H*), 7.16 (dd, *J* = 7.8, 7.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 7.14 (dd, *J* = 7.7, 7.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.78 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, Ph–*H*), 6.77 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, Ph–*H*), 6.39 (s, 1 H, Ph–*H*) ppm. ^{13}C-NMR (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$, δ): 196.1, 162.2, 159.4, 148.0, 141.7, 140.1, 134.1, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 124.2, 124.0, 120.8, 120.2, 119.5, 113.3, 66.1 ppm.

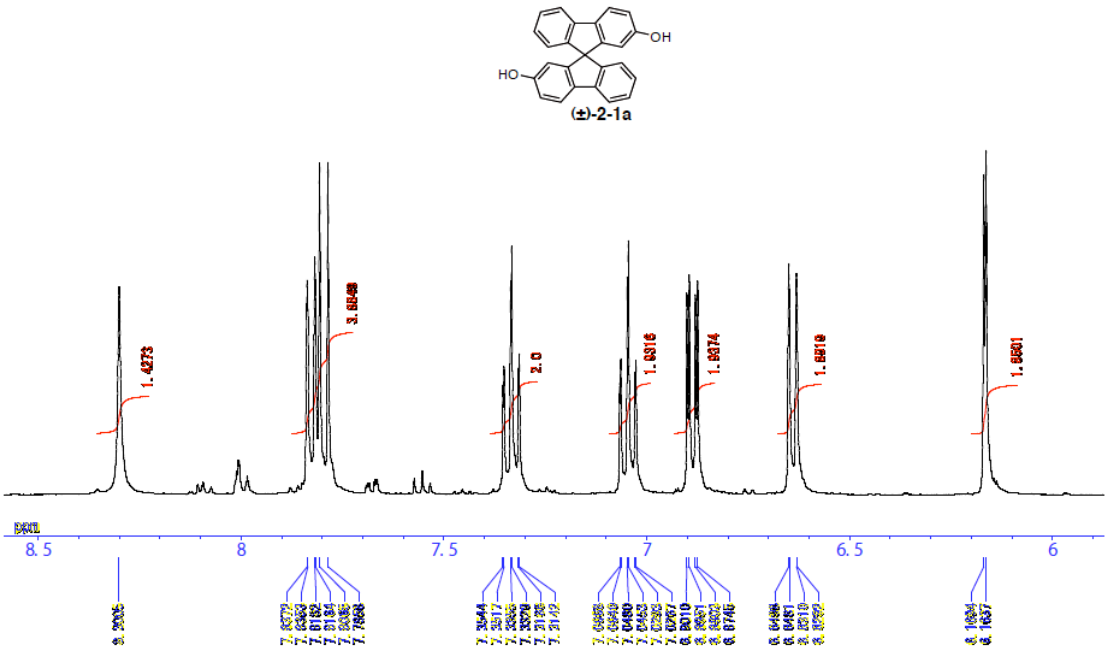
参考文献

40. V. Prelog, D. bedekovic, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 2285–2302.

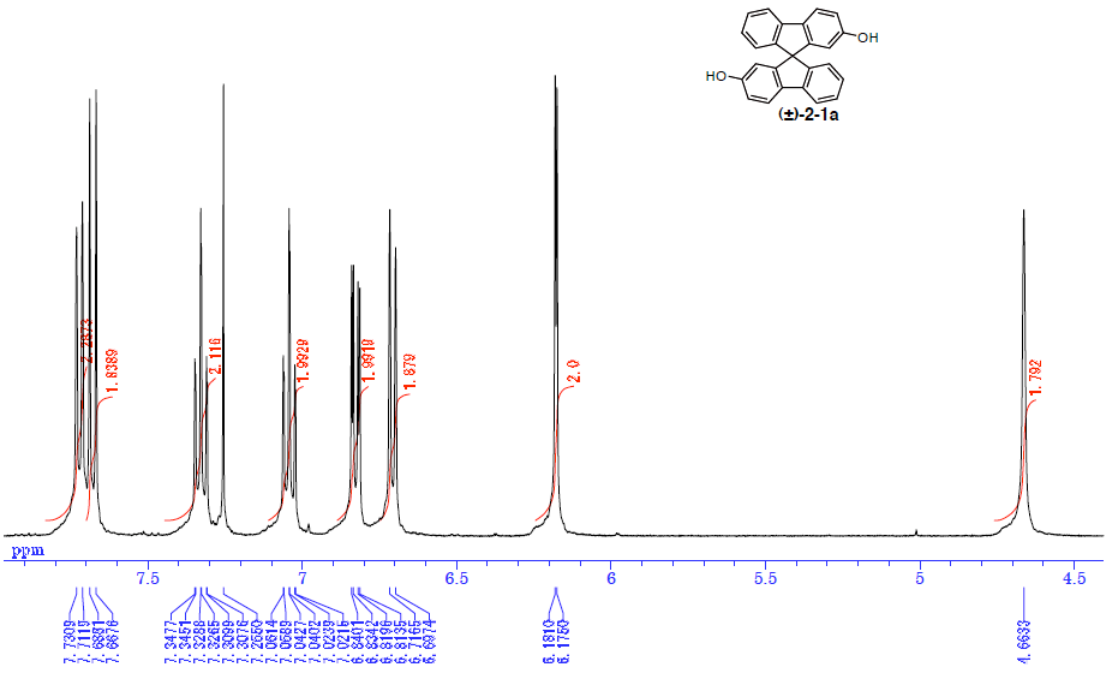
41. L. N. Ferguson, *Chem. Rev*. **1946**, *38*, 226–254.

スペクトルチャート

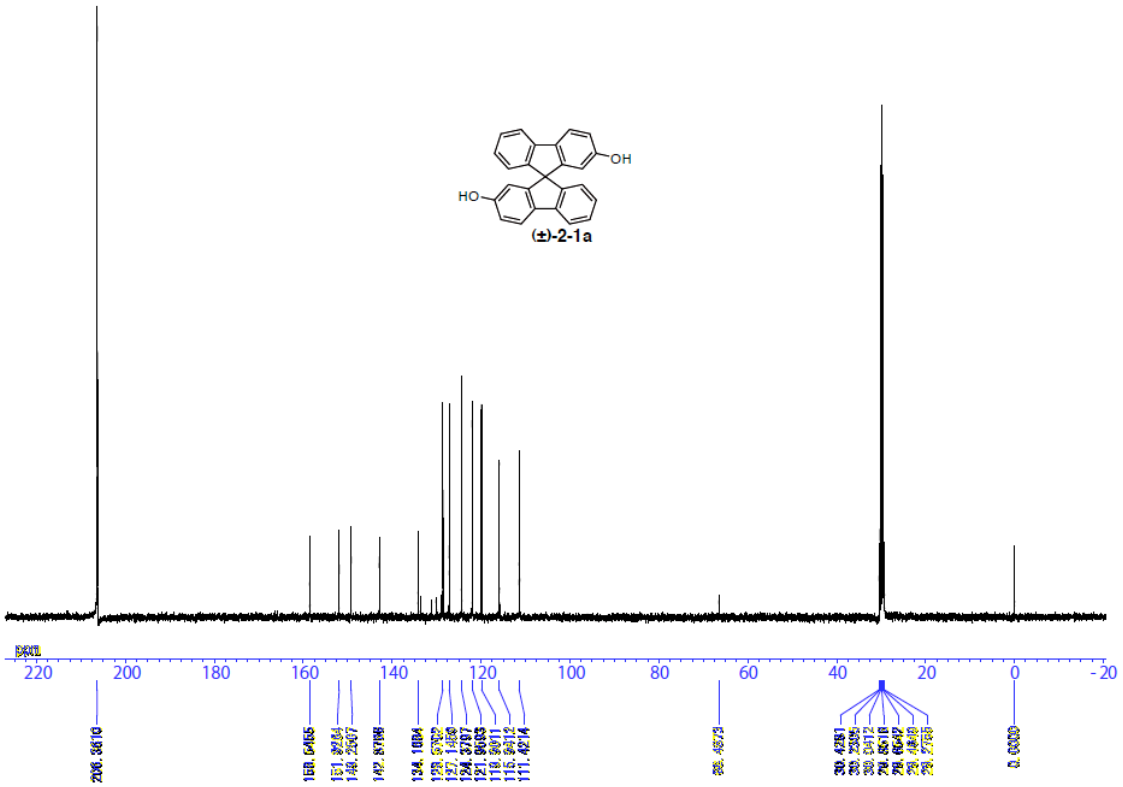
第二章



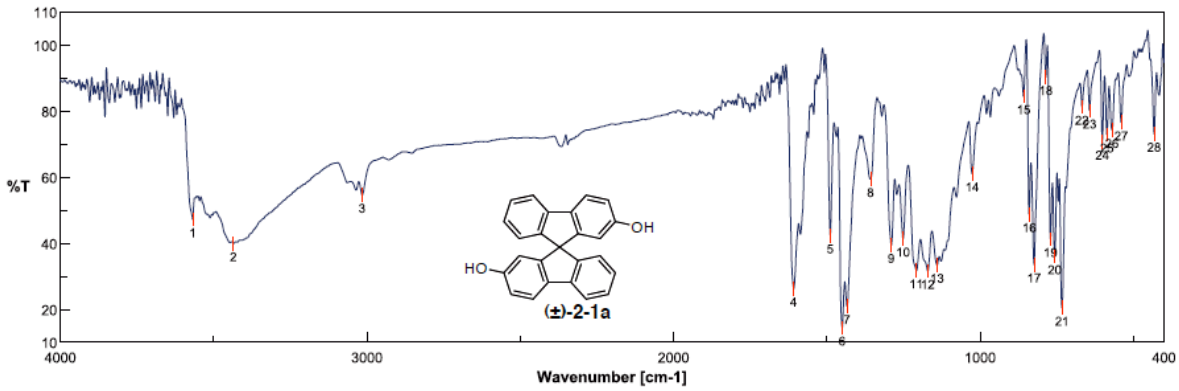
^{1}H NMR spectrum of **2-1a** (400 MHz, 293 K, Acetone-d_6)



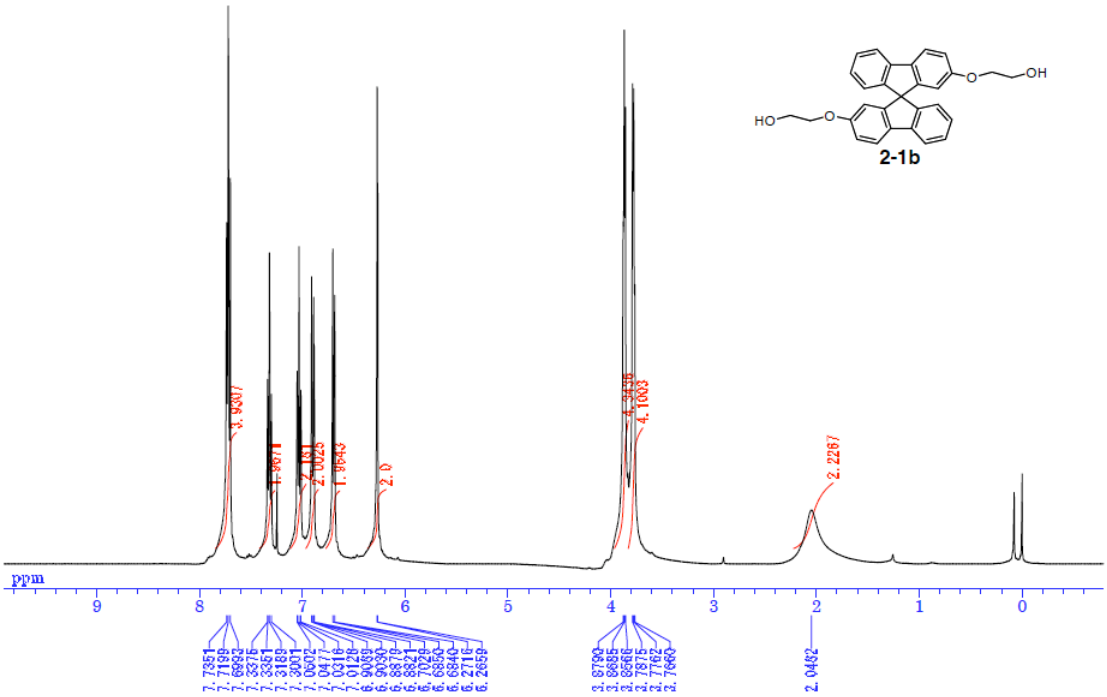
^{1}H NMR spectrum of **2-1a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



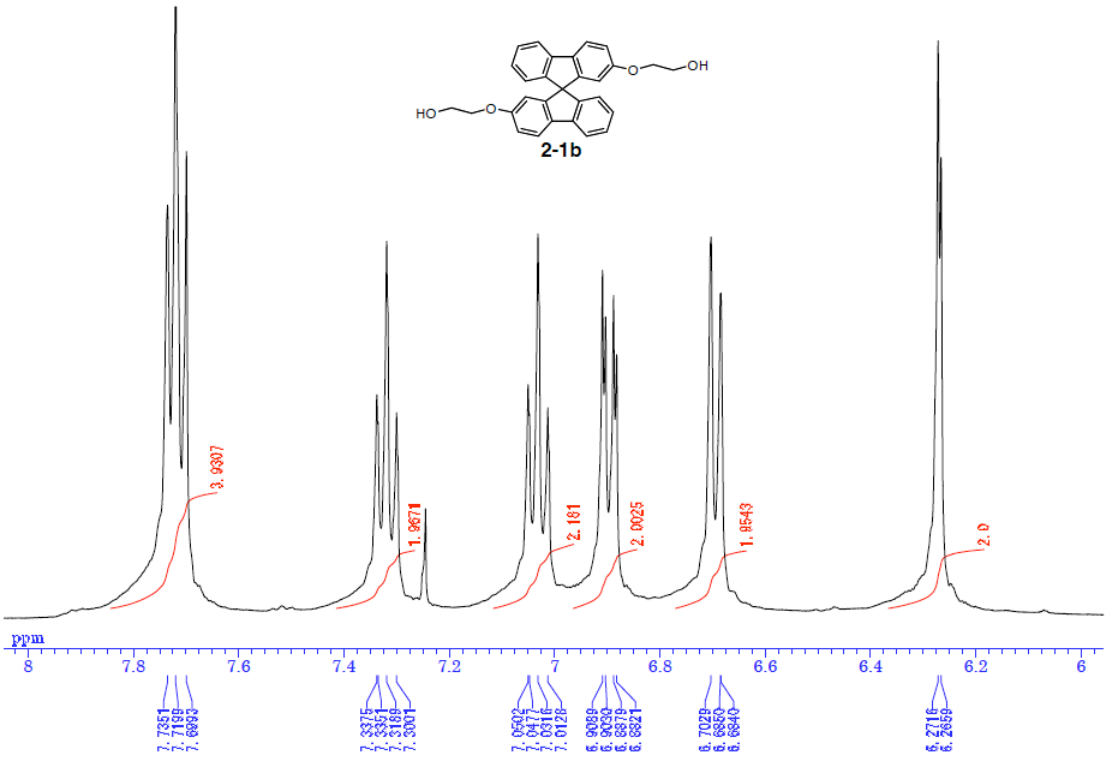
^{13}C NMR spectrum of **2-1a** (100 MHz, 293 K, Acetone-d_6)



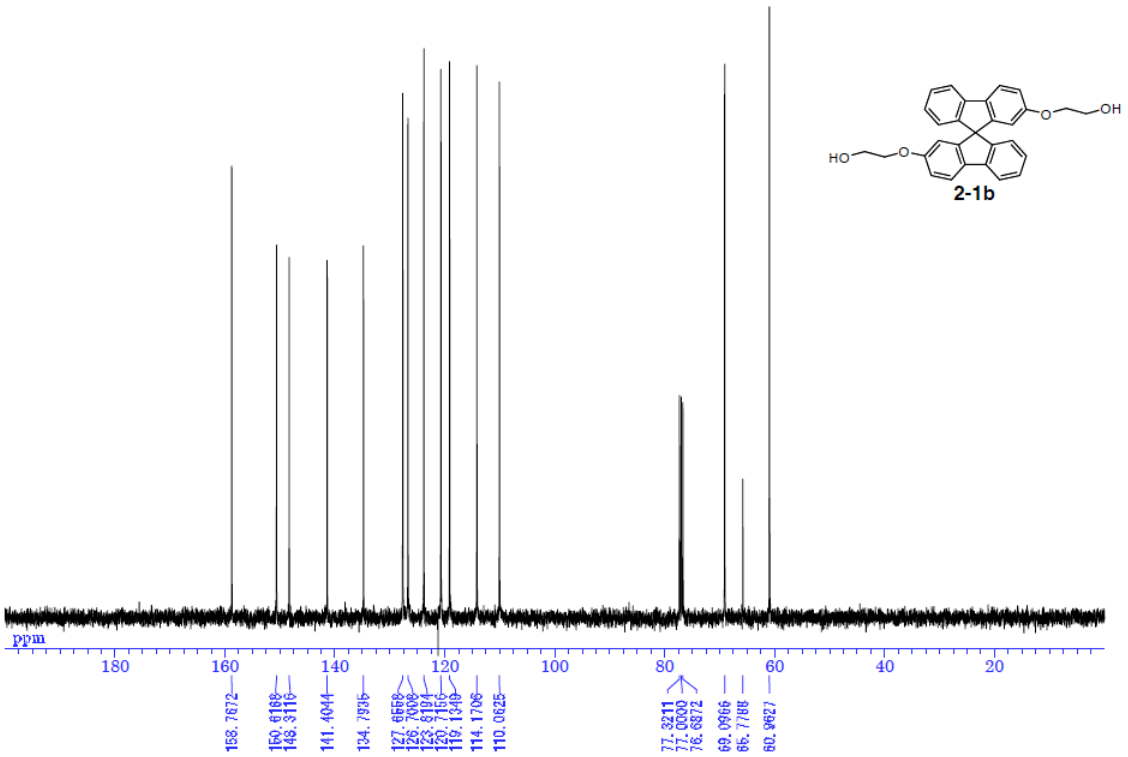
IR spectrum of **2-1a**



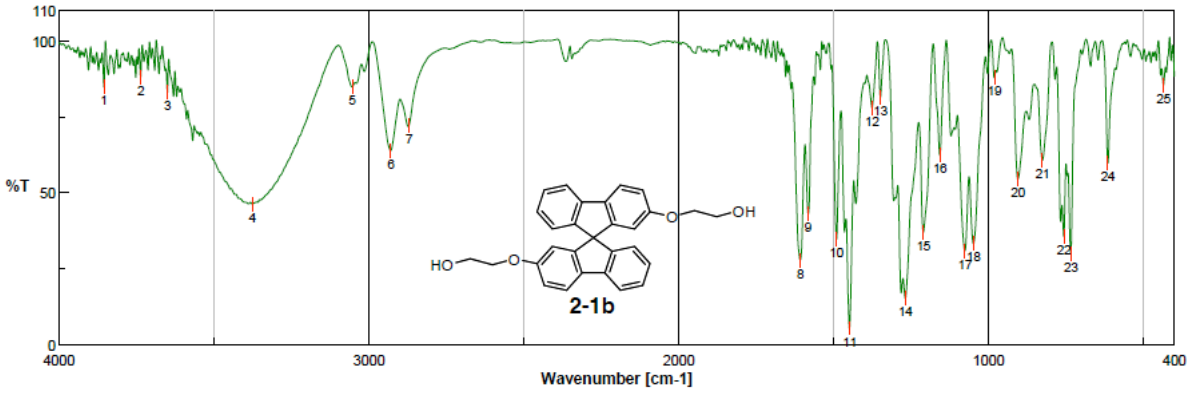
^{1}H NMR spectrum of **2-1b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



^{1}H NMR spectrum of **2-1b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)

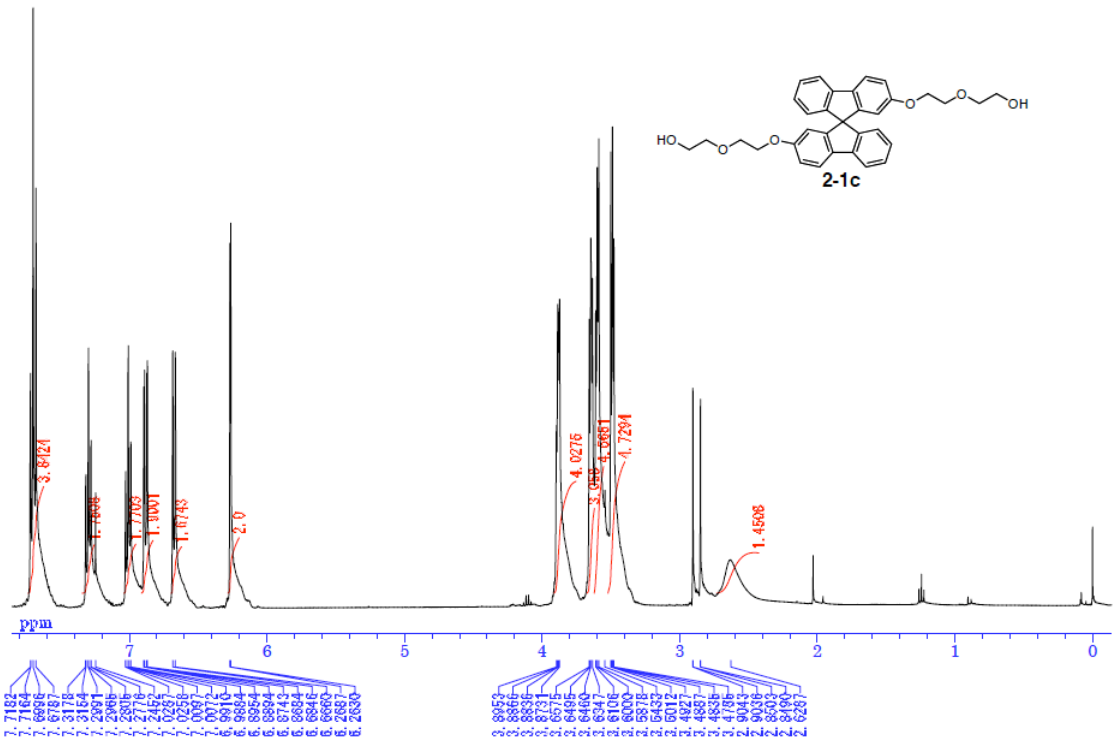


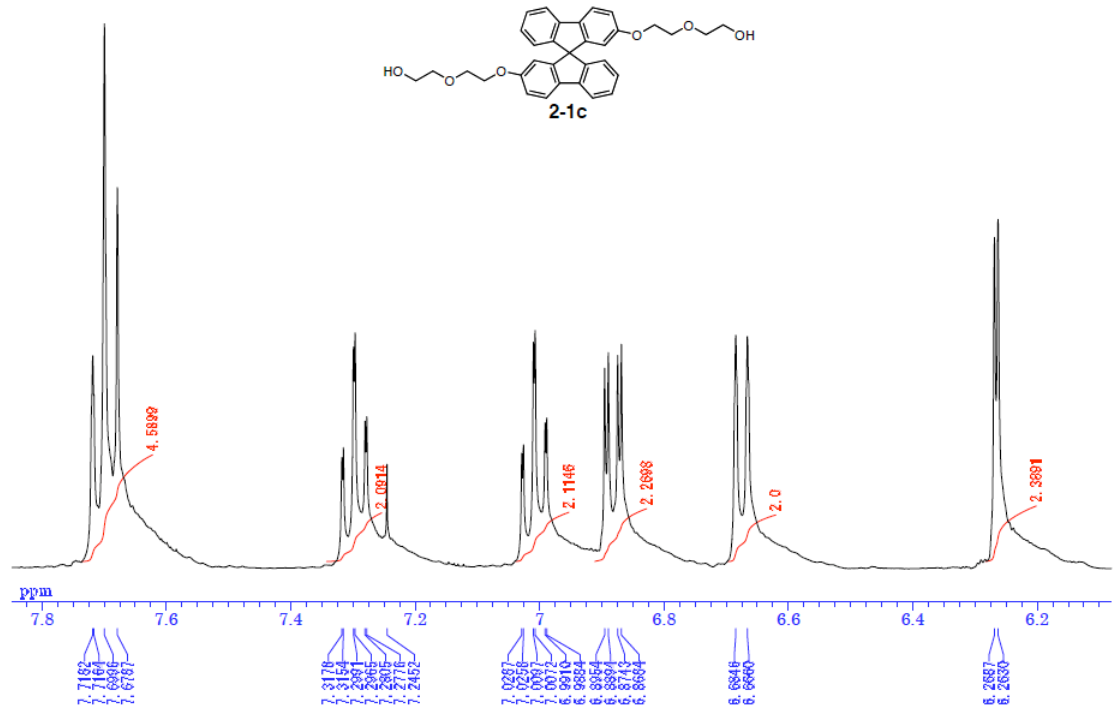
^{13}C NMR spectrum of **2-1b** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



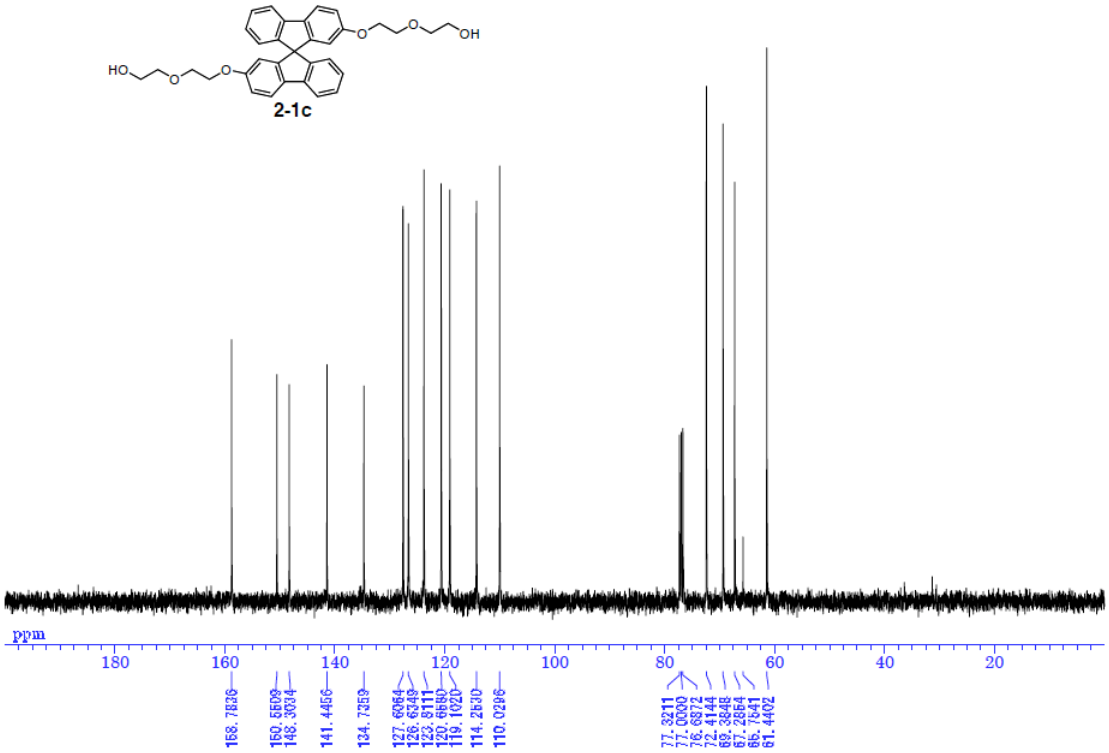
IR spectrum of **2-1b**

^{1}H NMR spectrum of **2-1c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)

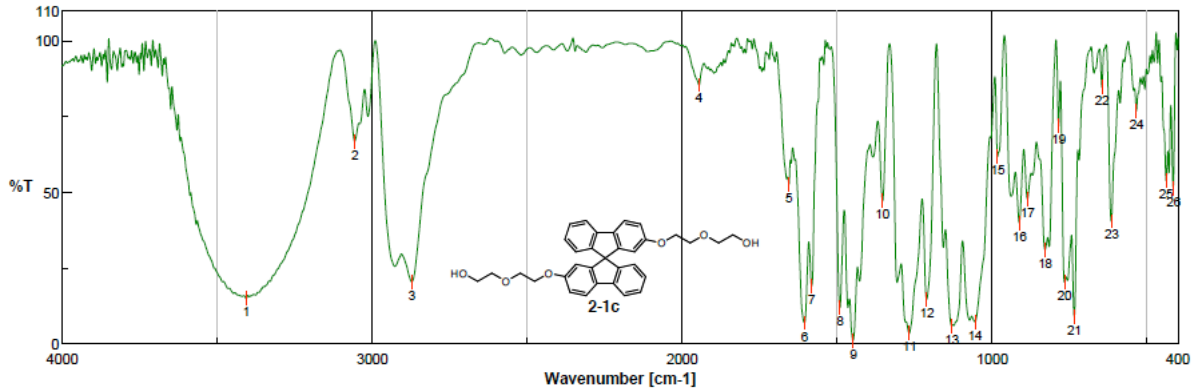




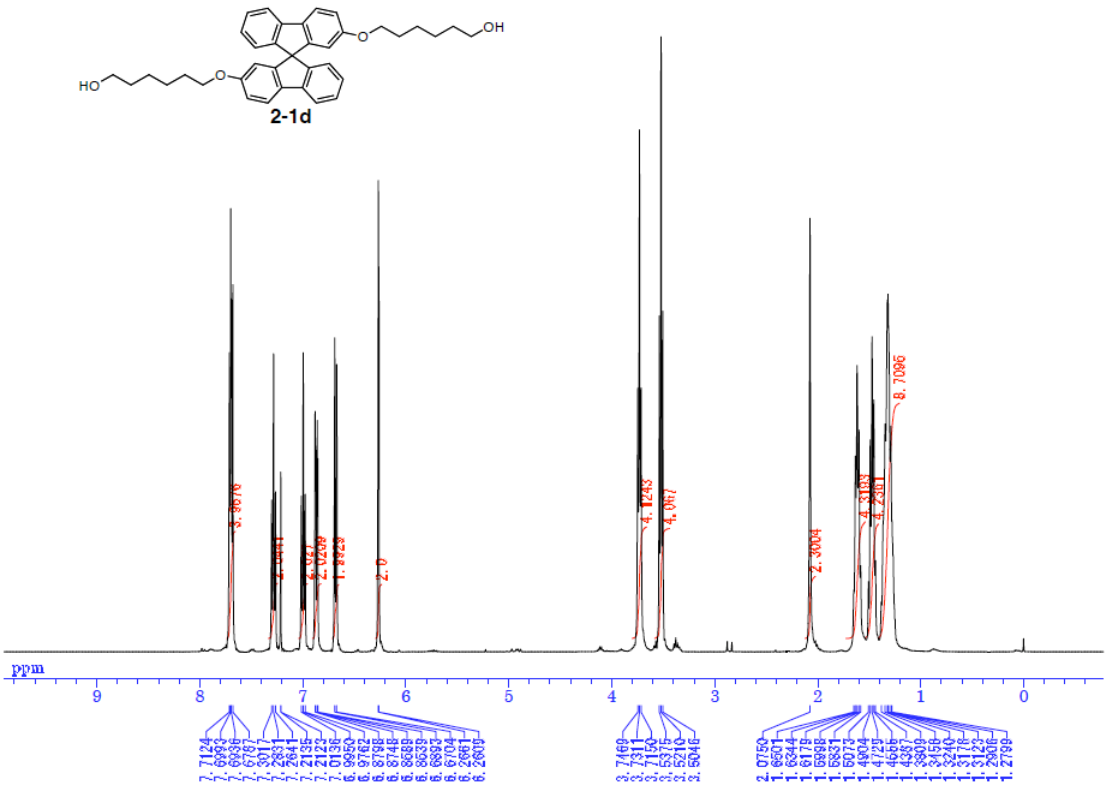
^{1}H NMR spectrum of **2-1c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



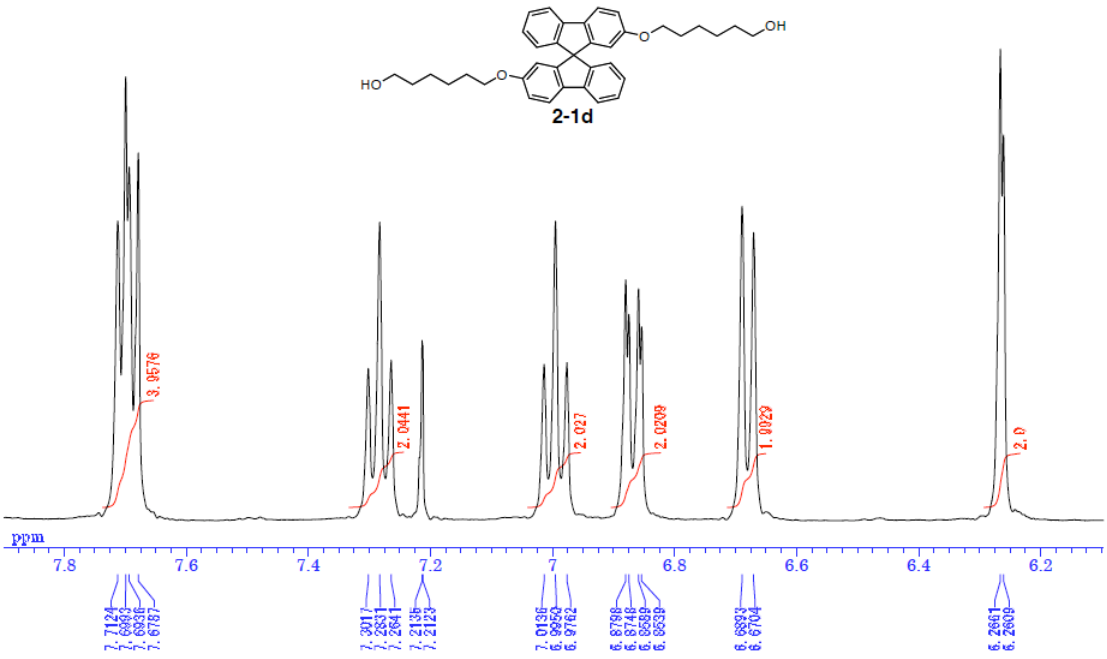
^{13}C NMR spectrum of **2-1c** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



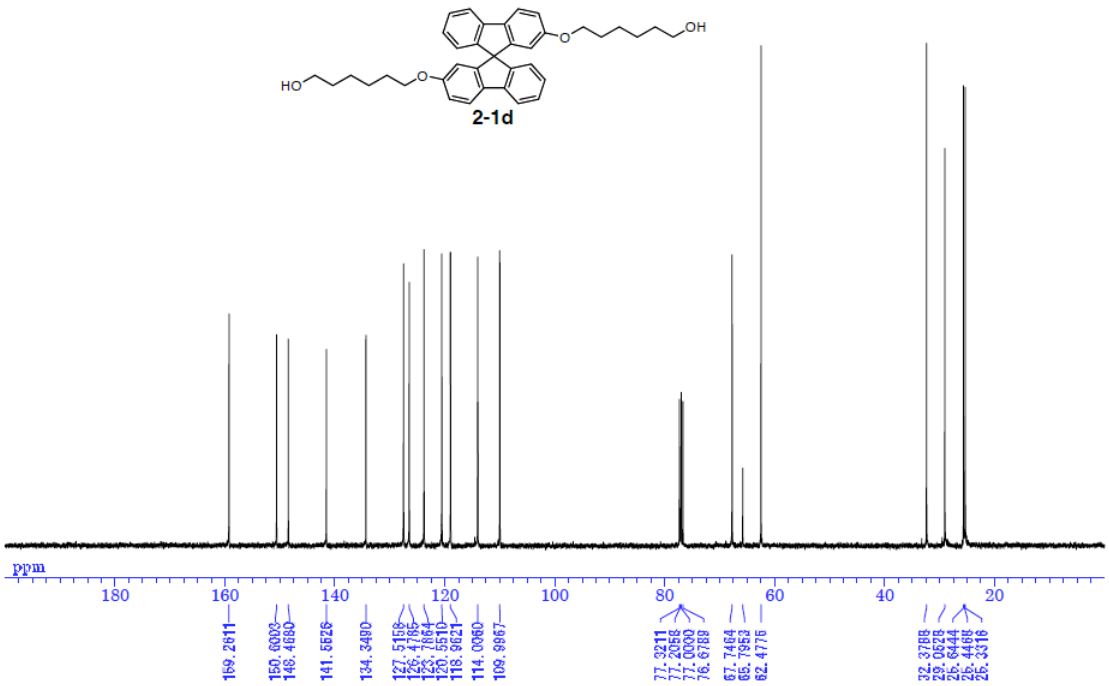
IR spectrum of **2-1c**



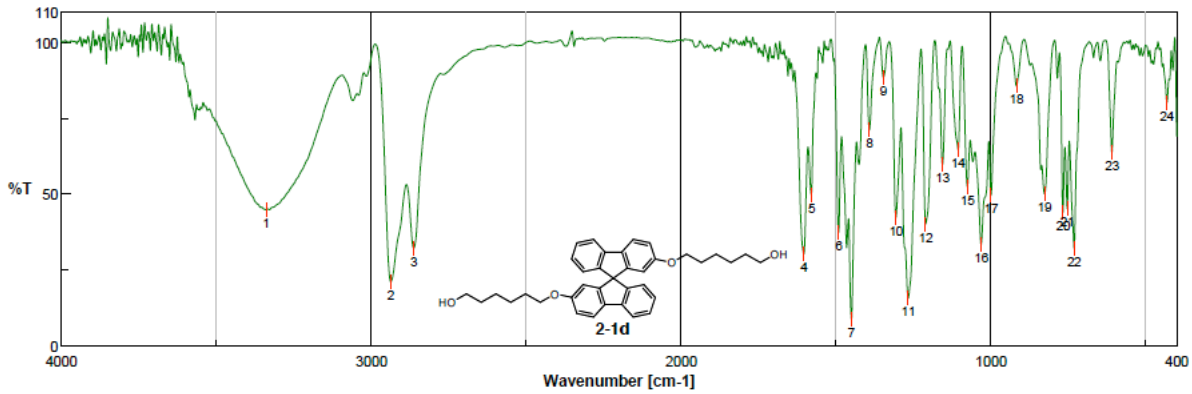
^{1}H NMR spectrum of **2-1d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



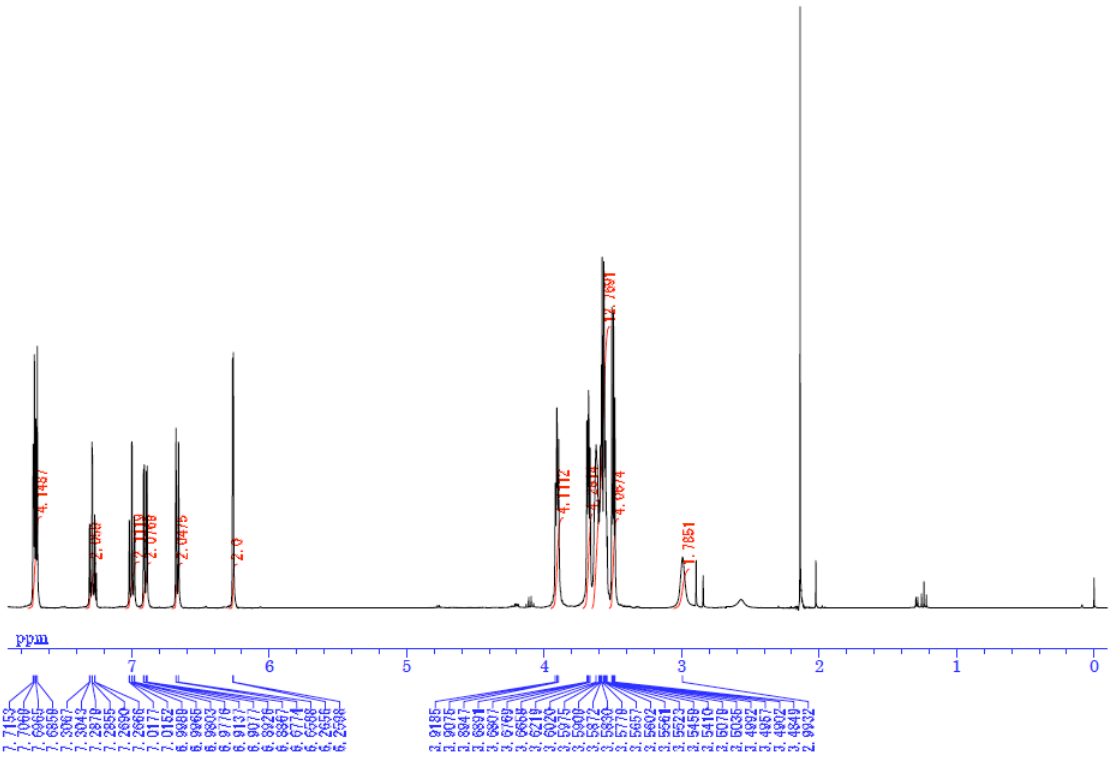
^{1}H NMR spectrum of **2-1d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



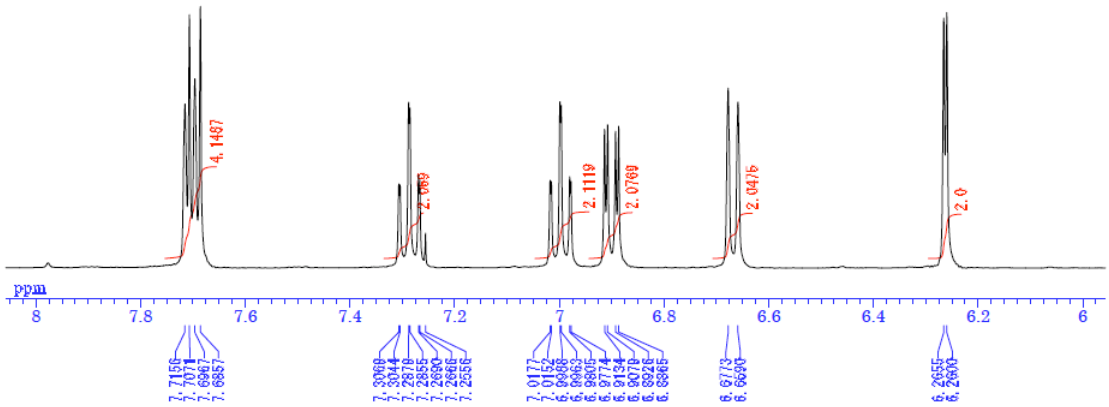
^{13}C NMR spectrum of **2-1d** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



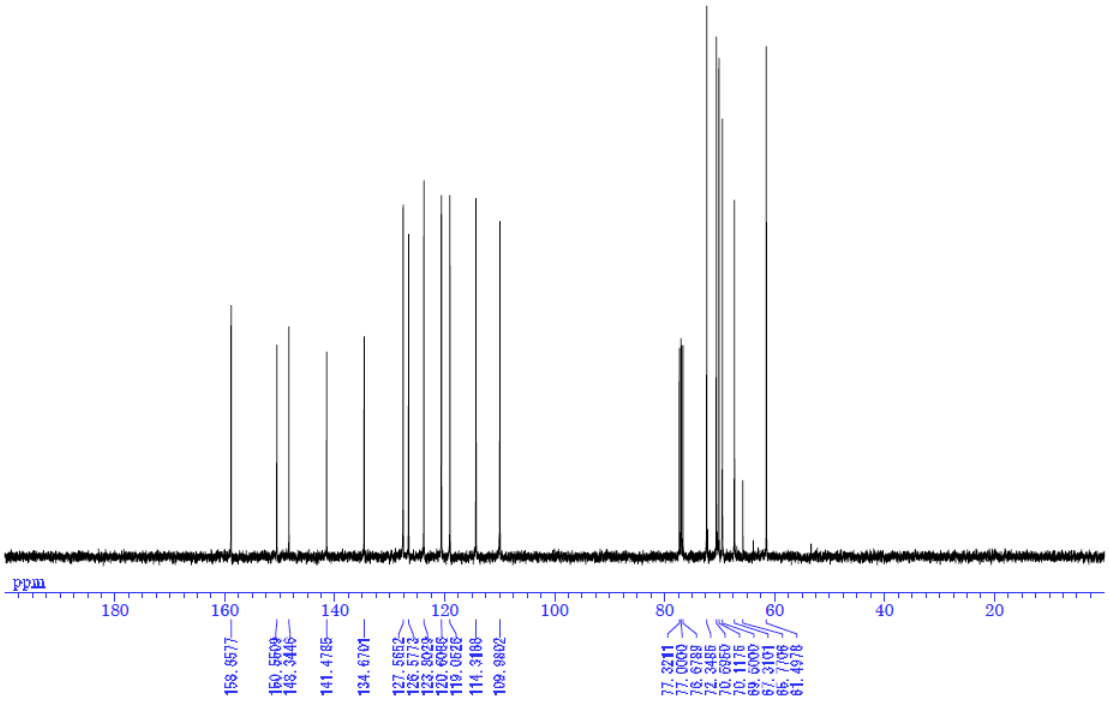
IR spectrum of **2-1d**



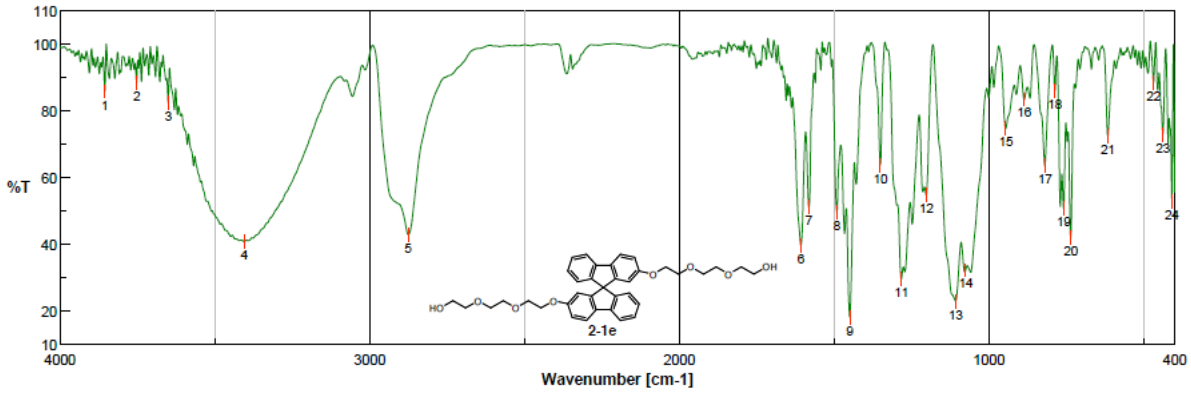
^{1}H NMR spectrum of **2-1e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



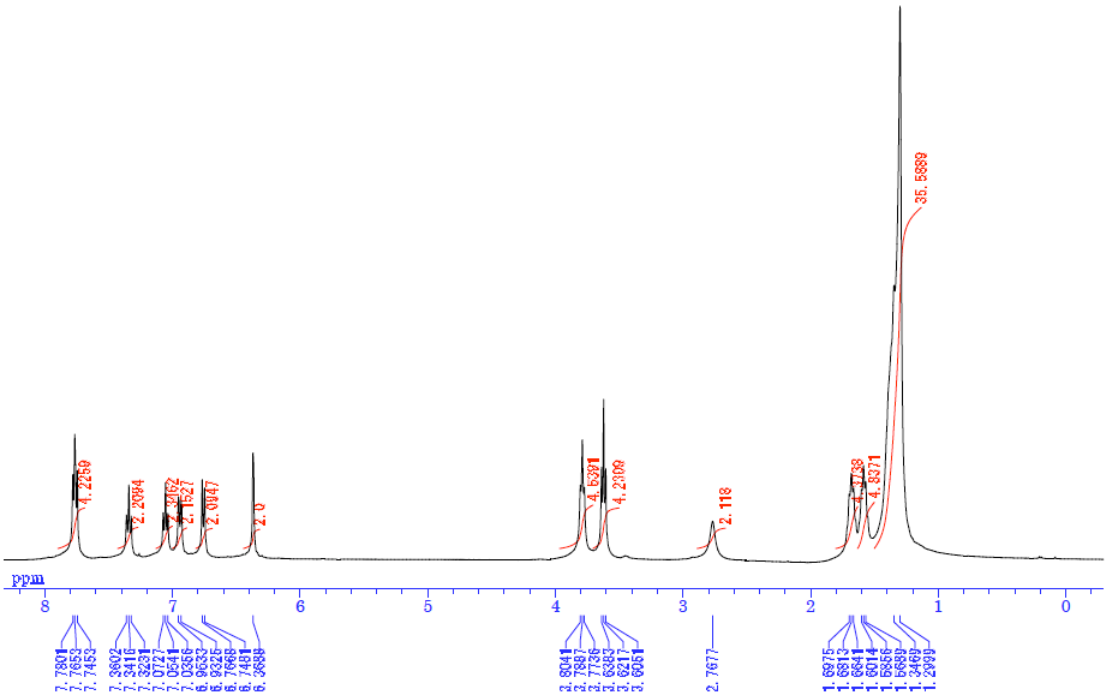
^{1}H NMR spectrum of **2-1e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



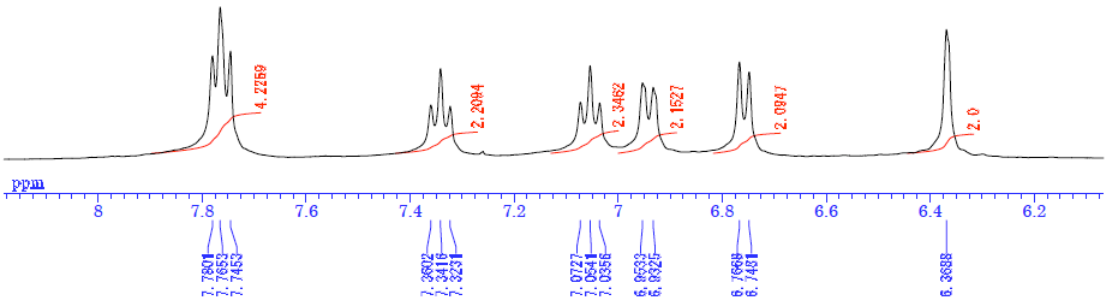
^{13}C NMR spectrum of **2-1e** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



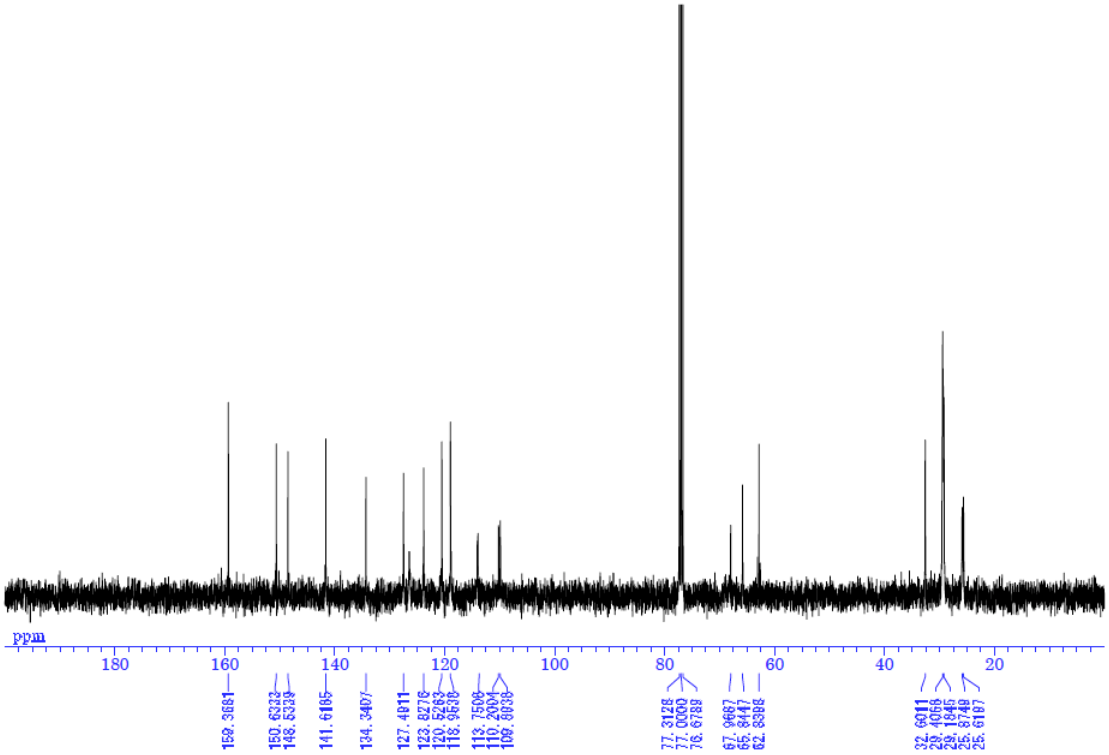
IR spectrum of **2-1e**



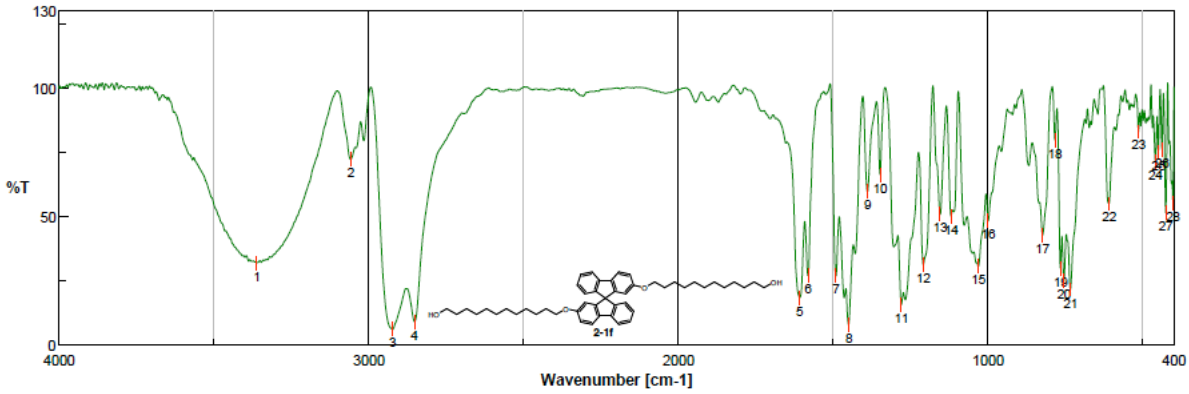
^{1}H NMR spectrum of **2-1f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



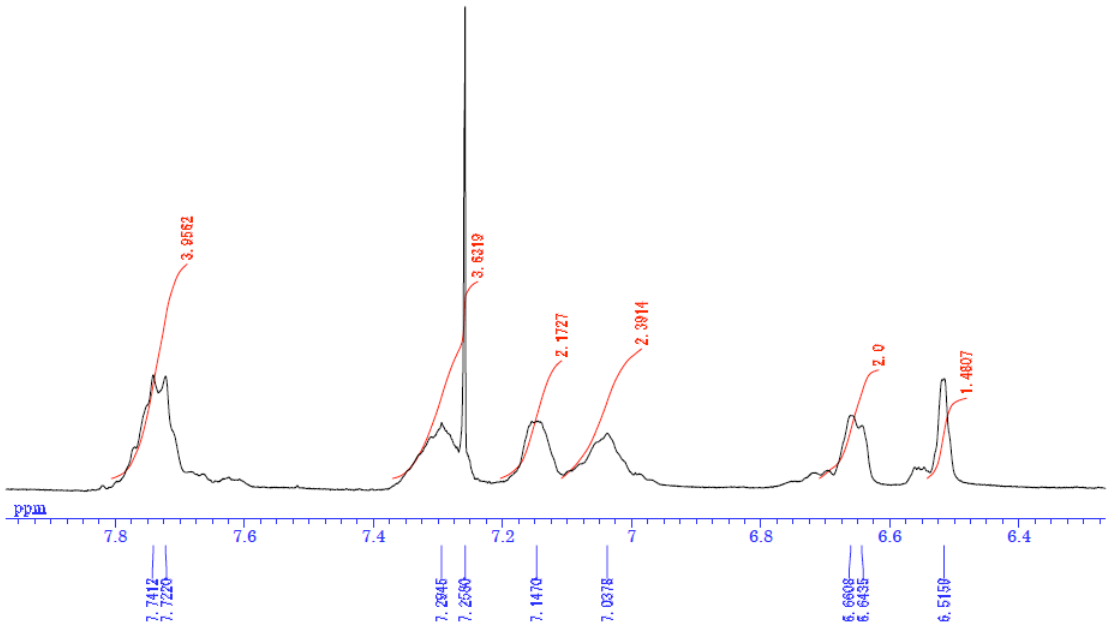
^{1}H NMR spectrum of **2-1f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



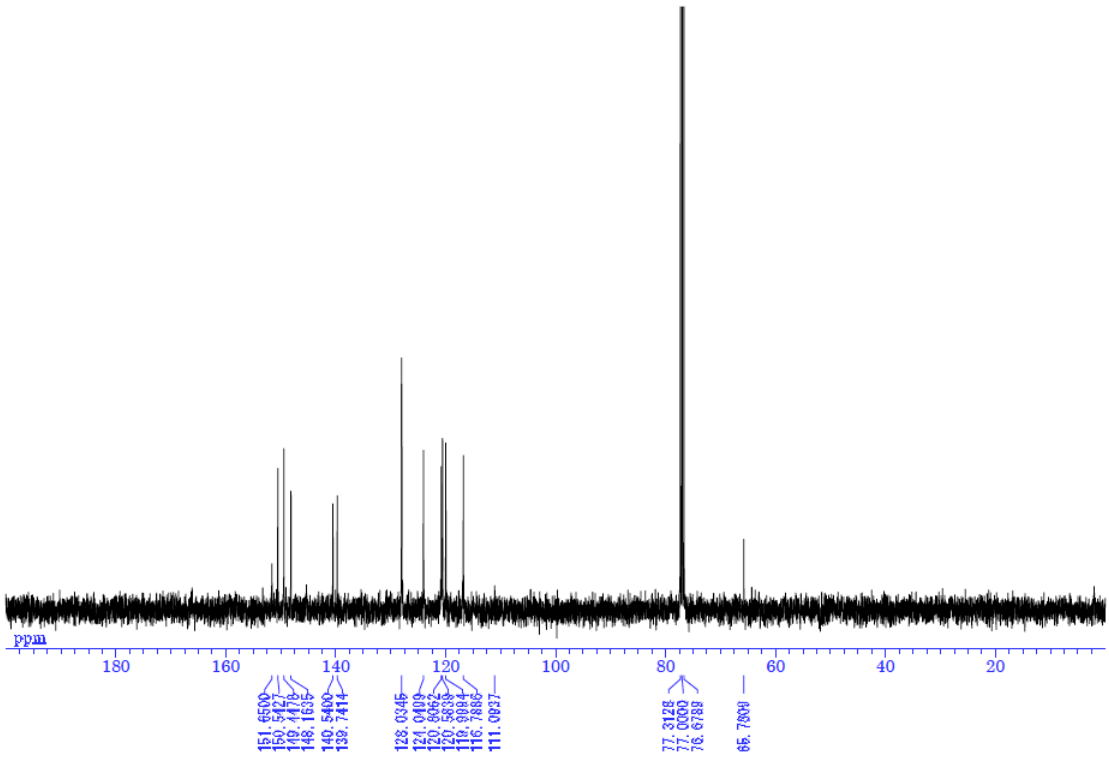
^{13}C NMR spectrum of **2-1f** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



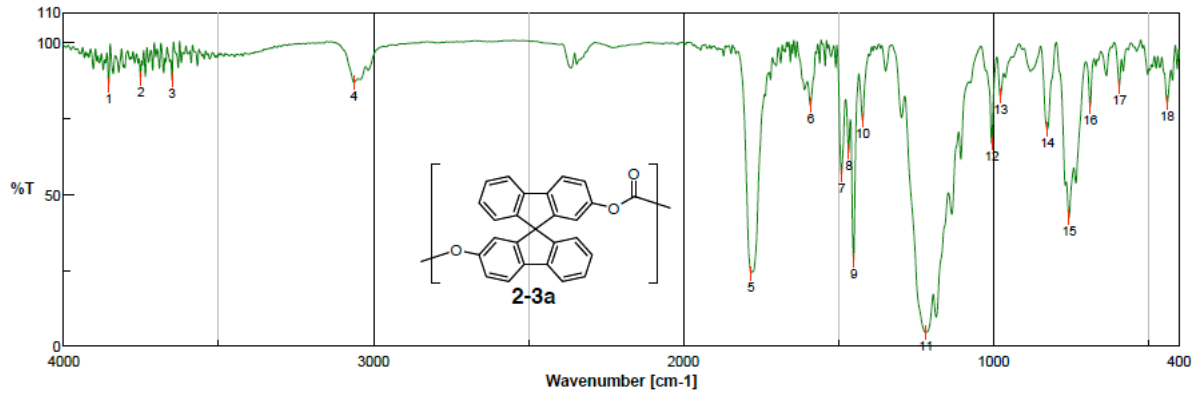
IR spectrum of **2-1f**



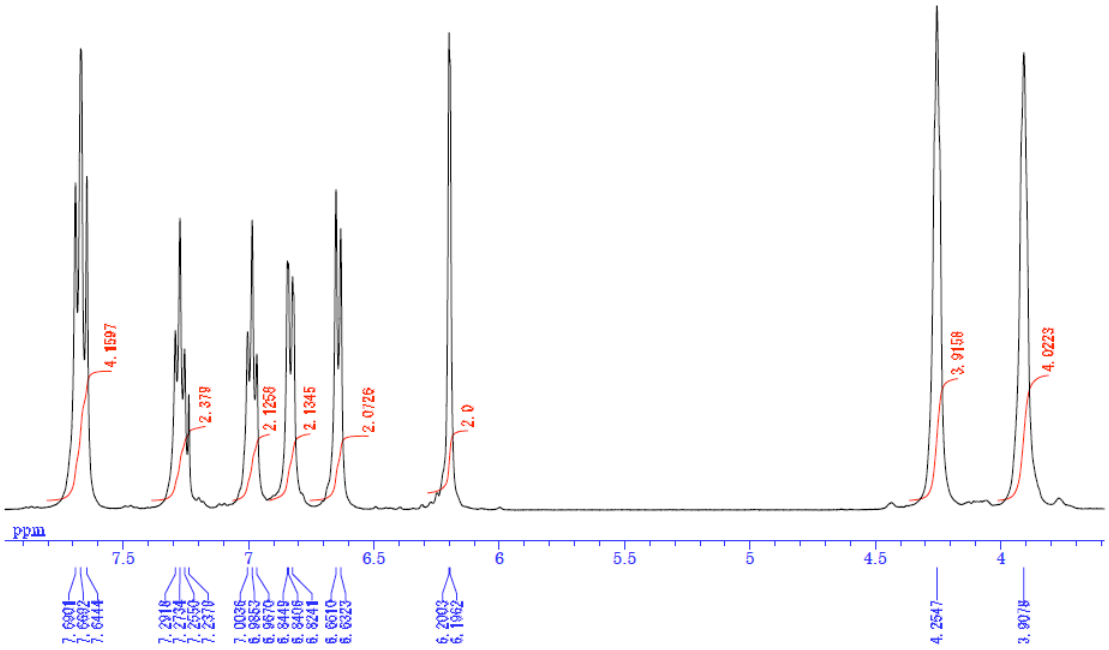
^{1}H NMR spectrum of **2-3a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



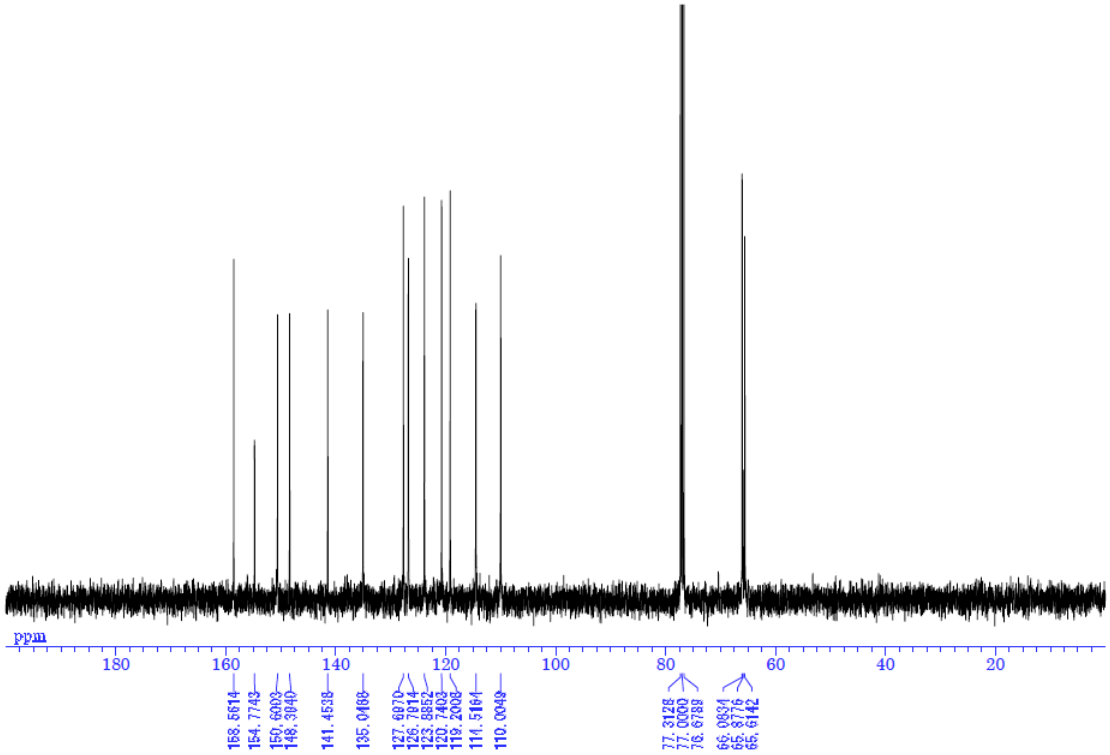
^{13}C NMR spectrum of **2-3a** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



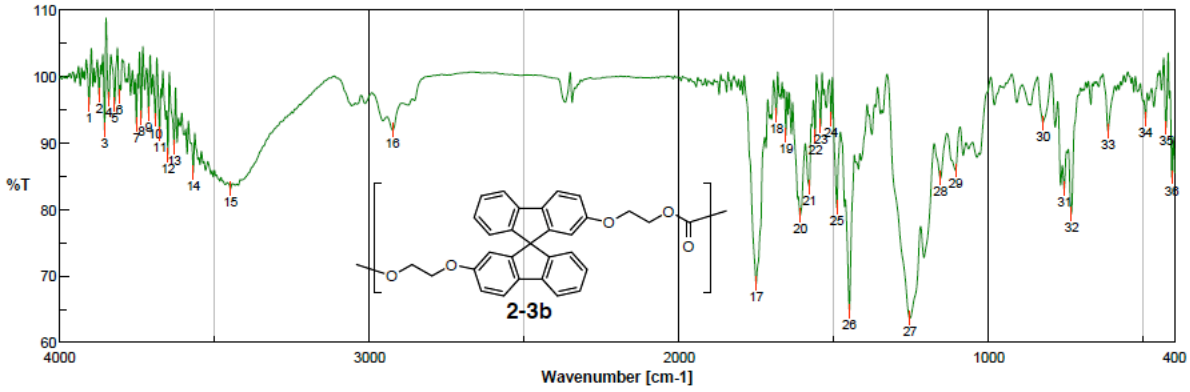
IR spectrum of **2-3a**



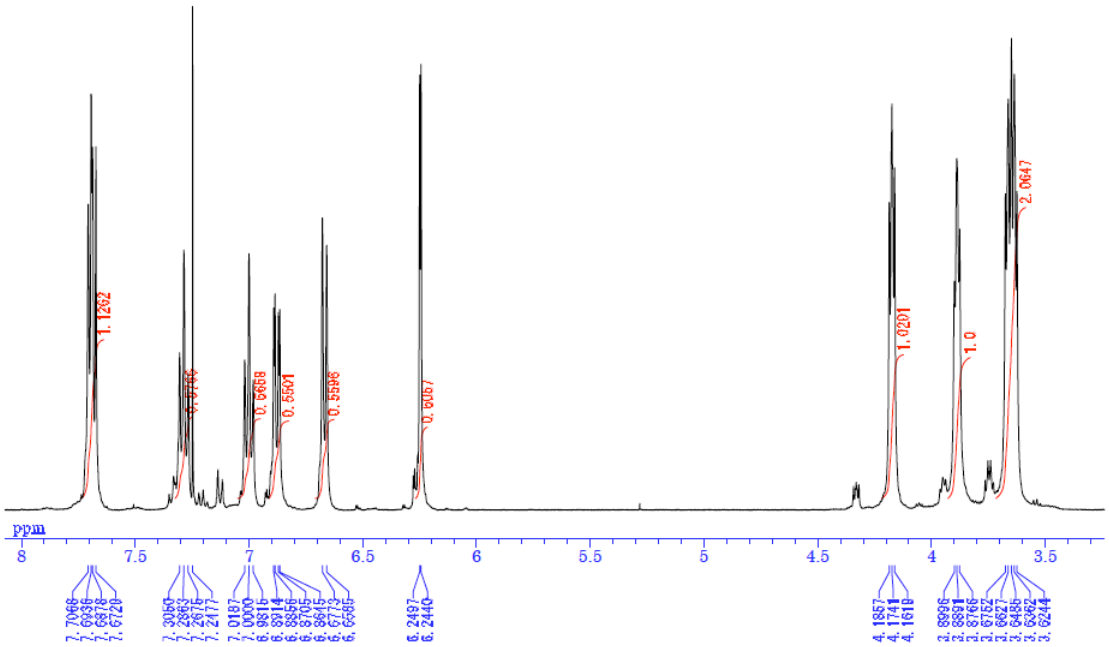
^{1}H NMR spectrum of **2-3b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



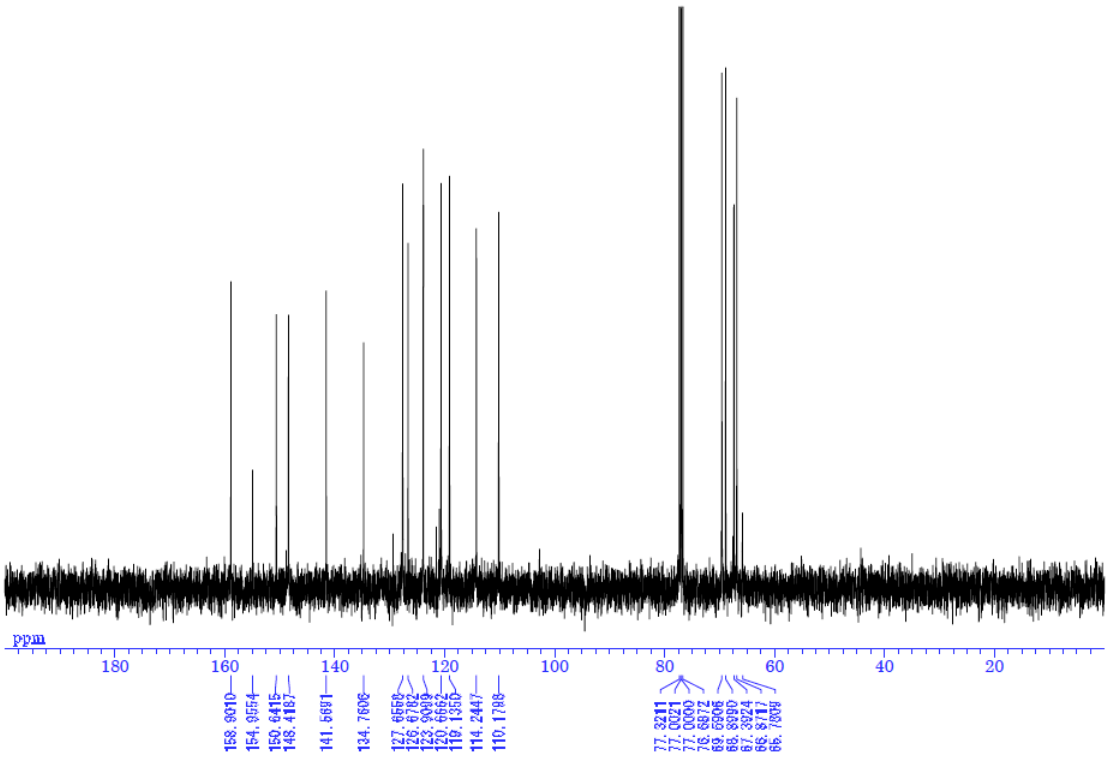
^{13}C NMR spectrum of **2-3b** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



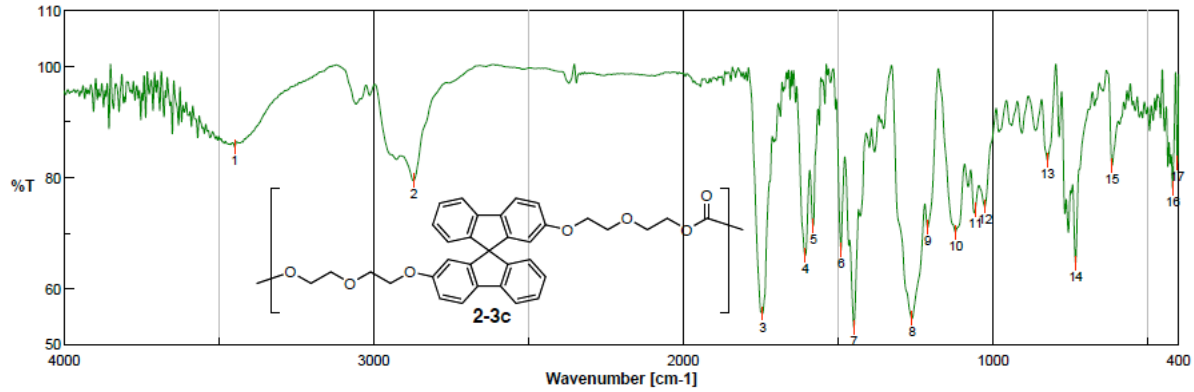
IR spectrum of **2-3b**



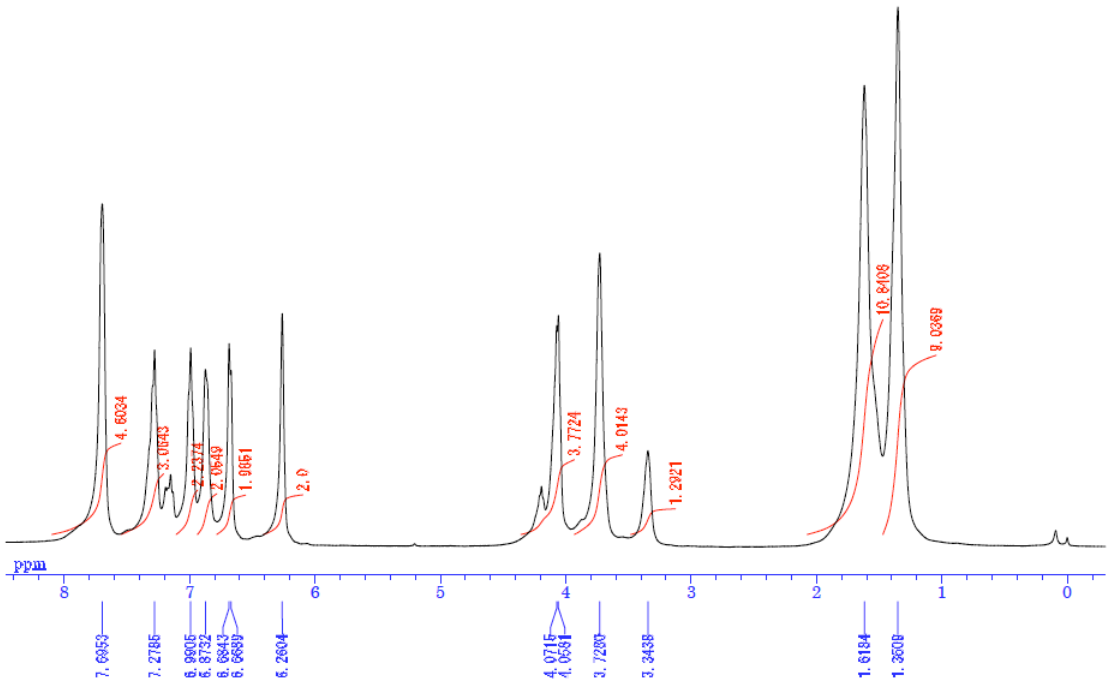
^{1}H NMR spectrum of **2-3c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



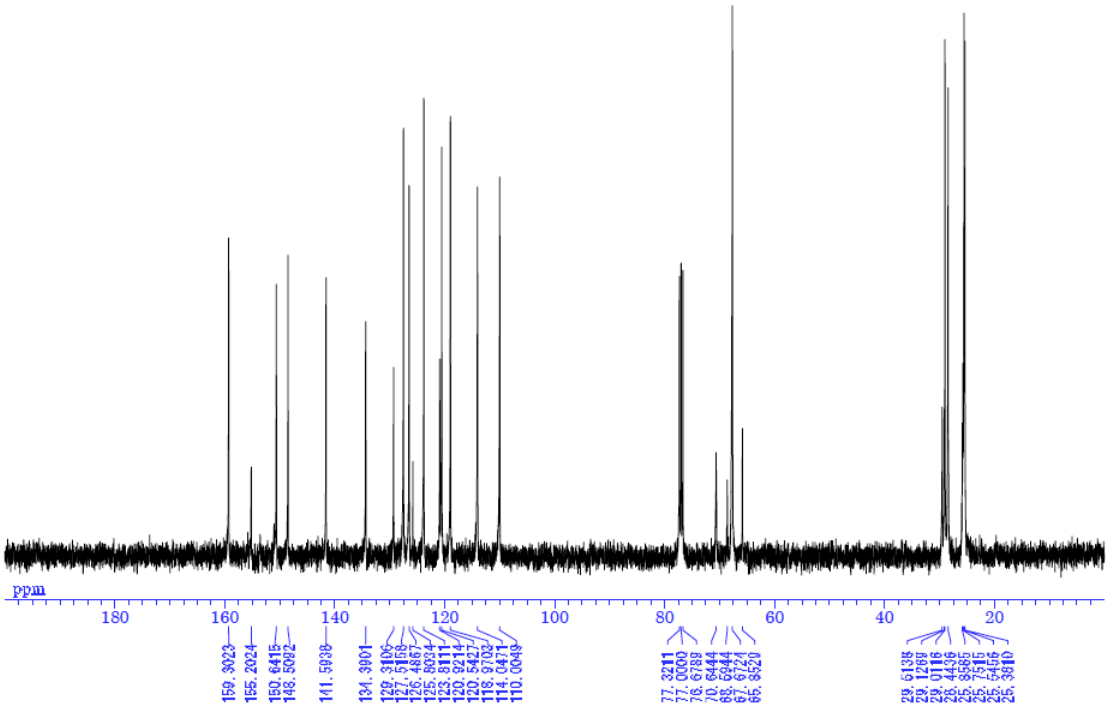
^{13}C NMR spectrum of **2-3c** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



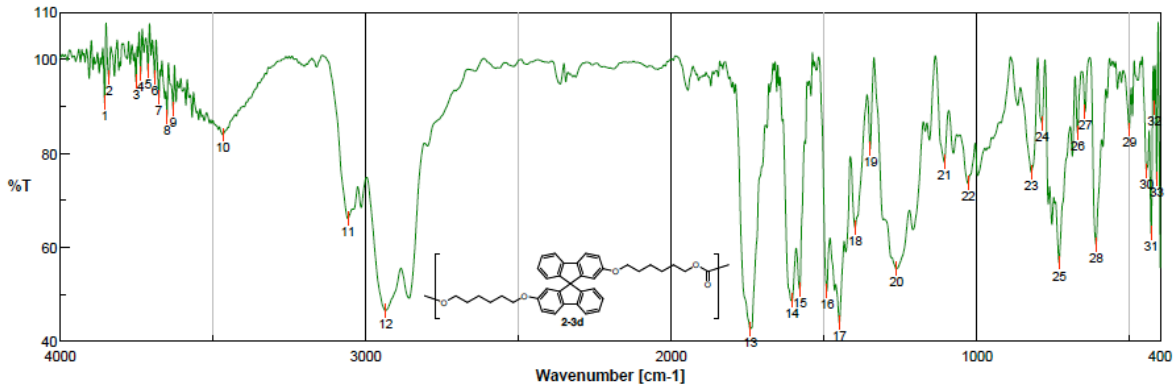
IR spectrum of **2-3c**



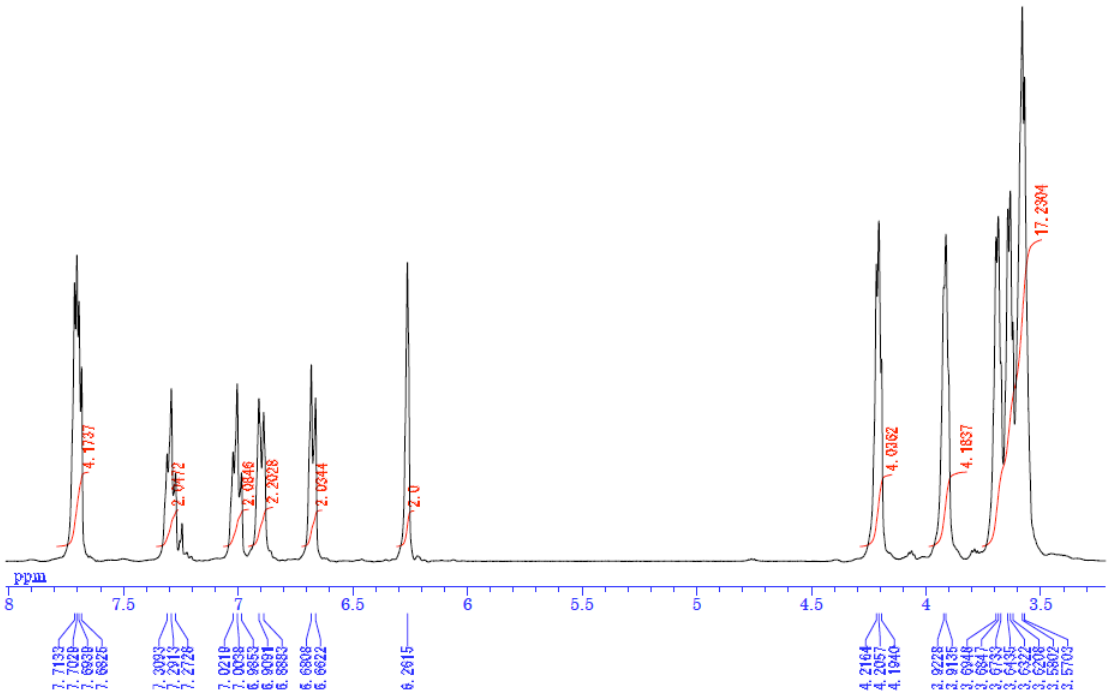
^{1}H NMR spectrum of **2-3d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



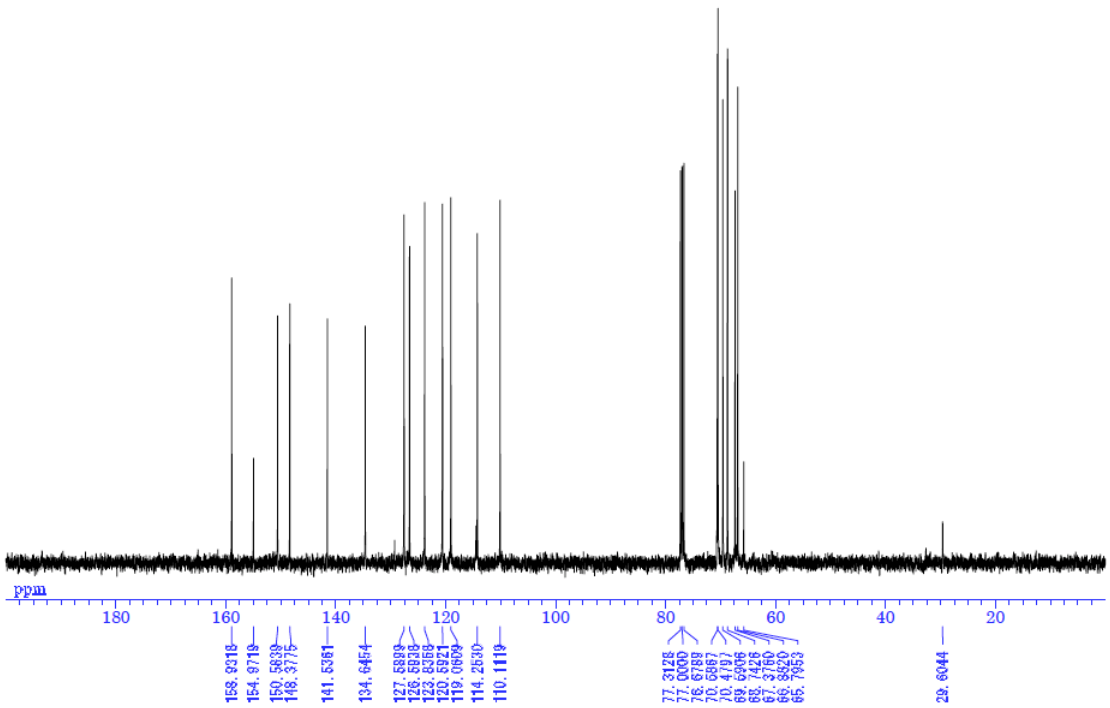
^{13}C NMR spectrum of **2-3d** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



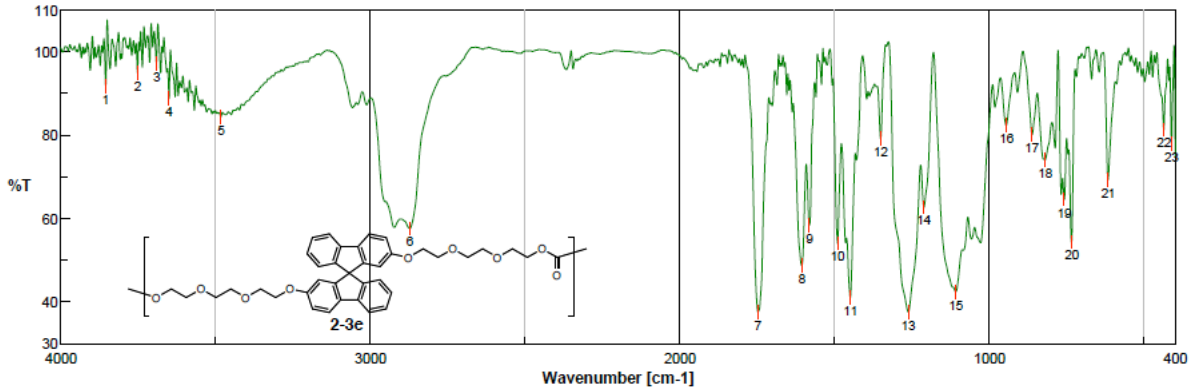
IR spectrum of **2-3d**



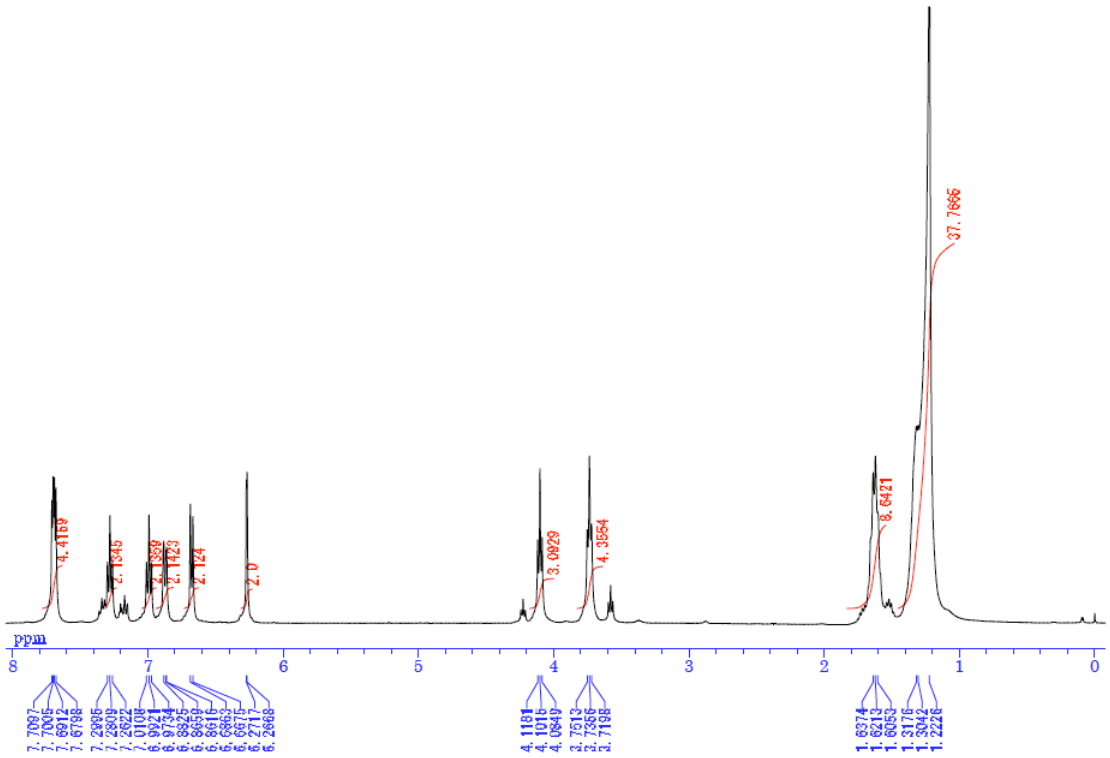
^{1}H NMR spectrum of **2-3e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



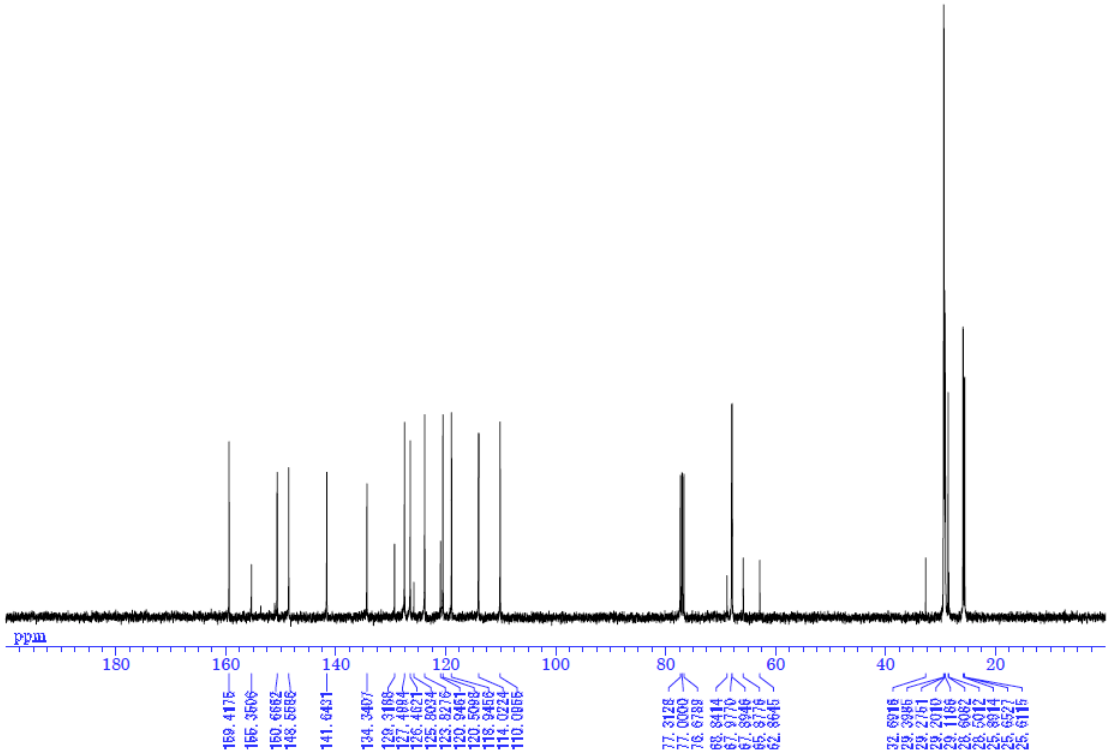
^{13}C NMR spectrum of **2-3e** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



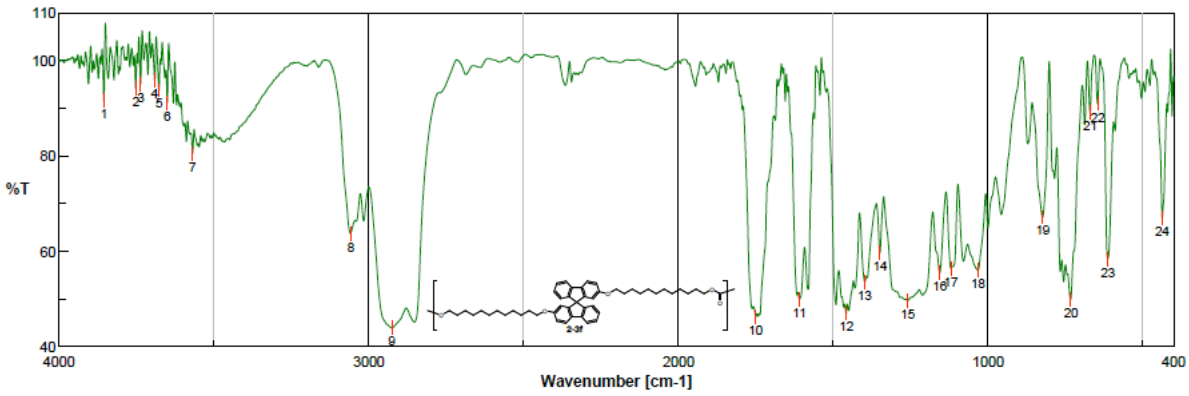
IR spectrum of **2-3e**



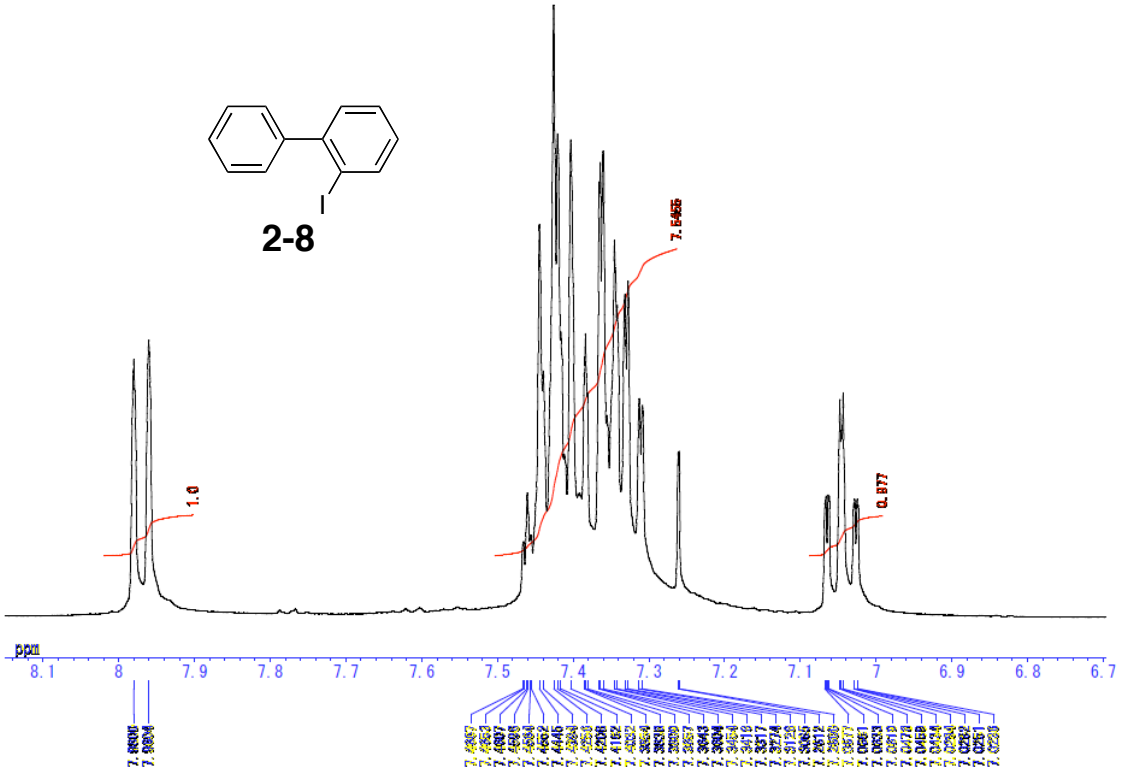
^{1}H NMR spectrum of **2-3f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



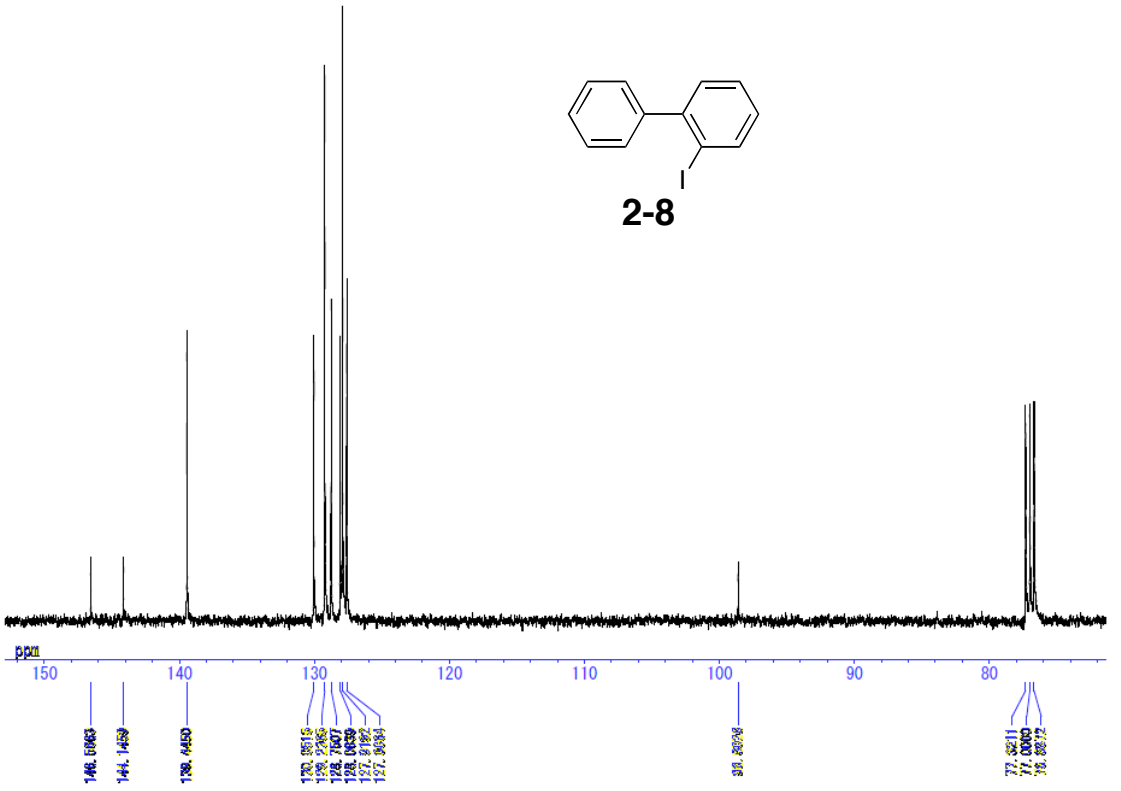
^{13}C NMR spectrum of **2-3f** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



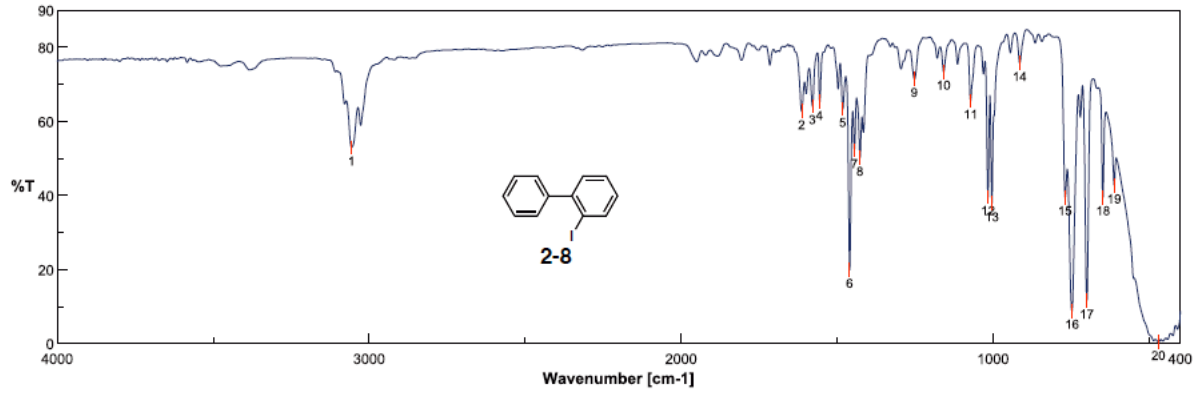
IR spectrum of **2-3f**



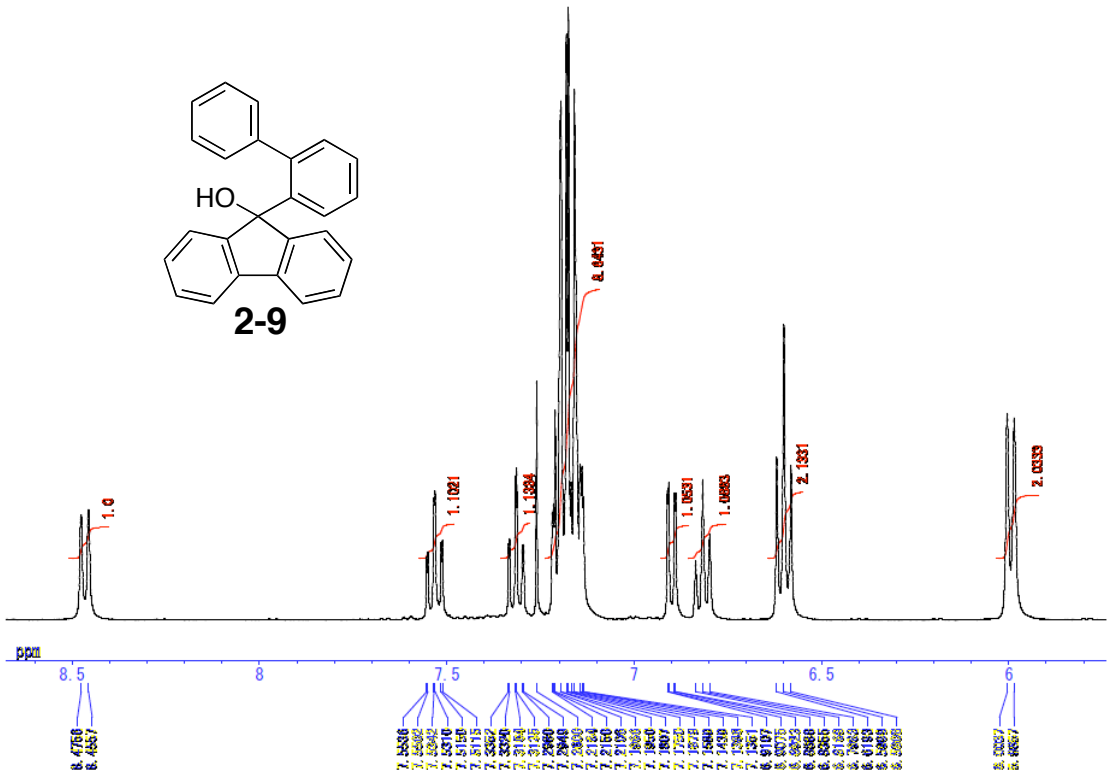
^{1}H NMR spectrum of **2-8** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



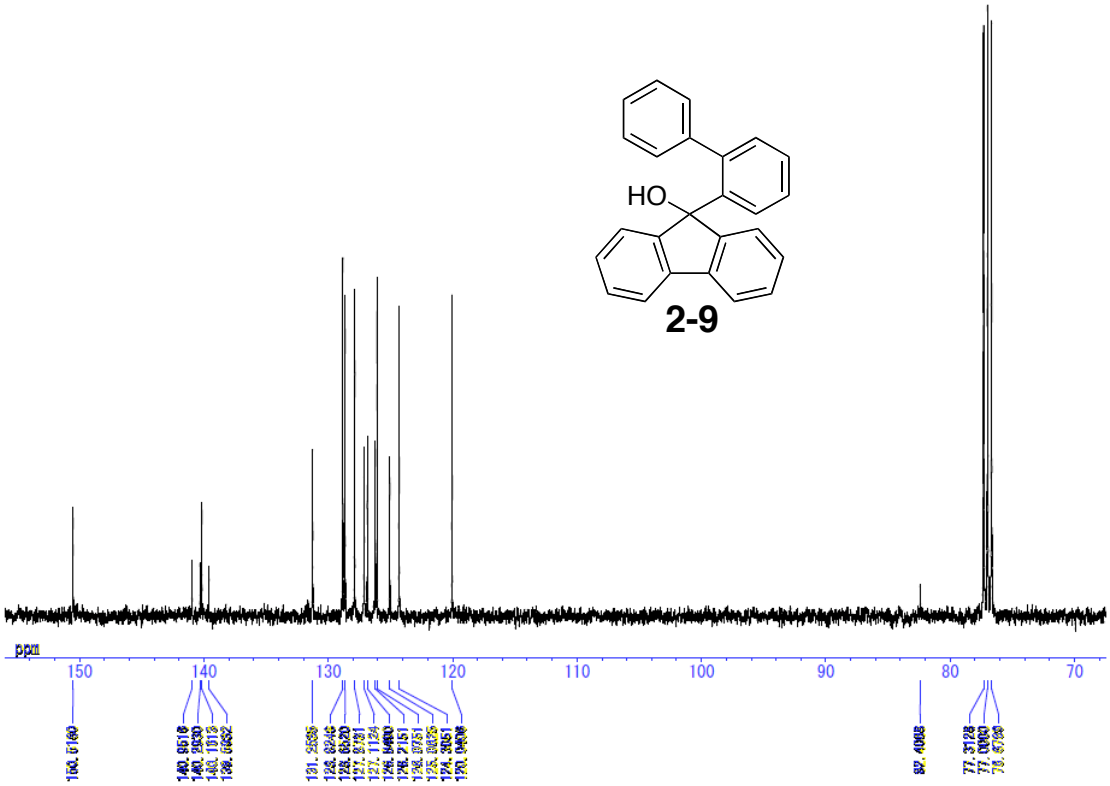
^{13}C NMR spectrum of **2-8** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



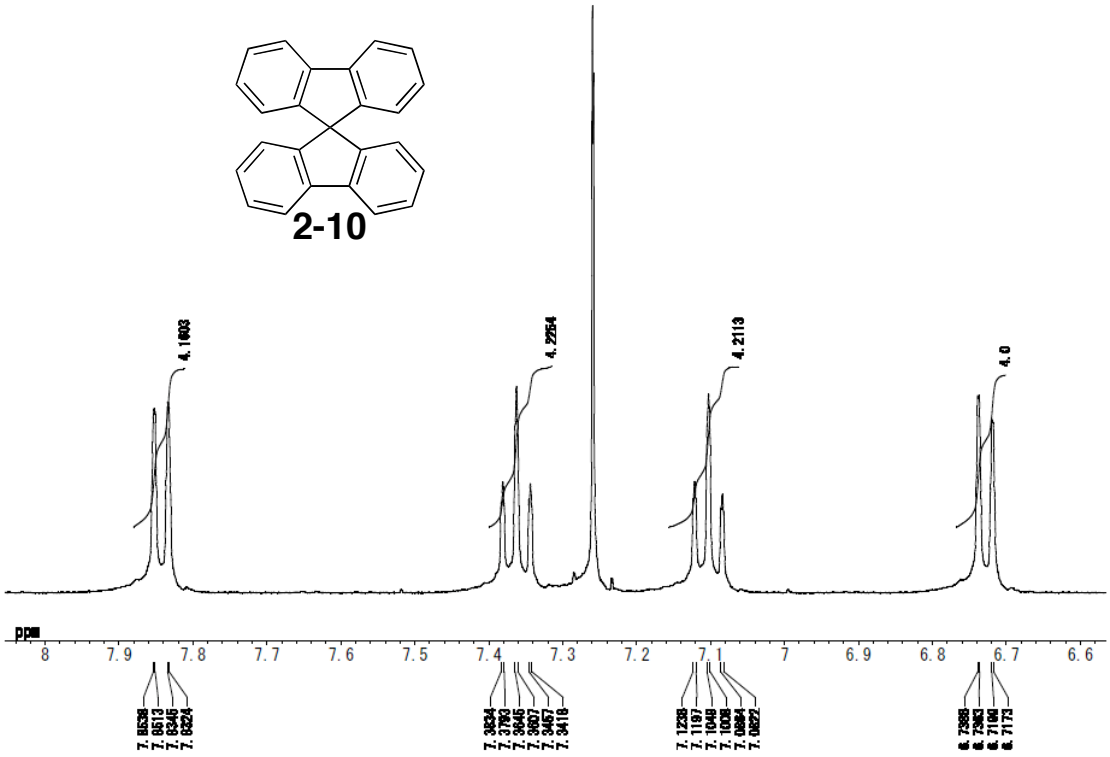
IR spectrum of **2-8**



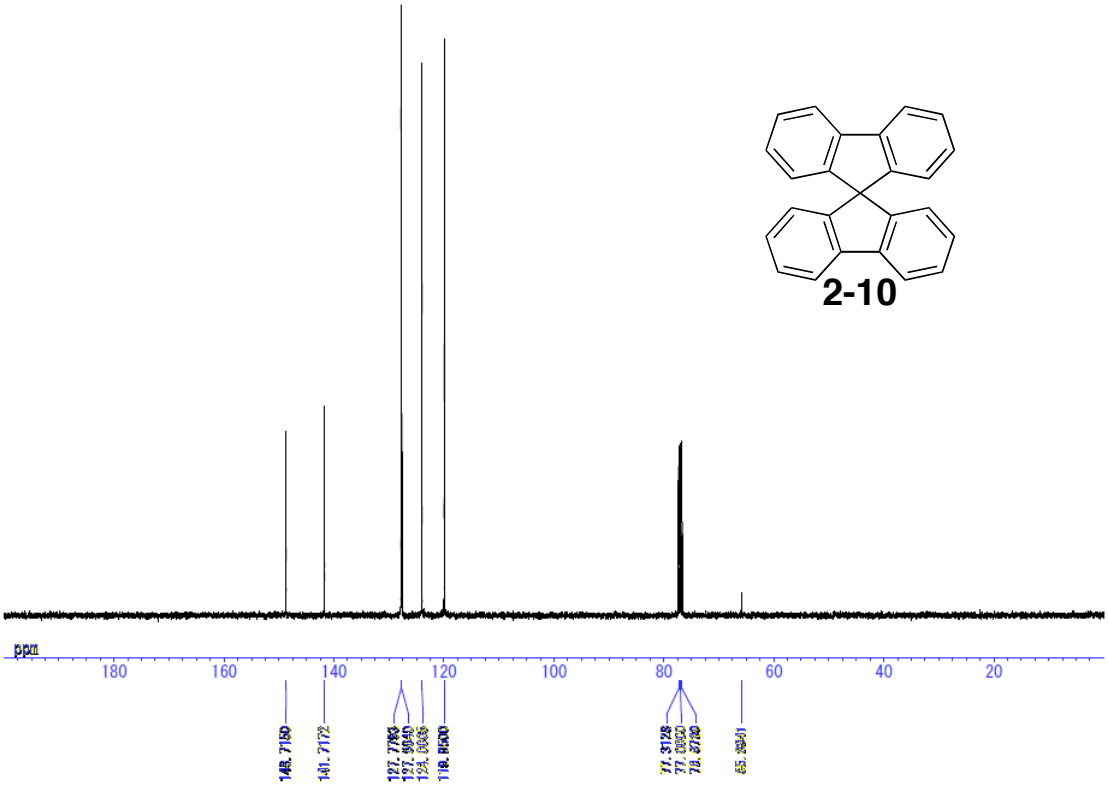
^{1}H NMR spectrum of **2-9** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



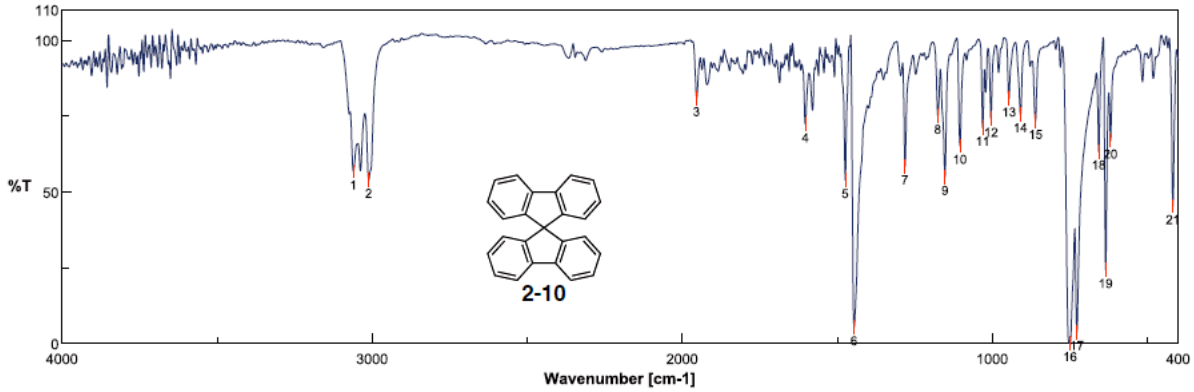
^{13}C NMR spectrum of **2-9** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



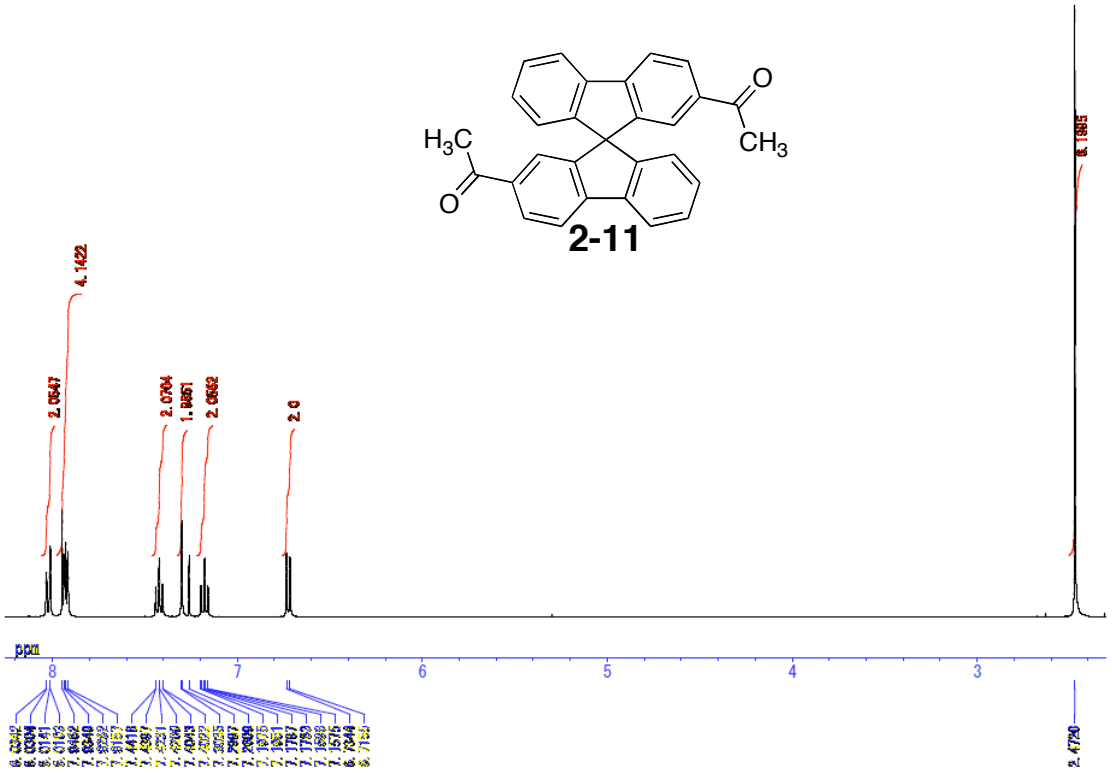
^{1}H NMR spectrum of **2-10** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



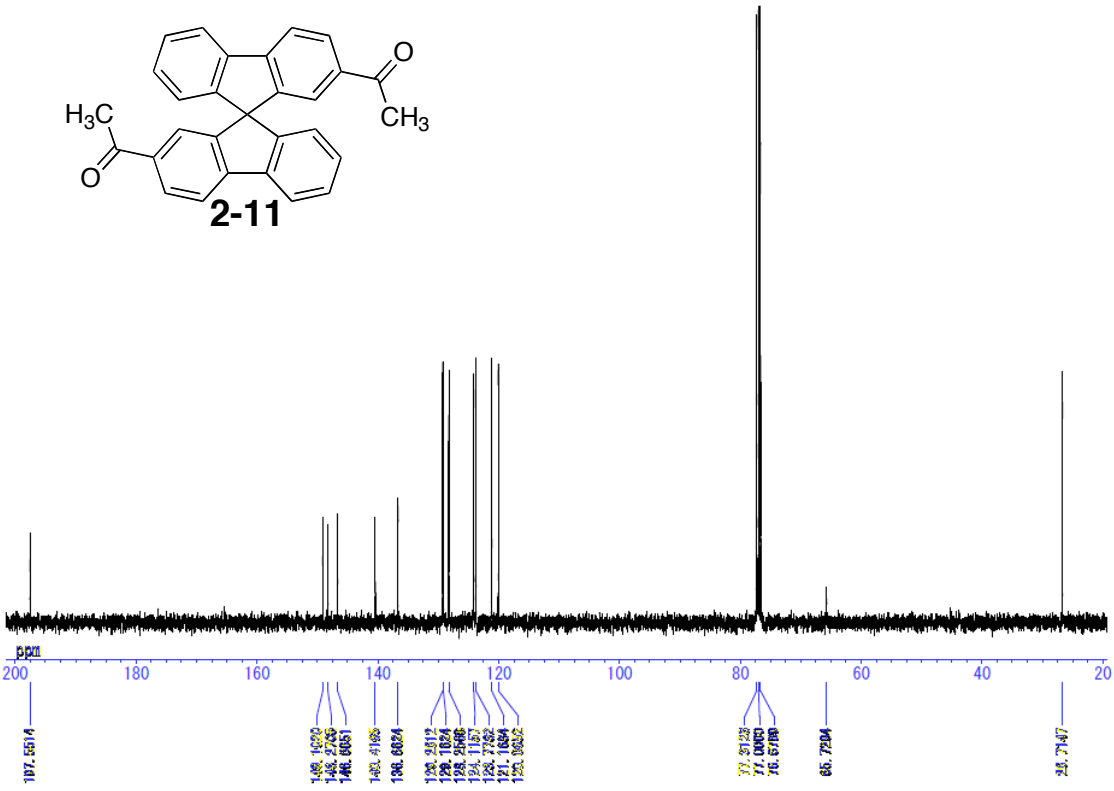
^{13}C NMR spectrum of **2-10** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



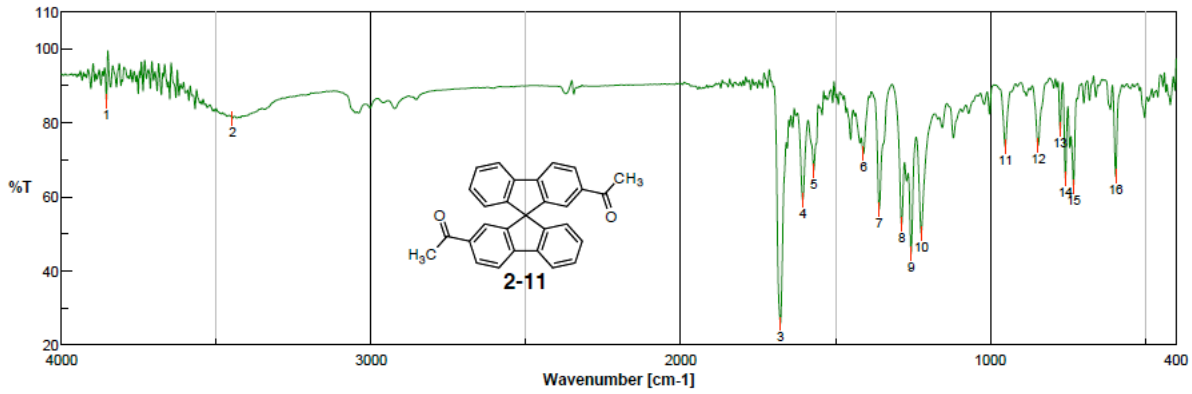
IR spectrum of **2-10**



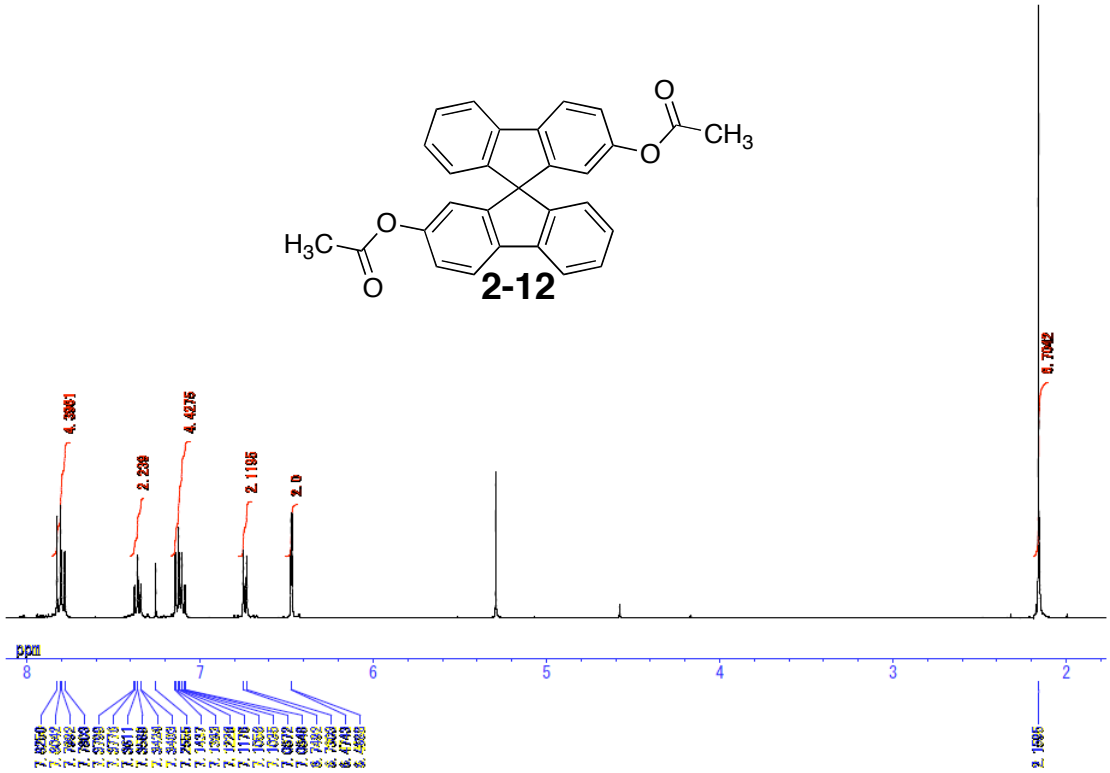
^{1}H NMR spectrum of **2-11** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



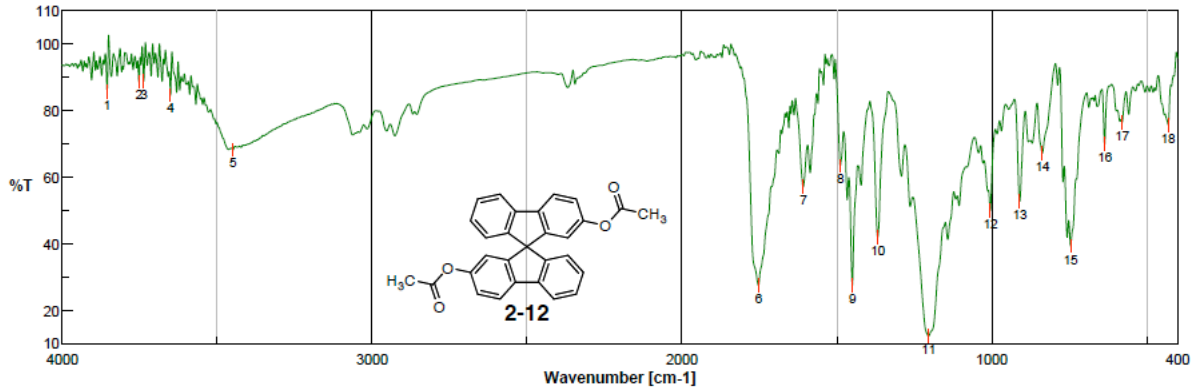
^{13}C NMR spectrum of **2-11** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



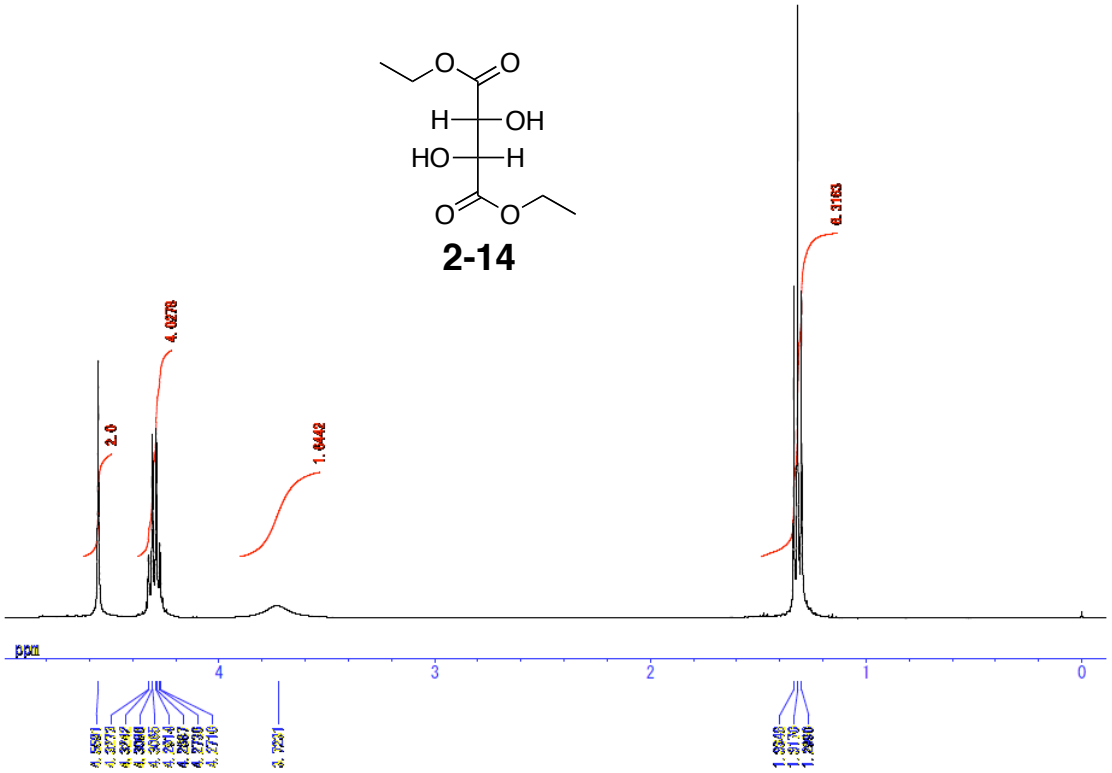
IR spectrum of **2-11**



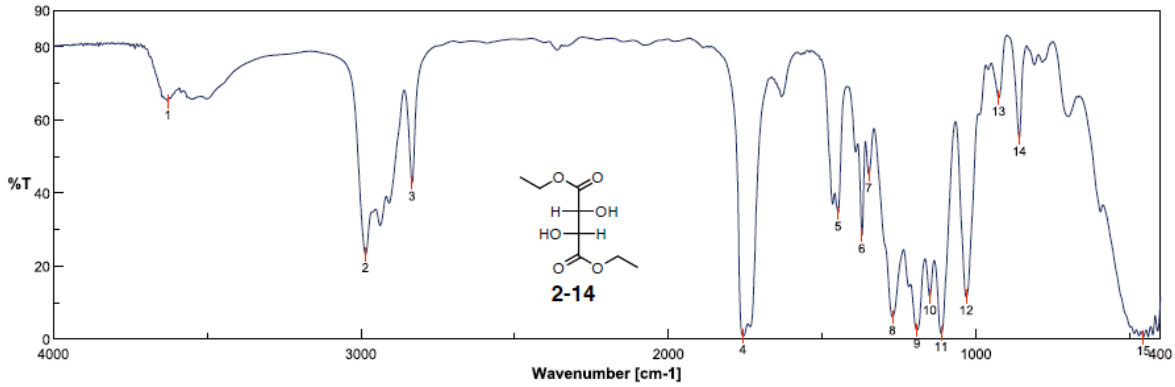
^{1}H NMR spectrum of **2-12** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



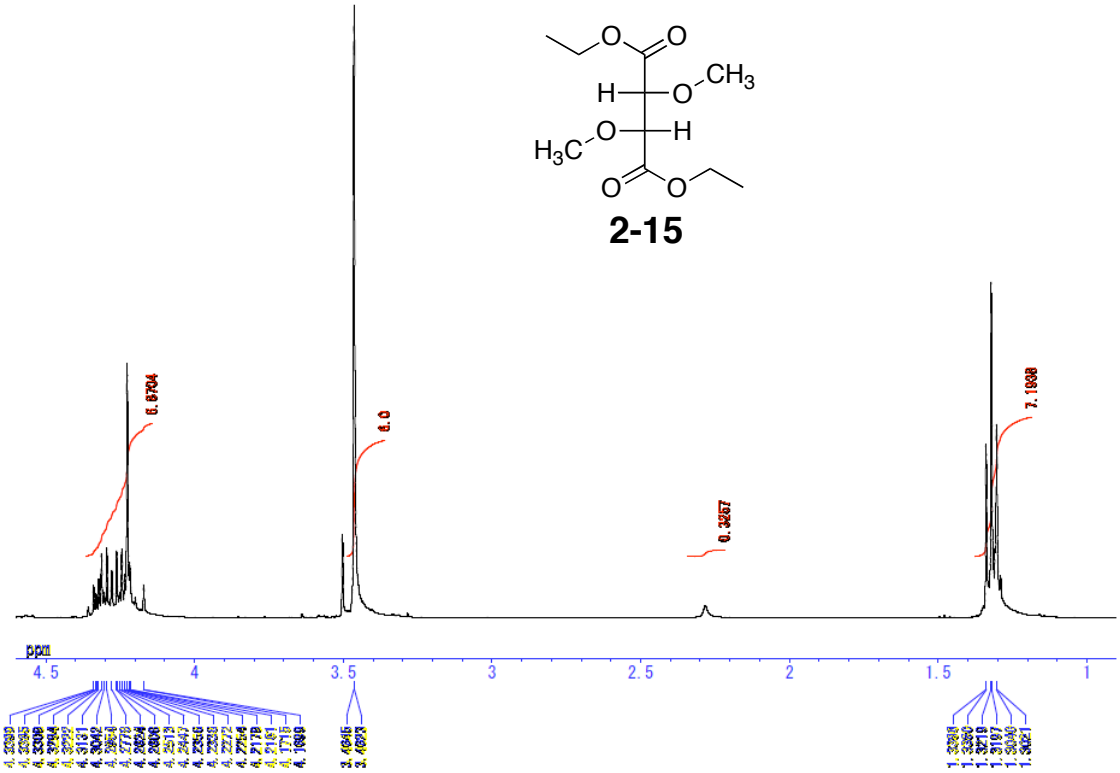
IR spectrum of **2-12**



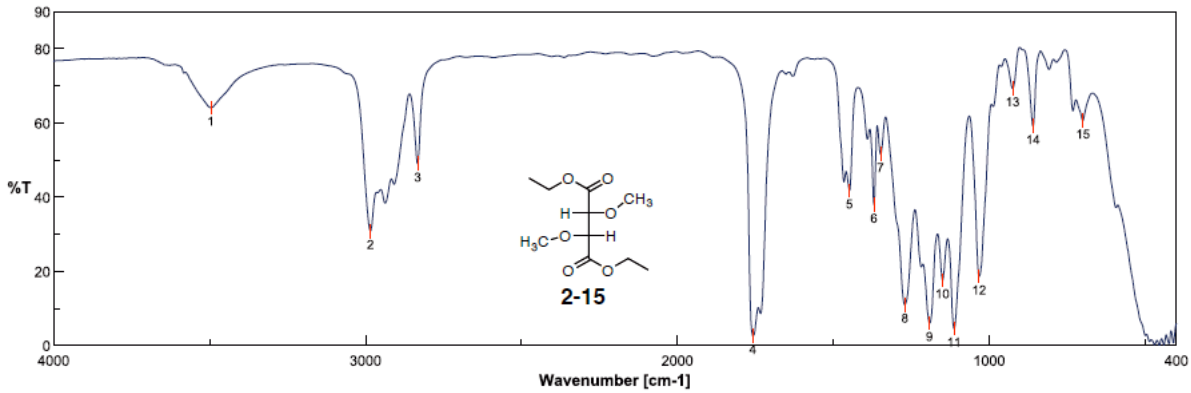
^{1}H NMR spectrum of **2-14** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



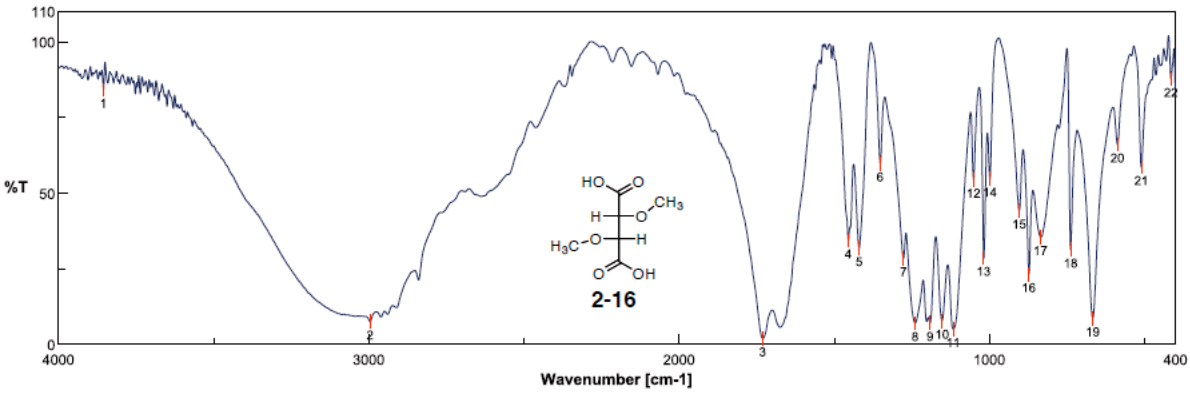
IR spectrum of **2-14**



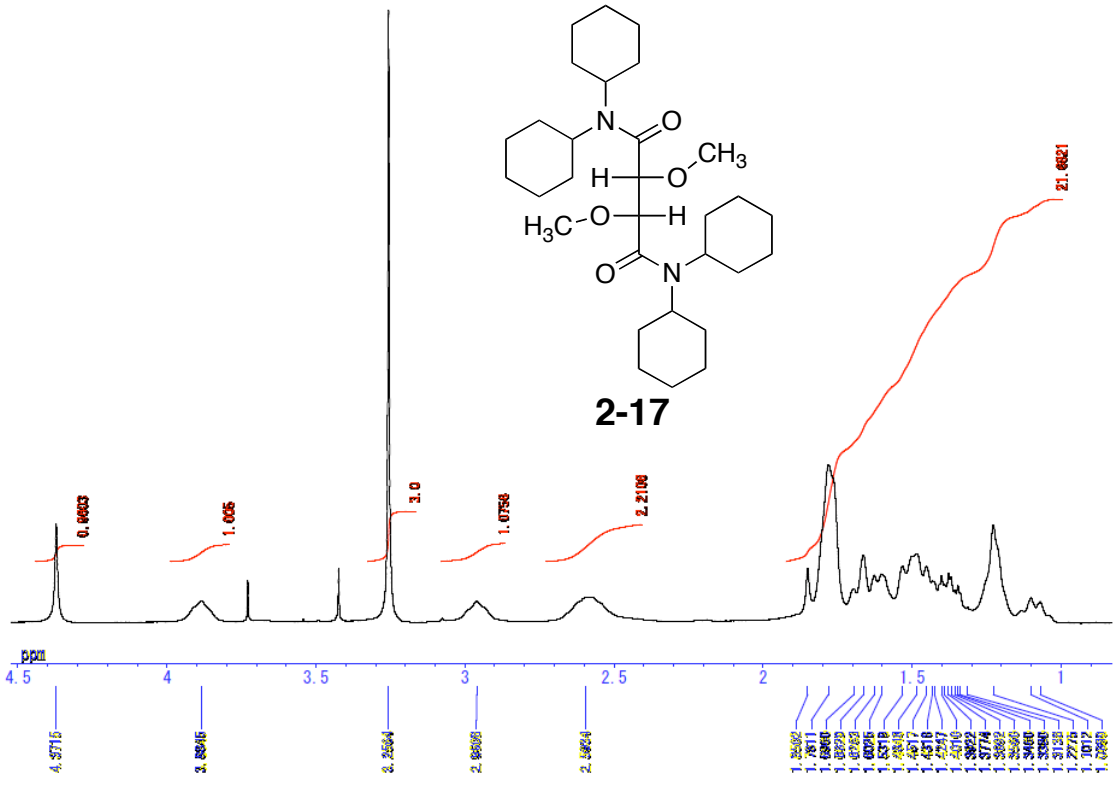
^{1}H NMR spectrum of **2-15** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



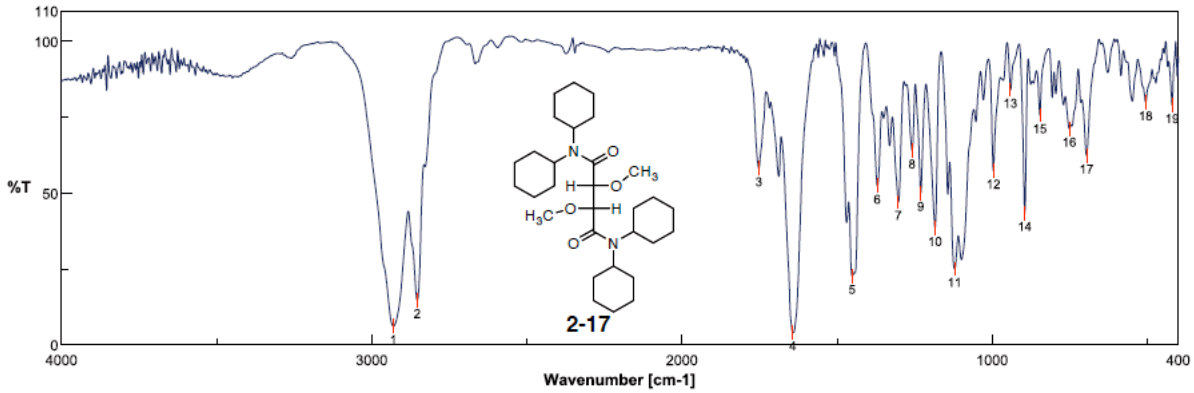
IR spectrum of **2-15**



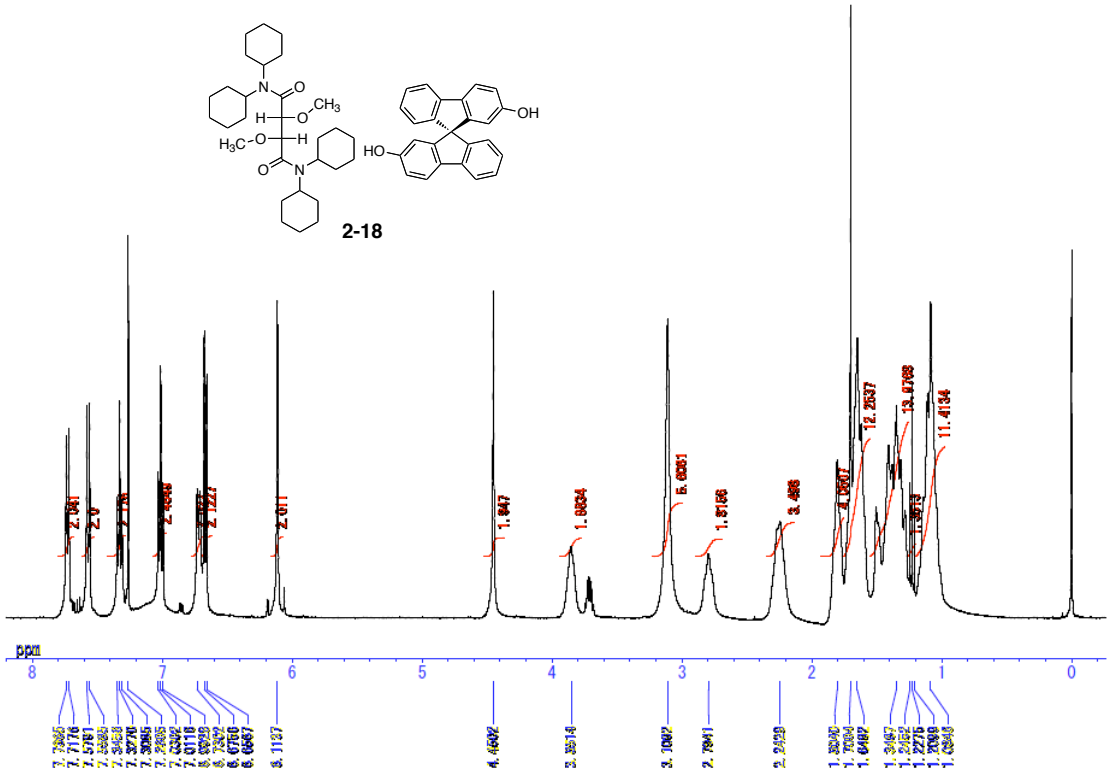
IR spectrum of **2-16**



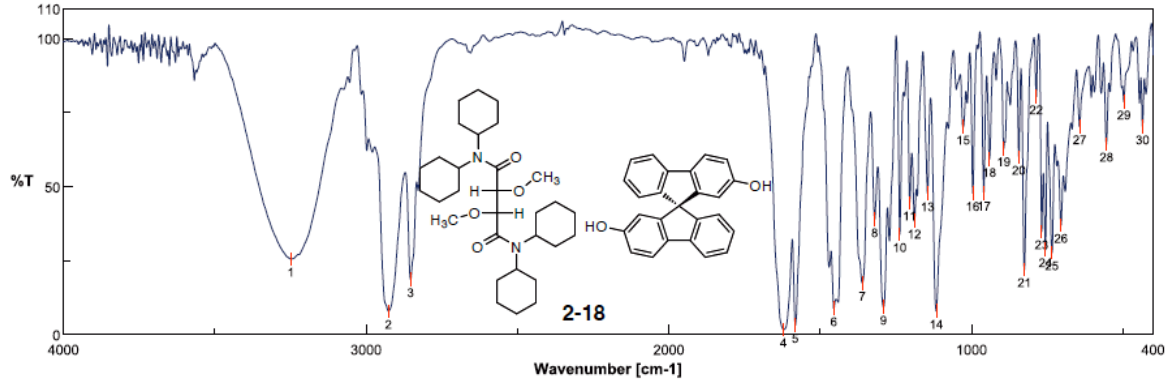
^{1}H NMR spectrum of **2-17** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



IR spectrum of **2-17**



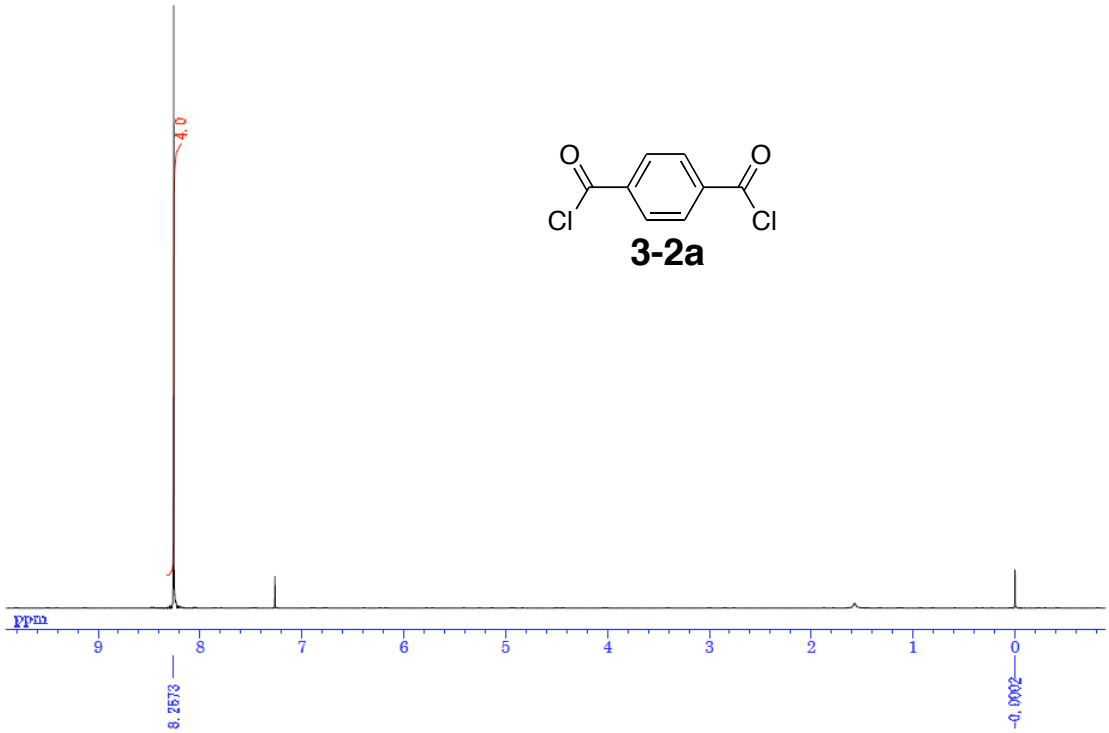
^{1}H NMR spectrum of **2-18** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



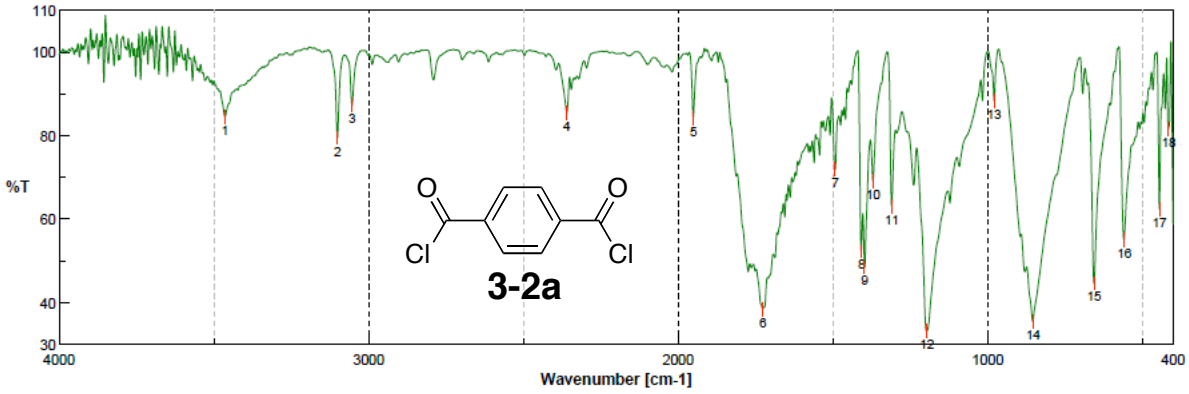
IR spectrum of **2-18**

スペクトルチャート

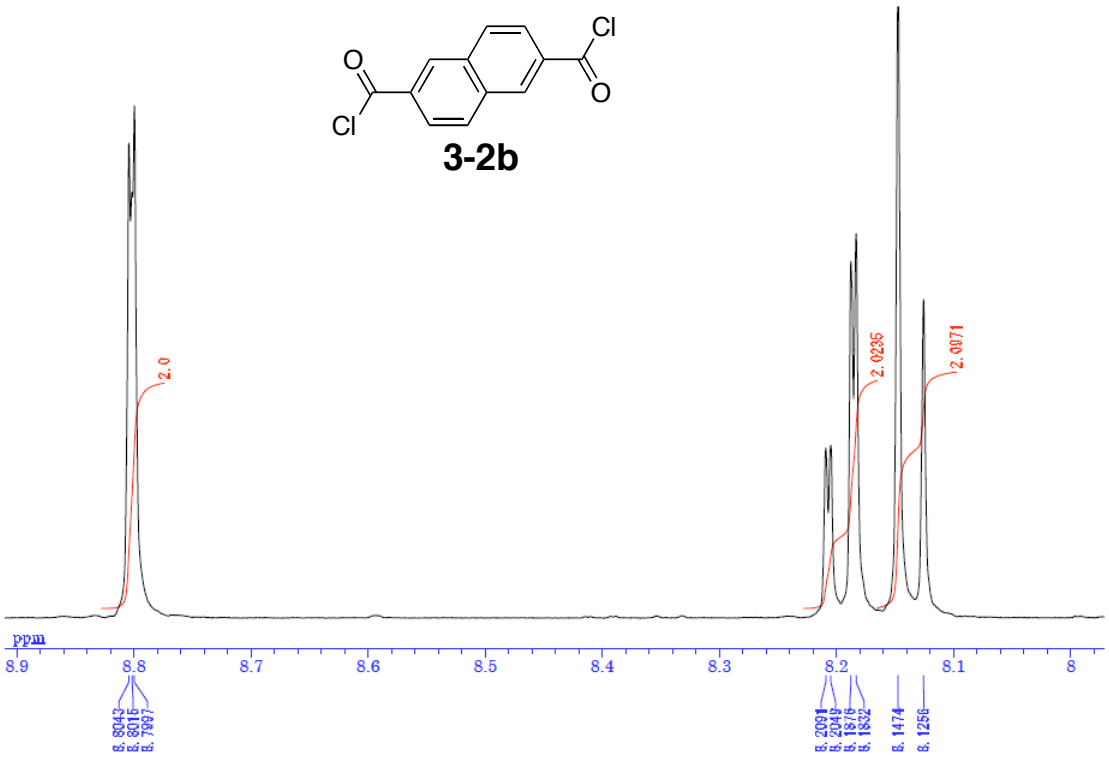
第三章



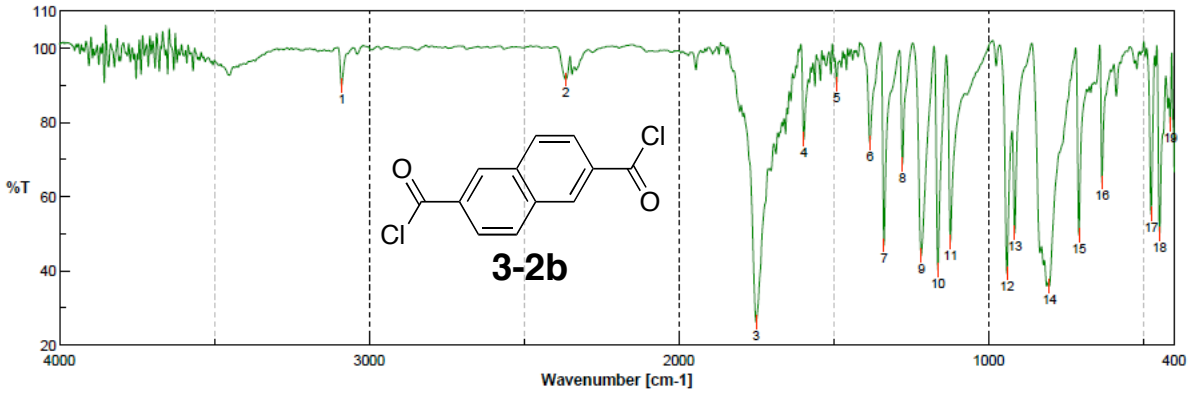
^{1}H NMR spectrum of **3-2a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



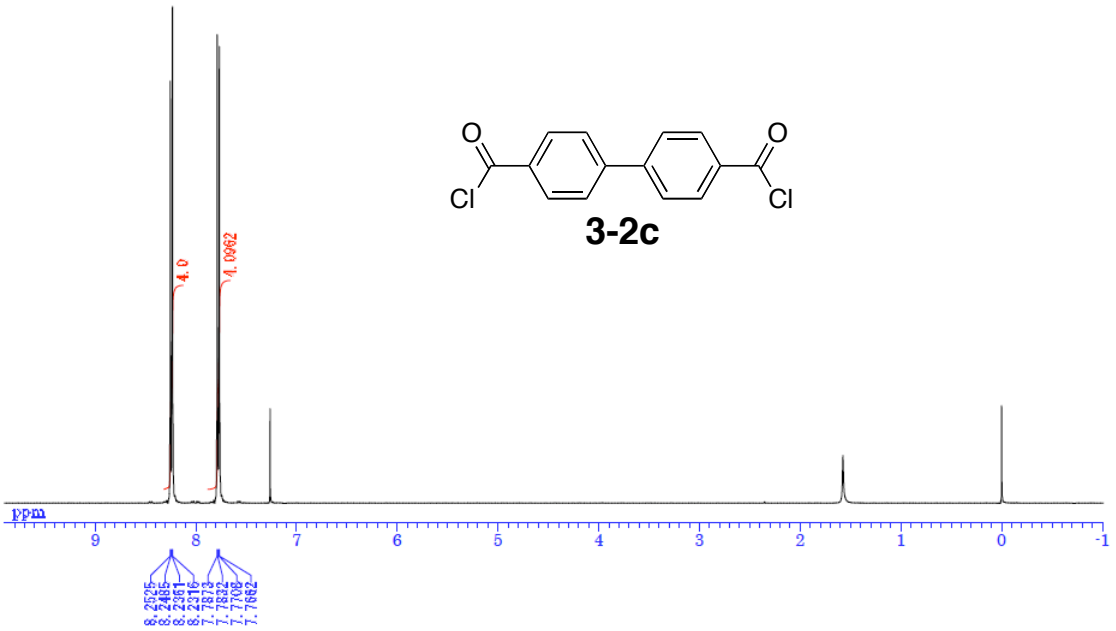
IR spectrum of **3-2a**



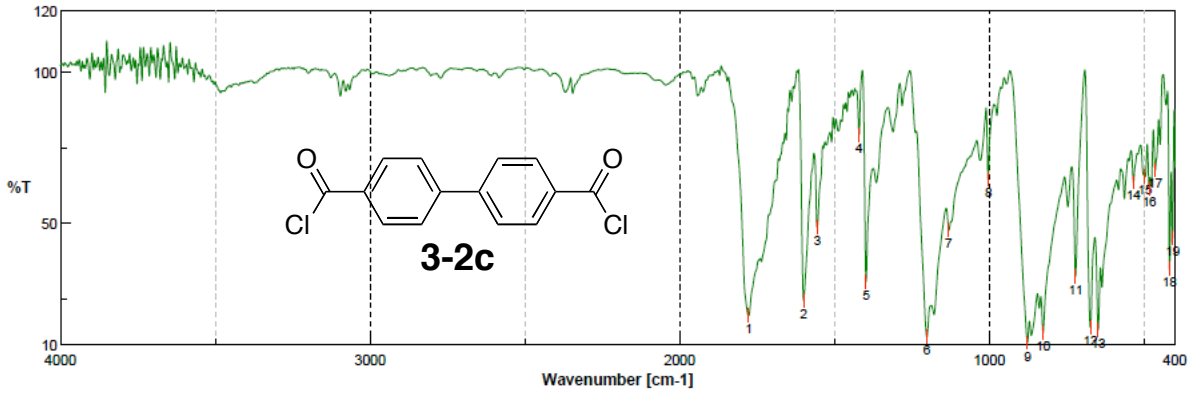
^{1}H NMR spectrum of **3-2b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



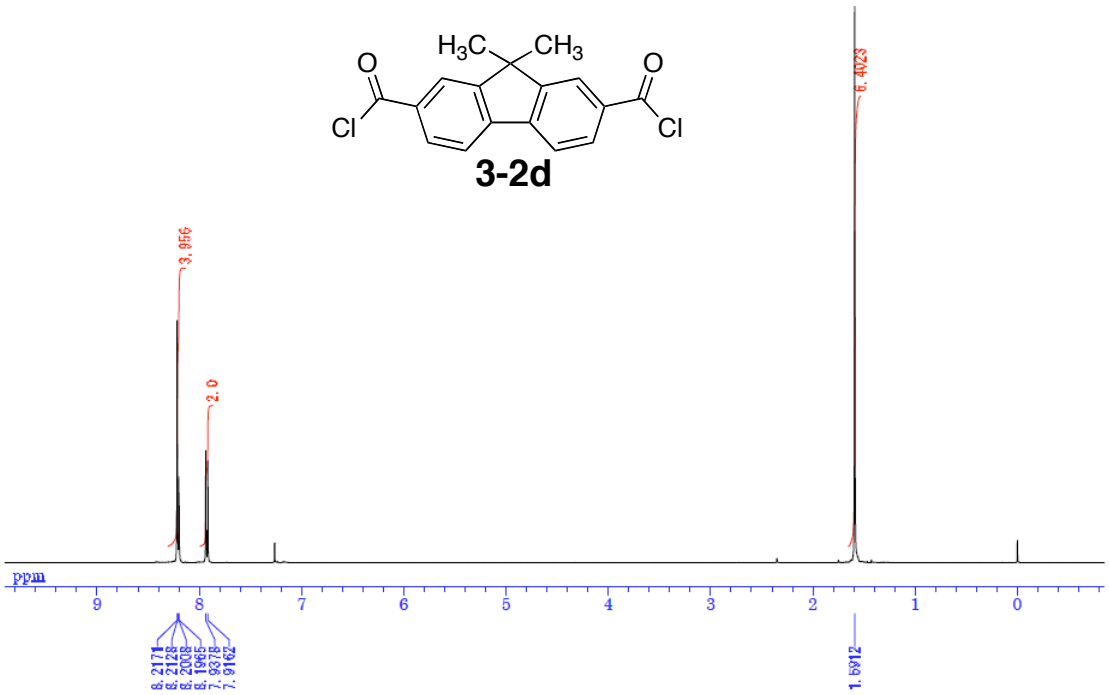
IR spectrum of **3-2b**



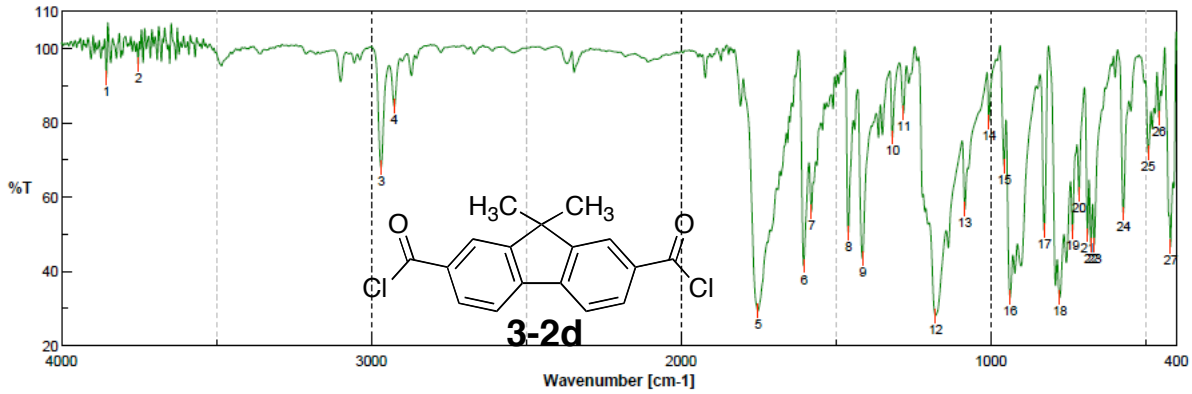
^{1}H NMR spectrum of **3-2c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



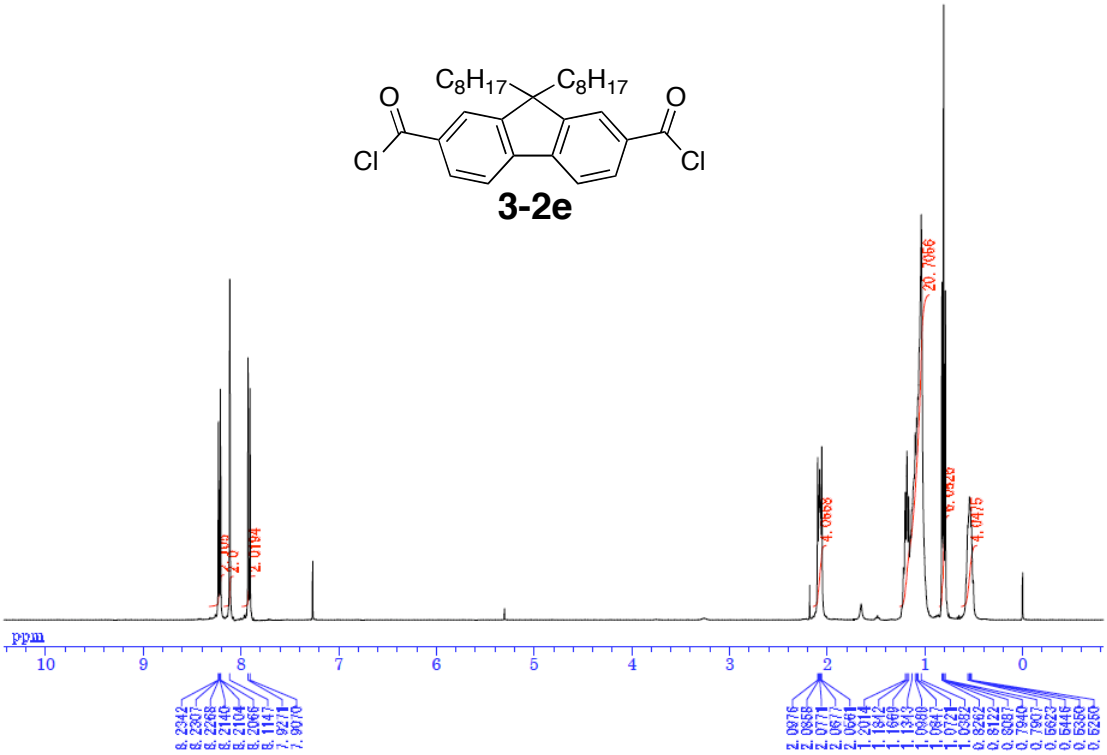
IR spectrum of **3-2c**



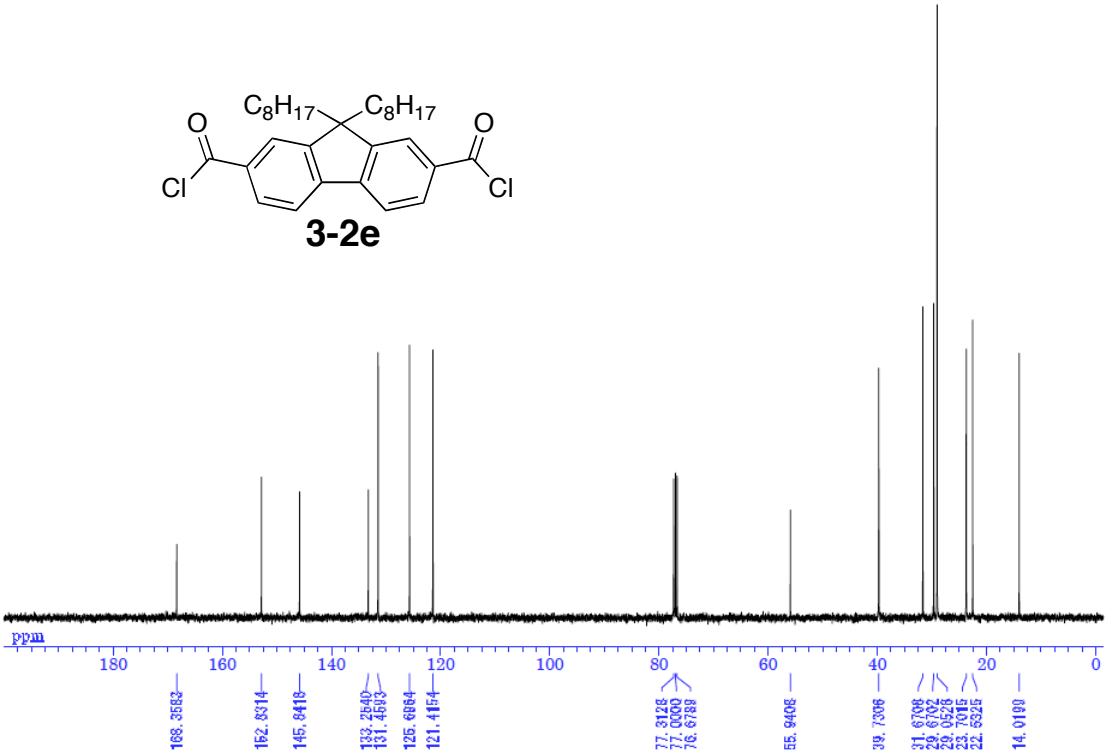
^{1}H NMR spectrum of **3-2d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



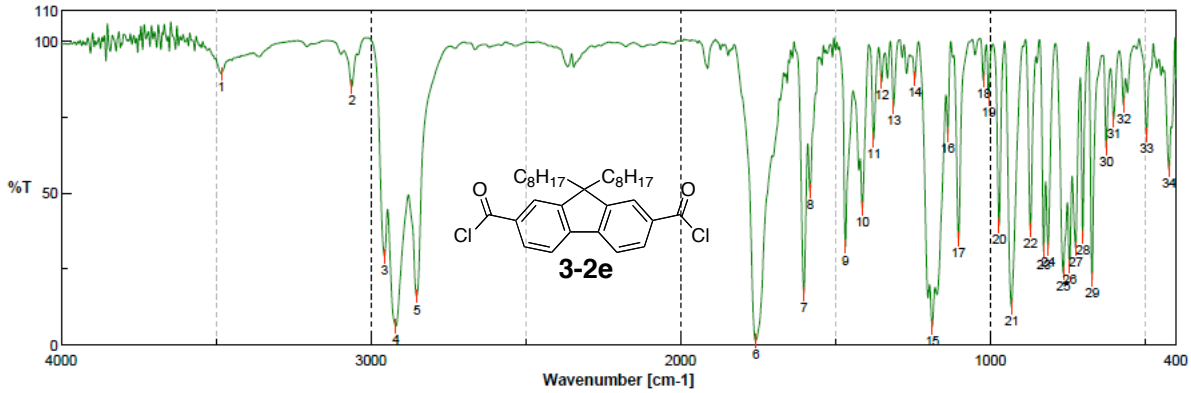
IR spectrum of **3-2d**



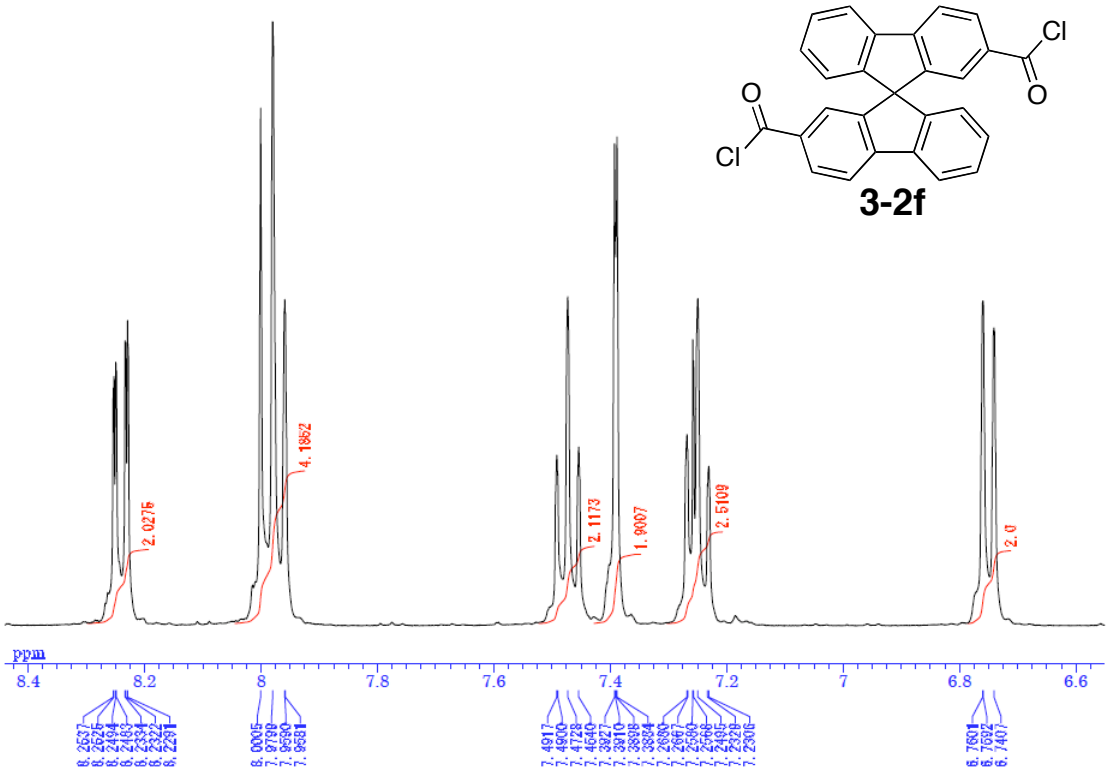
^{1}H NMR spectrum of **3-2e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



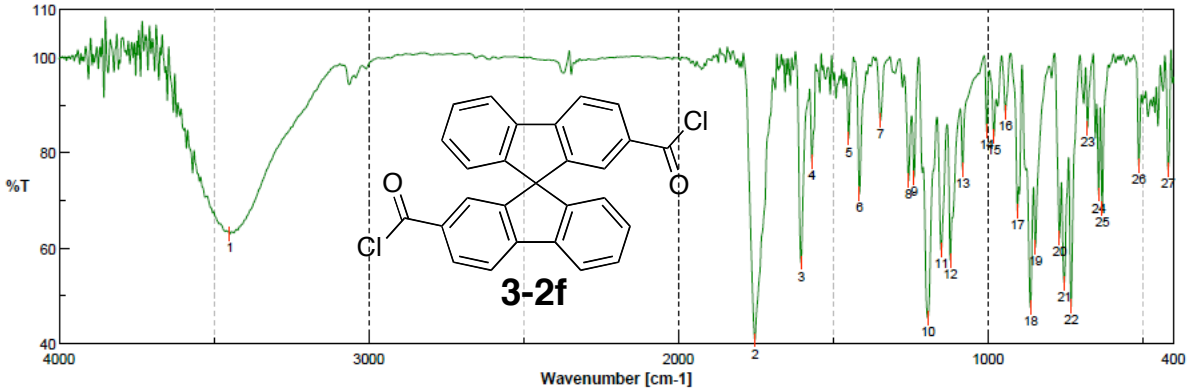
^{13}C NMR spectrum of **3-2e** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



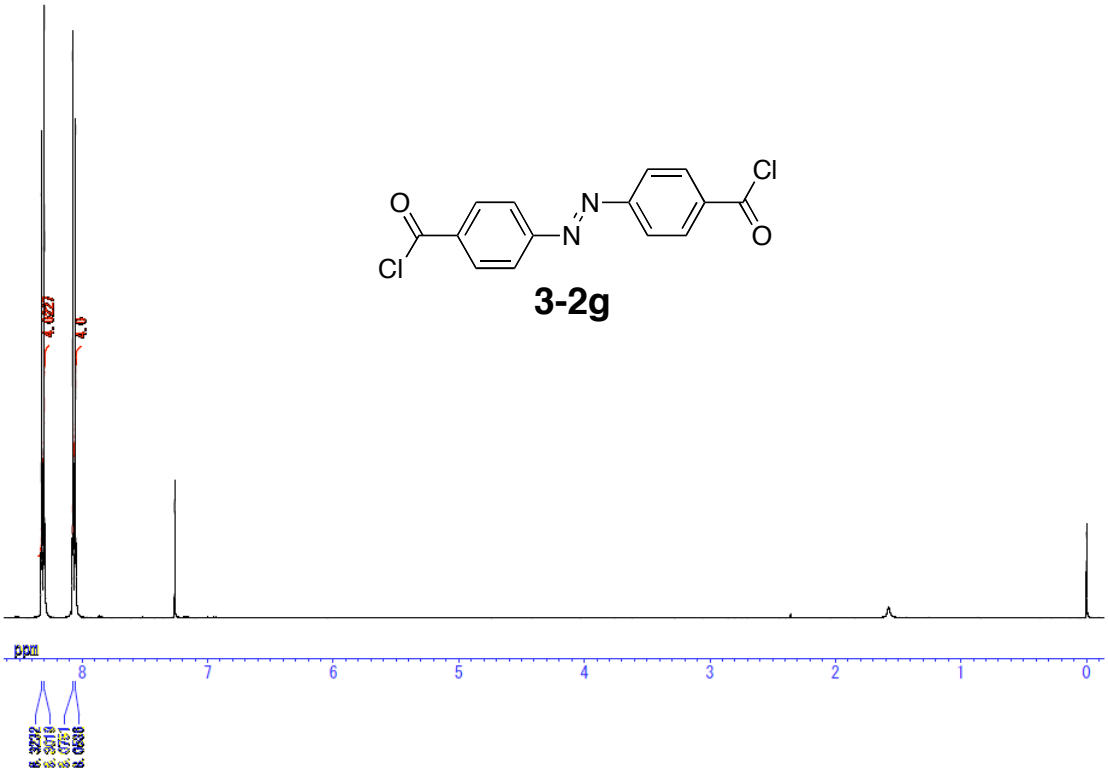
IR spectrum of **3-2e**



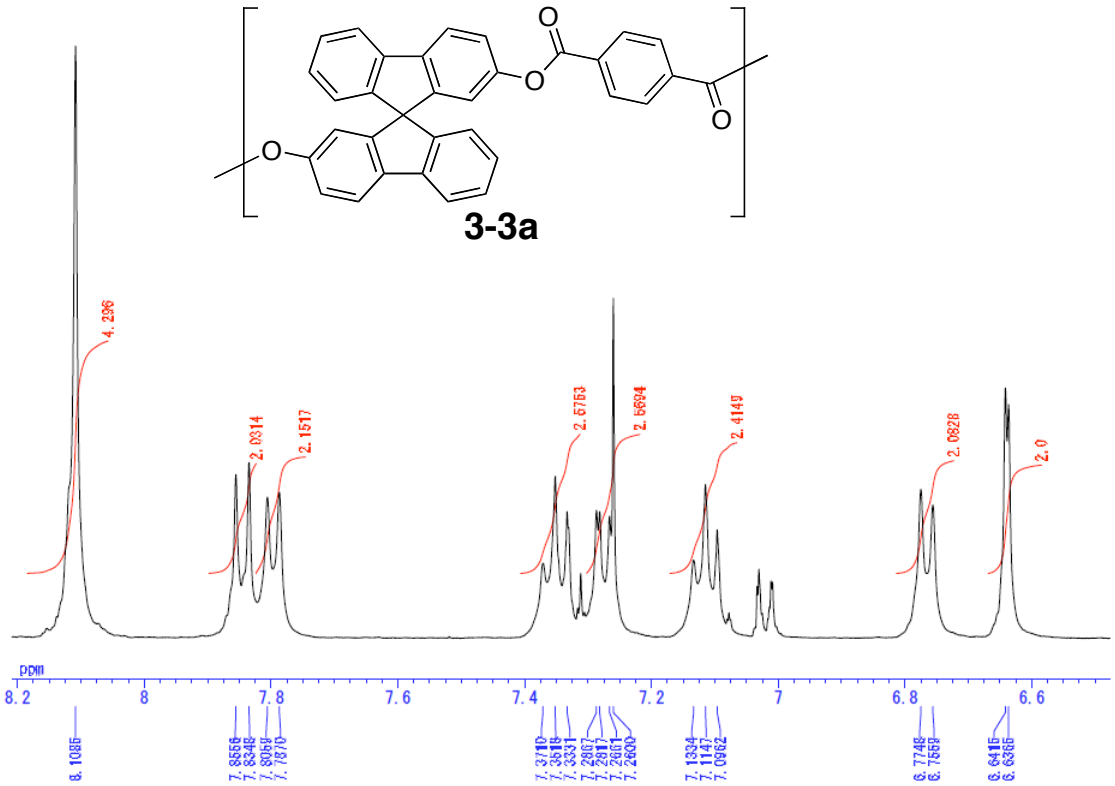
^{1}H NMR spectrum of **3-2f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



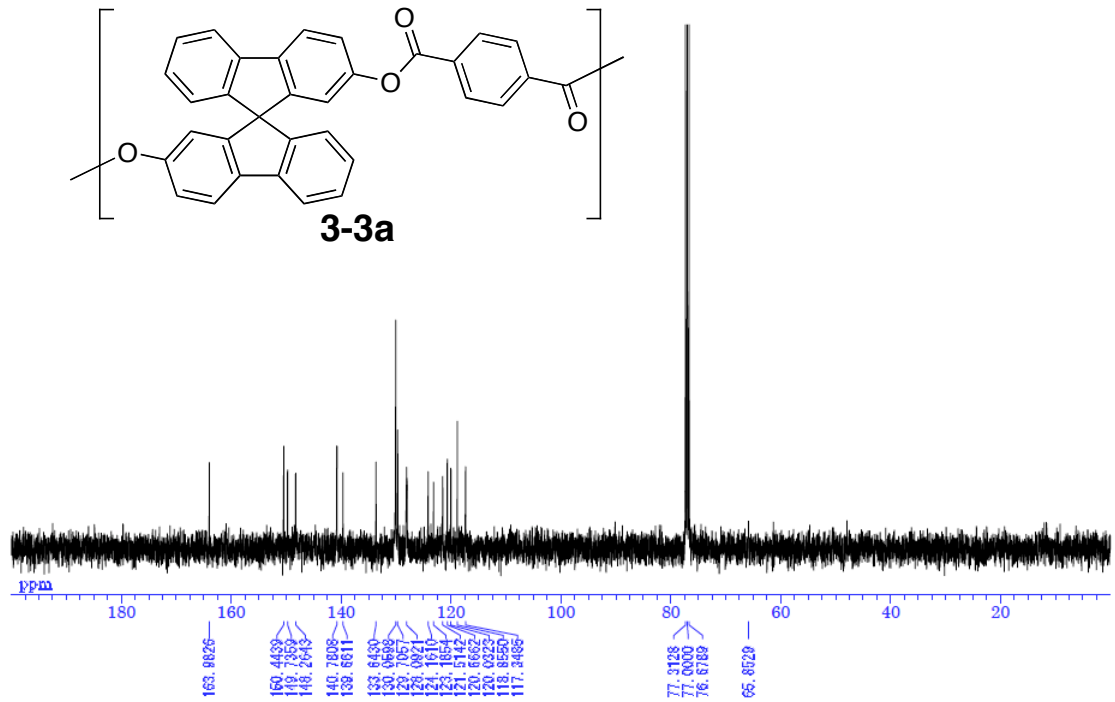
IR spectrum of **3-2f**



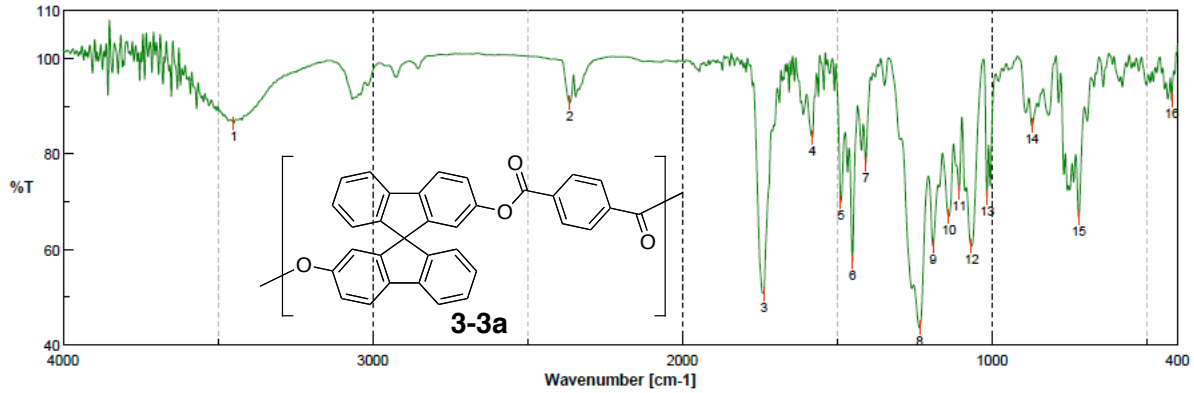
^{1}H NMR spectrum of **3-2g** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



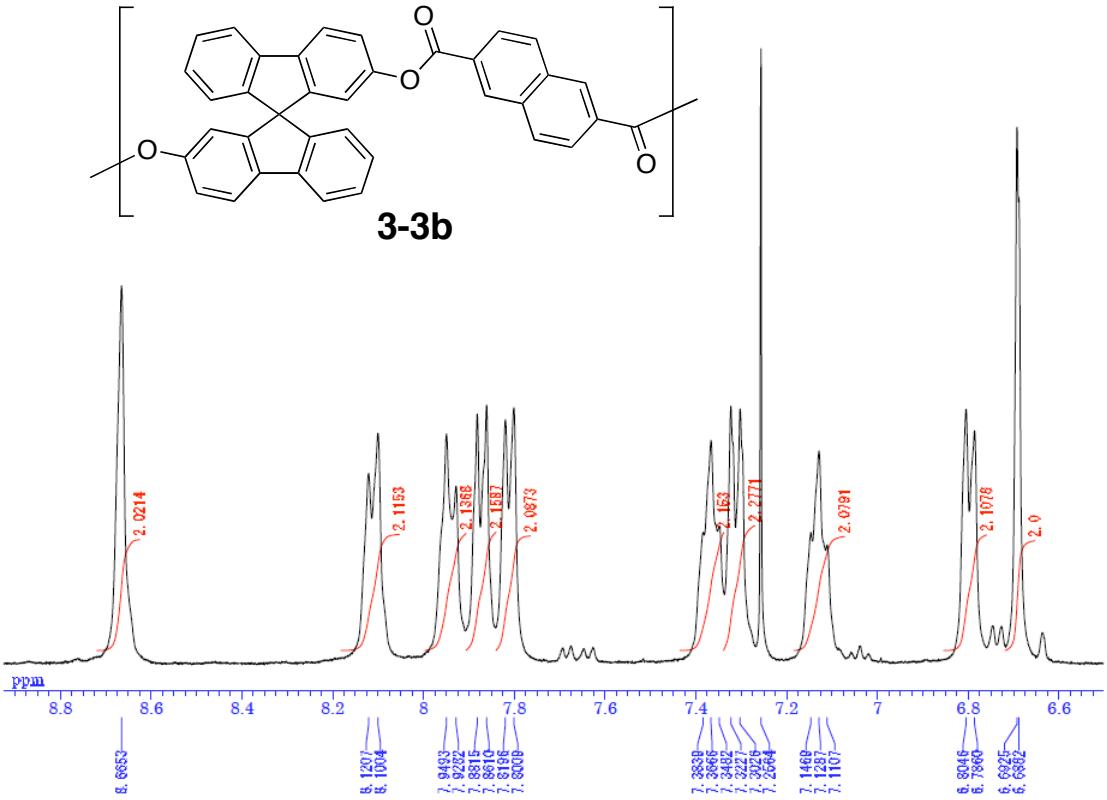
^{1}H NMR spectrum of **3-3a** (400 MHz, 333 K, $CDCl_3$)



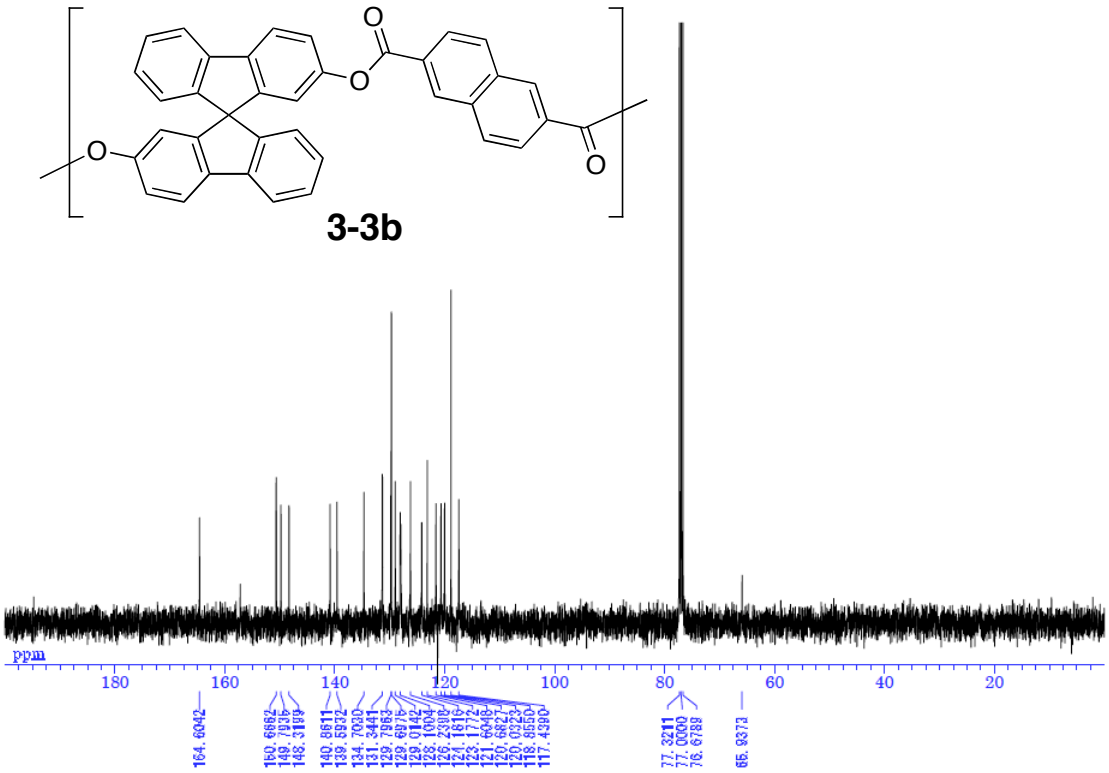
^{13}C NMR spectrum of **3-3a** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



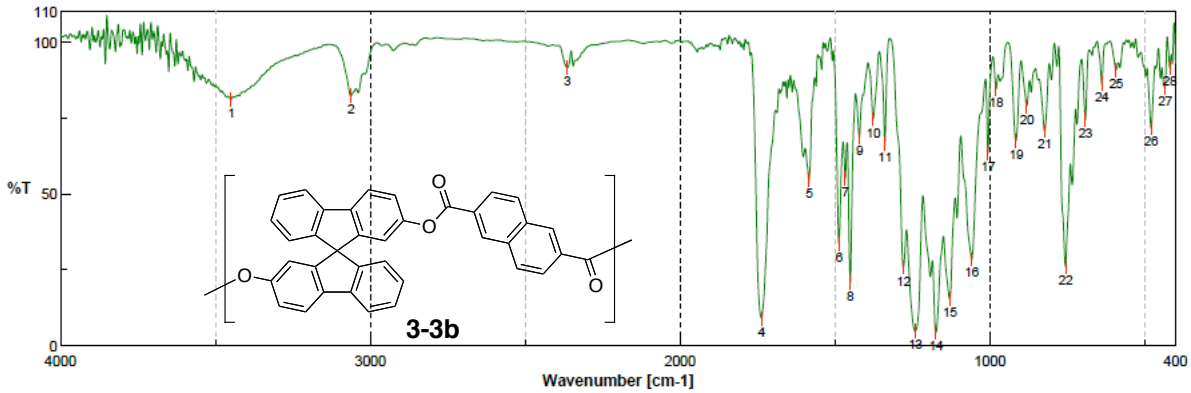
IR spectrum of **3-3a**



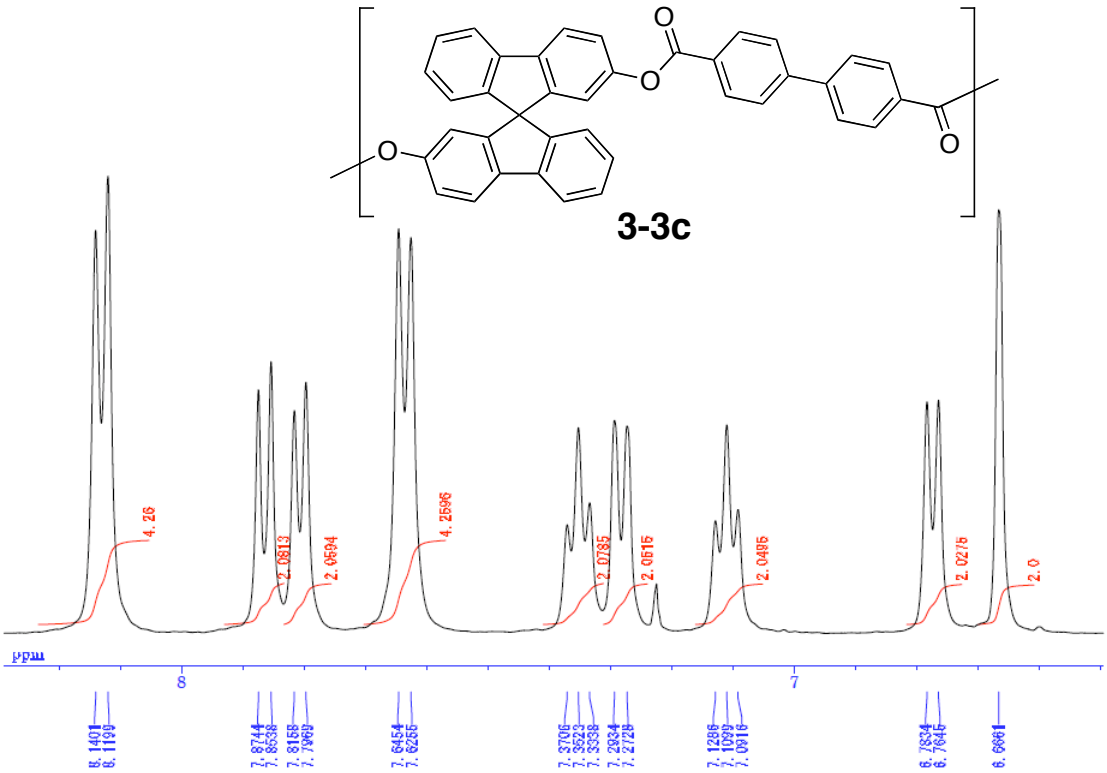
^{1}H NMR spectrum of **3-3b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



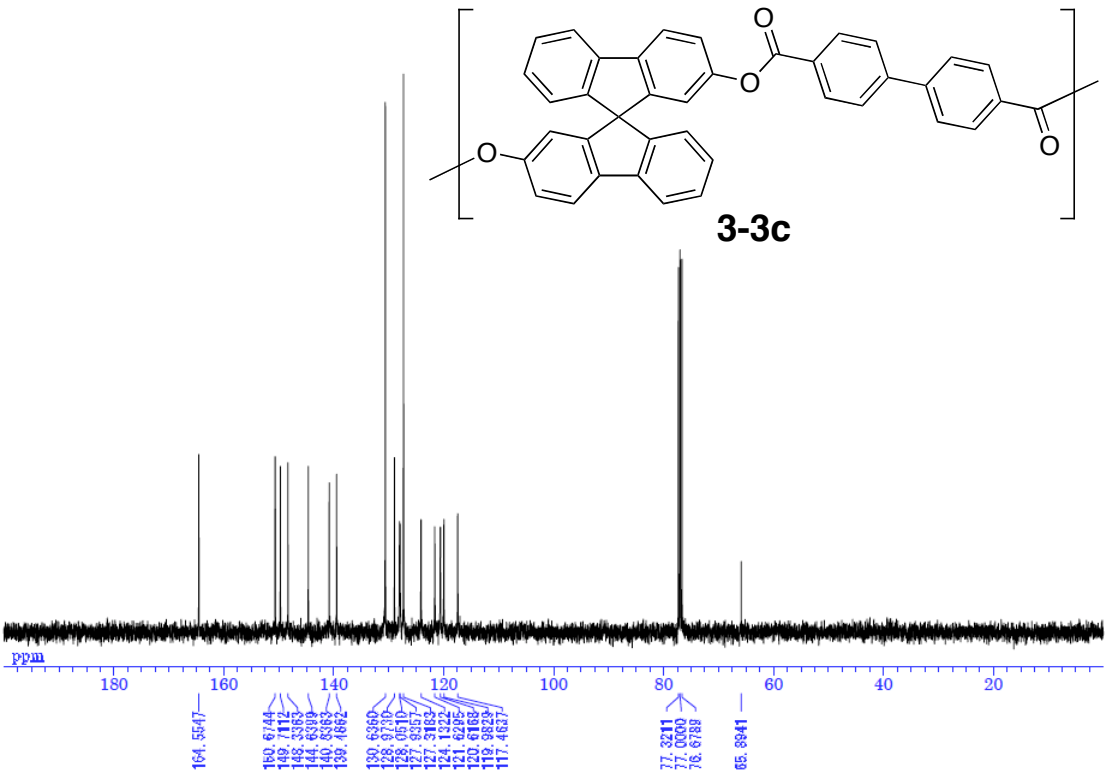
^{13}C NMR spectrum of **3-3b** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



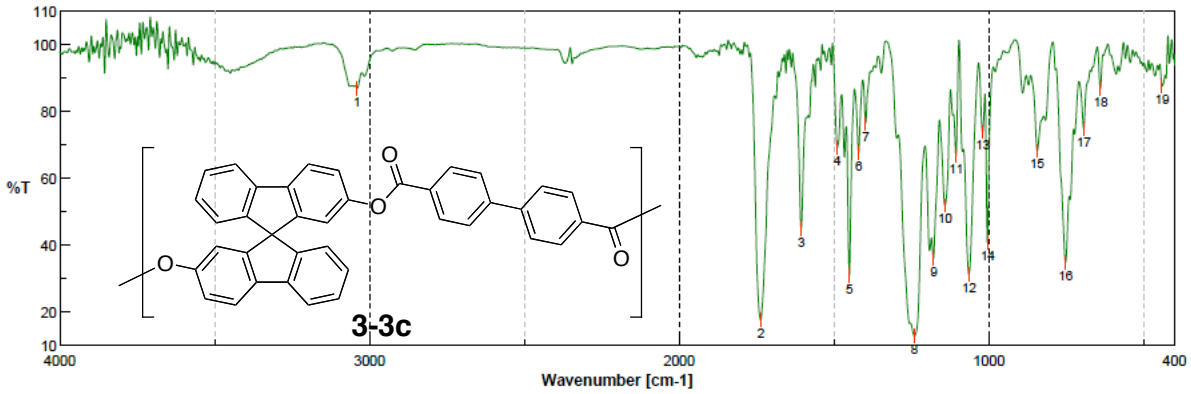
IR spectrum of **3-3b**



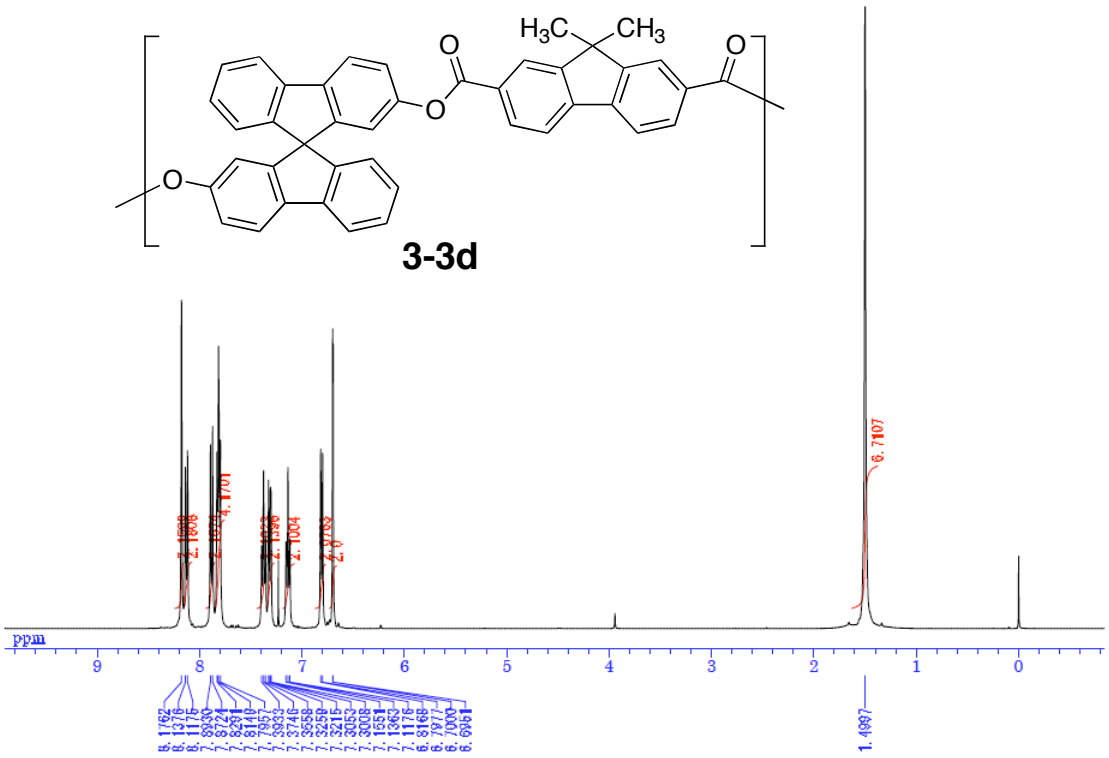
^{1}H NMR spectrum of **3-3c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



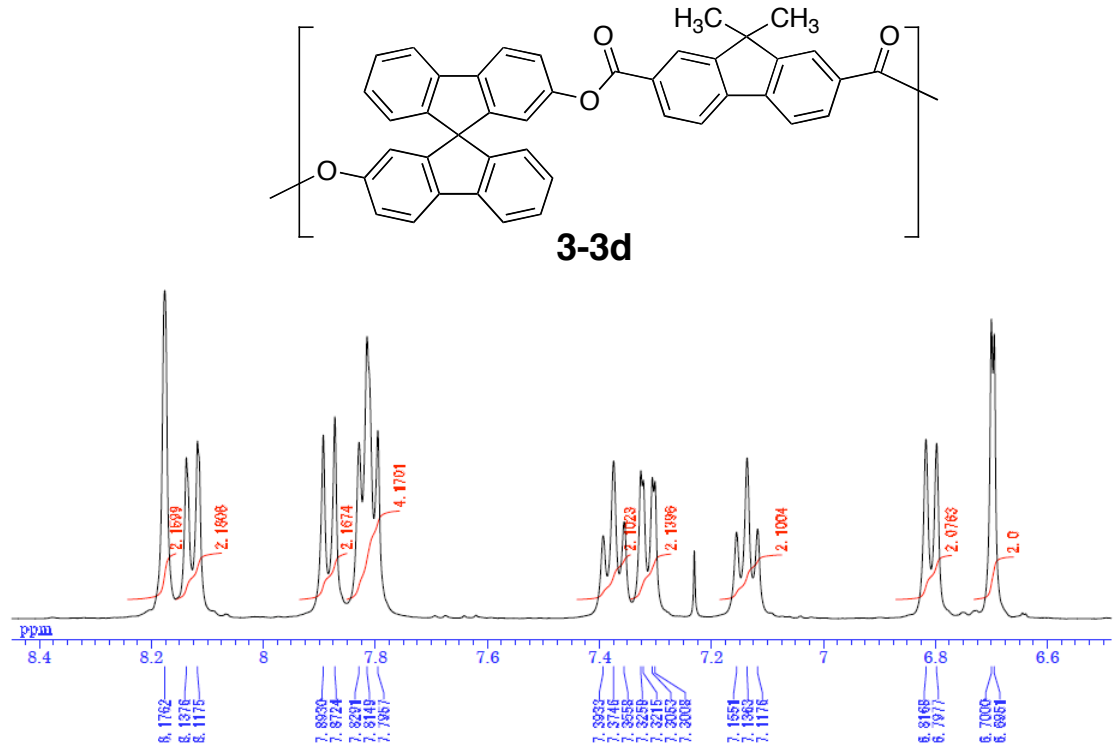
^{13}C NMR spectrum of **3-3c** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



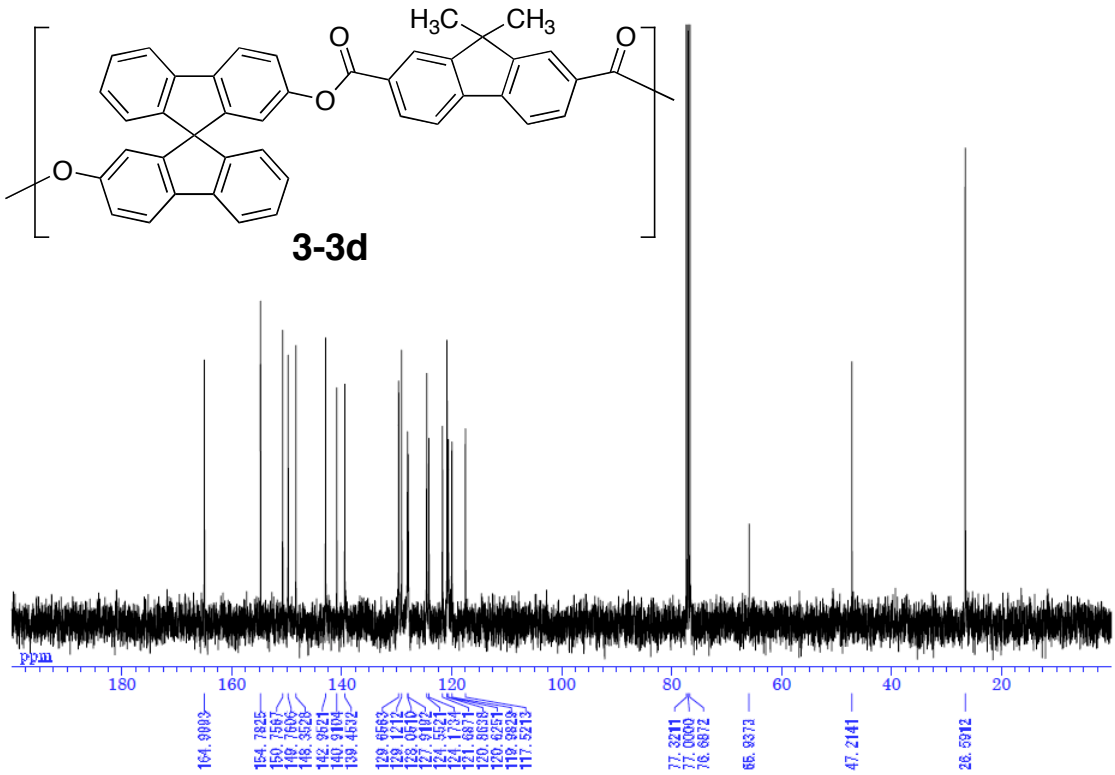
IR spectrum of **3-3c**



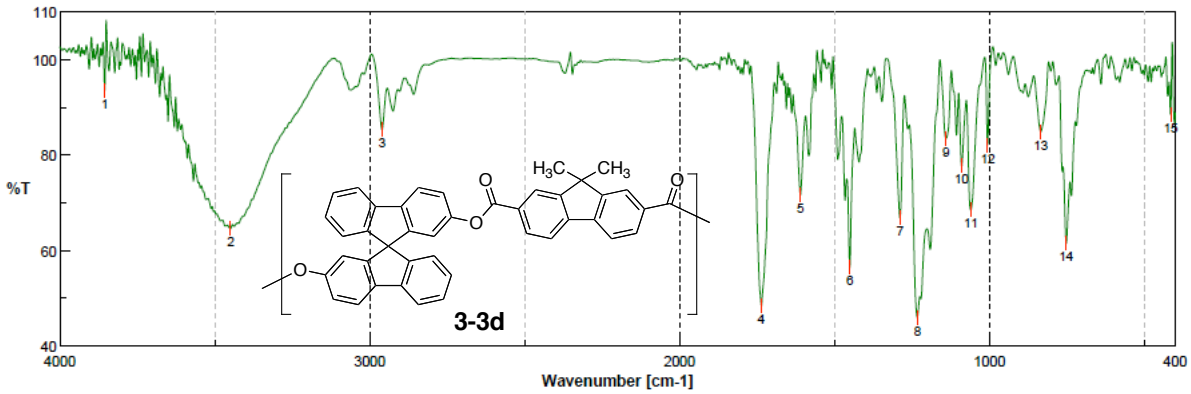
^{1}H NMR spectrum of **3-3d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



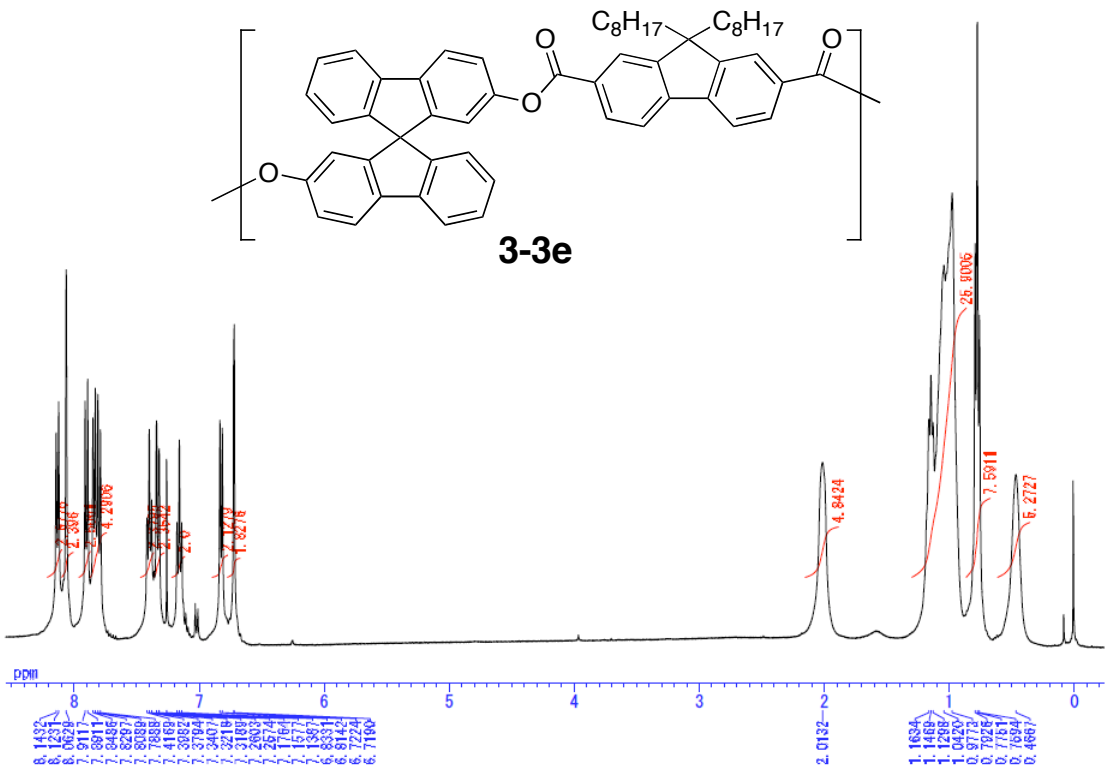
^{1}H NMR spectrum of **3-3d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



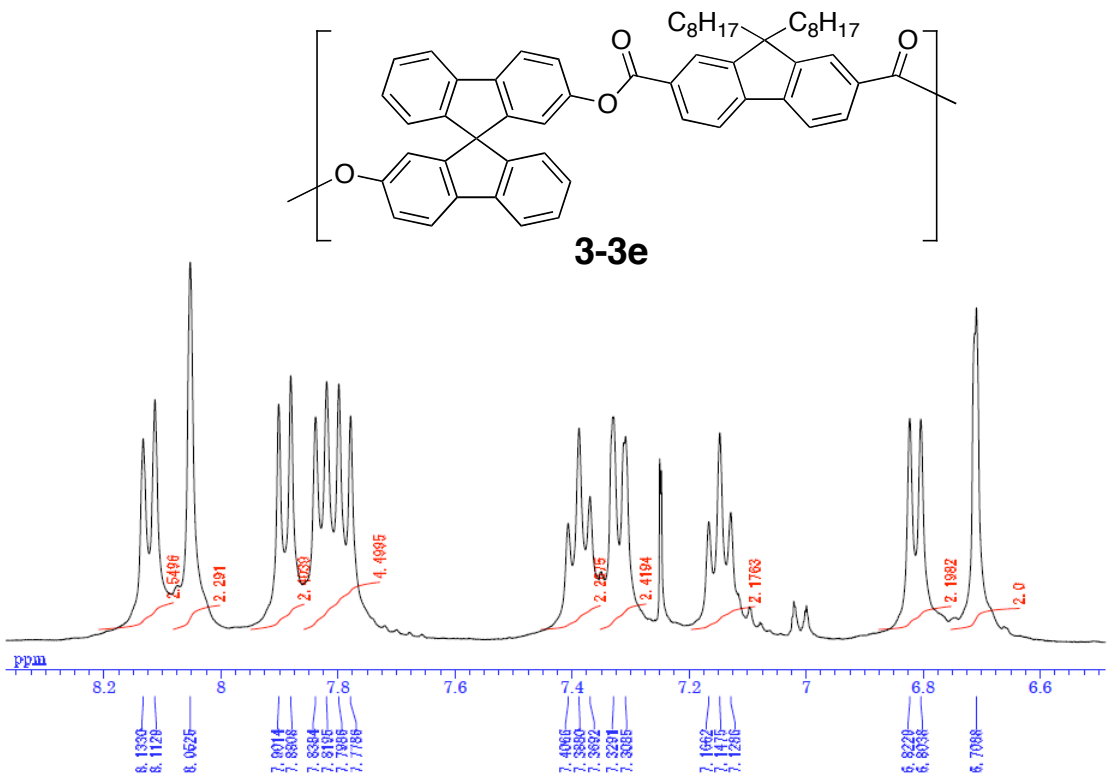
^{13}C NMR spectrum of **3-3d** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



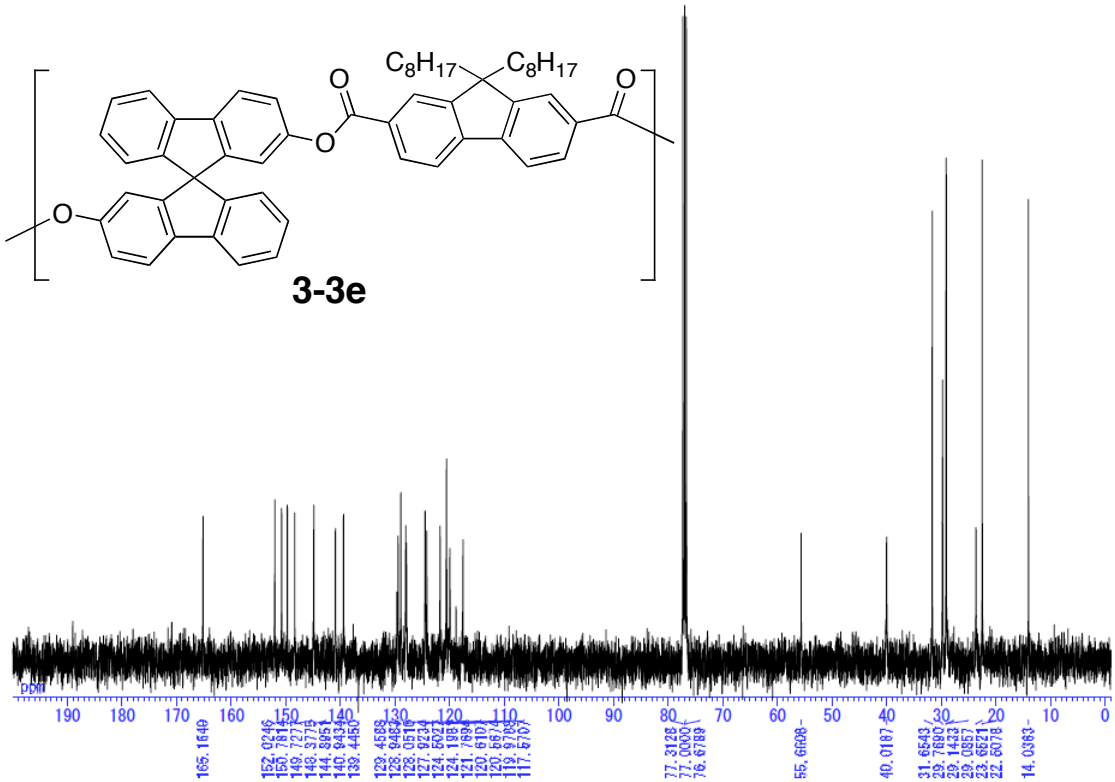
IR spectrum of **3-3d**



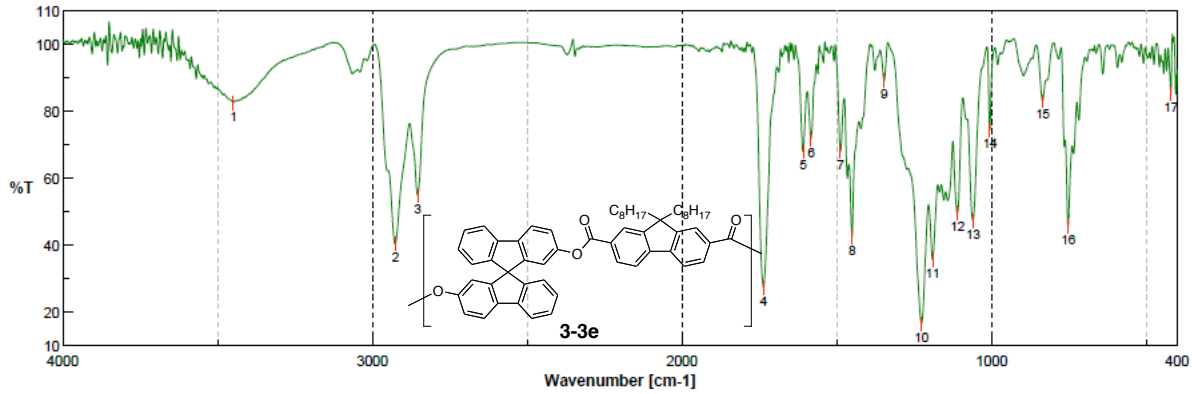
^{1}H NMR spectrum of **3-3e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



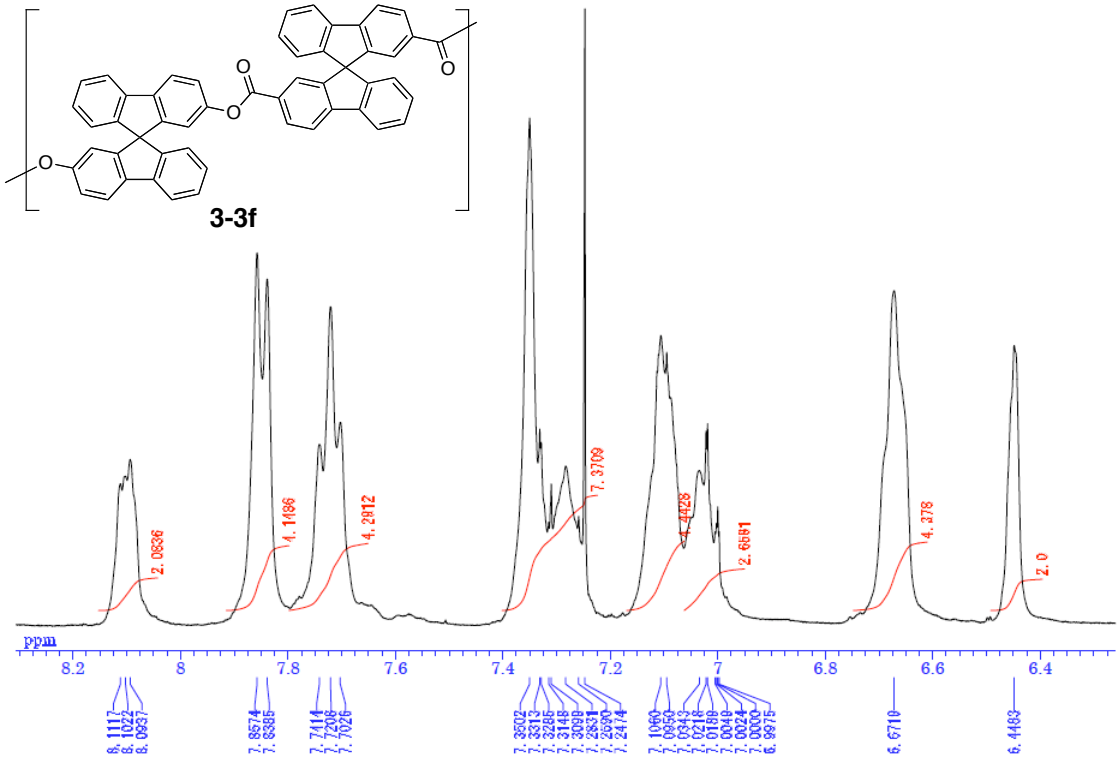
^{1}H NMR spectrum of **3-3e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



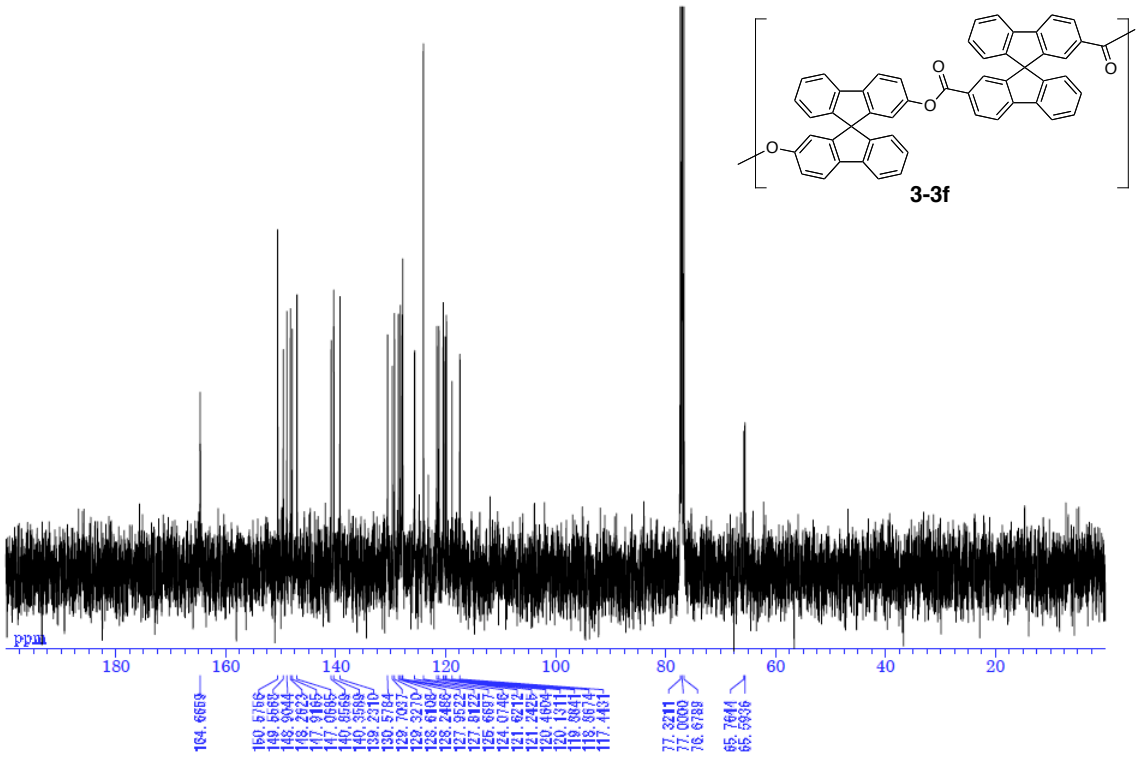
^{13}C NMR spectrum of **3-3e** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



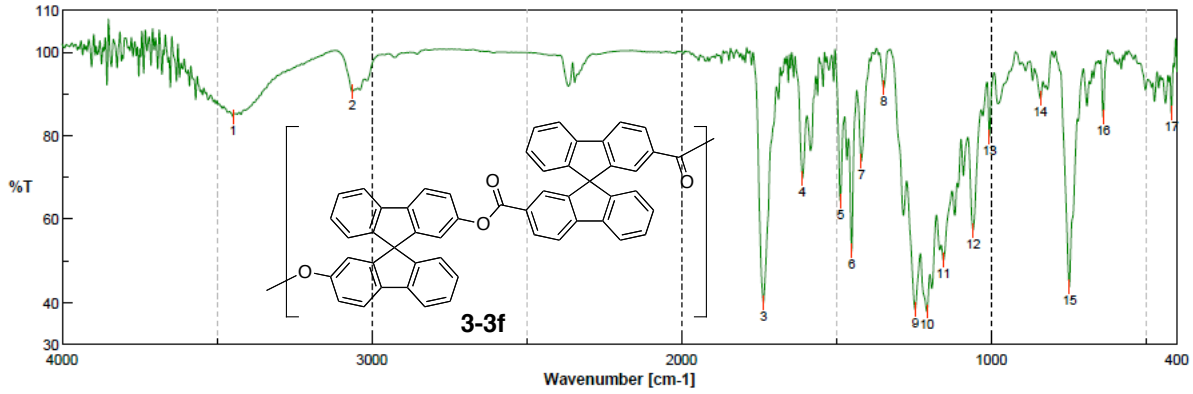
IR spectrum of **3-3e**



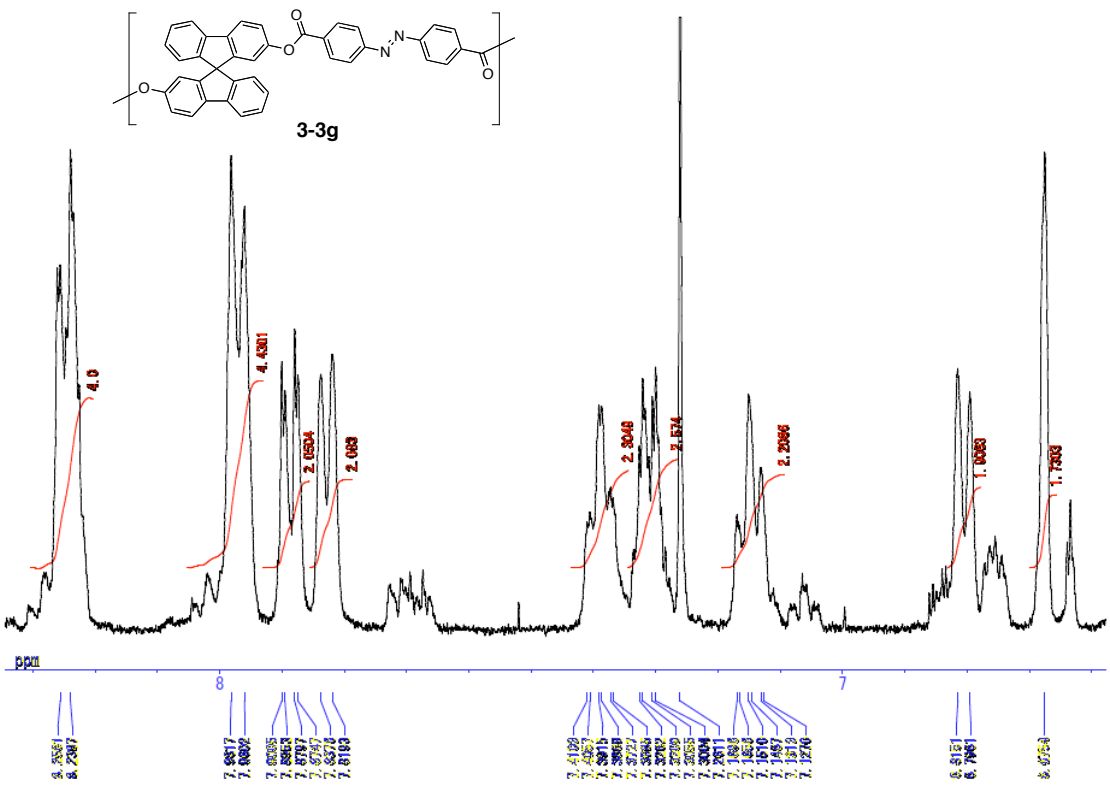
^{1}H NMR spectrum of **3-3f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



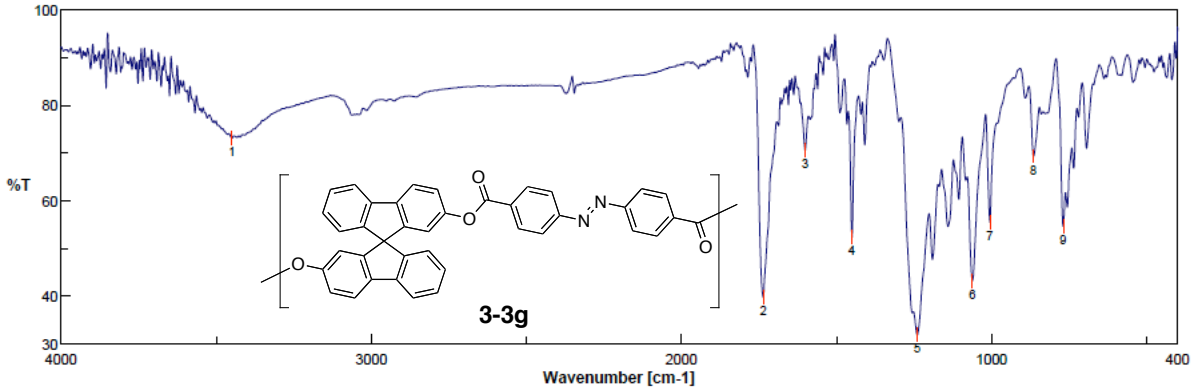
^{13}C NMR spectrum of **3-3f** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



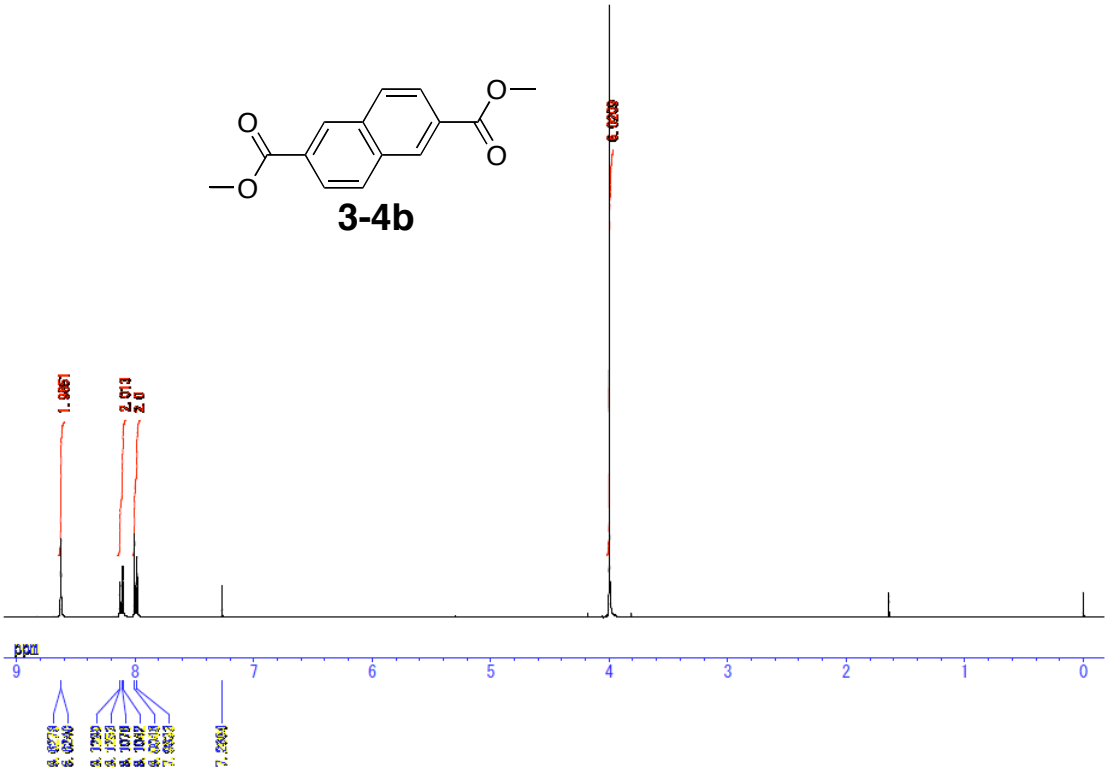
IR spectrum of **3-3f**



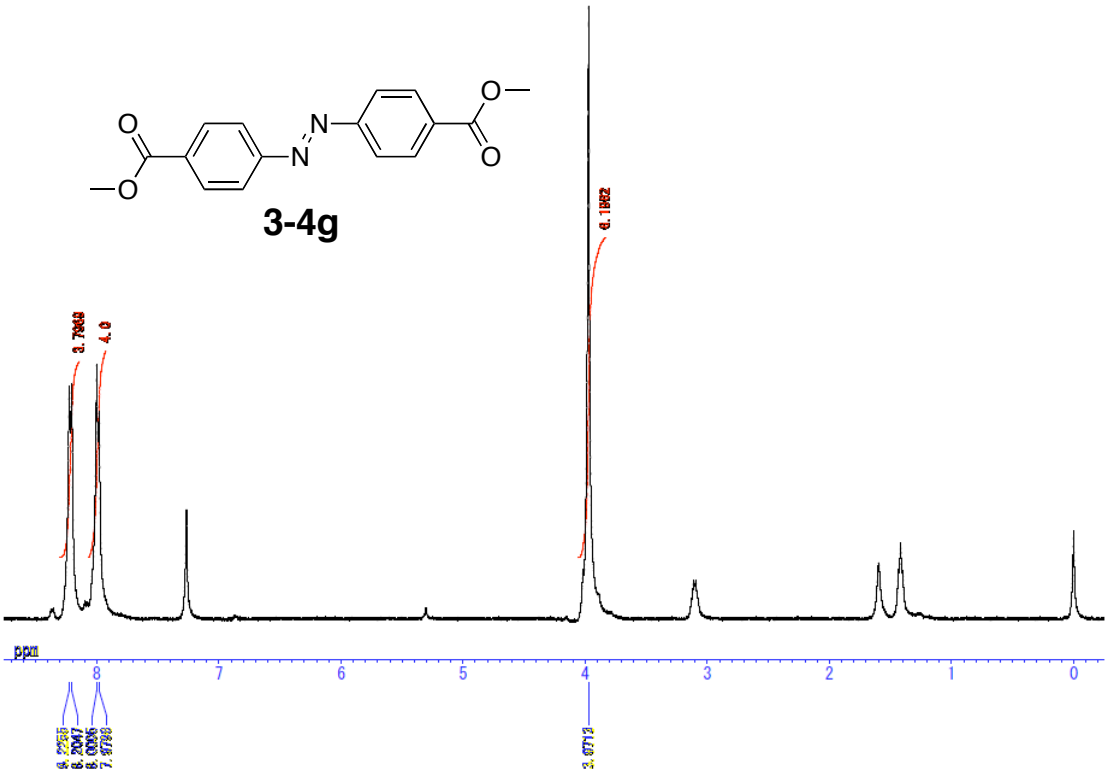
^{1}H NMR spectrum of **3-3g** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



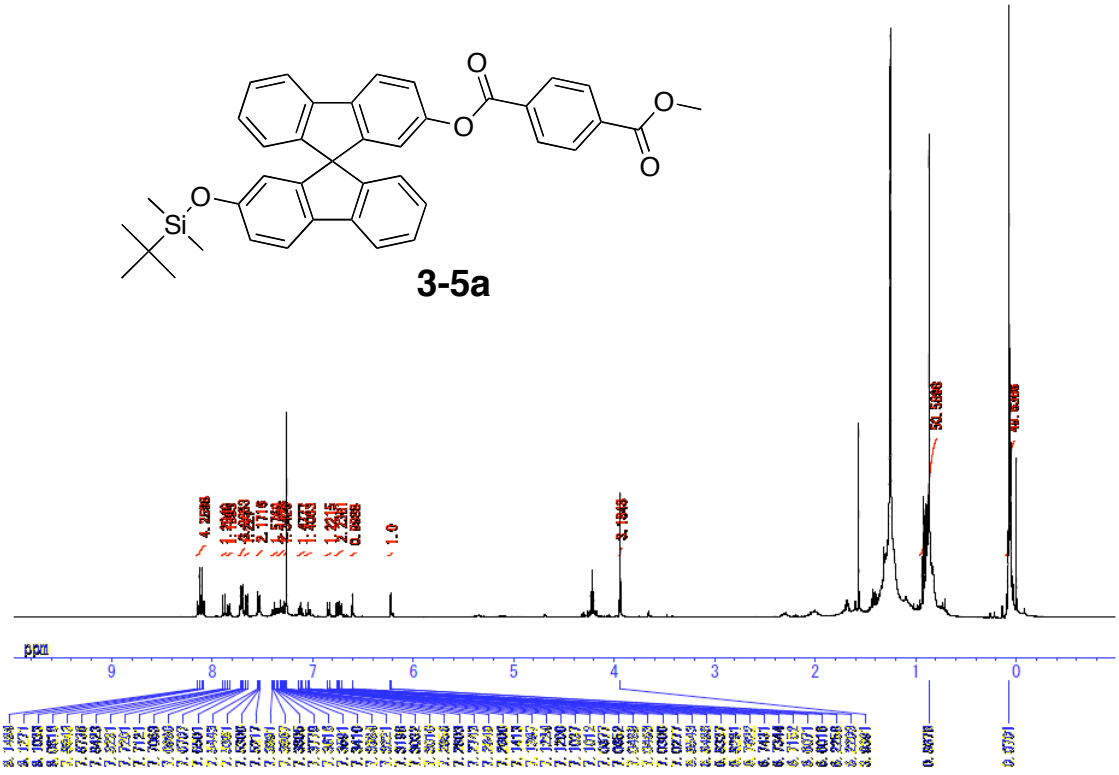
IR spectrum of **3-3g**



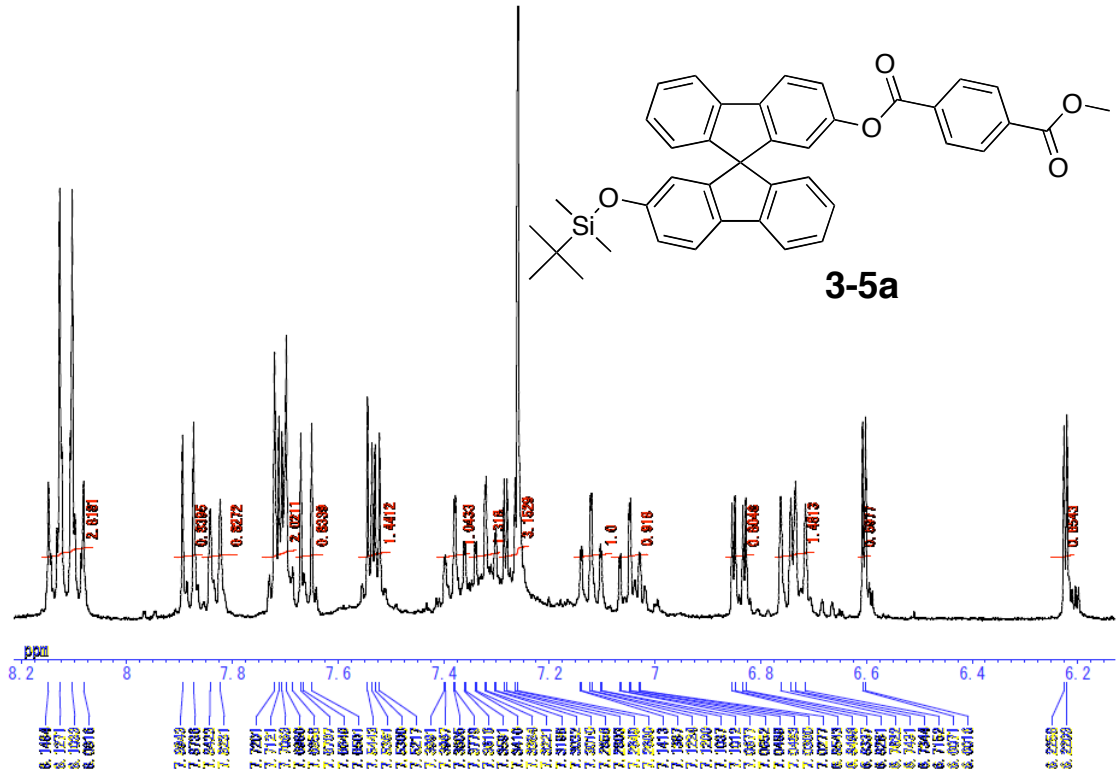
^{1}H NMR spectrum of **3-4b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



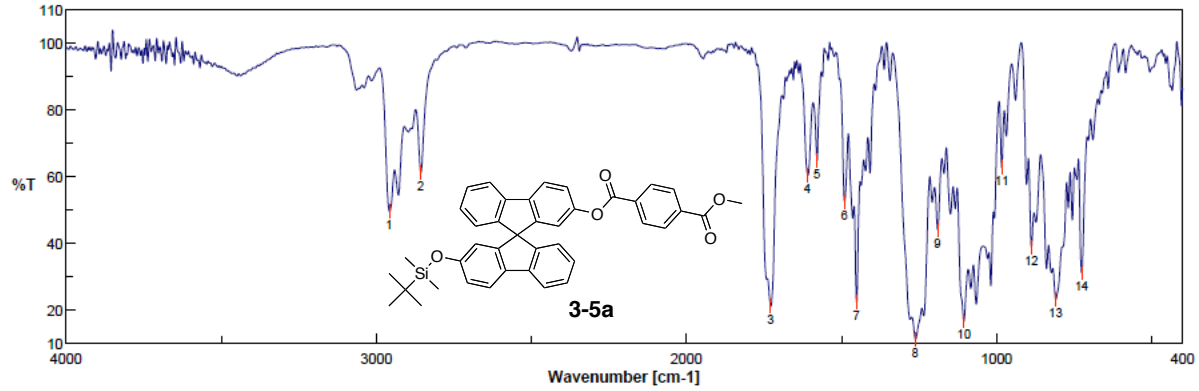
^{1}H NMR spectrum of **3-4g** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



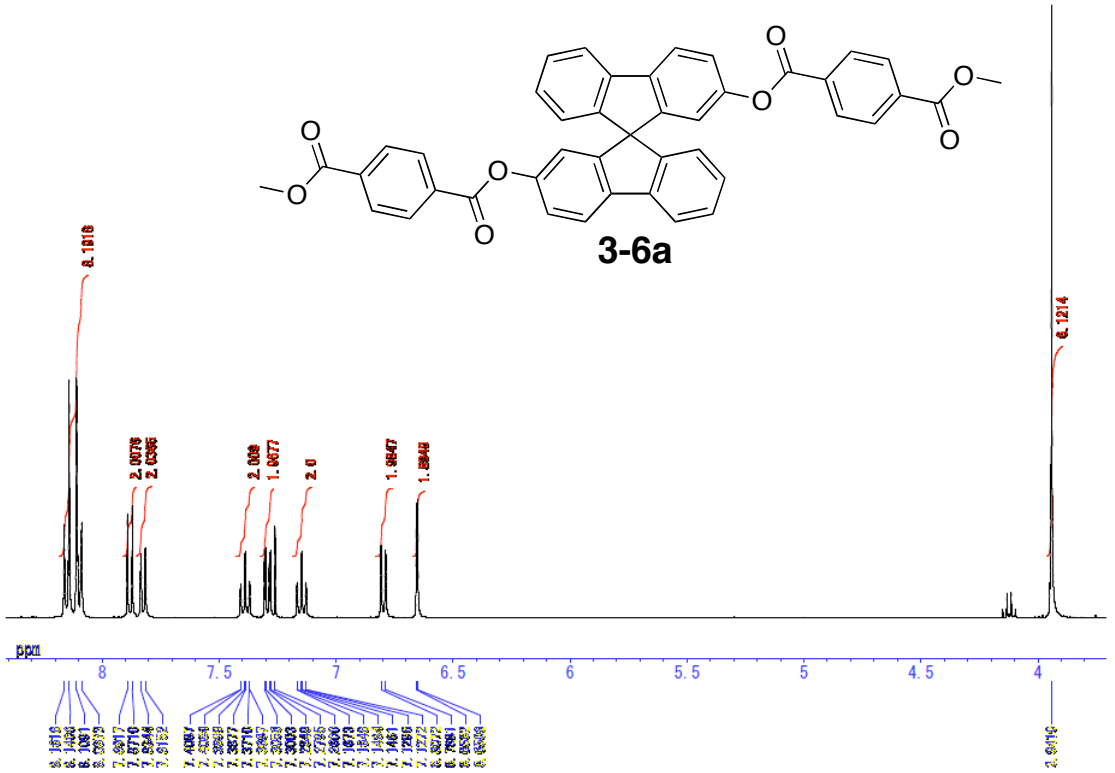
^{1}H NMR spectrum of **3-5a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



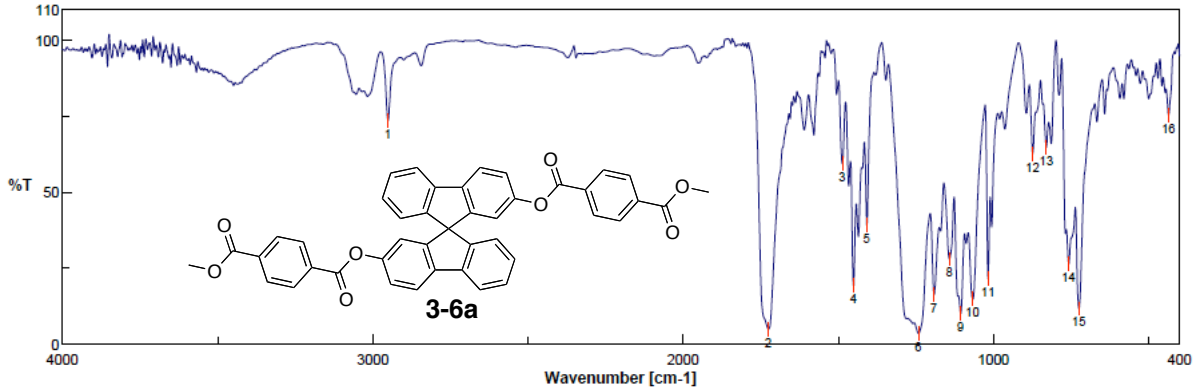
^{1}H NMR spectrum of **3-5a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



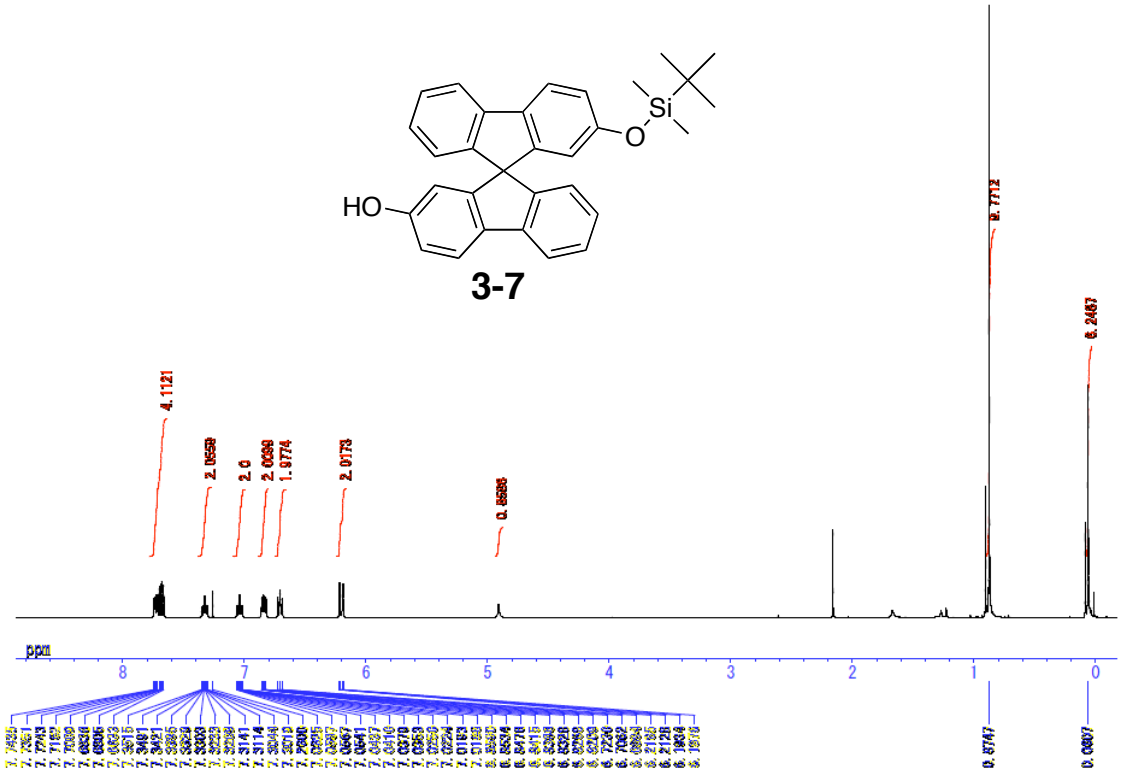
IR spectrum of **3-5a**



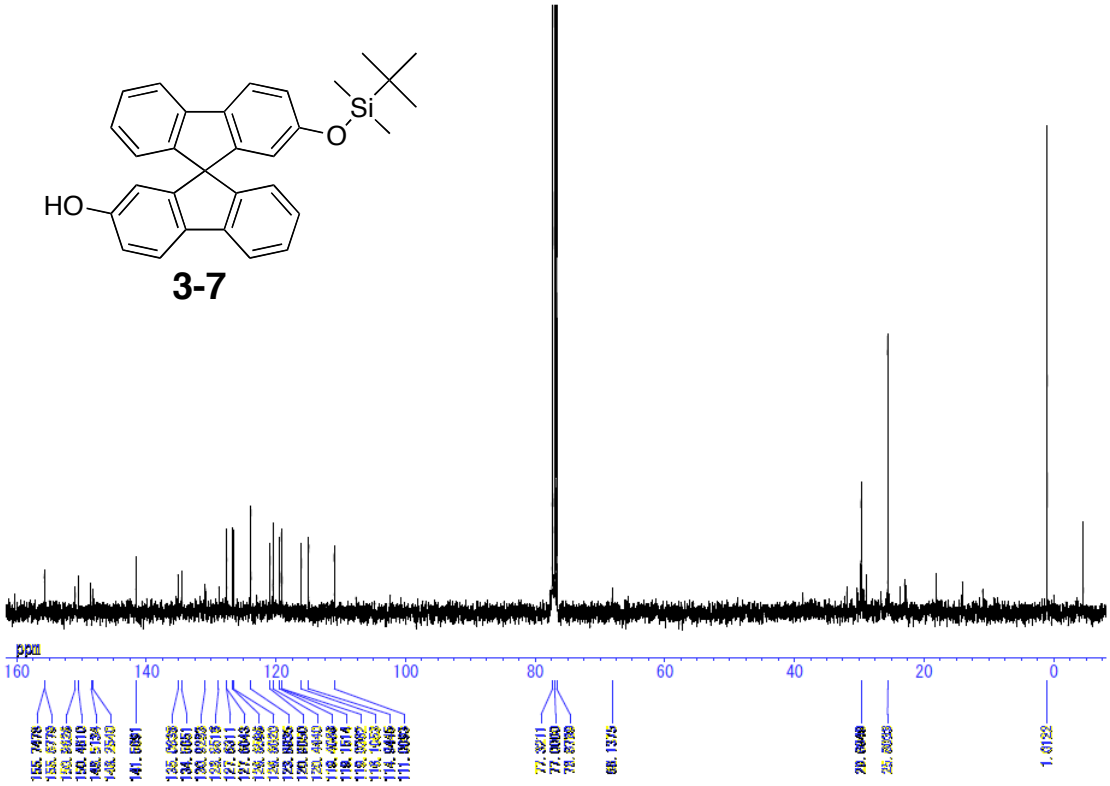
^{1}H NMR spectrum of **3-6a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



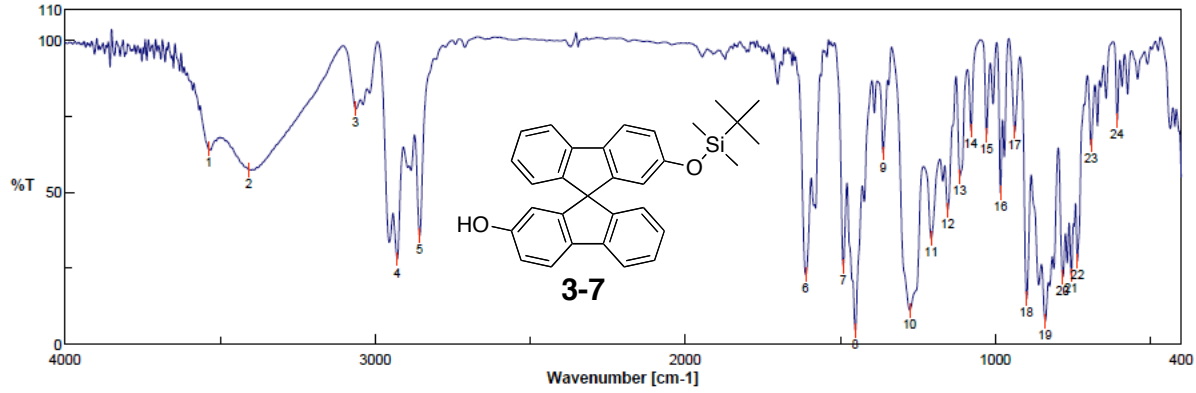
IR spectrum of **3-6a**



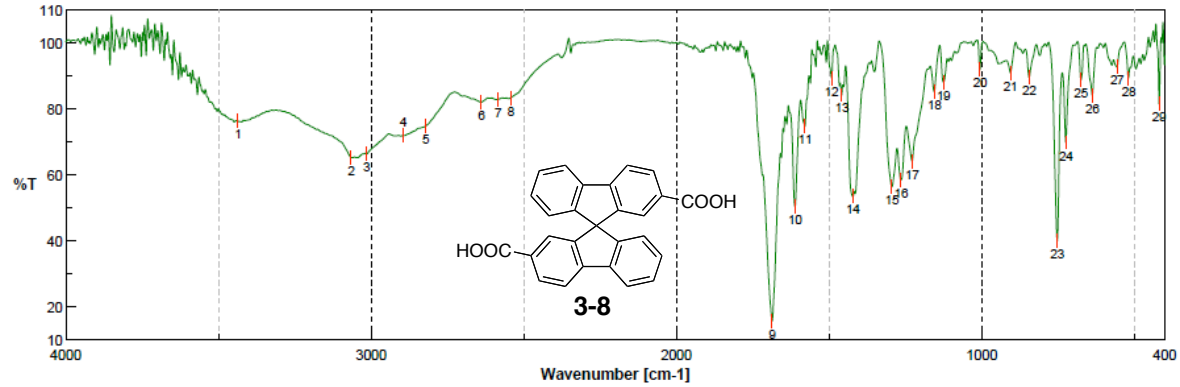
^{1}H NMR spectrum of **3-7** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



^{13}C NMR spectrum of **3-7** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



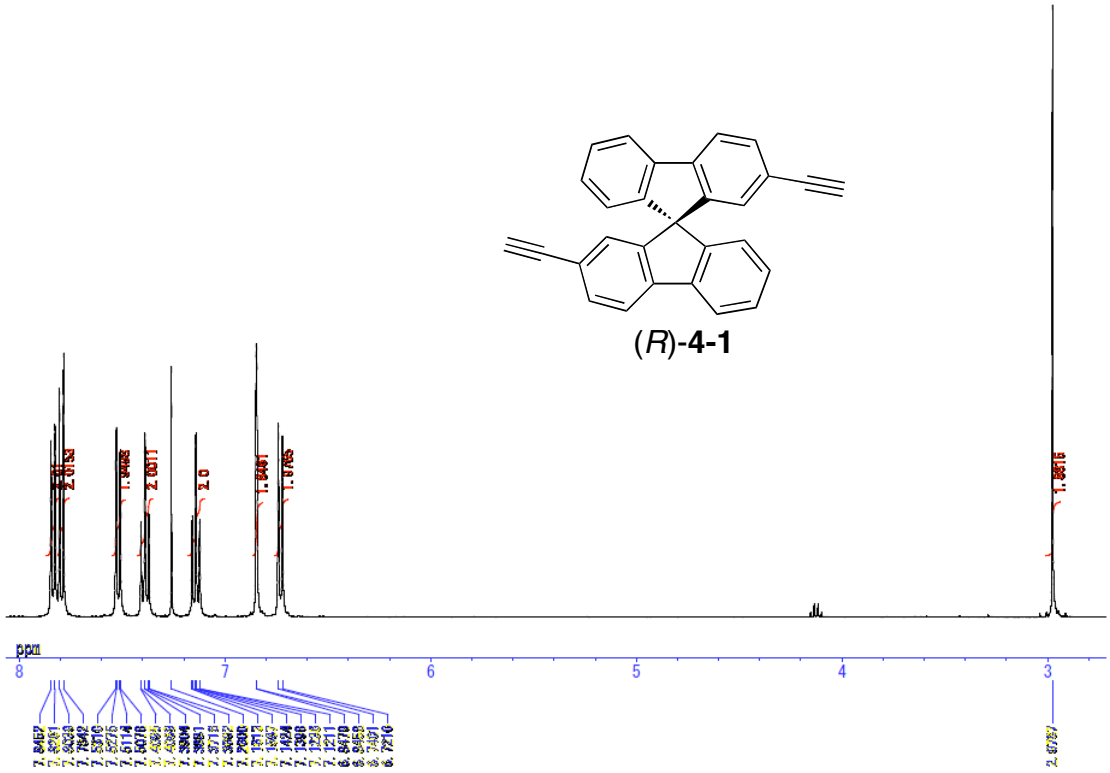
IR spectrum of **3-7**



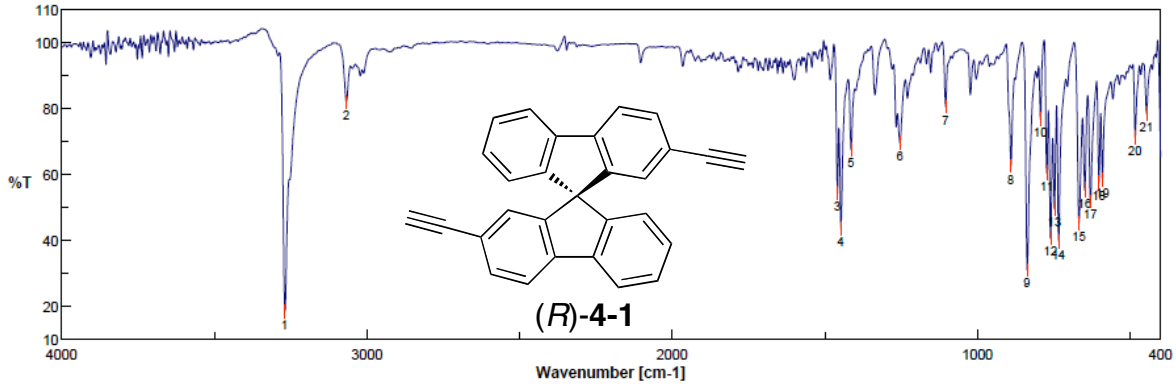
IR spectrum of **3-8**

スペクトルチャート

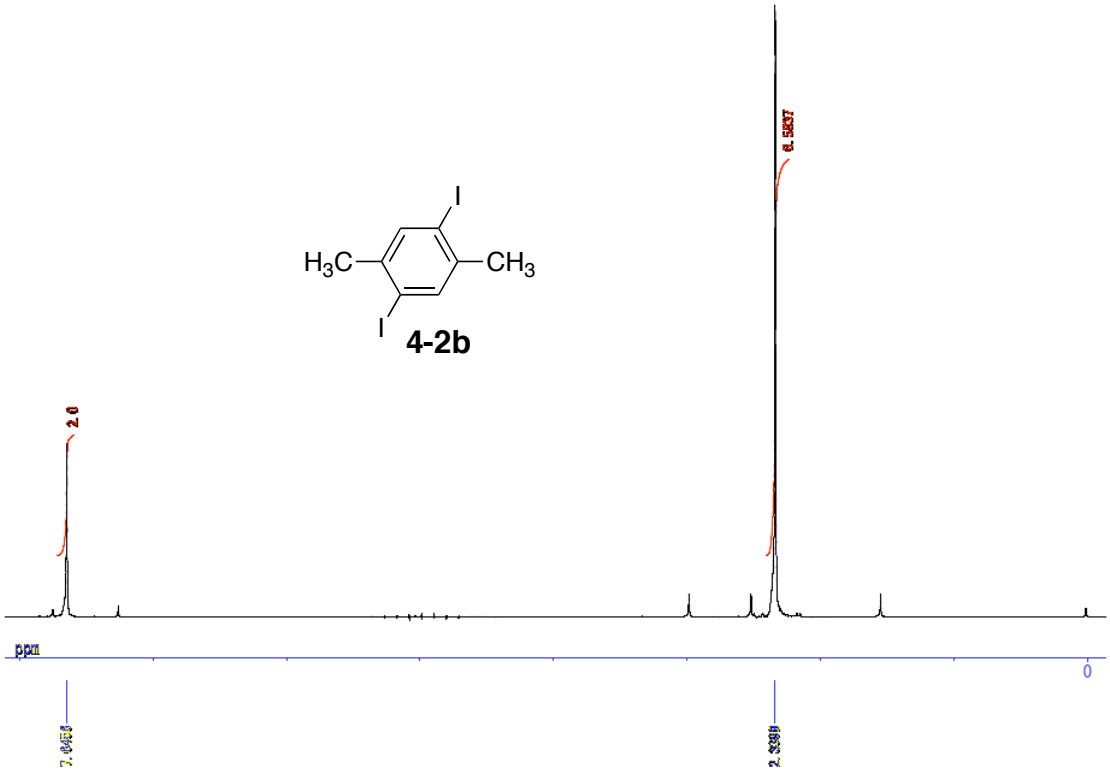
第四章



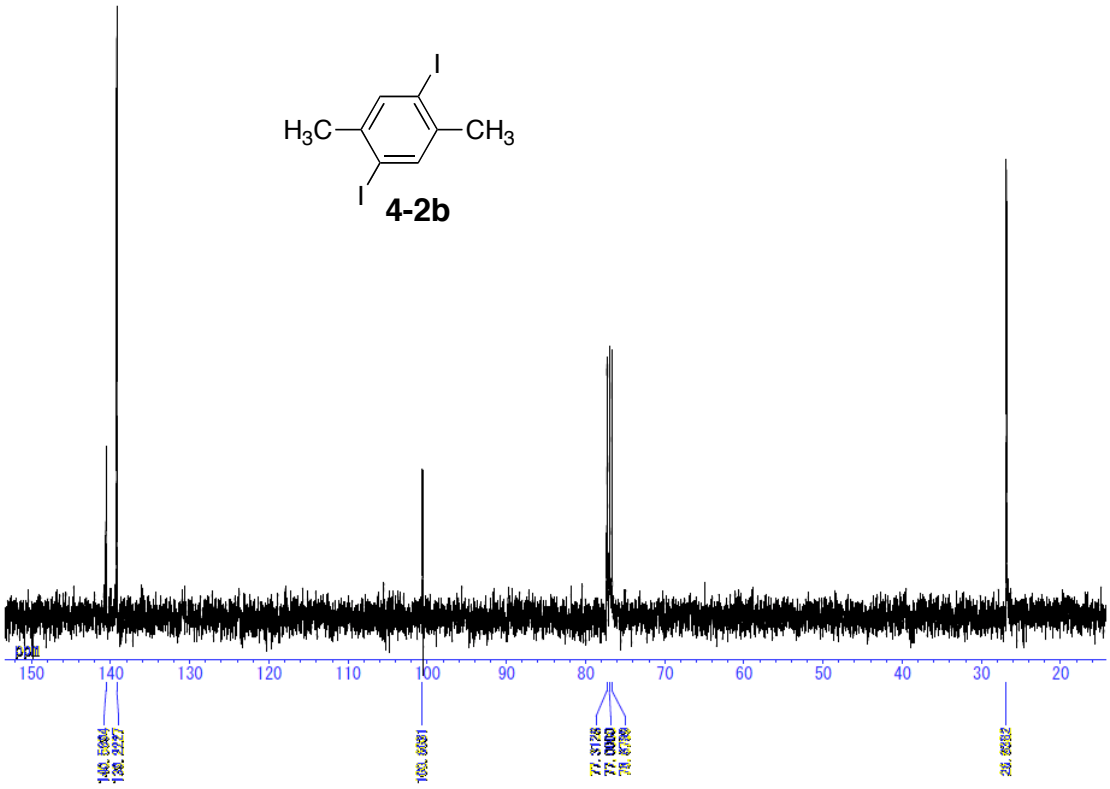
^{1}H NMR spectrum of **4-1** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



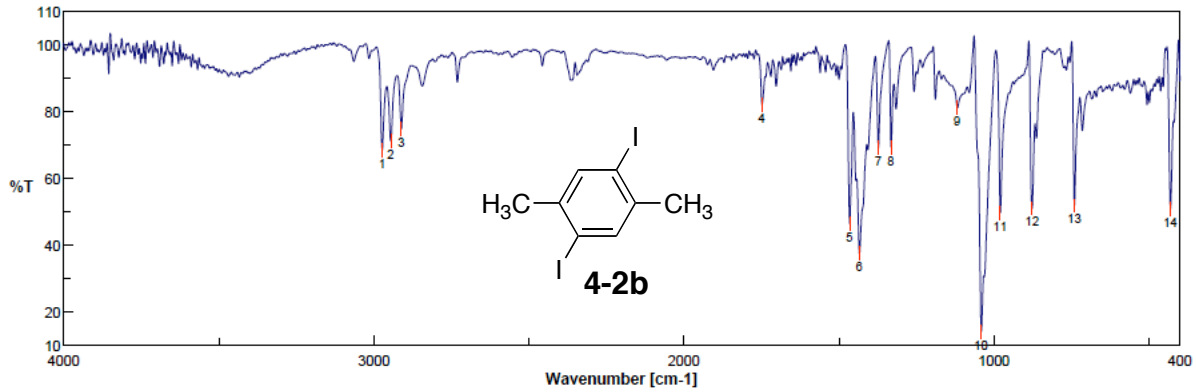
IR spectrum of **4-1**



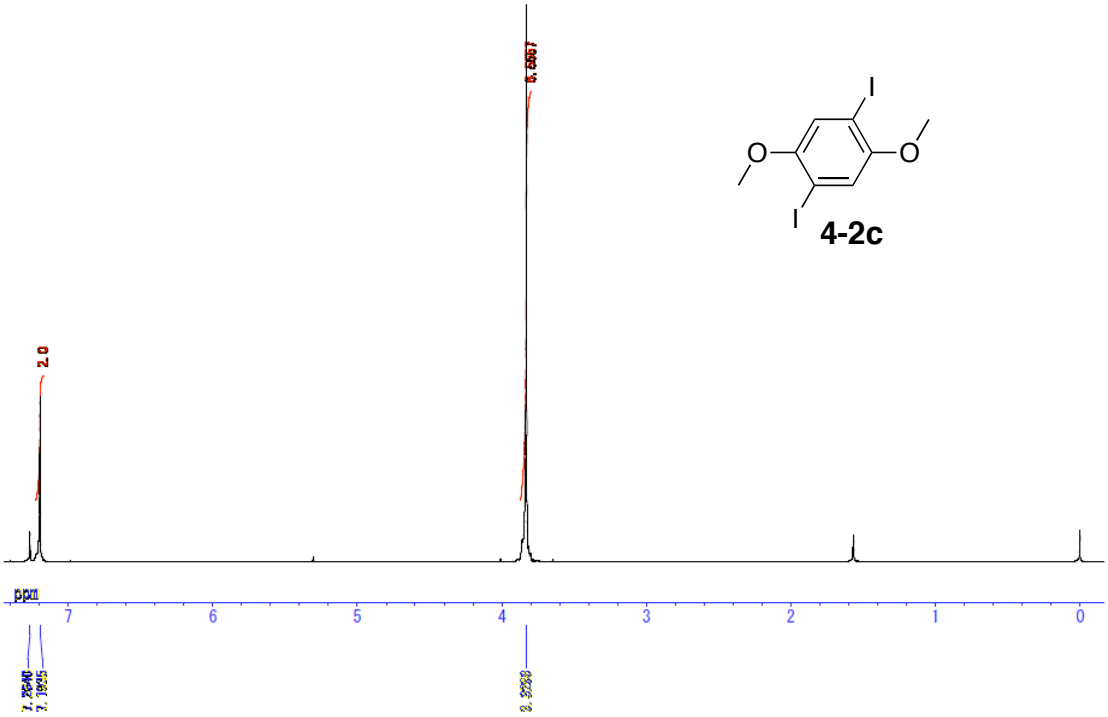
^{1}H NMR spectrum of **4-2b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



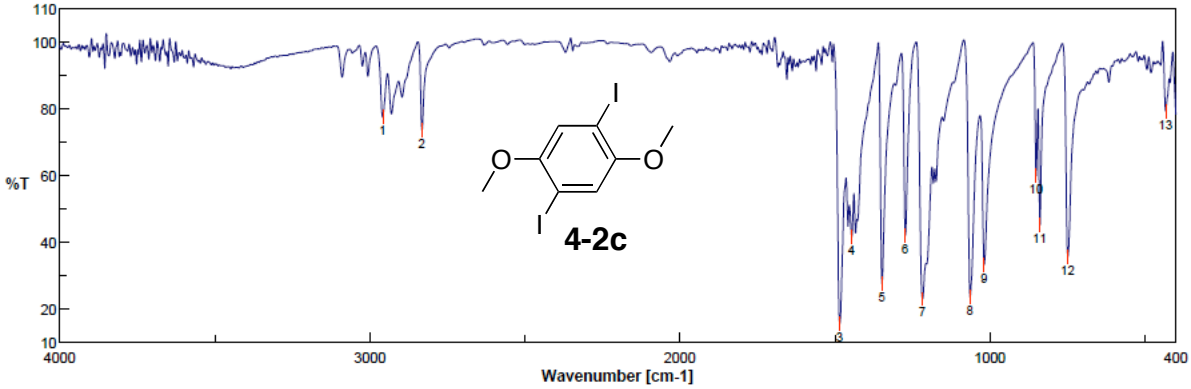
^{13}C NMR spectrum of **4-2b** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



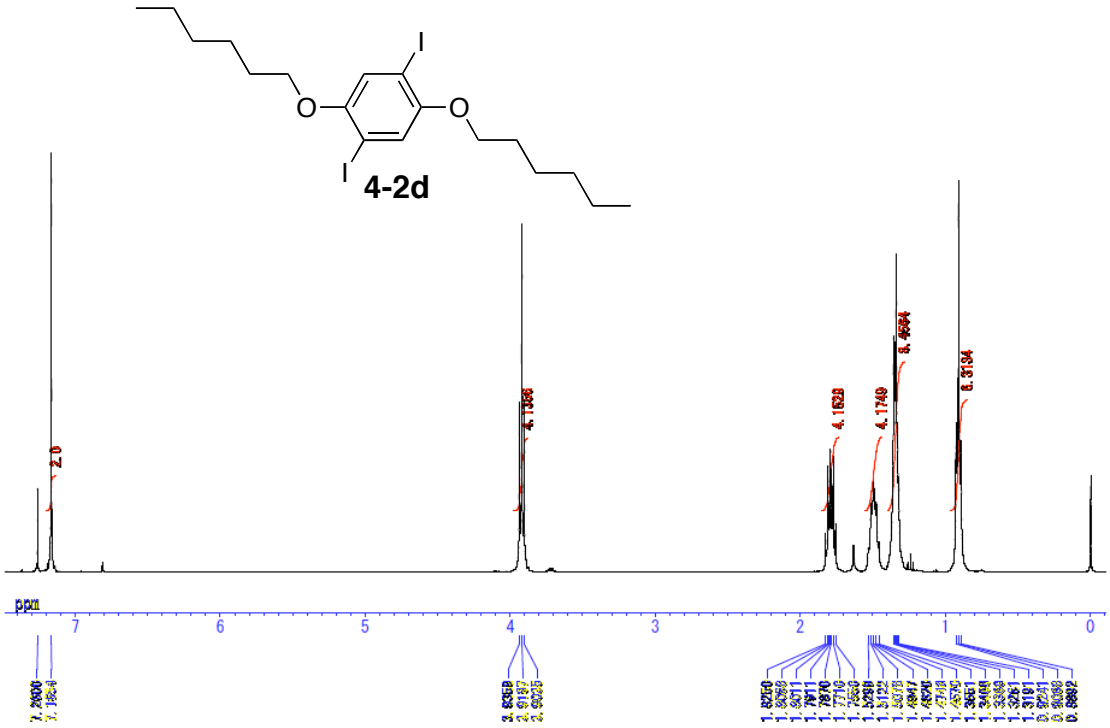
IR spectrum of **4-2b**



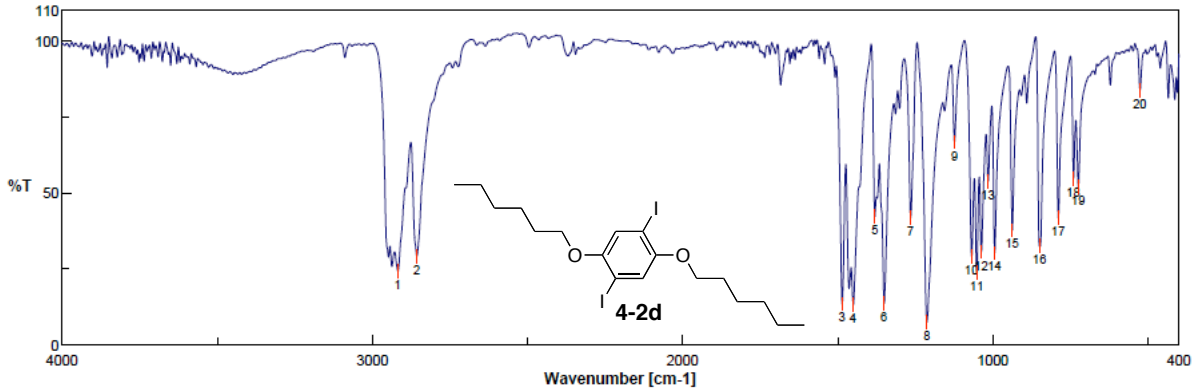
^{1}H NMR spectrum of **4-2c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



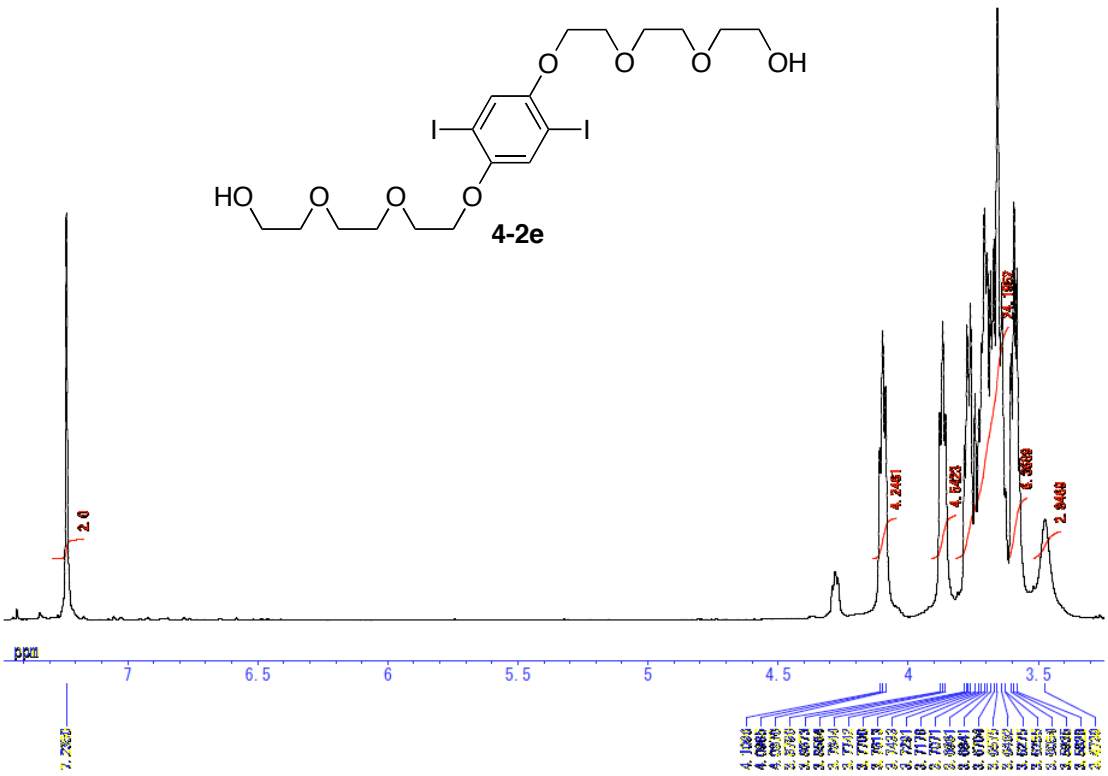
IR spectrum of **4-2c**



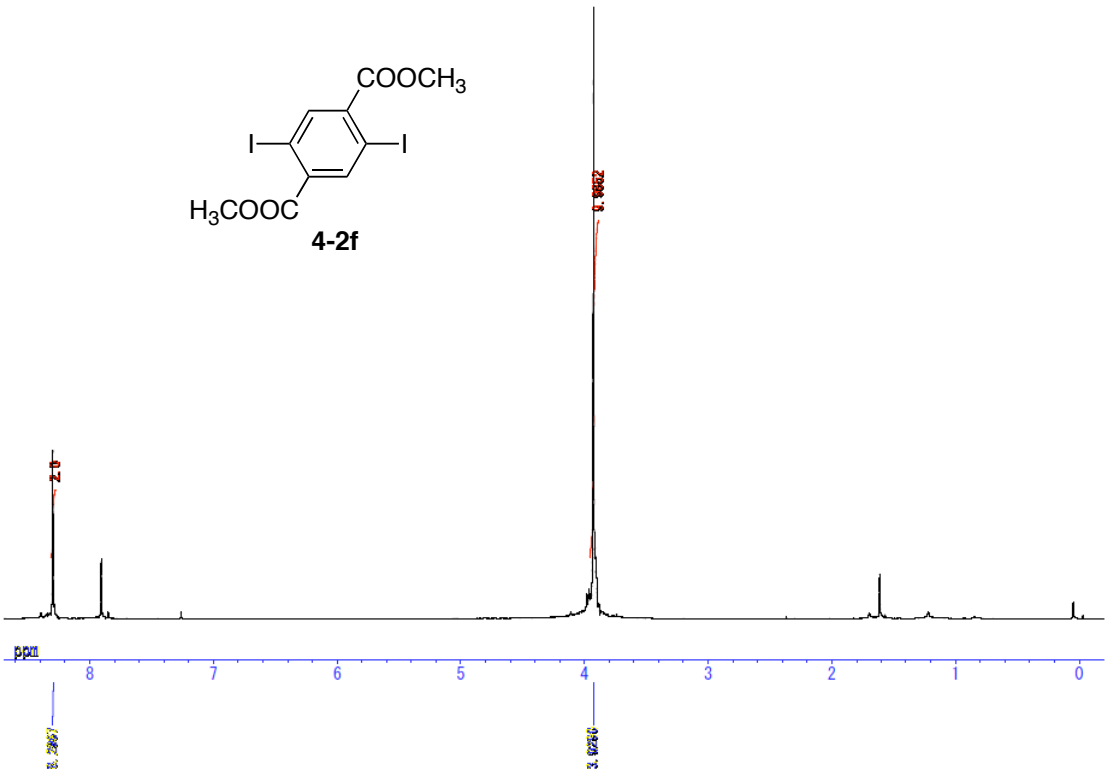
^{1}H NMR spectrum of **4-2d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



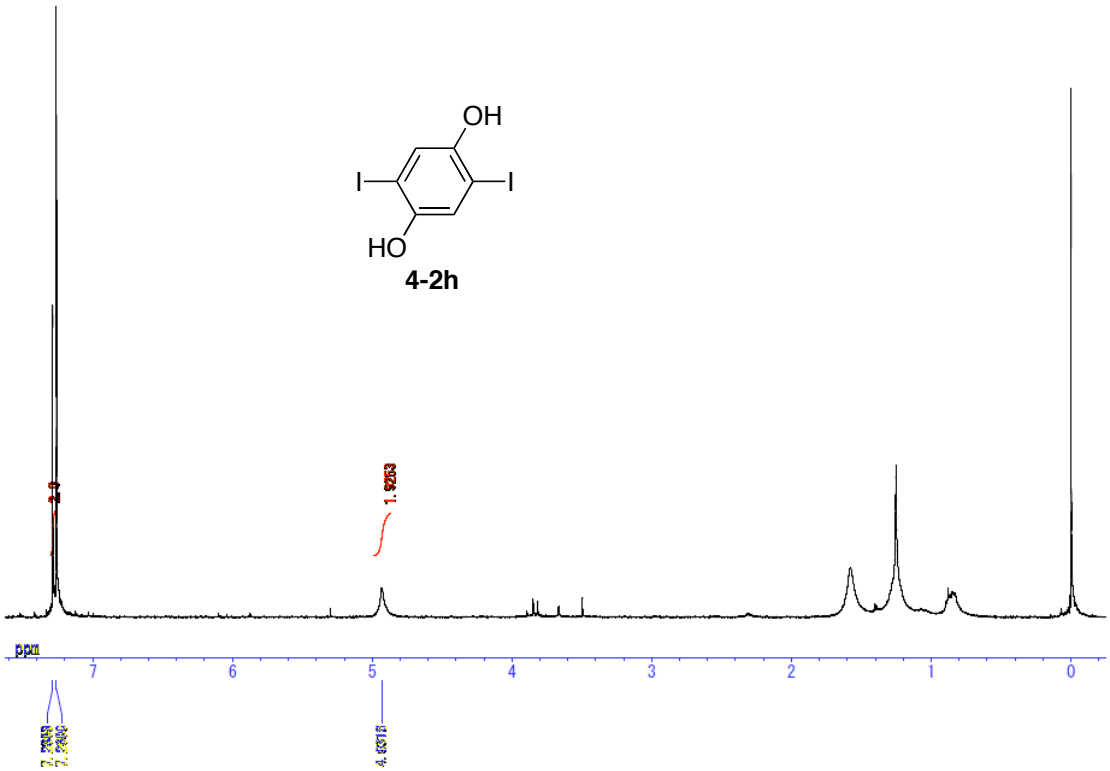
IR spectrum of **4-2d**



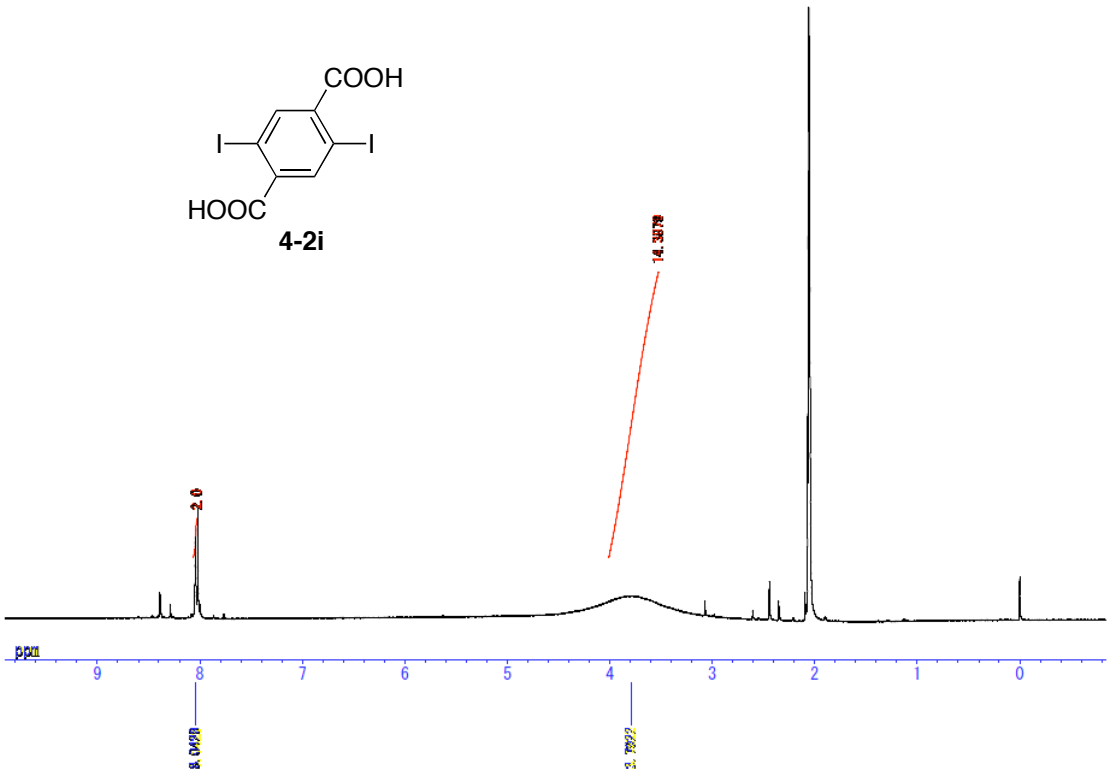
^{1}H NMR spectrum of **4-2e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



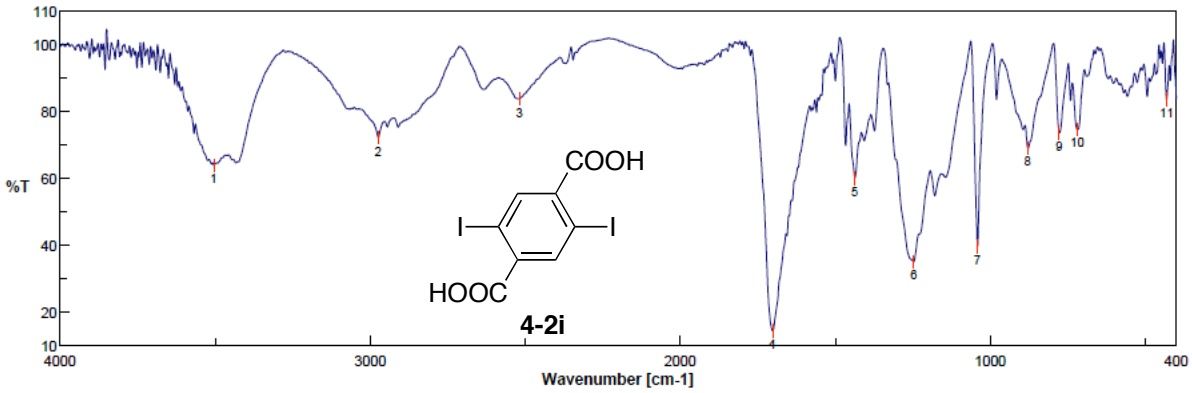
^{1}H NMR spectrum of **4-2f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



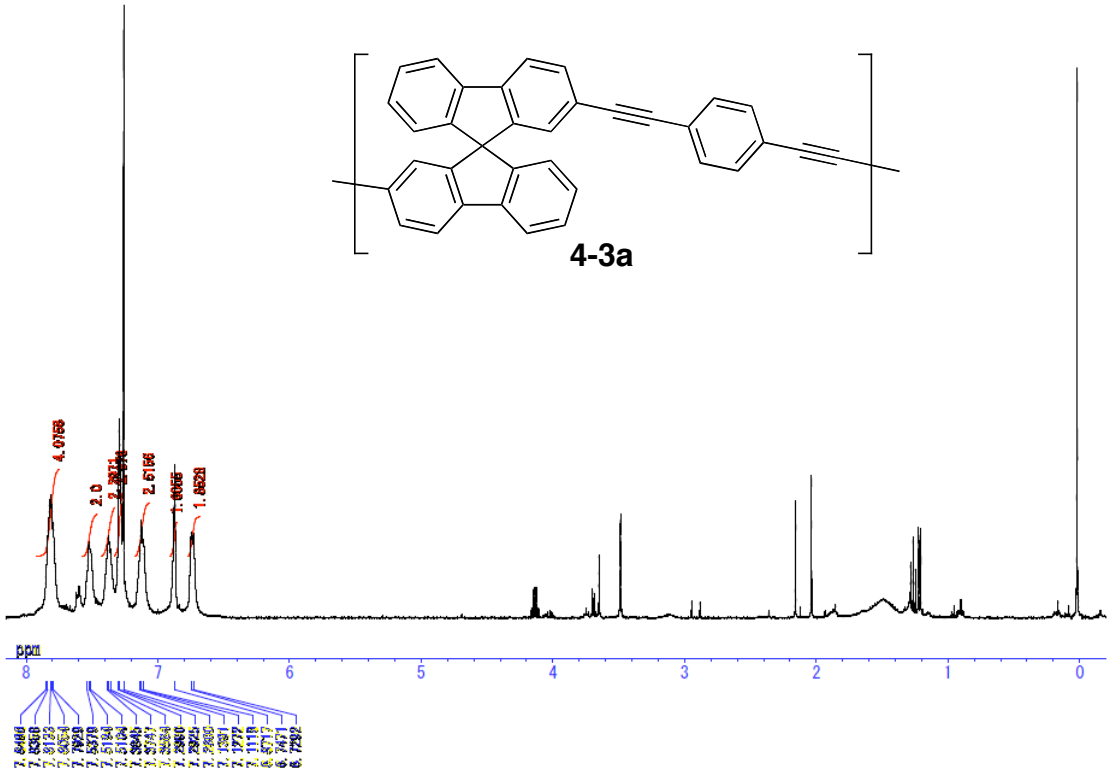
^{1}H NMR spectrum of **4-2h** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



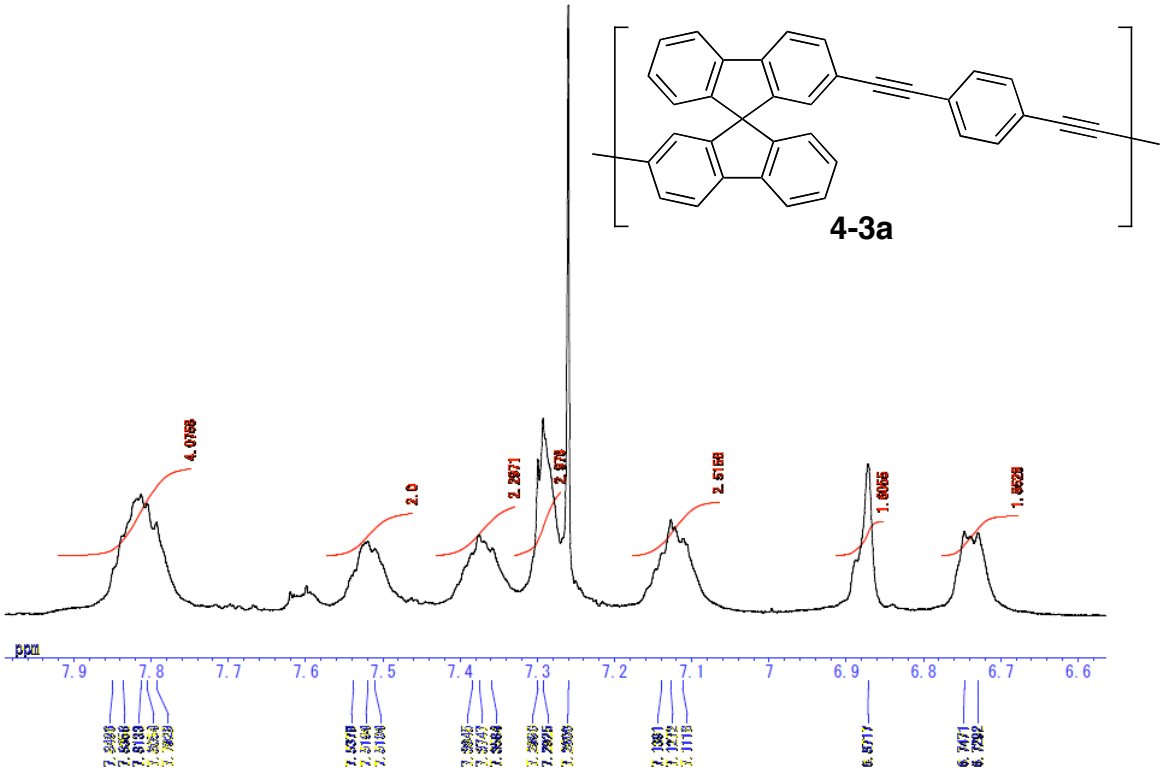
^{1}H NMR spectrum of **4-2i** (400 MHz, 293 K, Acetone-d_6)



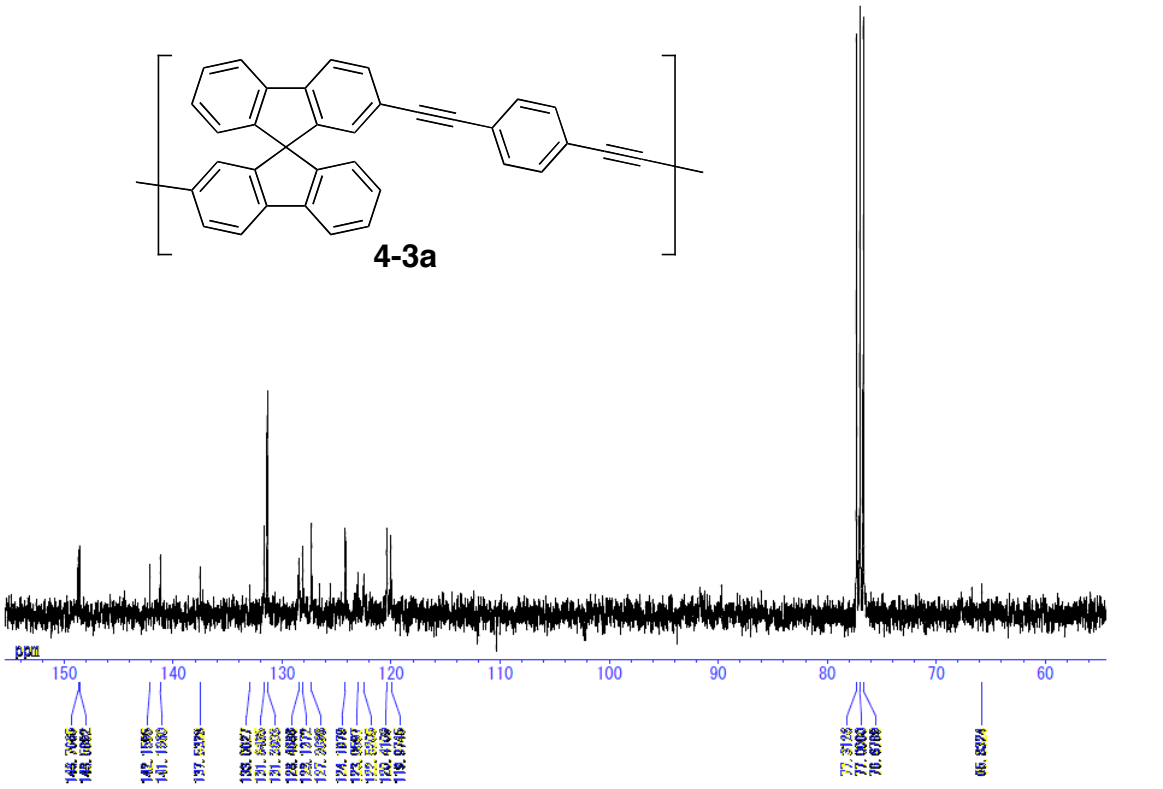
IR spectrum of **4-2i**



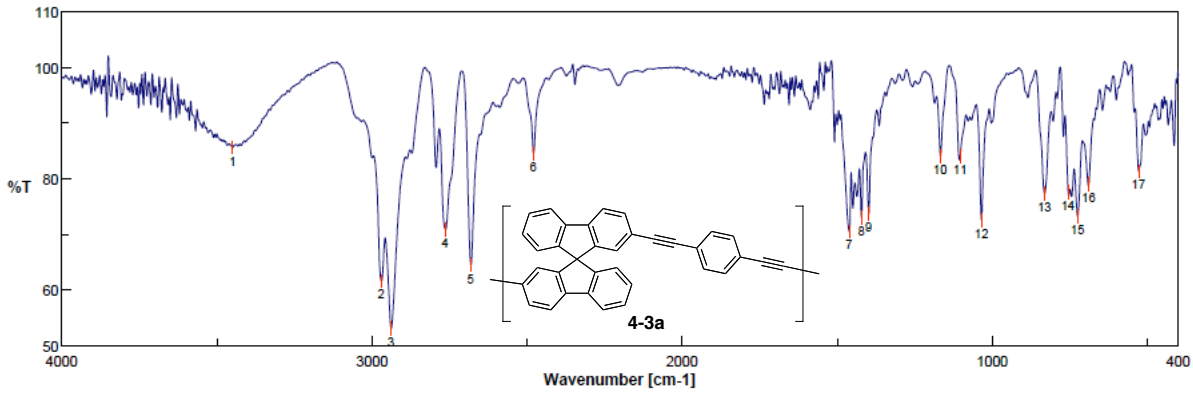
^{1}H NMR spectrum of **4-3a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



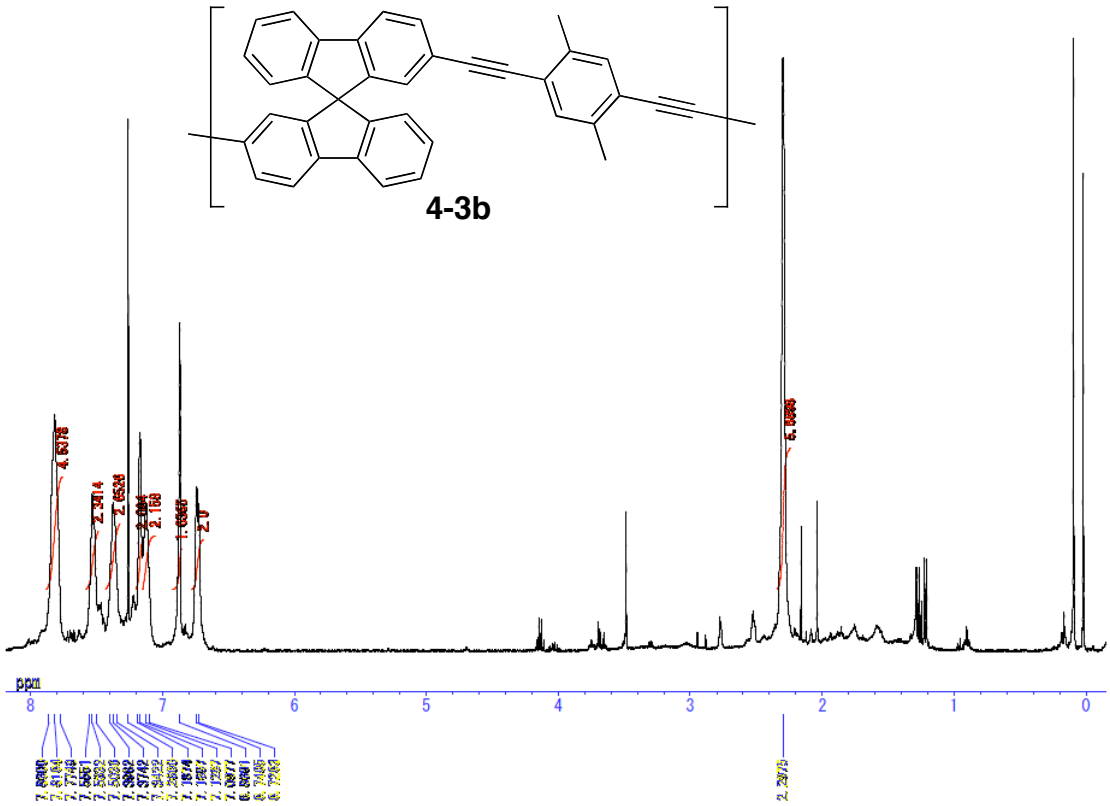
^{1}H NMR spectrum of **4-3a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



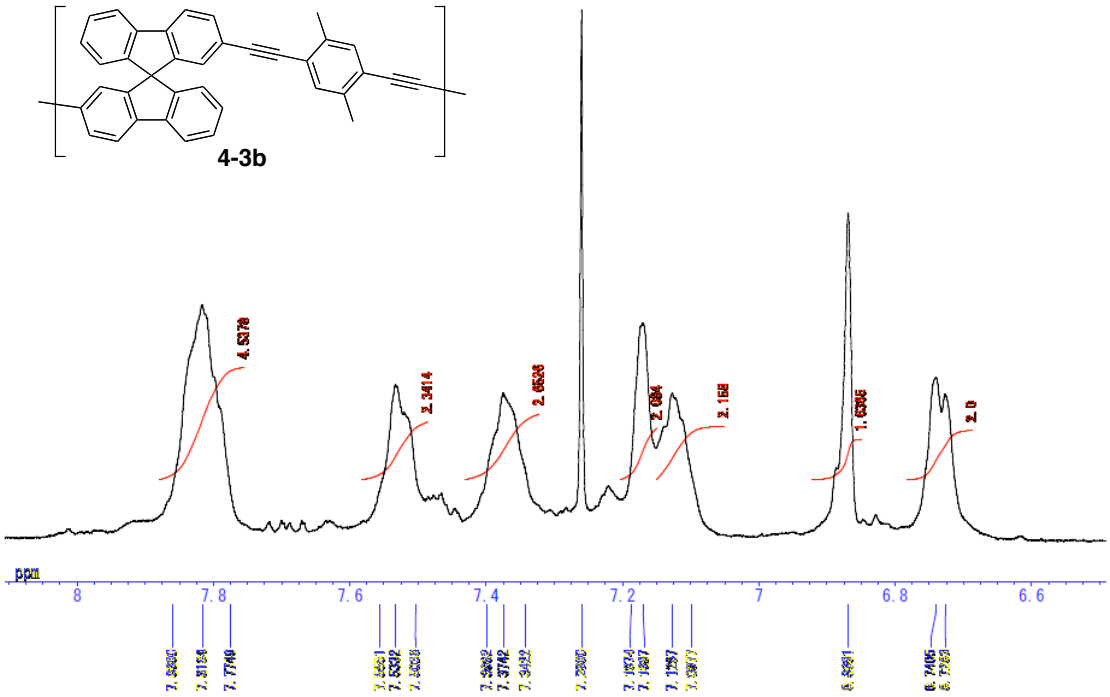
^{13}C NMR spectrum of **4-3a** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



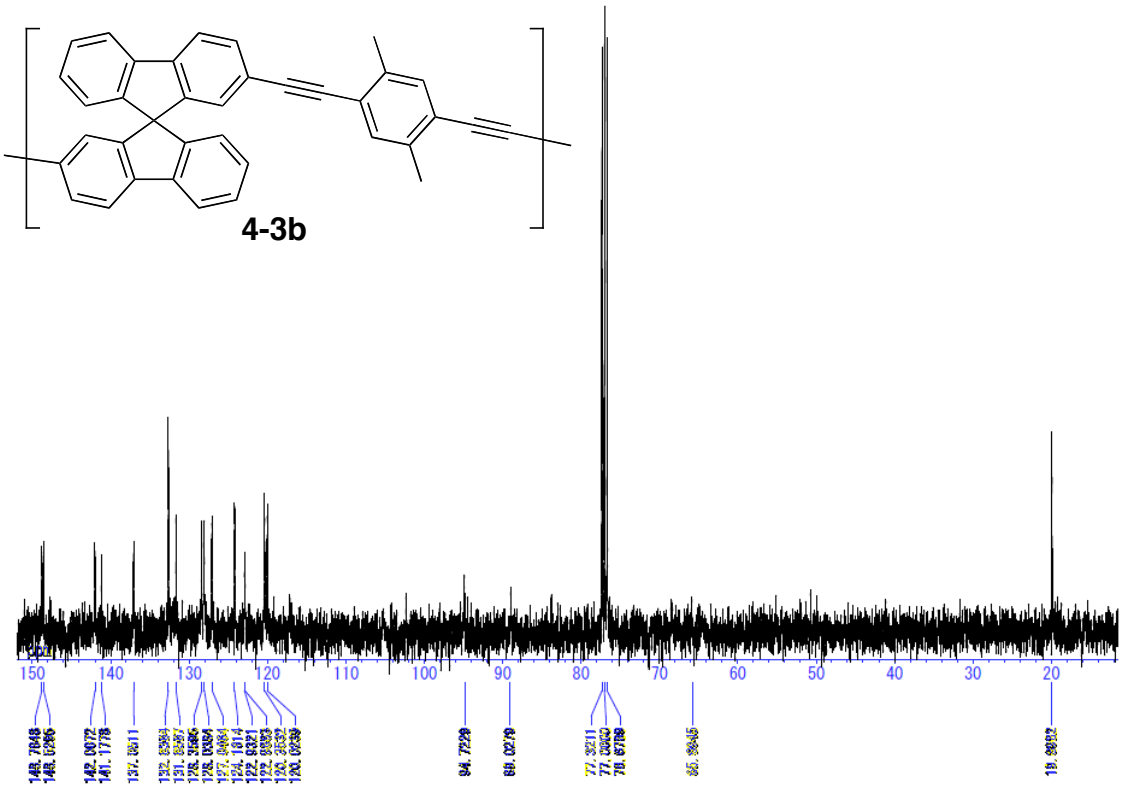
IR spectrum of **4-3a**



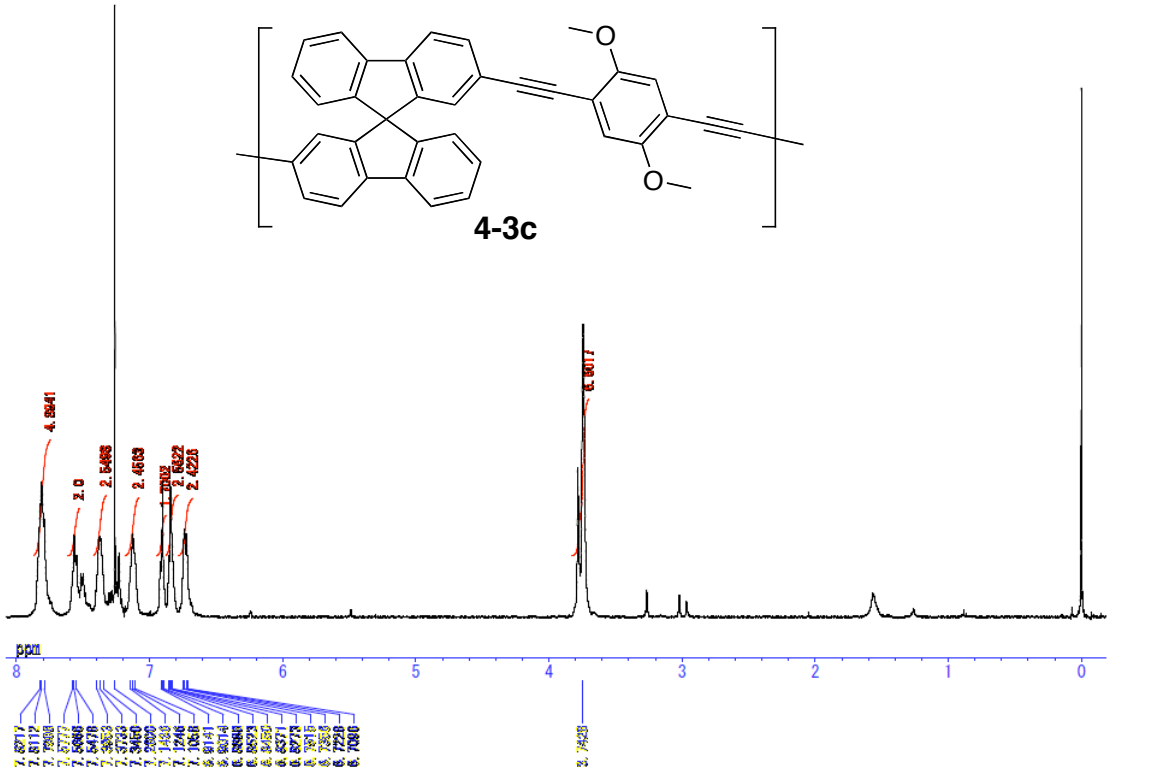
^{1}H NMR spectrum of **4-3b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



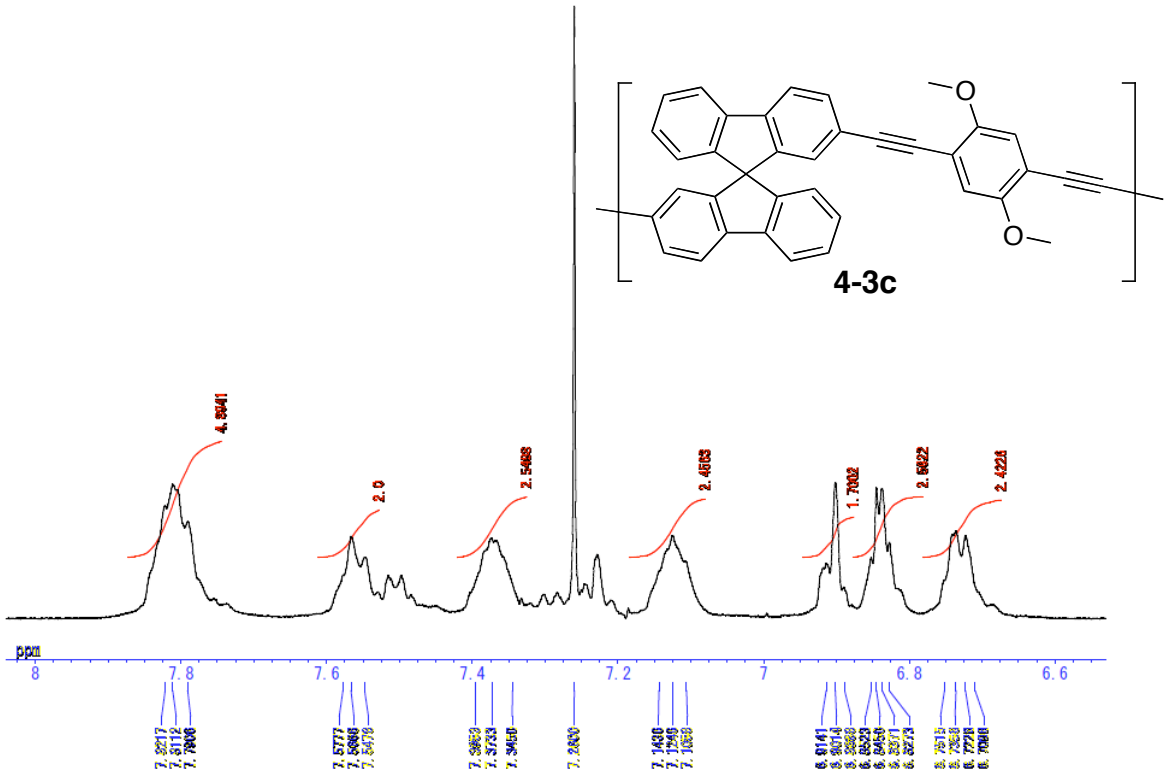
^{1}H NMR spectrum of **4-3b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



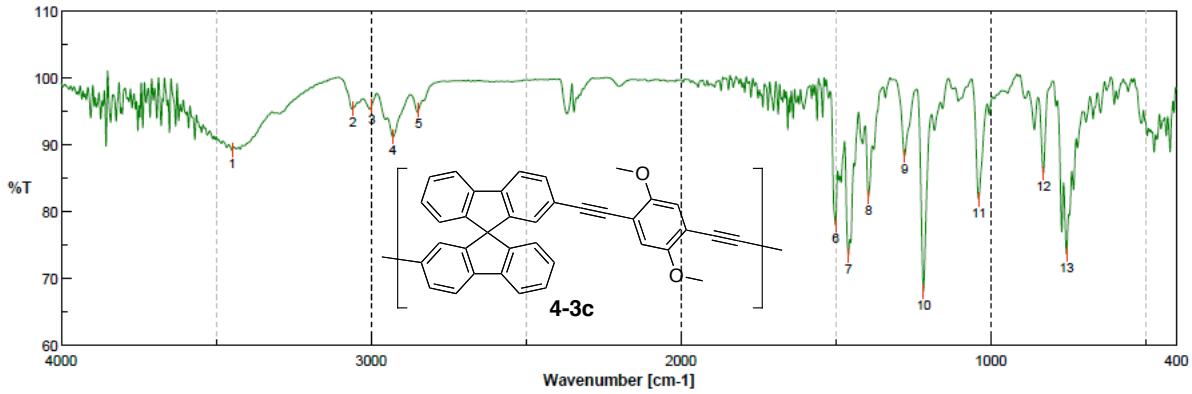
^{13}C NMR spectrum of **4-3b** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



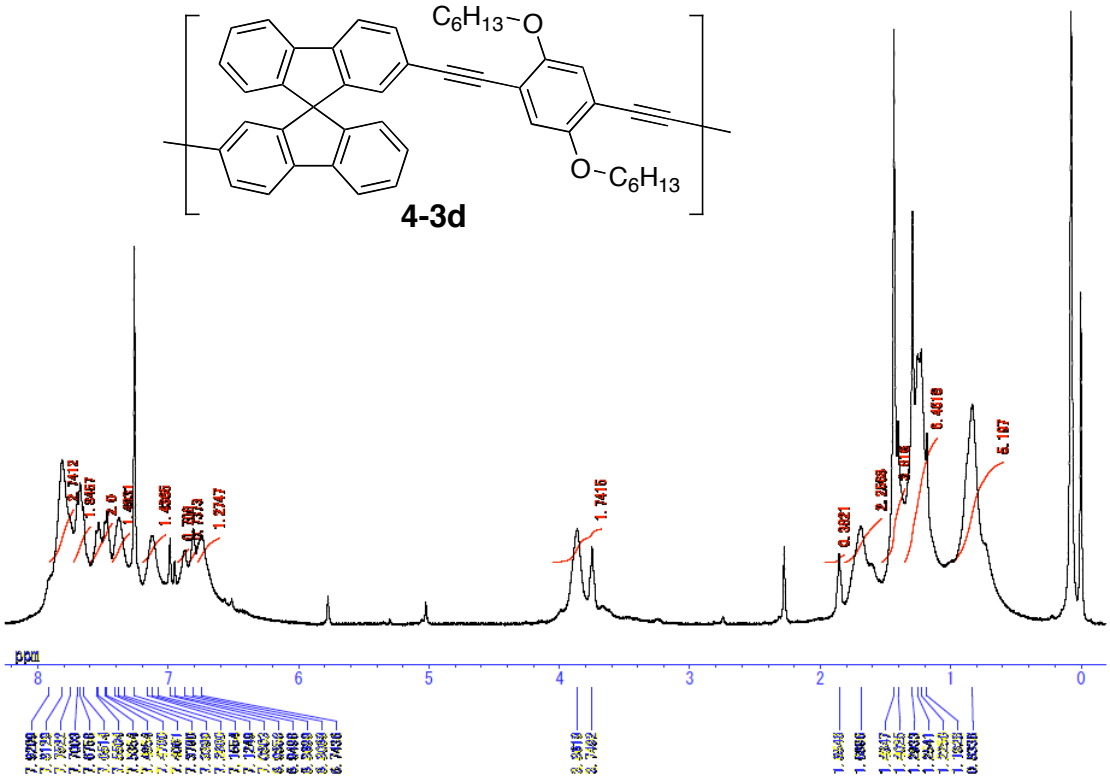
^{1}H NMR spectrum of **4-3c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



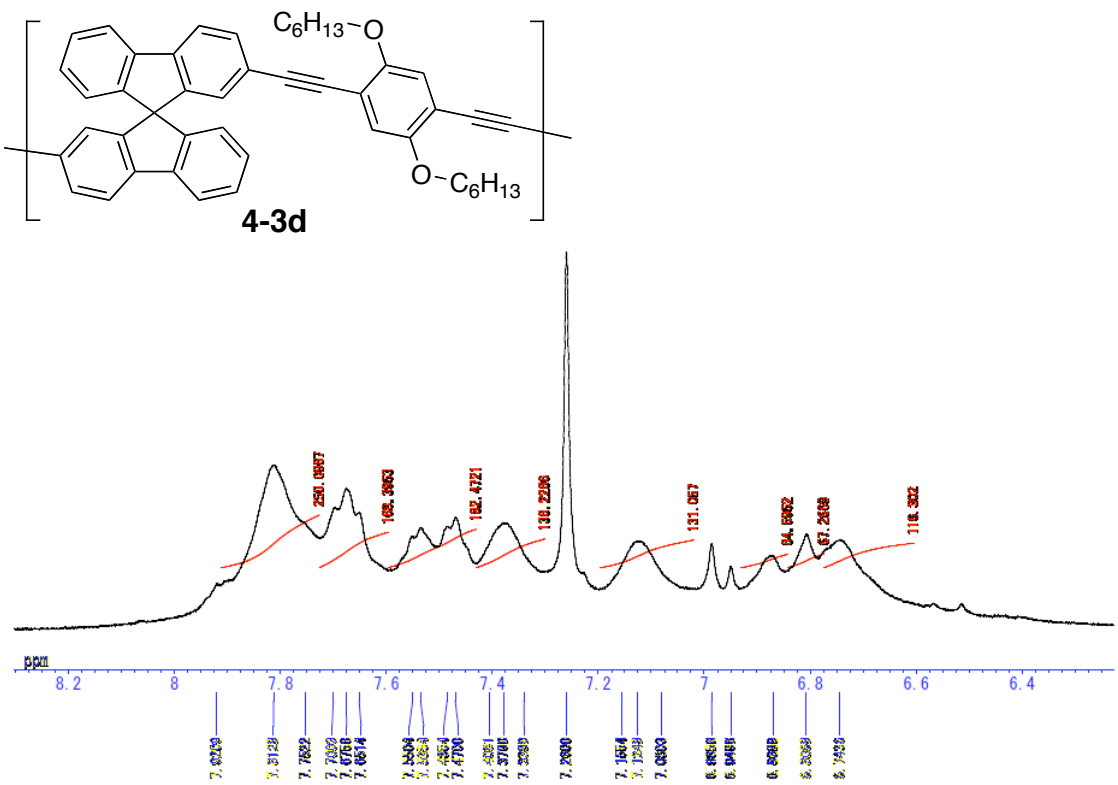
^{1}H NMR spectrum of **4-3c** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



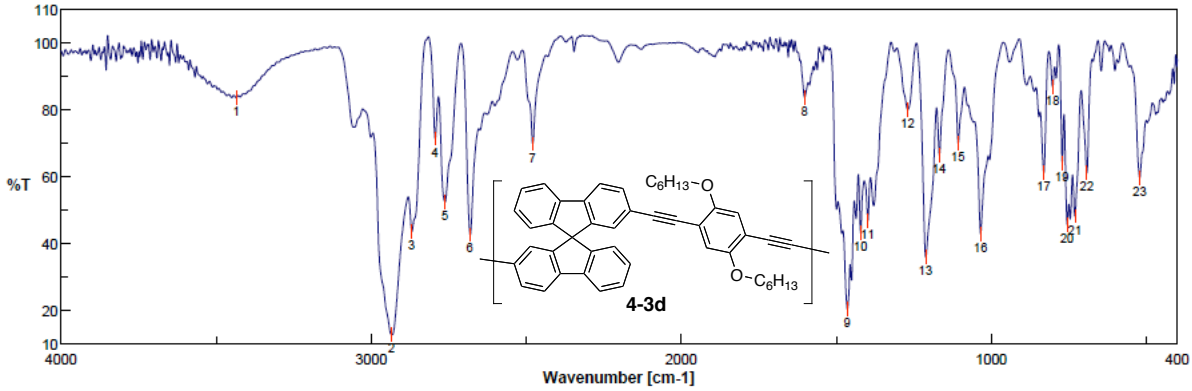
IR spectrum of **4-3c**



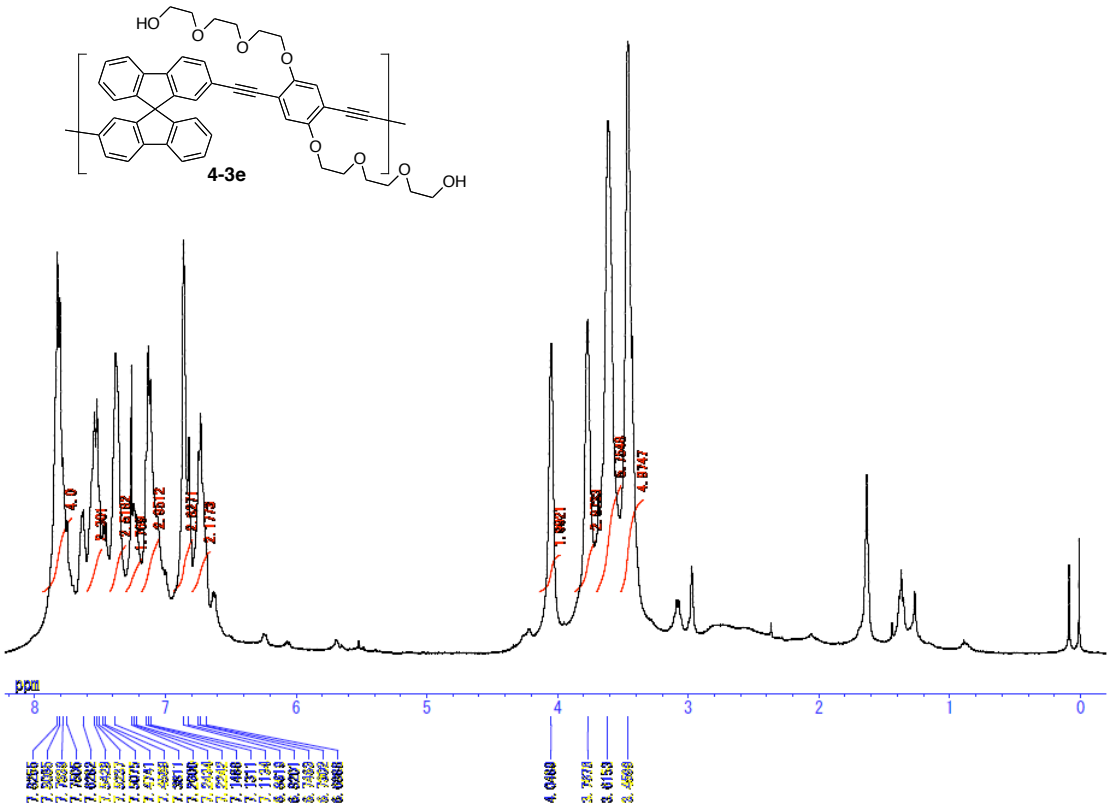
^{1}H NMR spectrum of **4-3d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



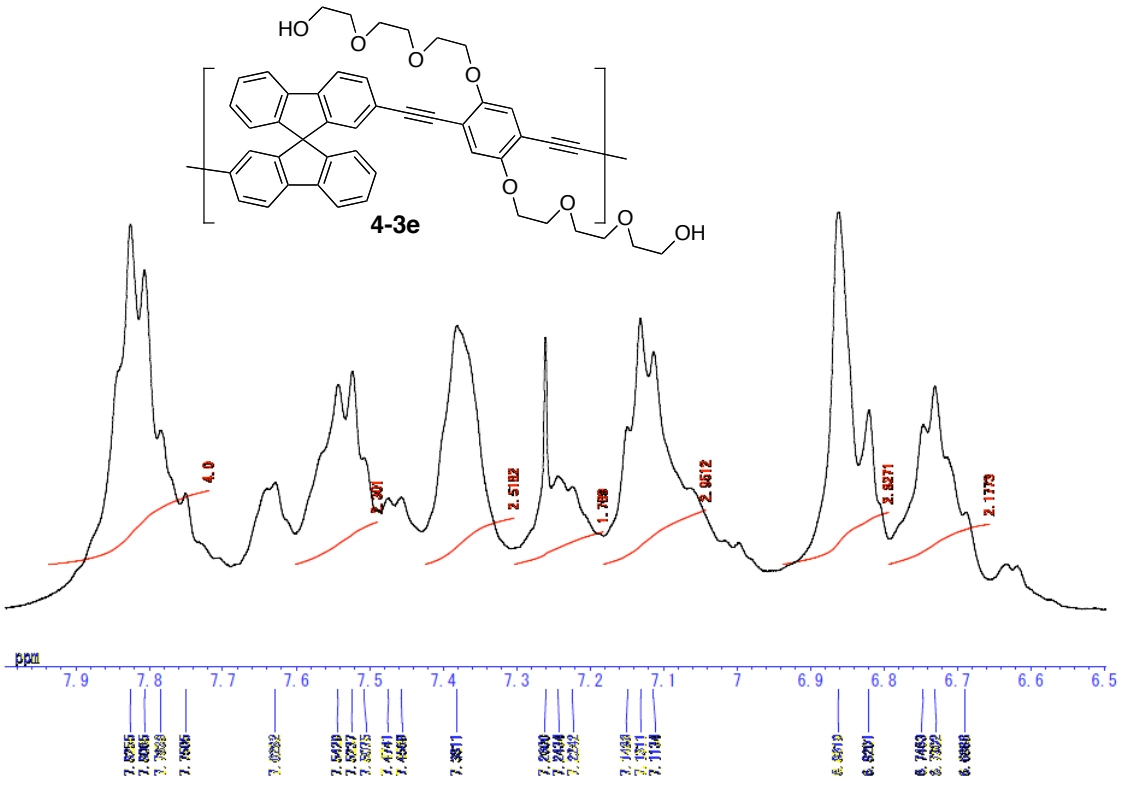
^{1}H NMR spectrum of **4-3d** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



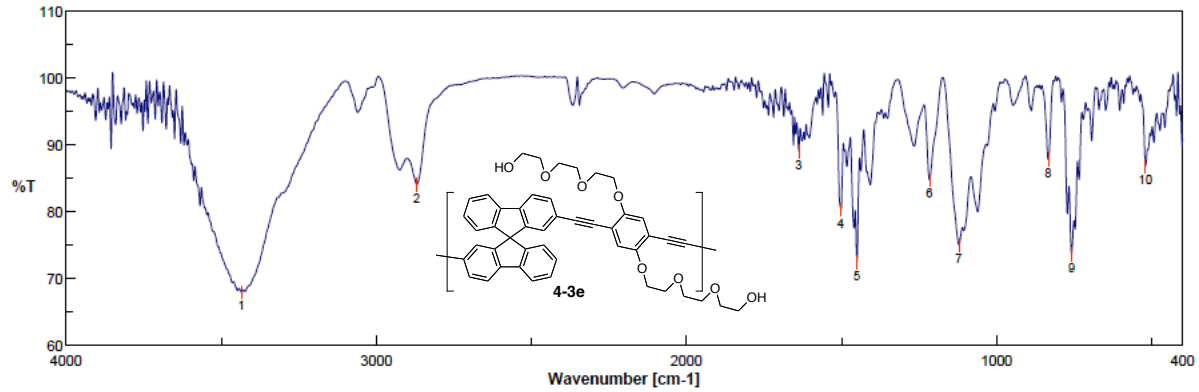
IR spectrum of **4-3d**



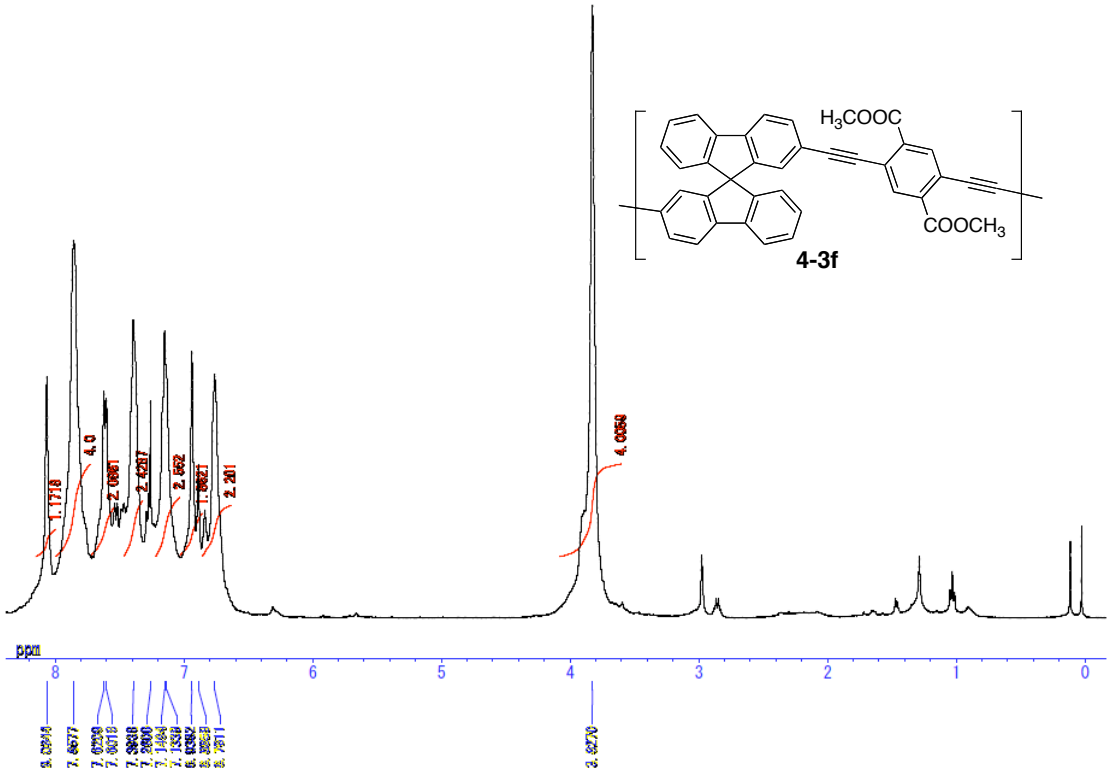
^{1}H NMR spectrum of **4-3e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



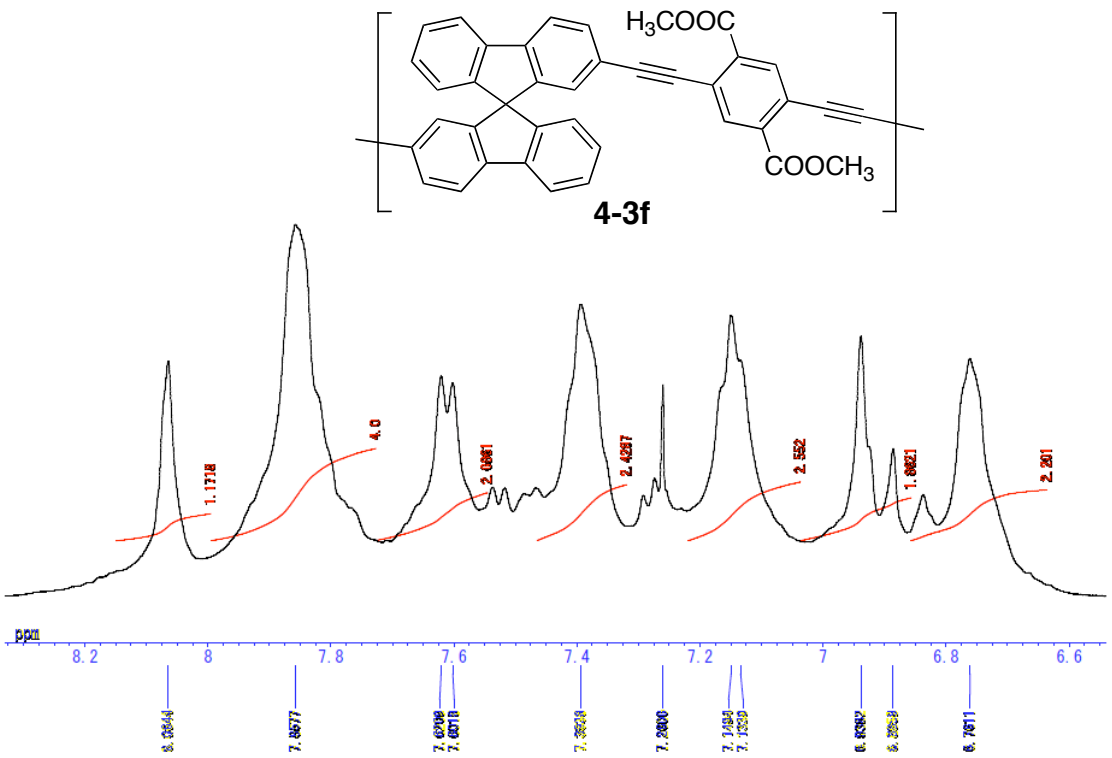
^{1}H NMR spectrum of **4-3e** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



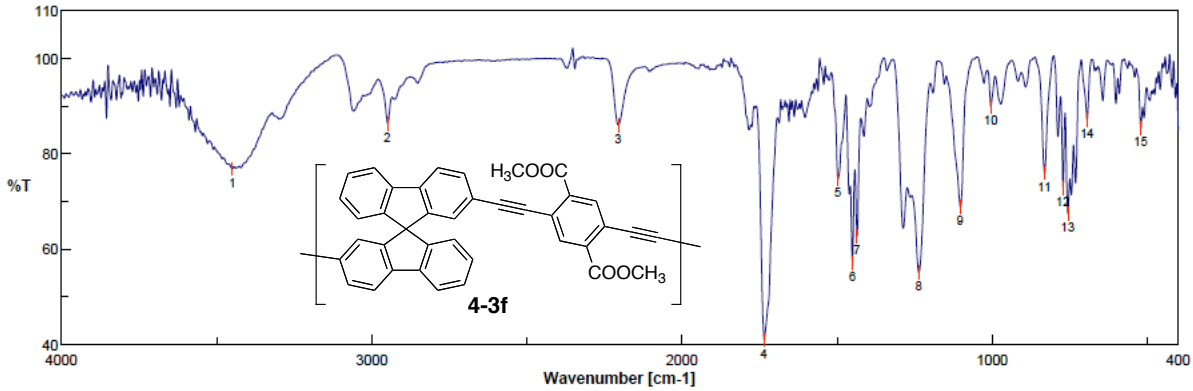
IR spectrum of **4-3e**



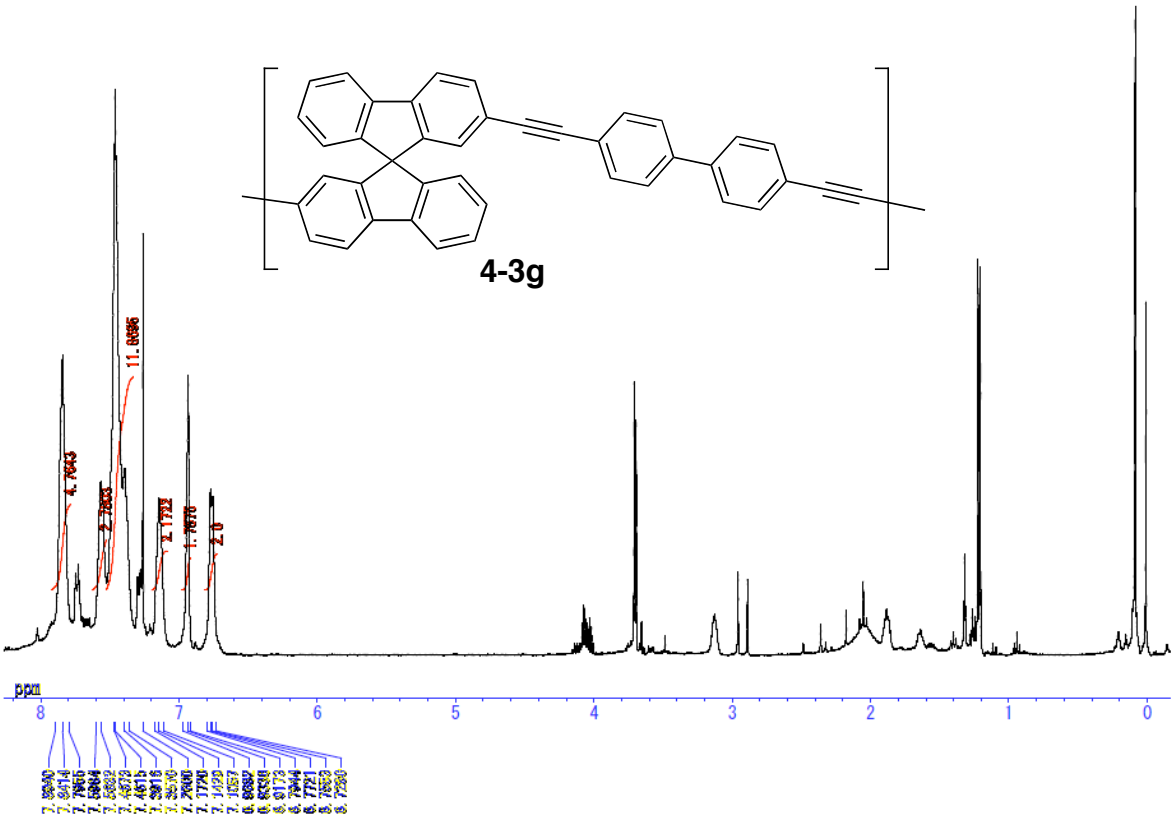
^{1}H NMR spectrum of **4-3f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



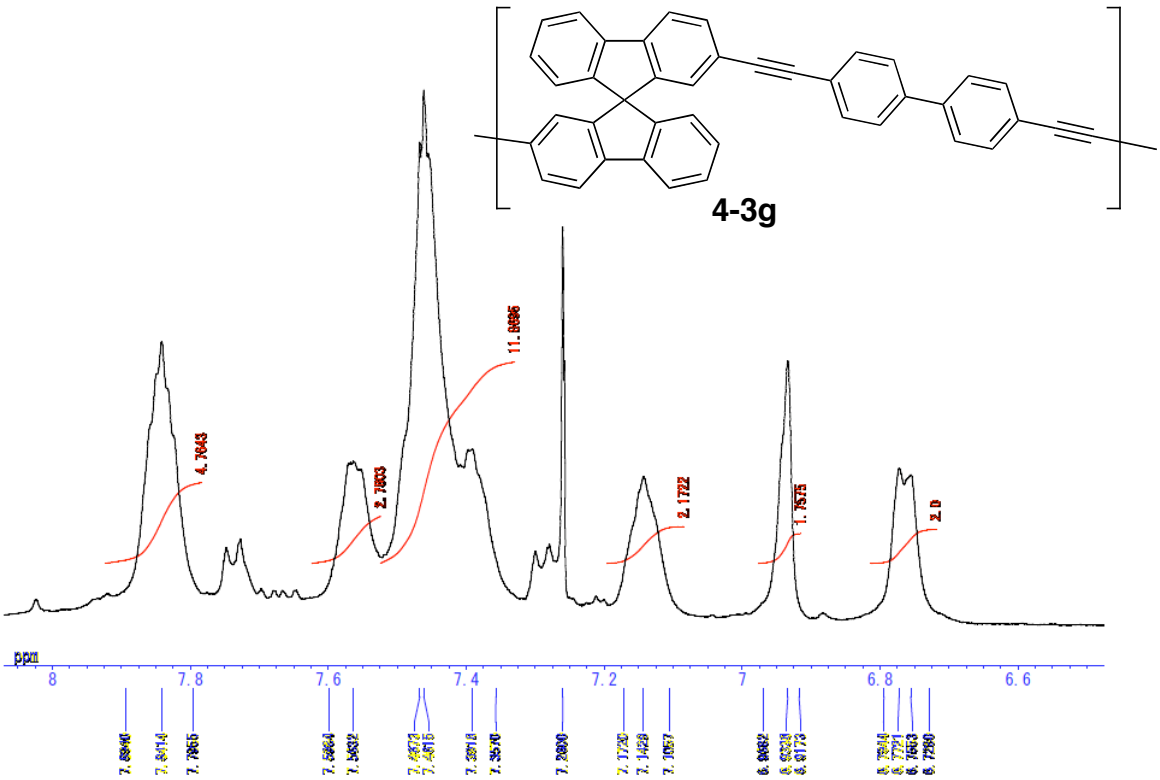
^{1}H NMR spectrum of **4-3f** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



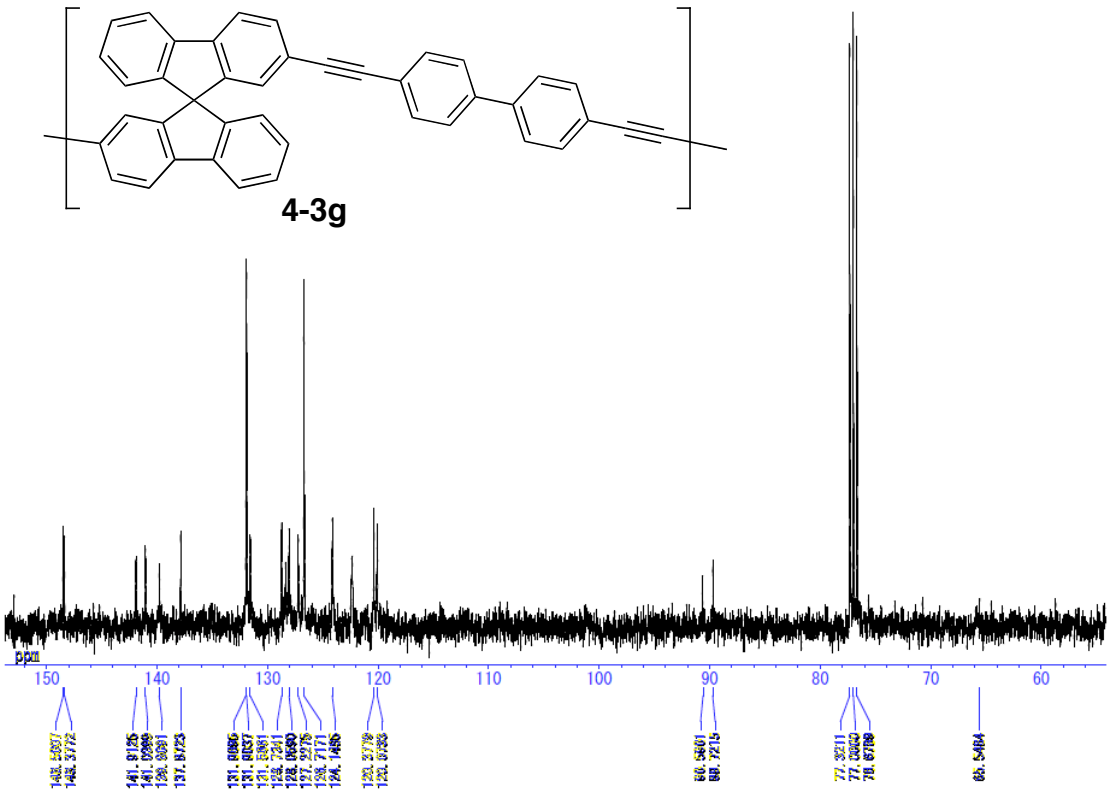
IR spectrum of **4-3f**



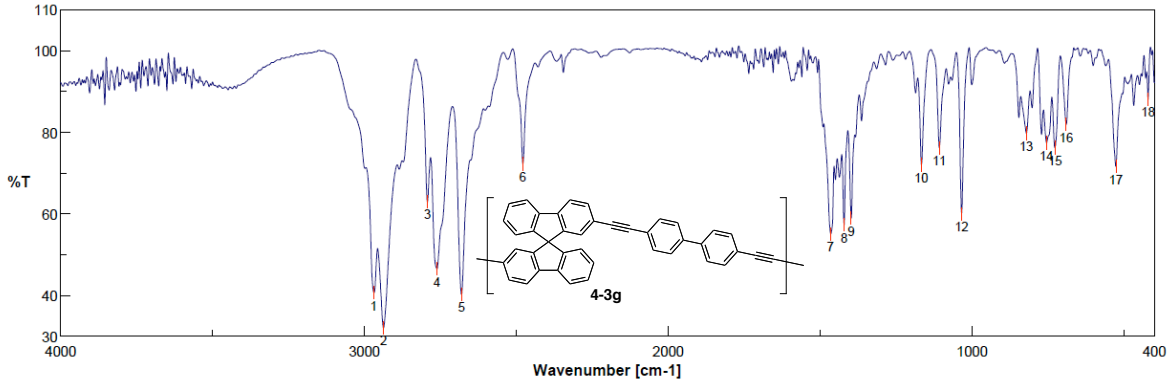
^{1}H NMR spectrum of **4-3g** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



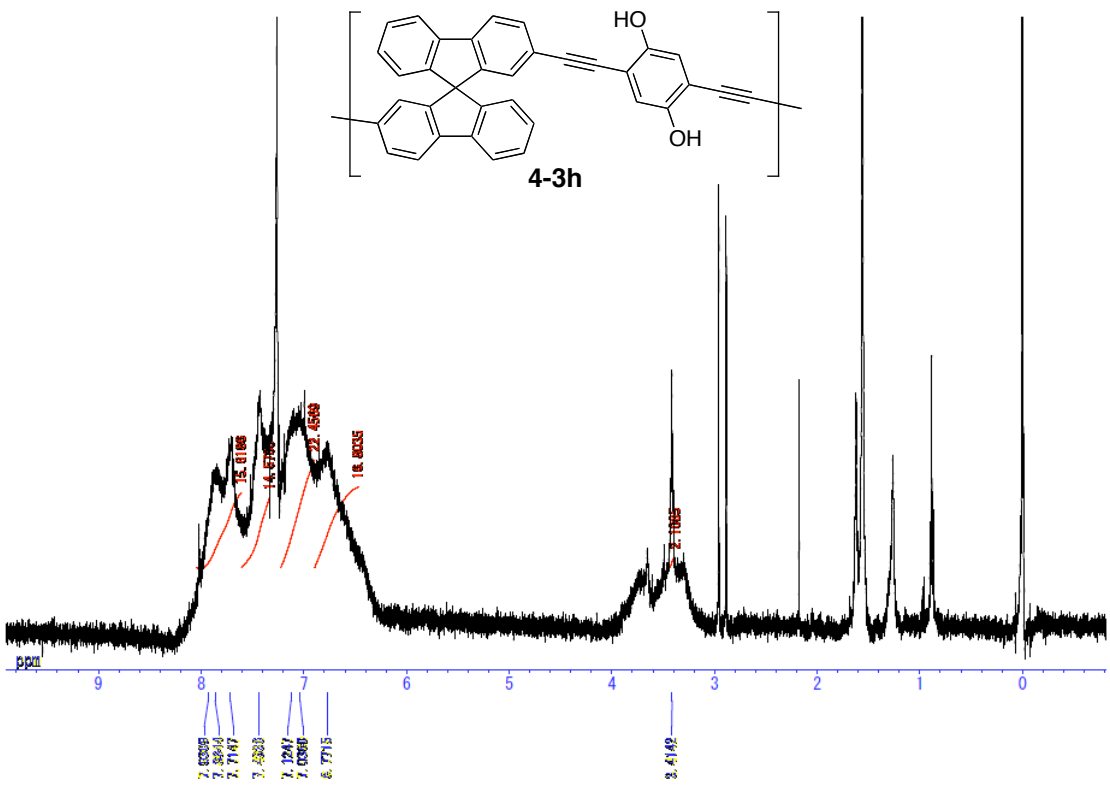
^{1}H NMR spectrum of **4-3g** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



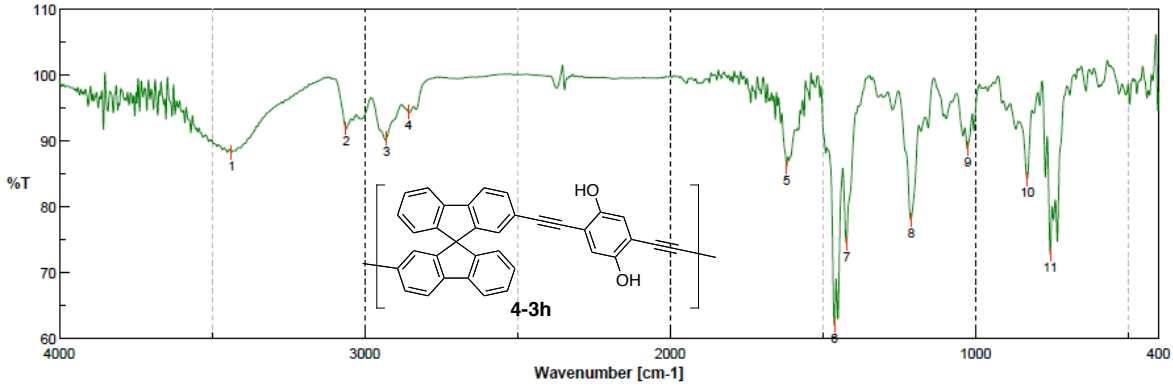
^{13}C NMR spectrum of **4-3g** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



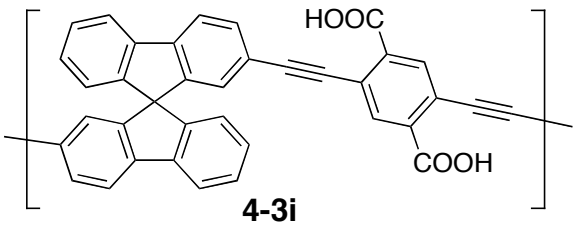
IR spectrum of **4-3g**



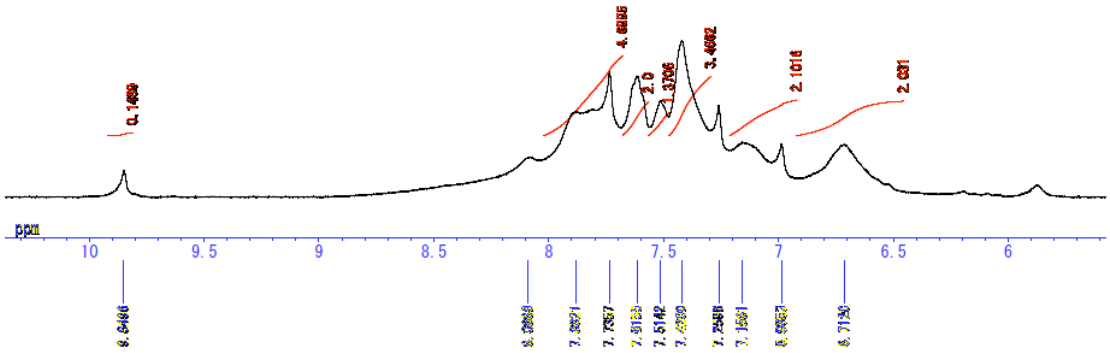
^{1}H NMR spectrum of **4-3h** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



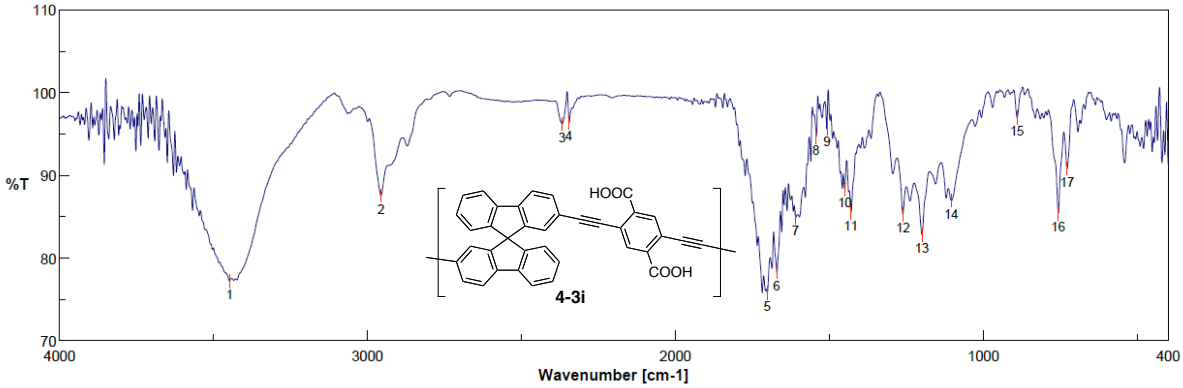
IR spectrum of **4-3h**



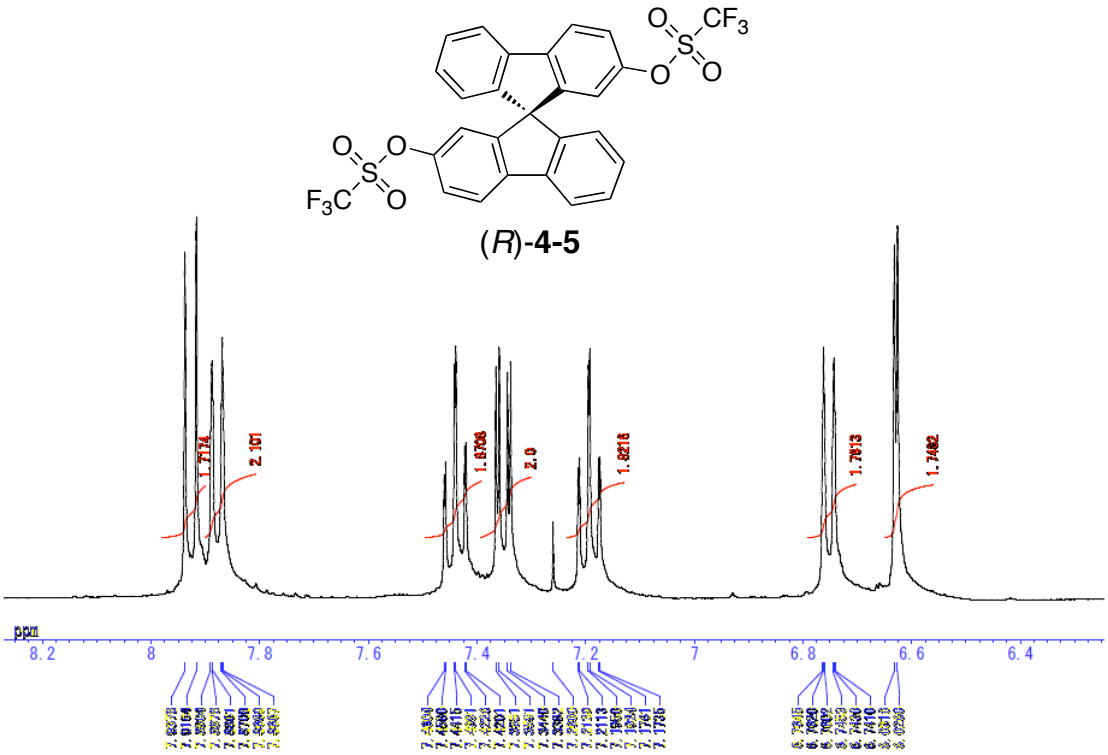
4-3i



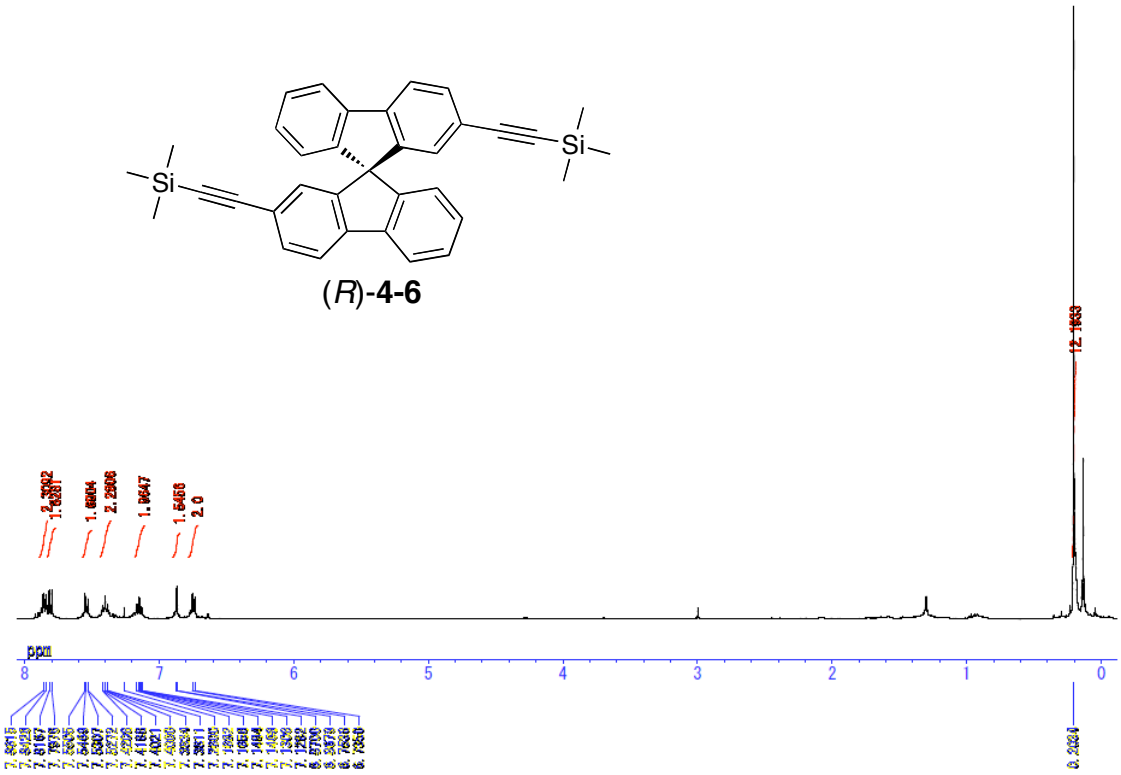
^{1}H NMR spectrum of **4-3i** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



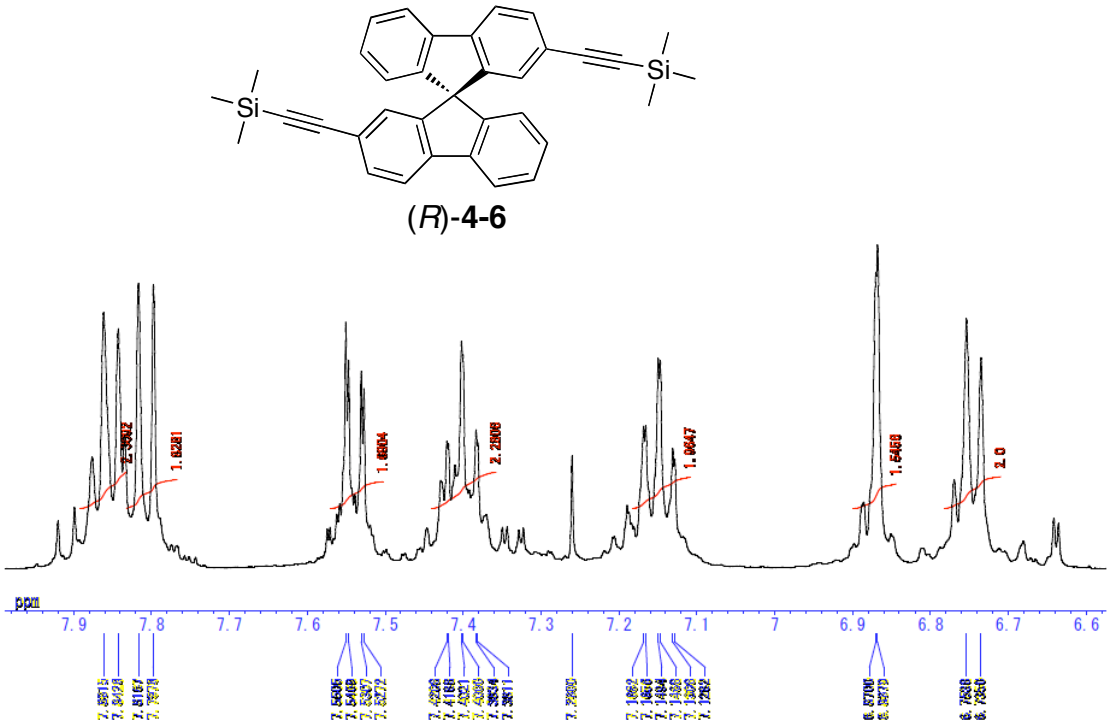
IR spectrum of **4-3i**



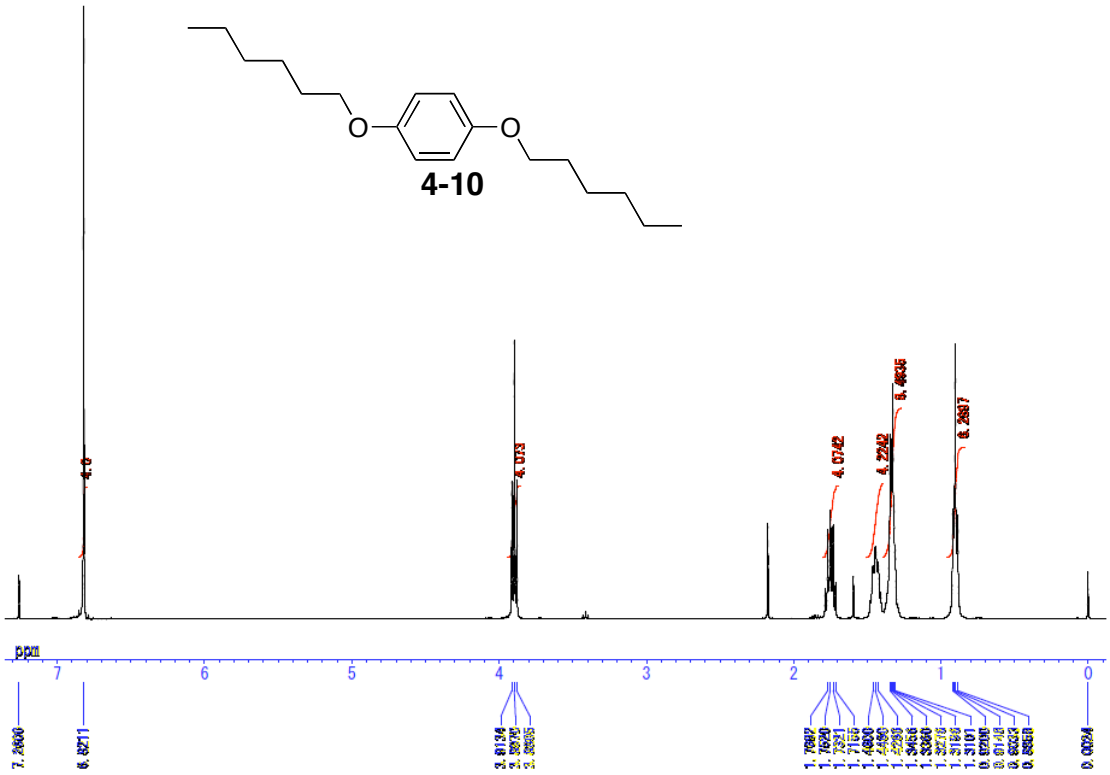
^{1}H NMR spectrum of **4-5** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



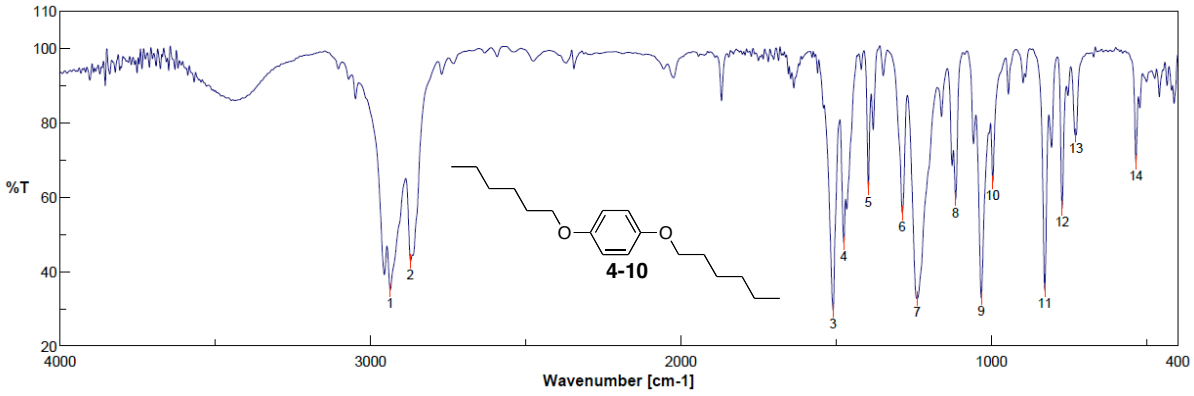
^{1}H NMR spectrum of **4-6** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



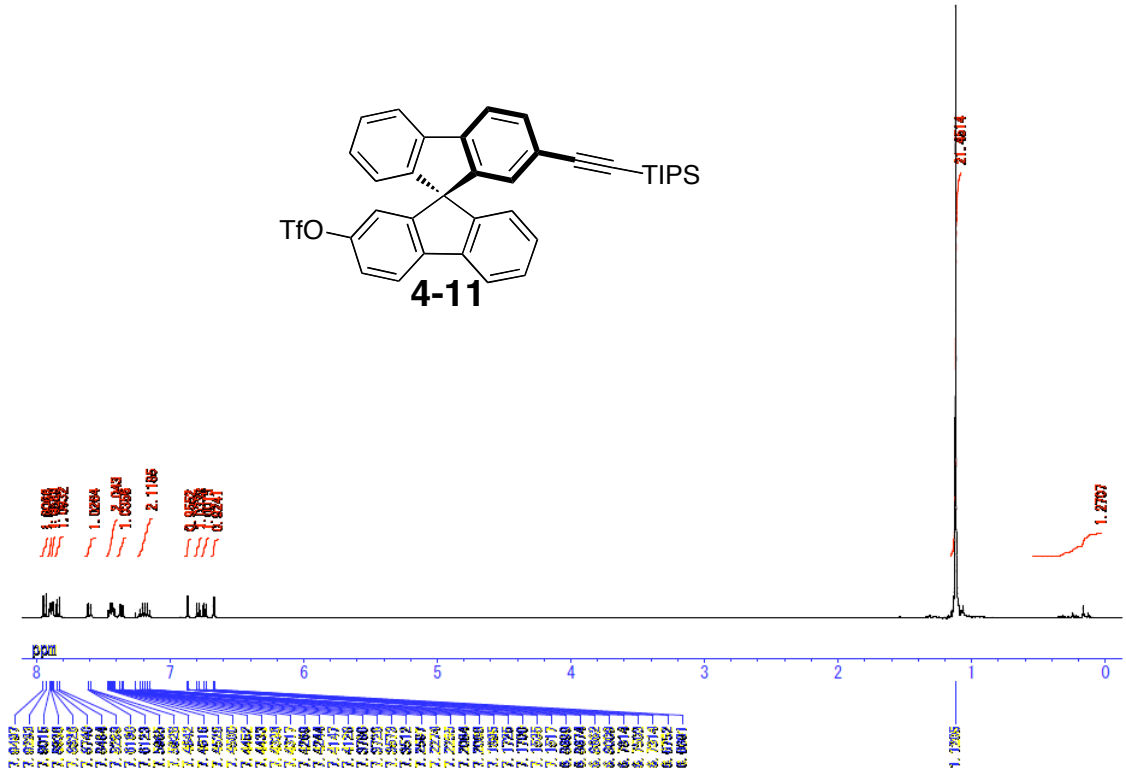
^{1}H NMR spectrum of **4-6** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



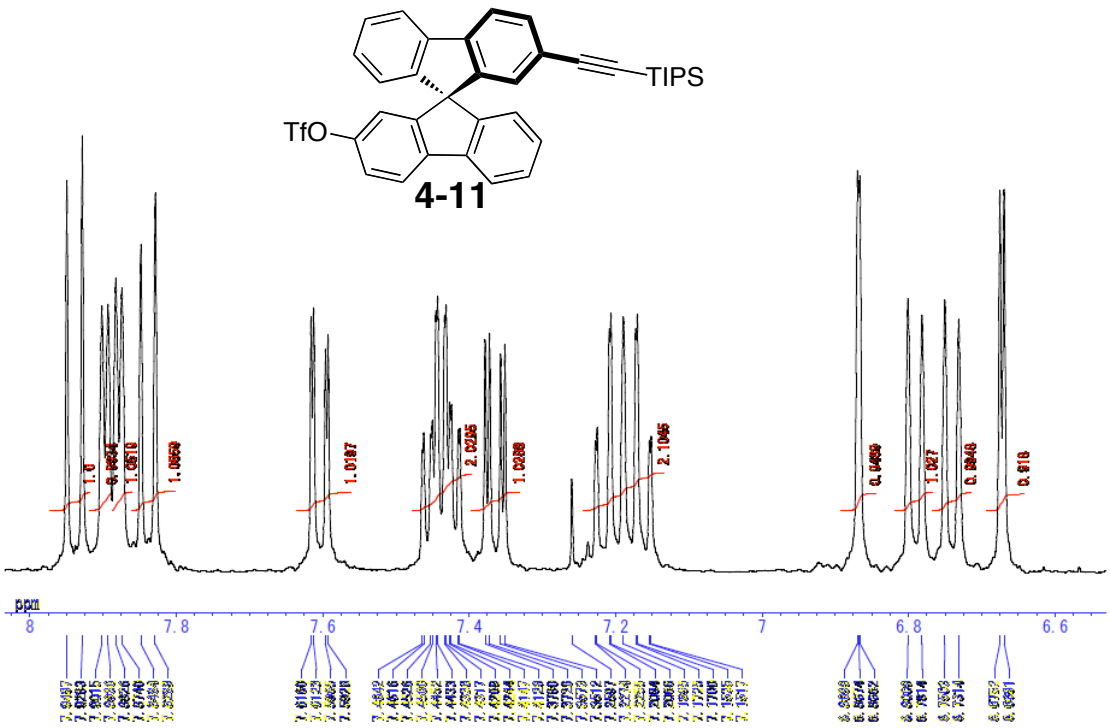
^{1}H NMR spectrum of **4-10** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



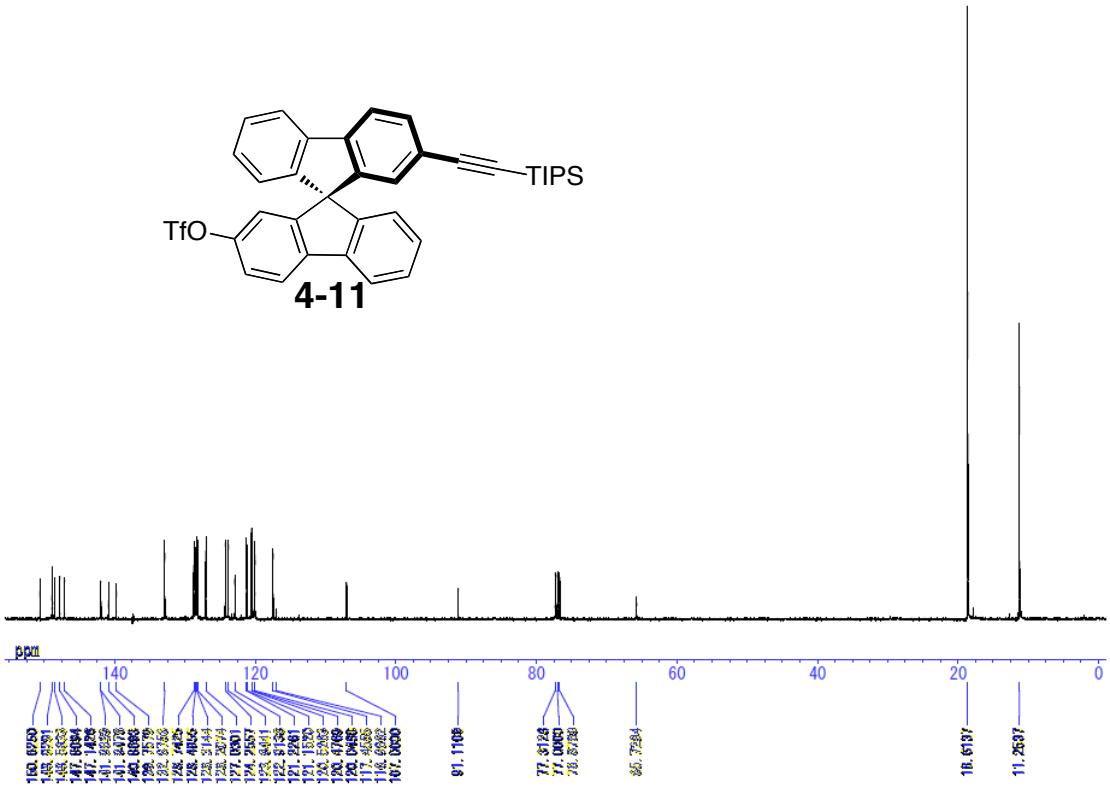
IR spectrum of **4-10**



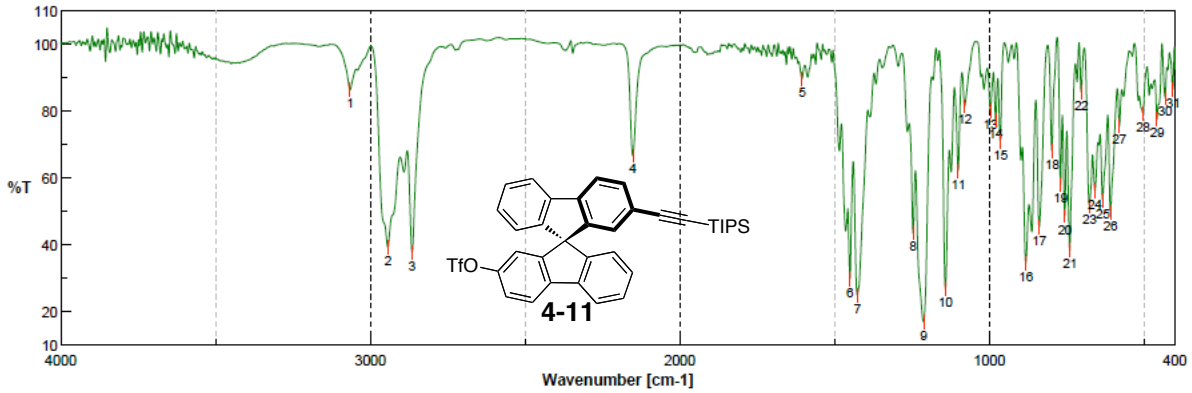
^{1}H NMR spectrum of **4-11** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



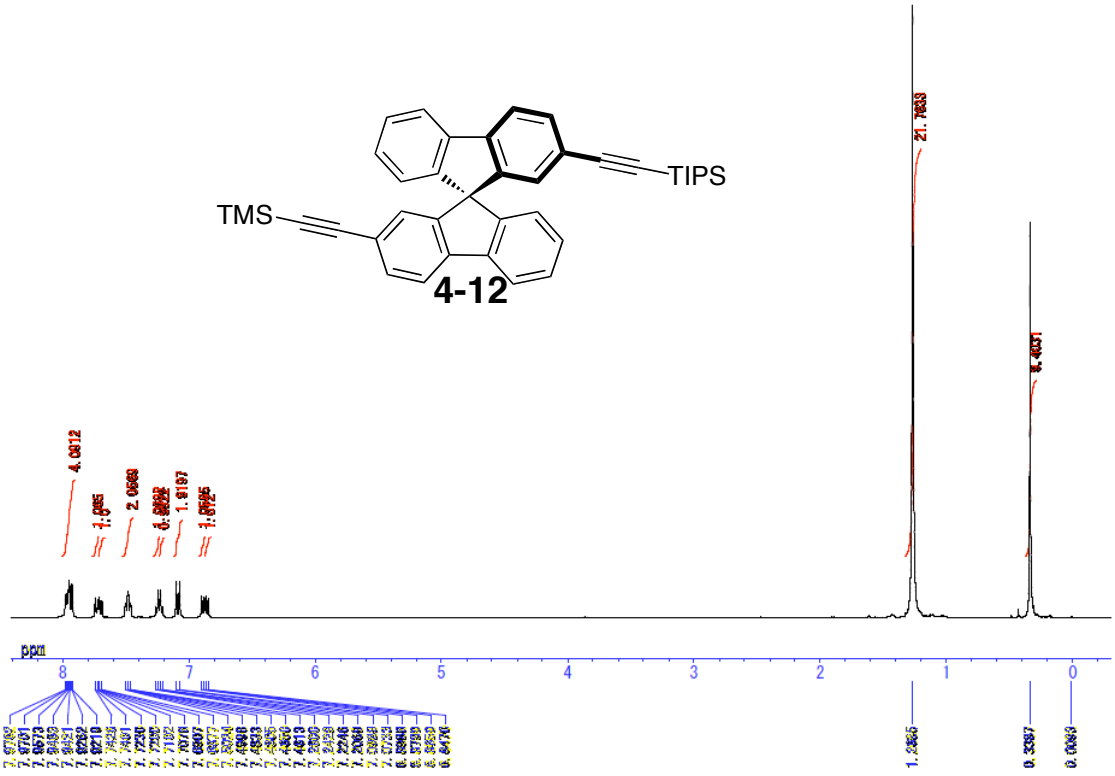
^{1}H NMR spectrum of **4-11** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



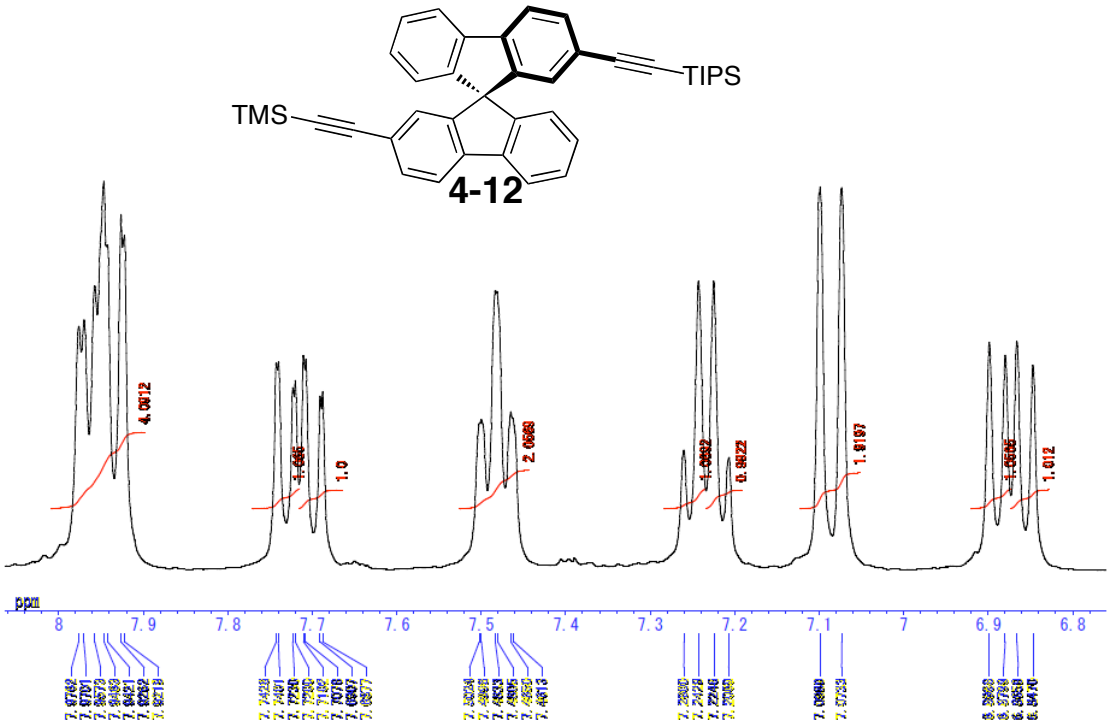
^{13}C NMR spectrum of **4-11** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



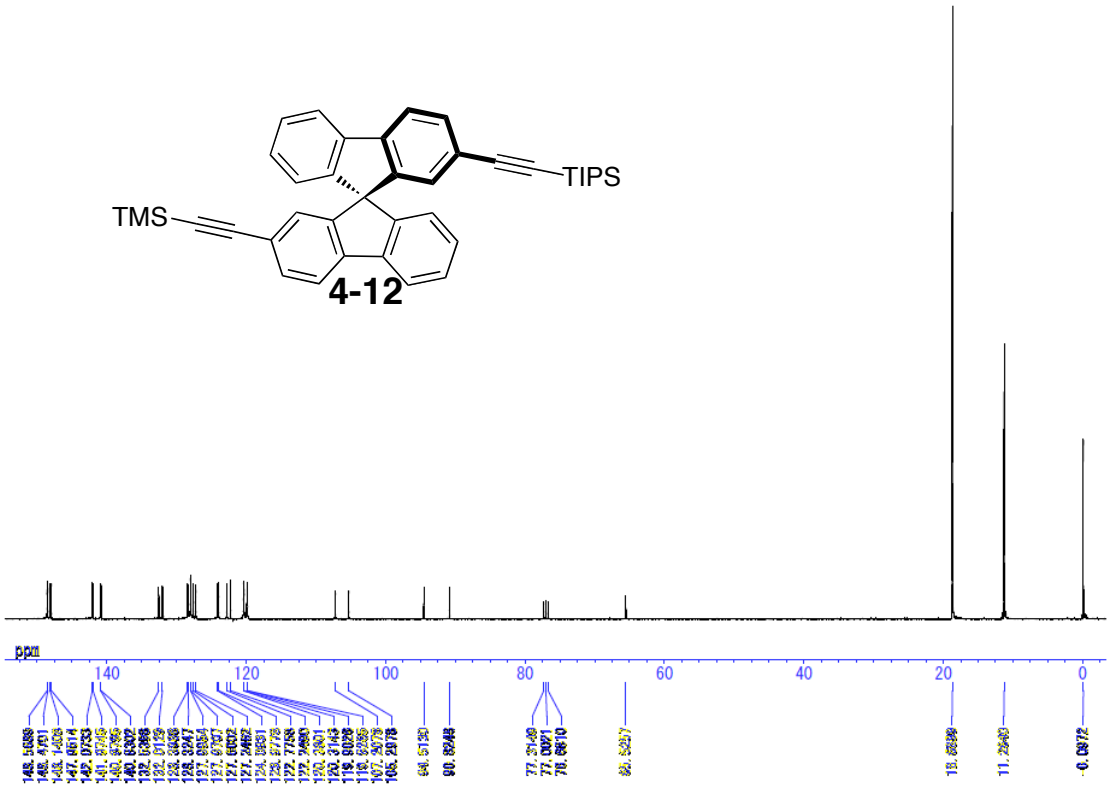
IR spectrum of **4-11**



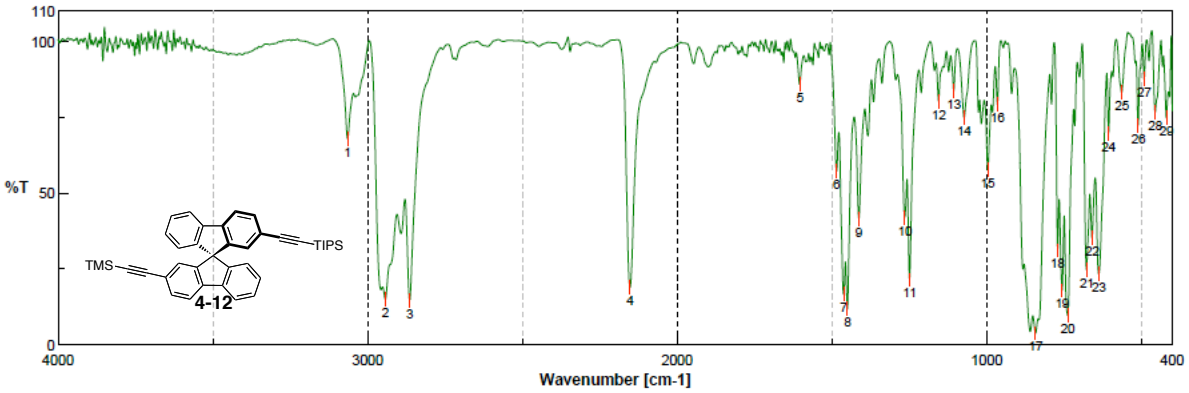
^{1}H NMR spectrum of **4-12** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



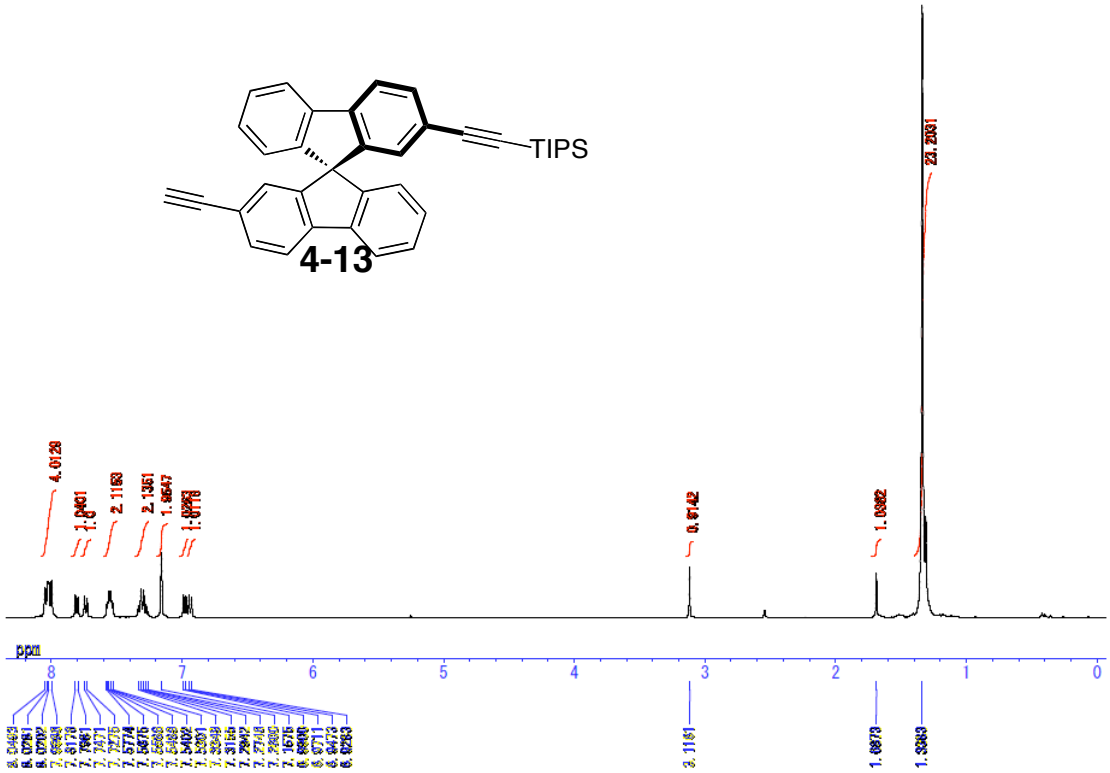
^{1}H NMR spectrum of **4-12** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



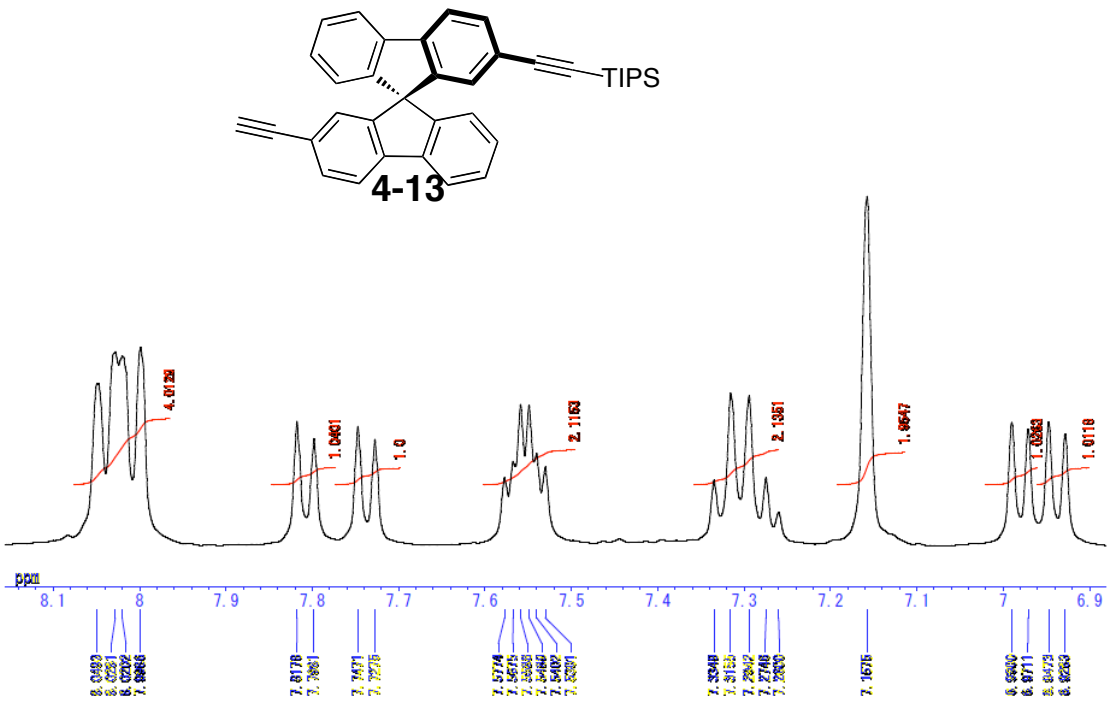
^{13}C NMR spectrum of **4-12** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



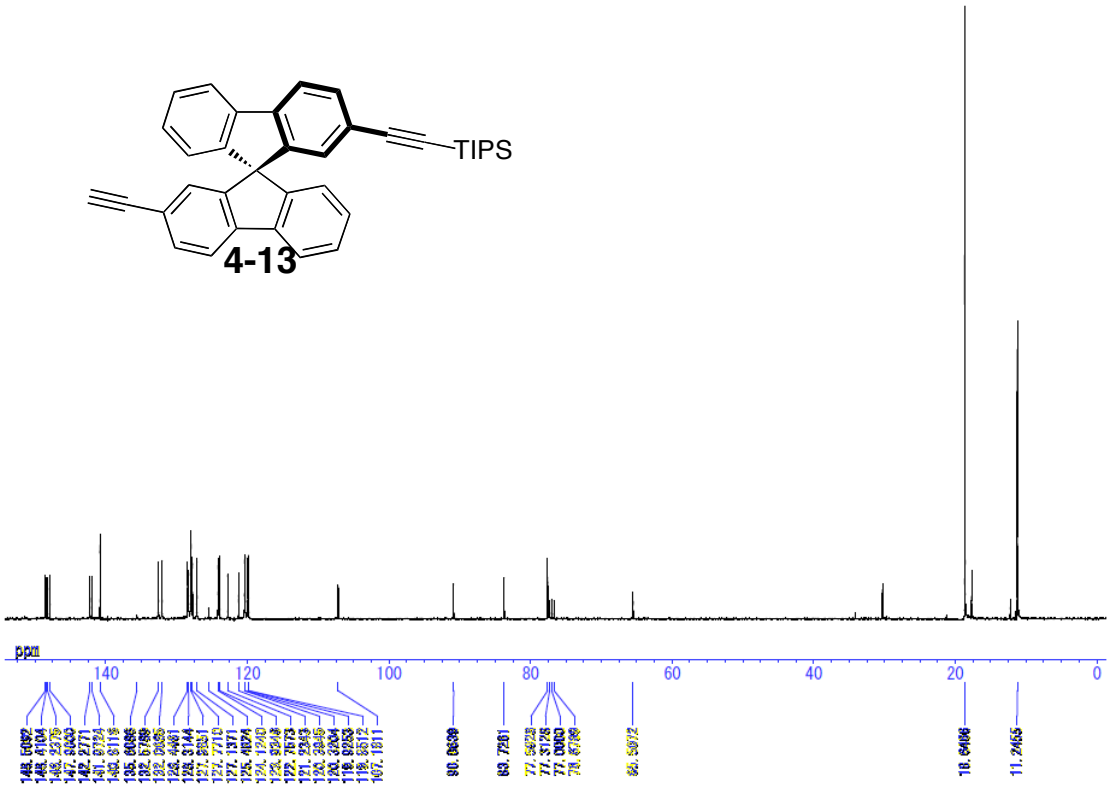
IR spectrum of **4-12**



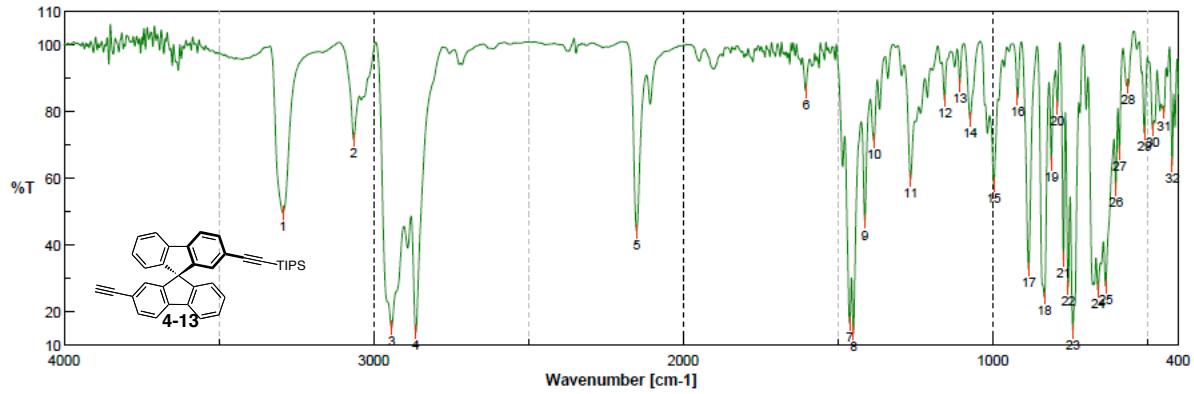
^{1}H NMR spectrum of **4-13** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



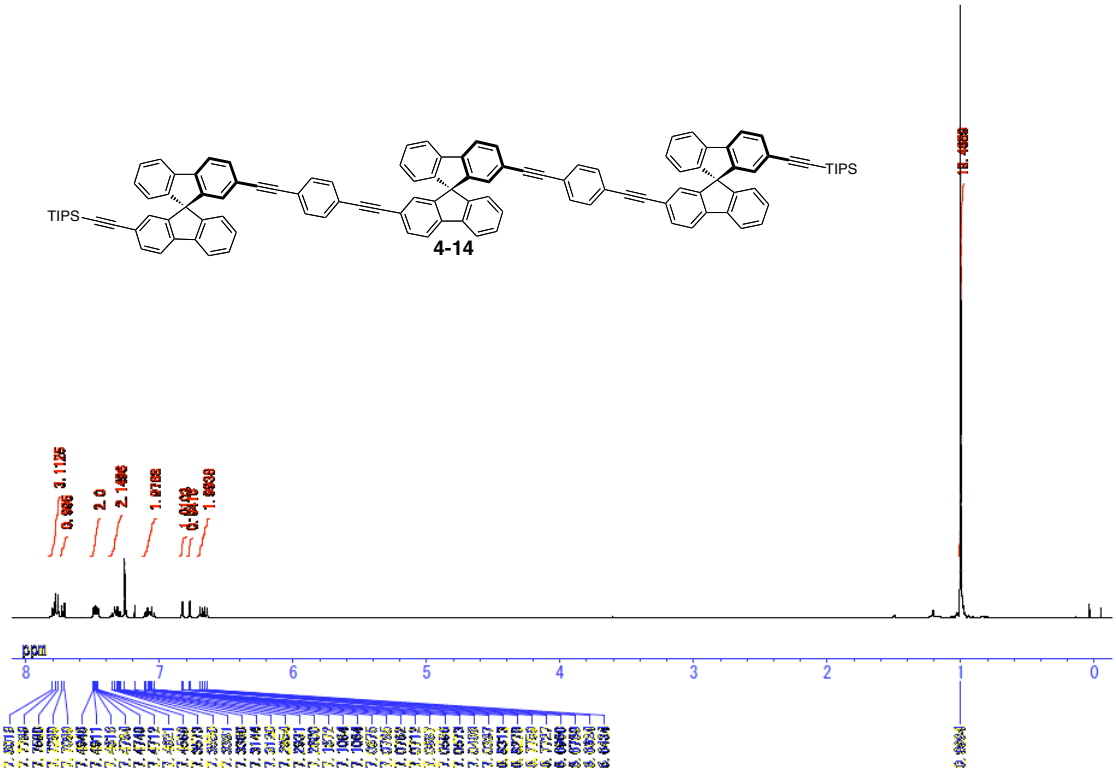
^{1}H NMR spectrum of **4-13** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



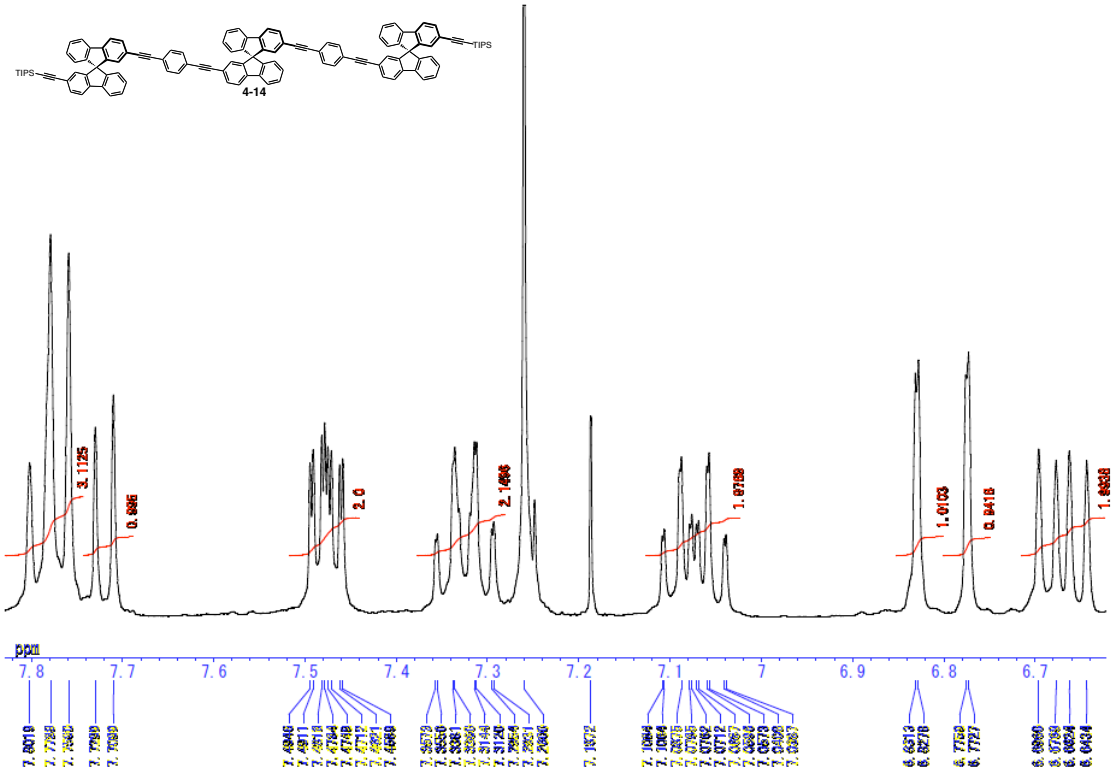
^{13}C NMR spectrum of **4-13** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



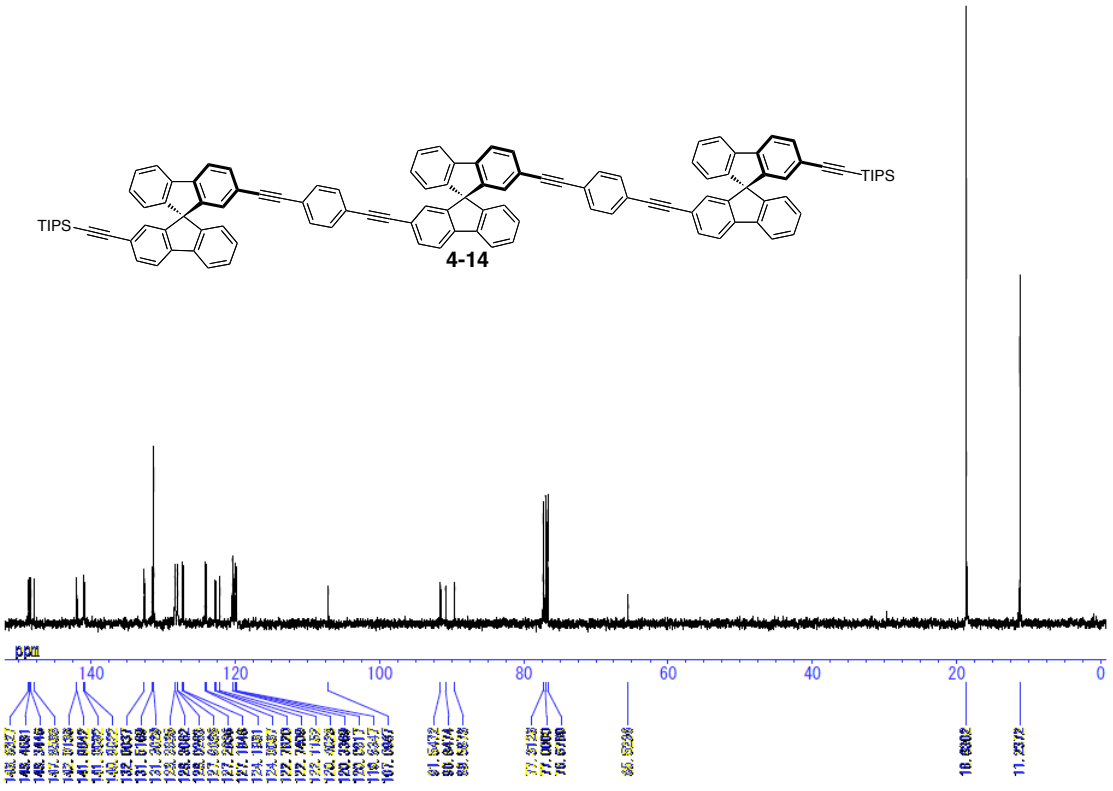
IR spectrum of **4-13**



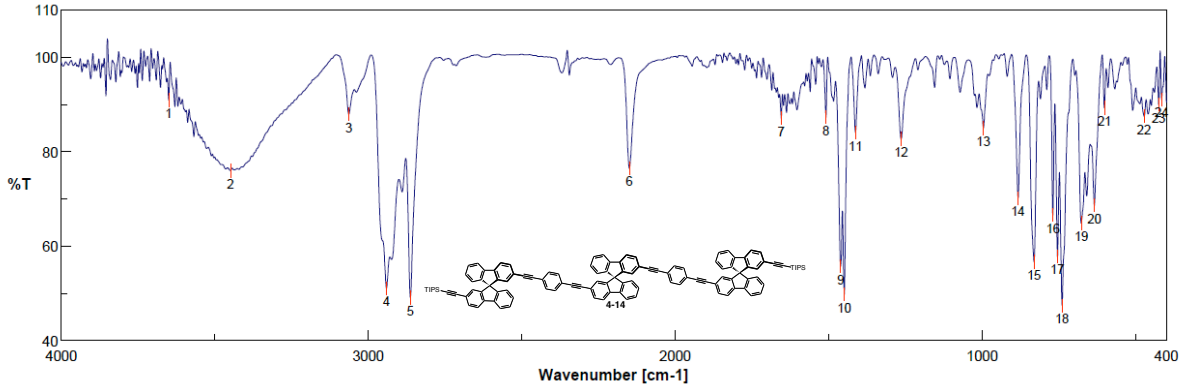
^{1}H NMR spectrum of **4-14** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



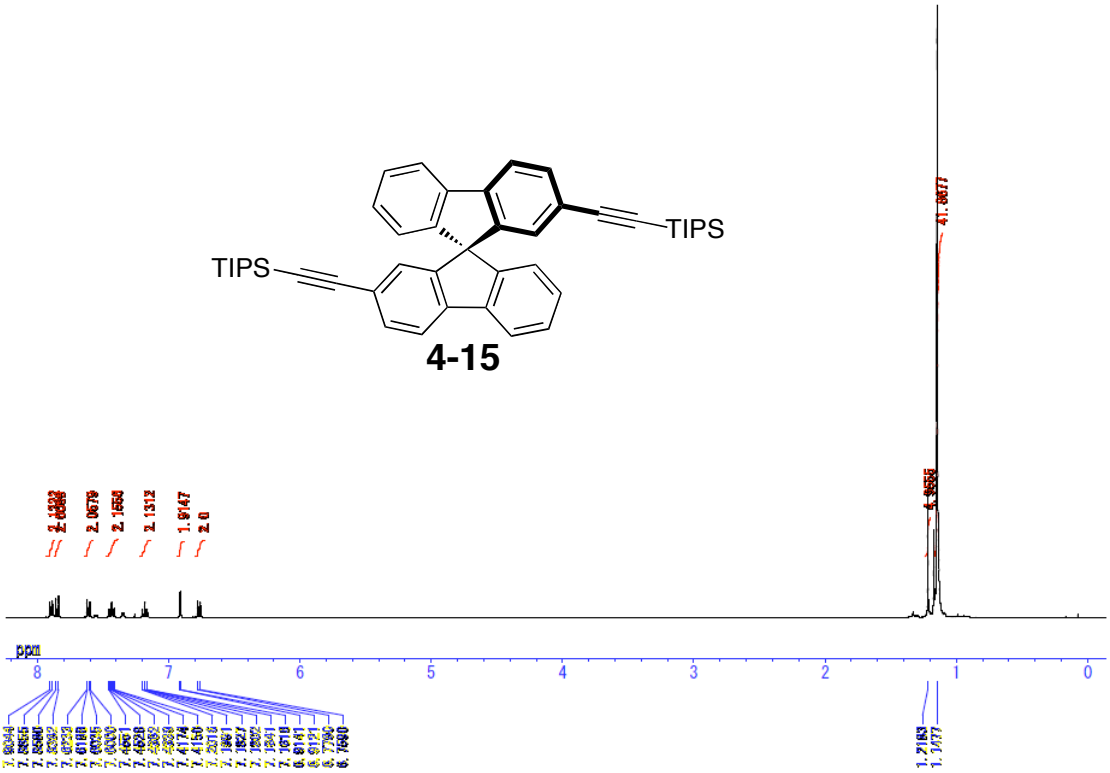
^{1}H NMR spectrum of **4-14** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



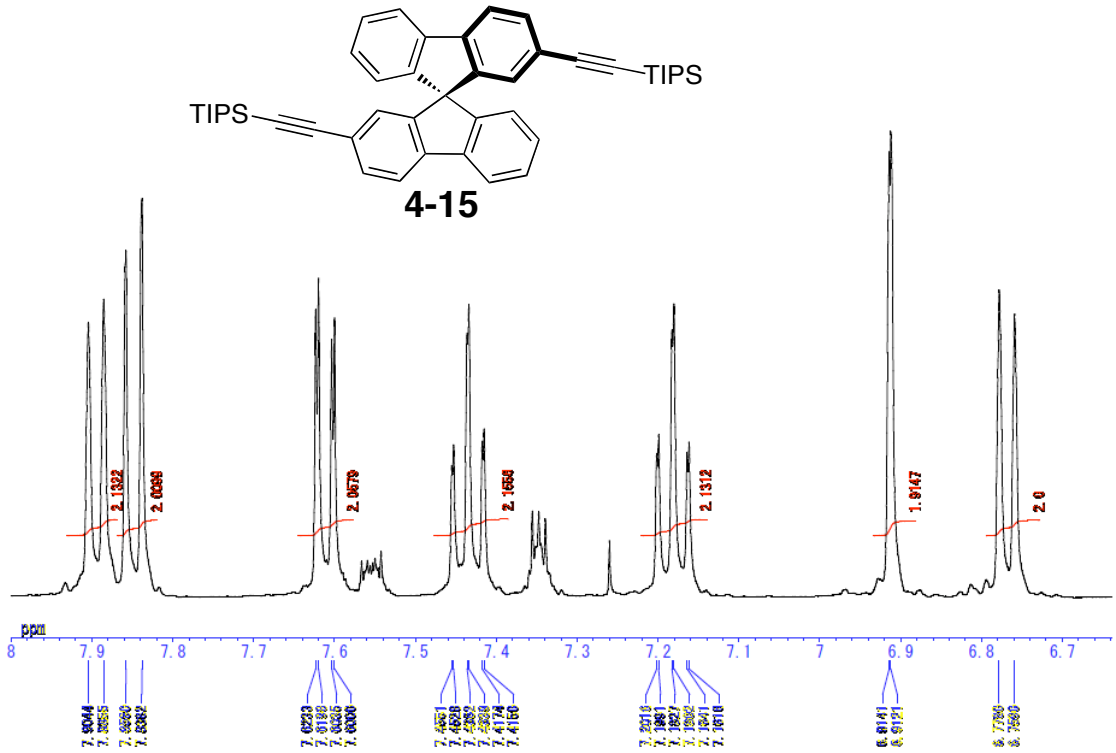
^{13}C NMR spectrum of **4-14** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



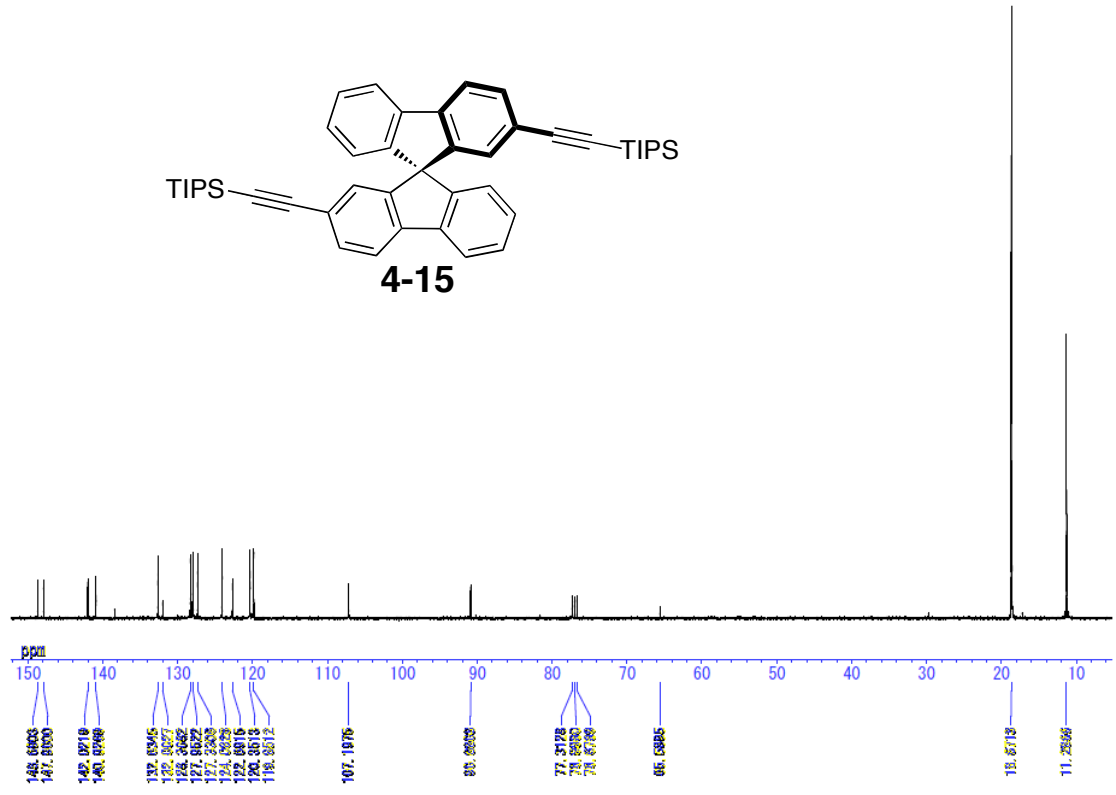
IR spectrum of **4-14**



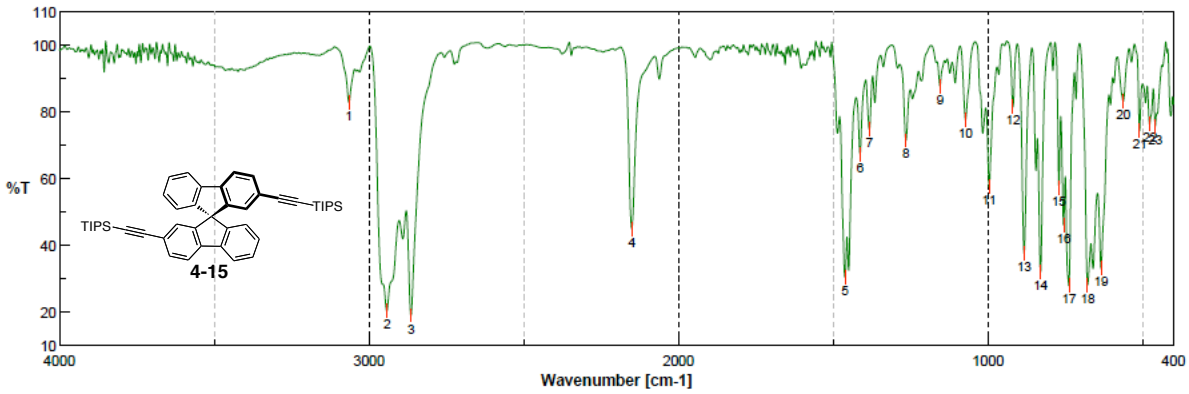
^{1}H NMR spectrum of **4-15** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



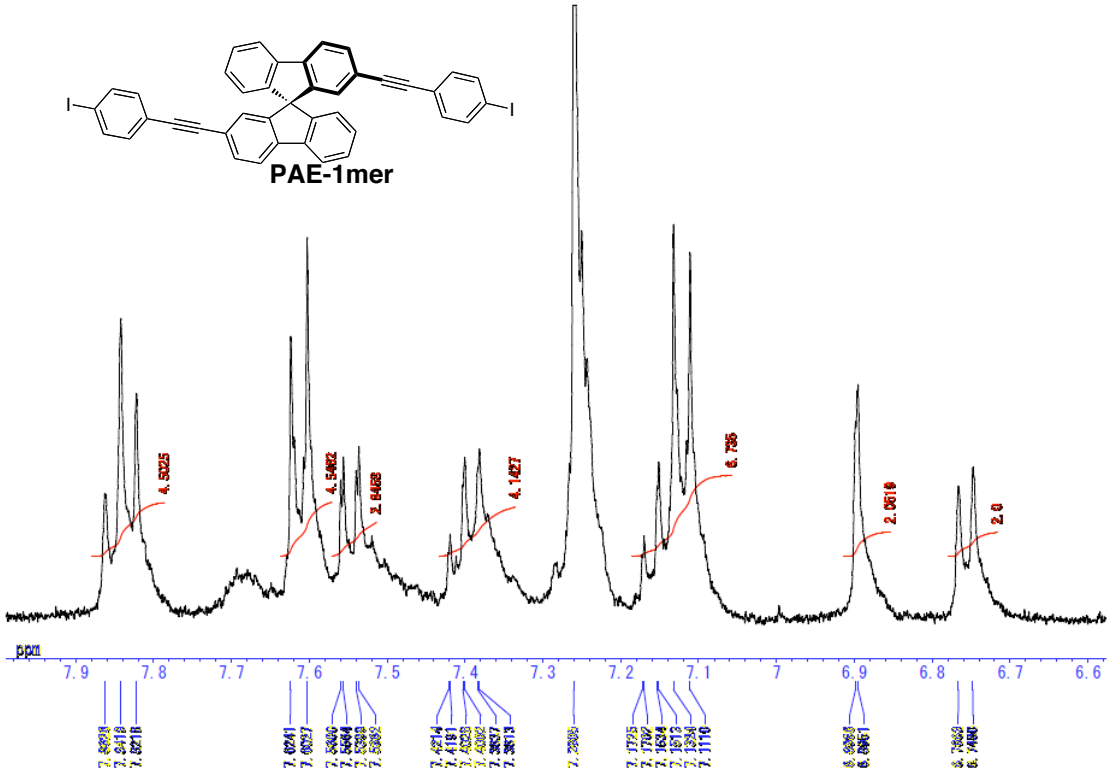
^{1}H NMR spectrum of **4-15** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



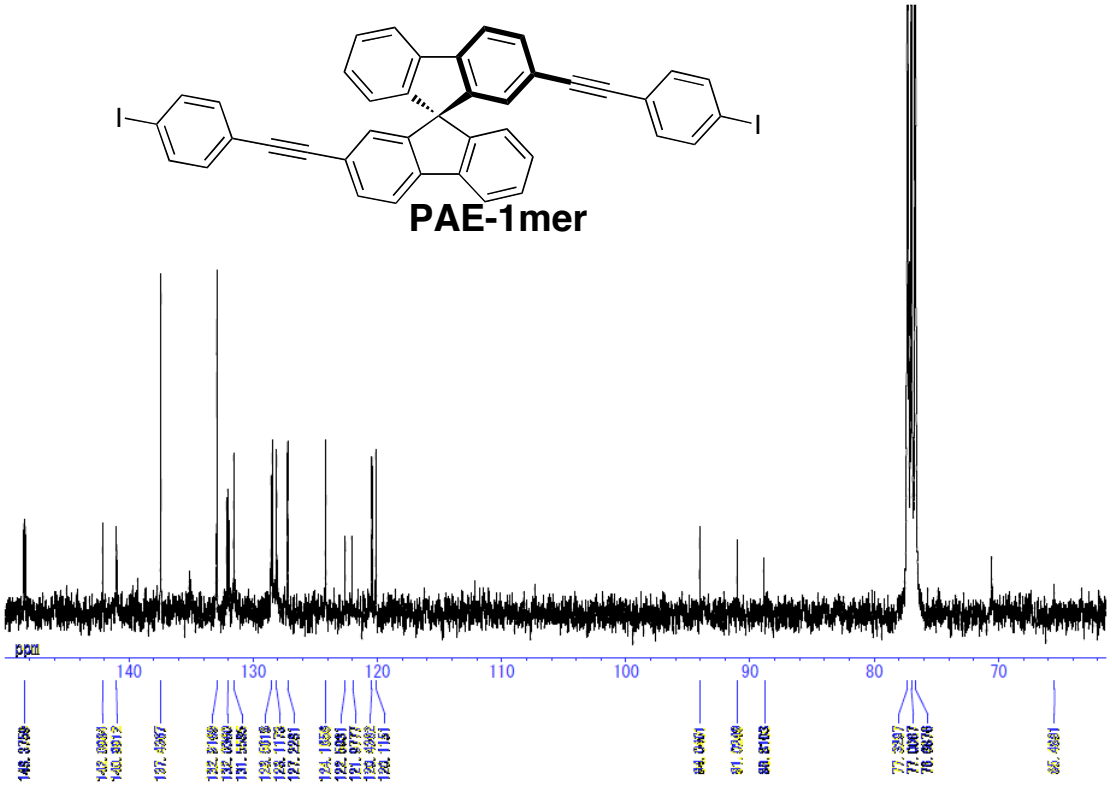
^{13}C NMR spectrum of **4-15** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



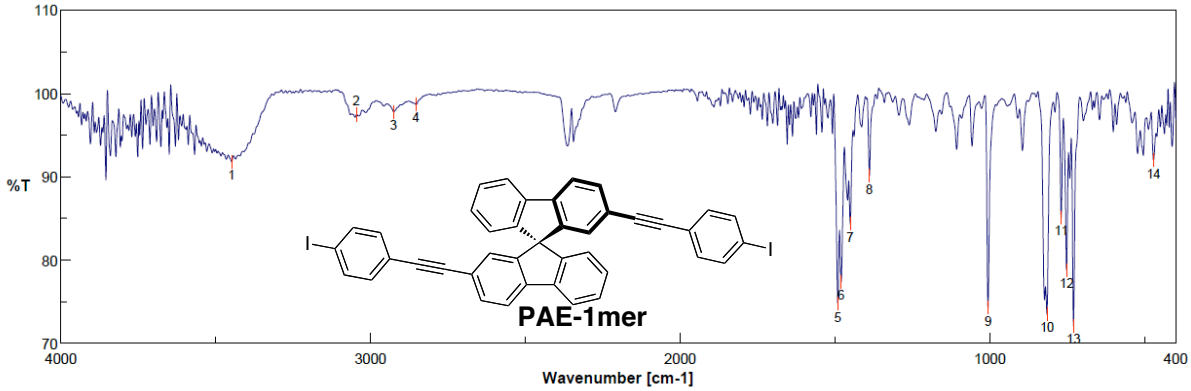
IR spectrum of **4-15**



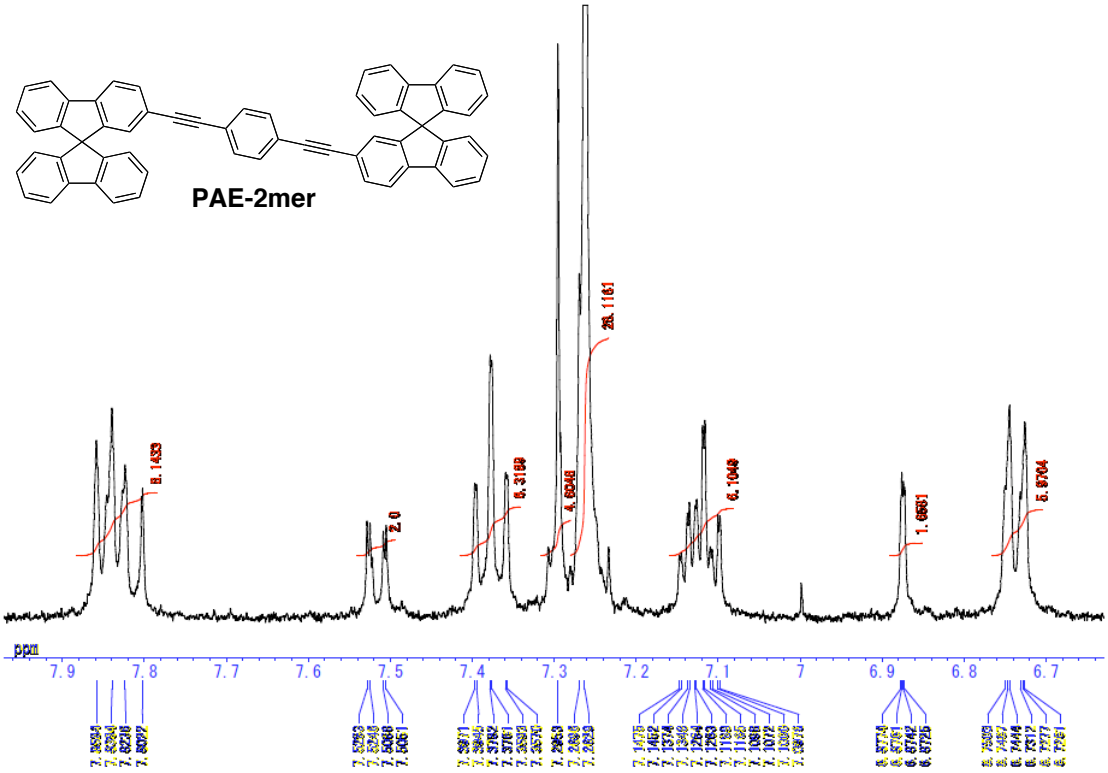
^{1}H NMR spectrum of **4-PAE-1mer** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



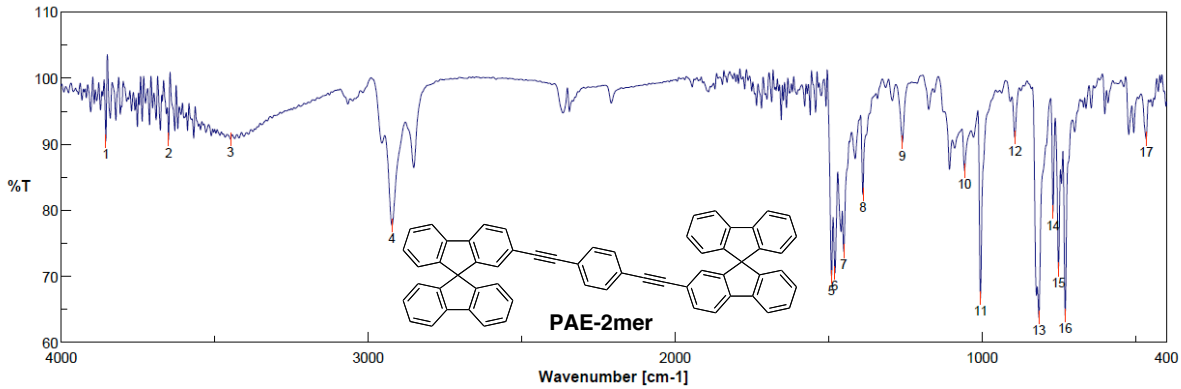
^{13}C NMR spectrum of **4-PAE-1mer** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



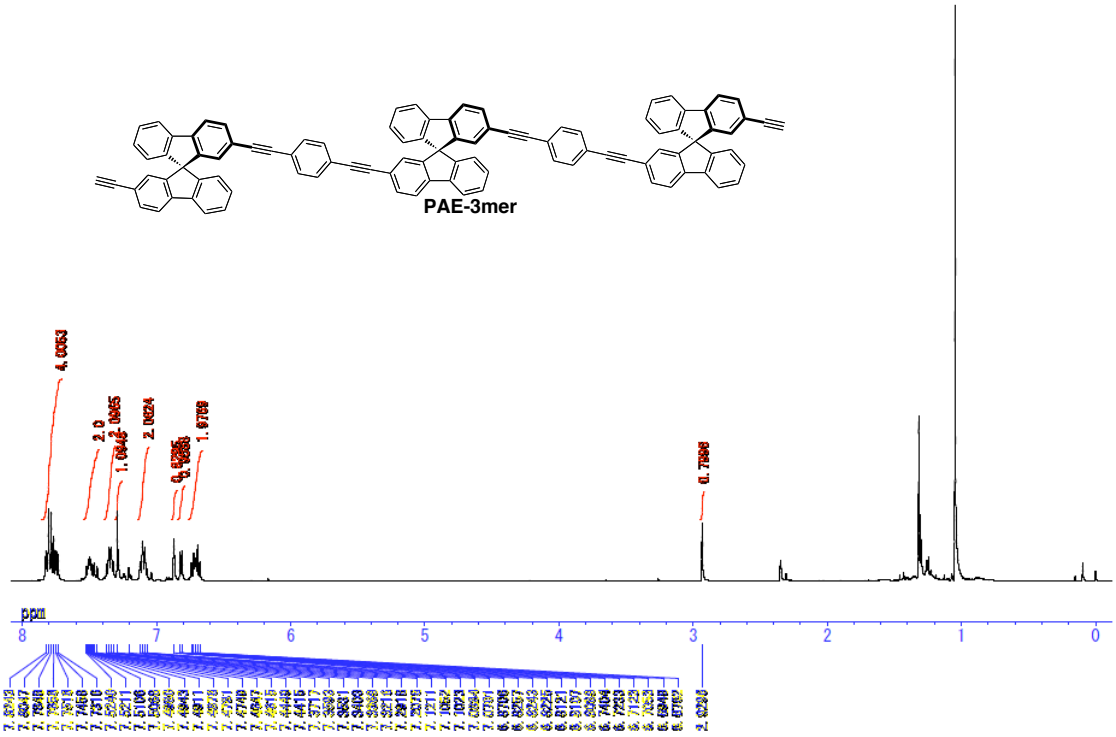
IR spectrum of **4-PAE-1mer**



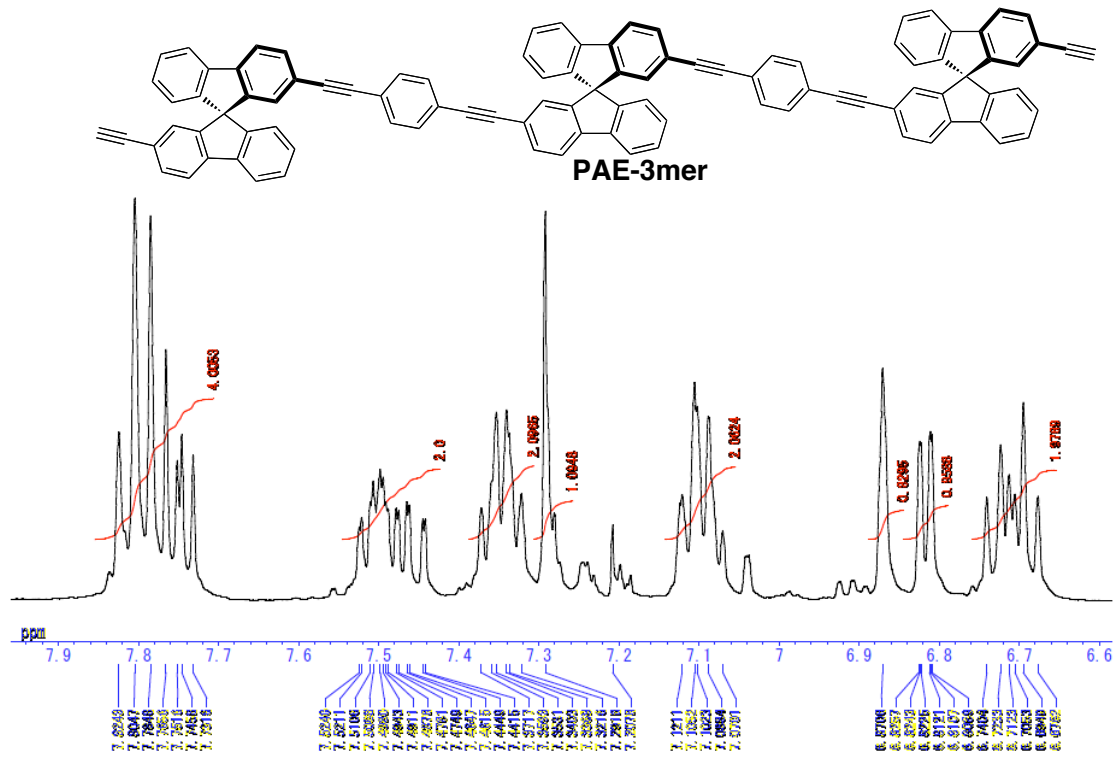
^{1}H NMR spectrum of **4-PAE-2mer** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



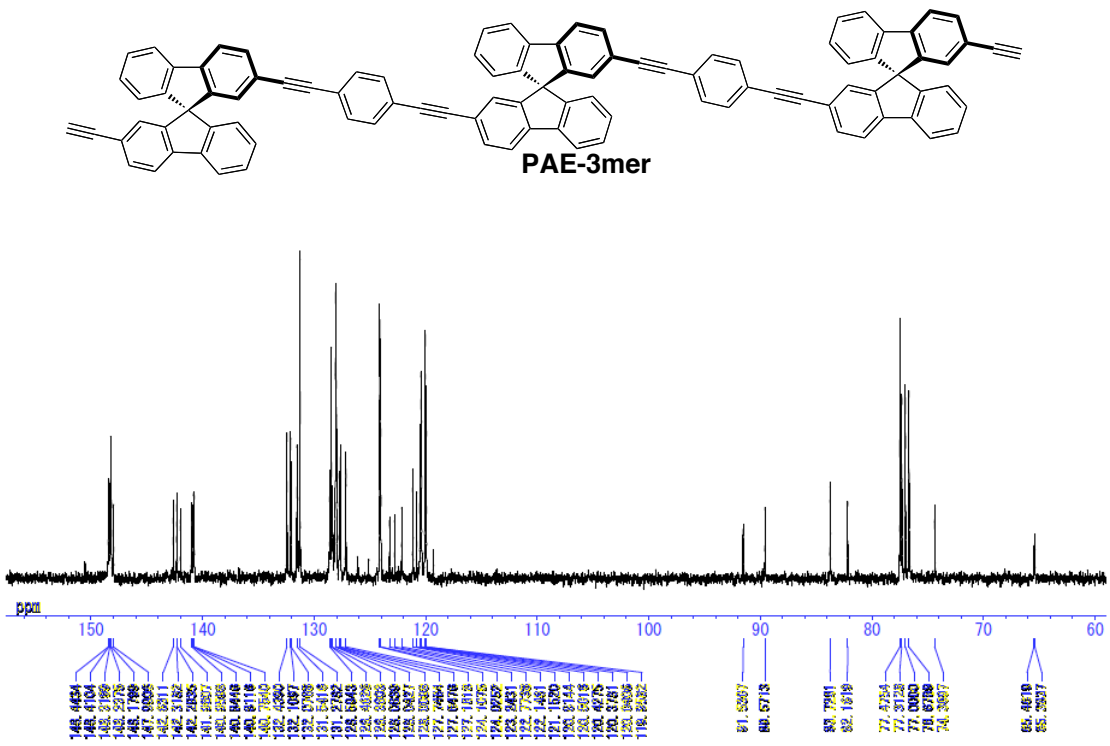
IR spectrum of **4-PAE-2mer**



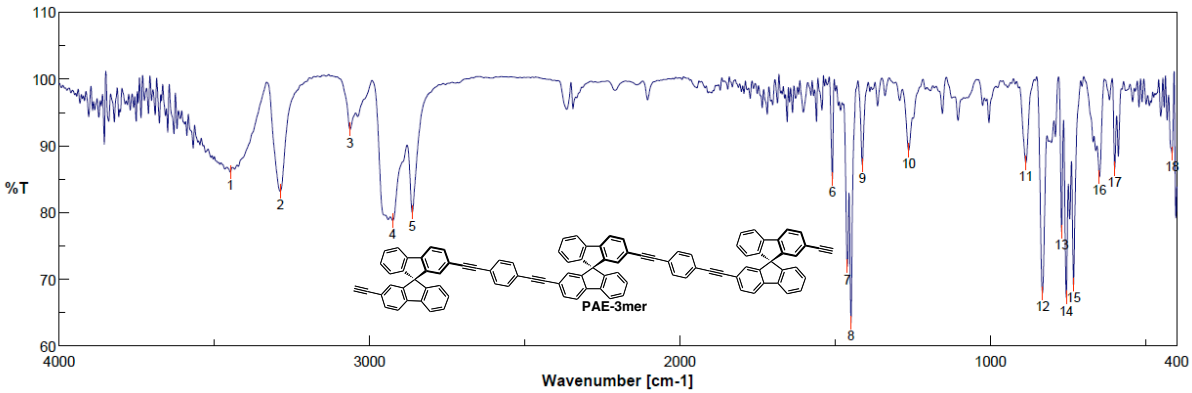
^{1}H NMR spectrum of **4-PAE-3mer** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



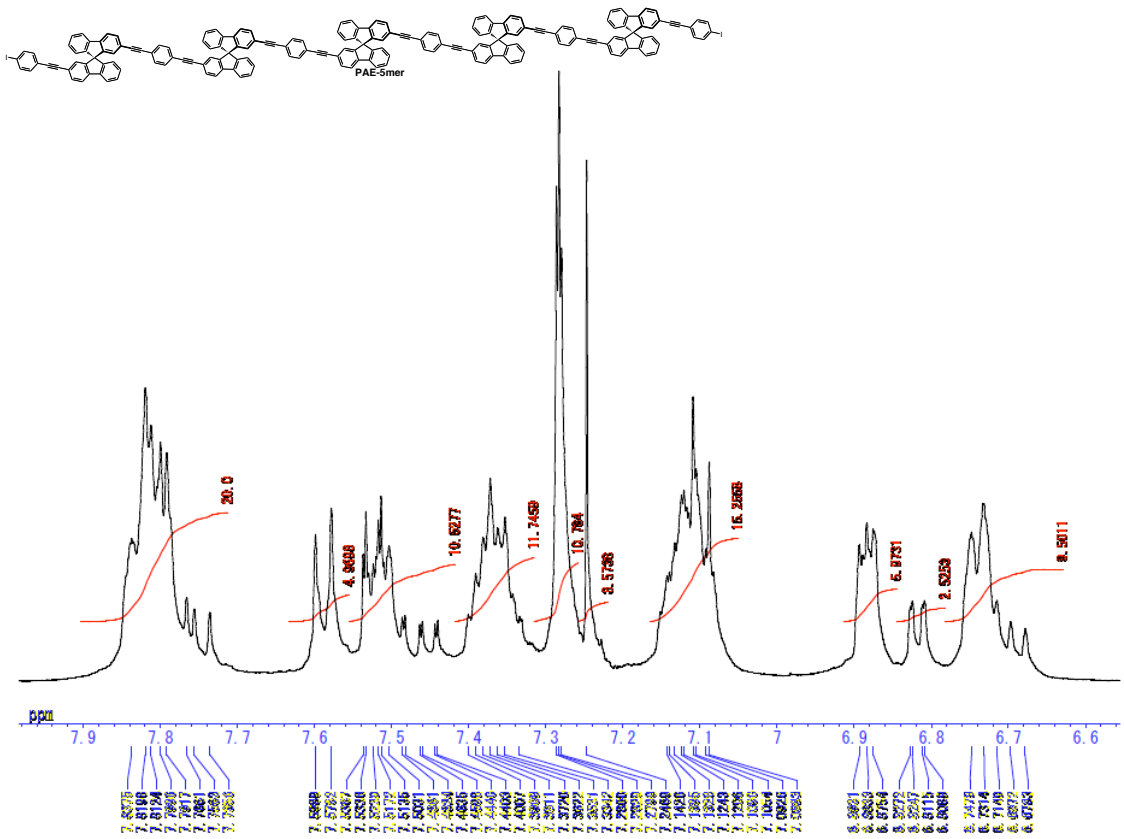
^{1}H NMR spectrum of **4-PAE-3mer** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



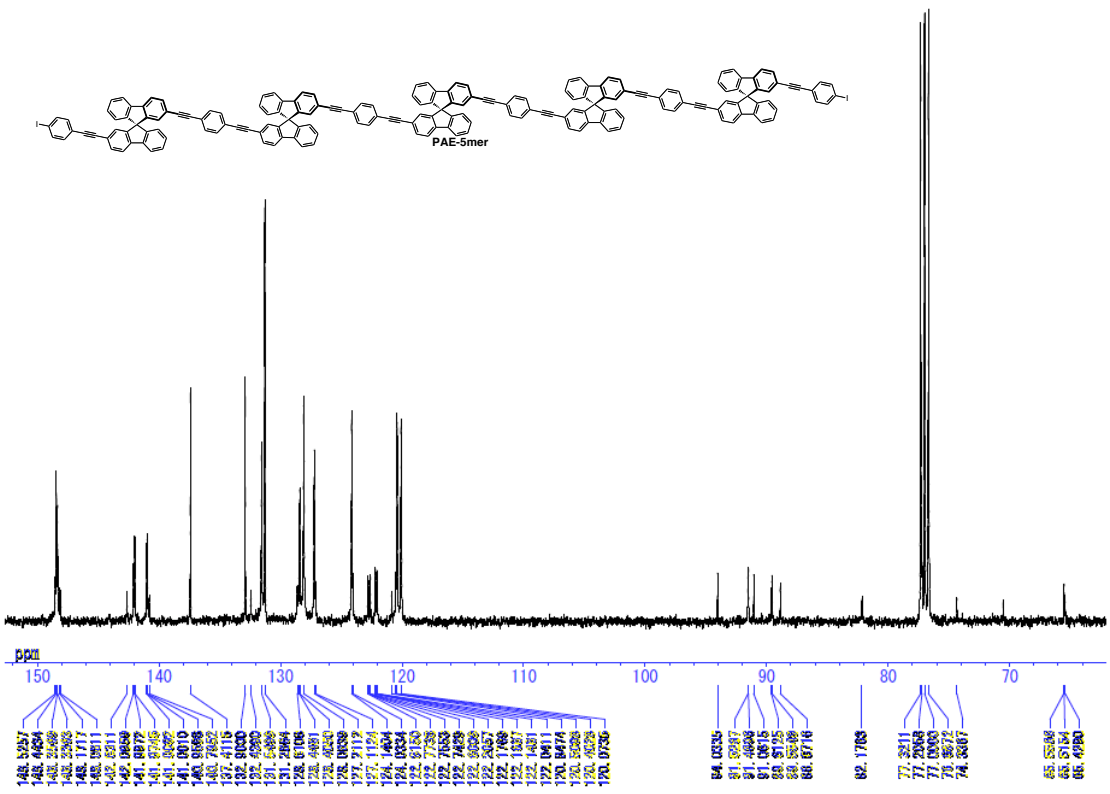
^{13}C NMR spectrum of **4-PAE-3mer** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



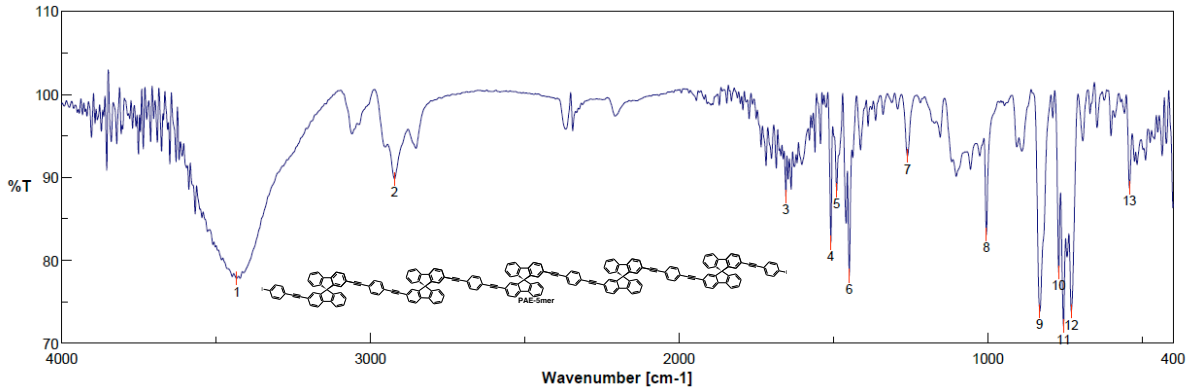
IR spectrum of **4-PAE-3mer**



^{1}H NMR spectrum of **4-PAE-5mer** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



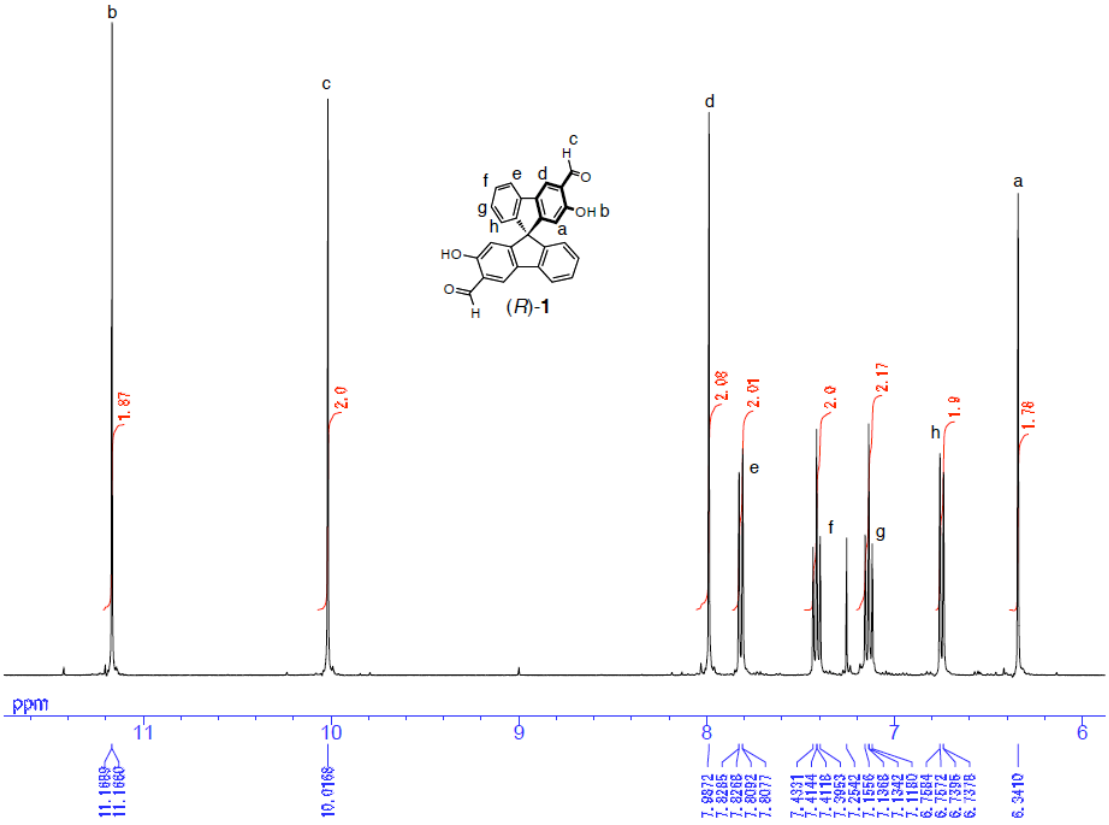
^{13}C NMR spectrum of **4-PAE-5mer** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



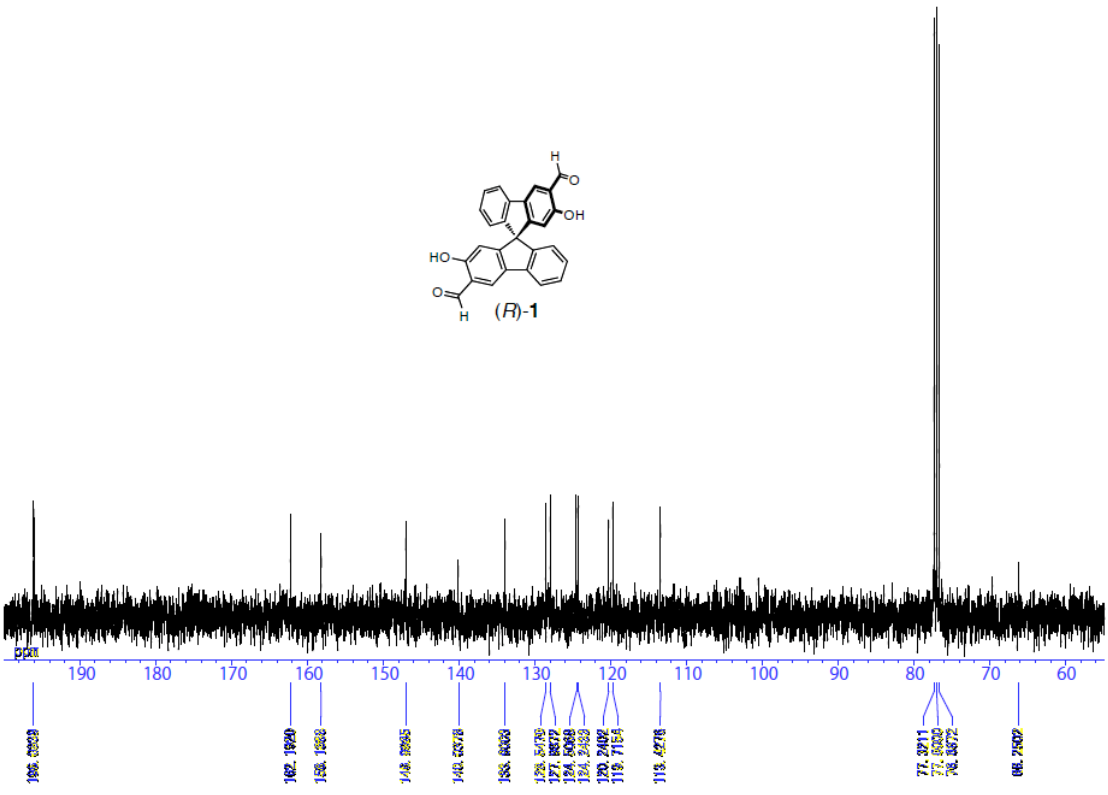
IR spectrum of **4-PAE-5mer**

スペクトルチャート

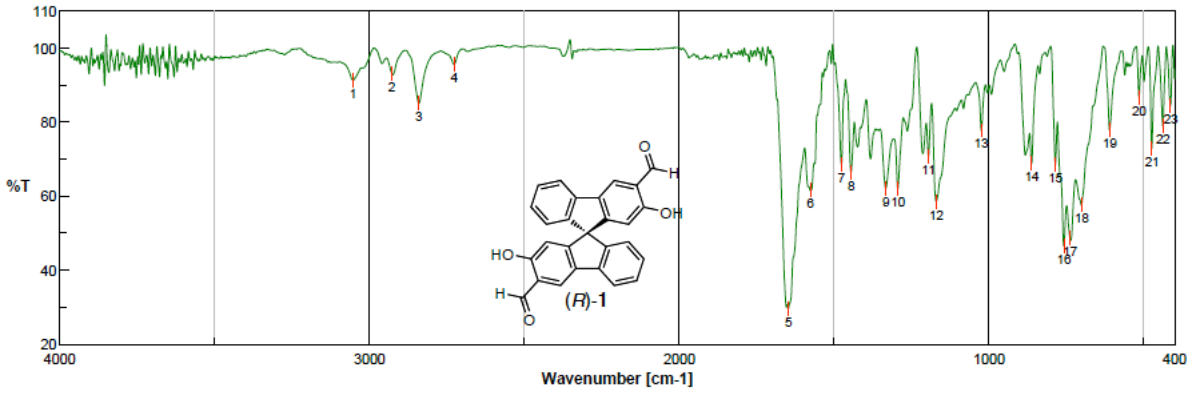
第五章



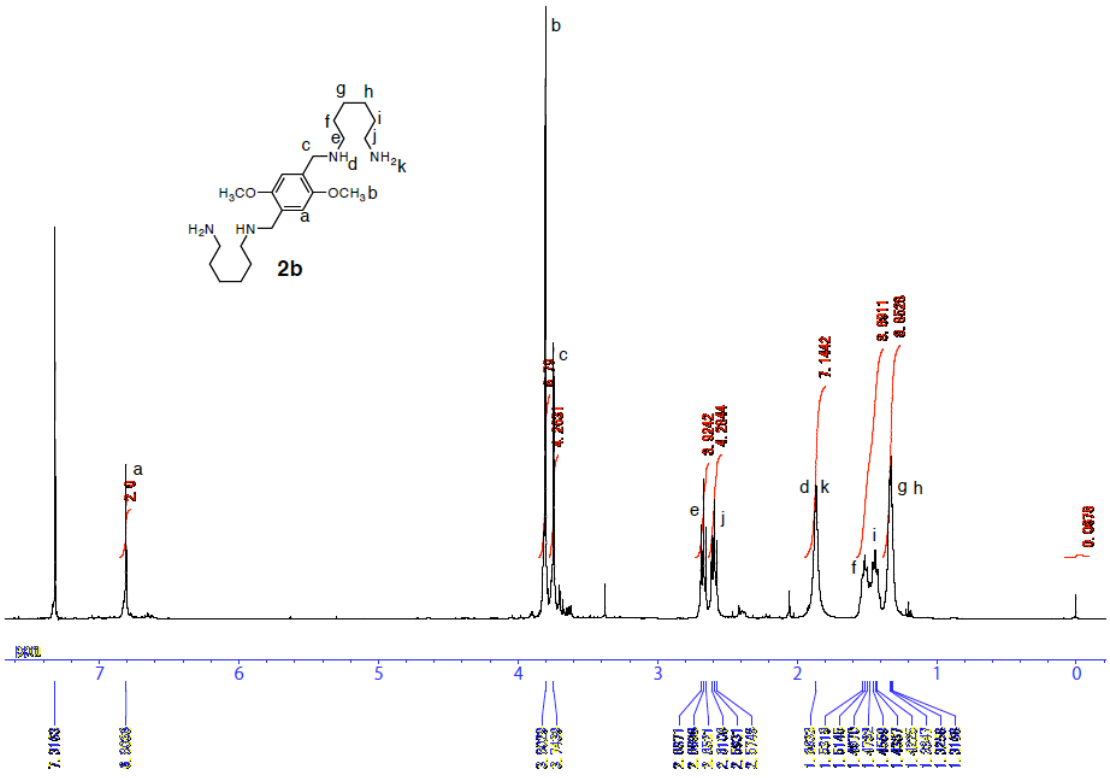
^{1}H NMR spectrum of **5-1** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



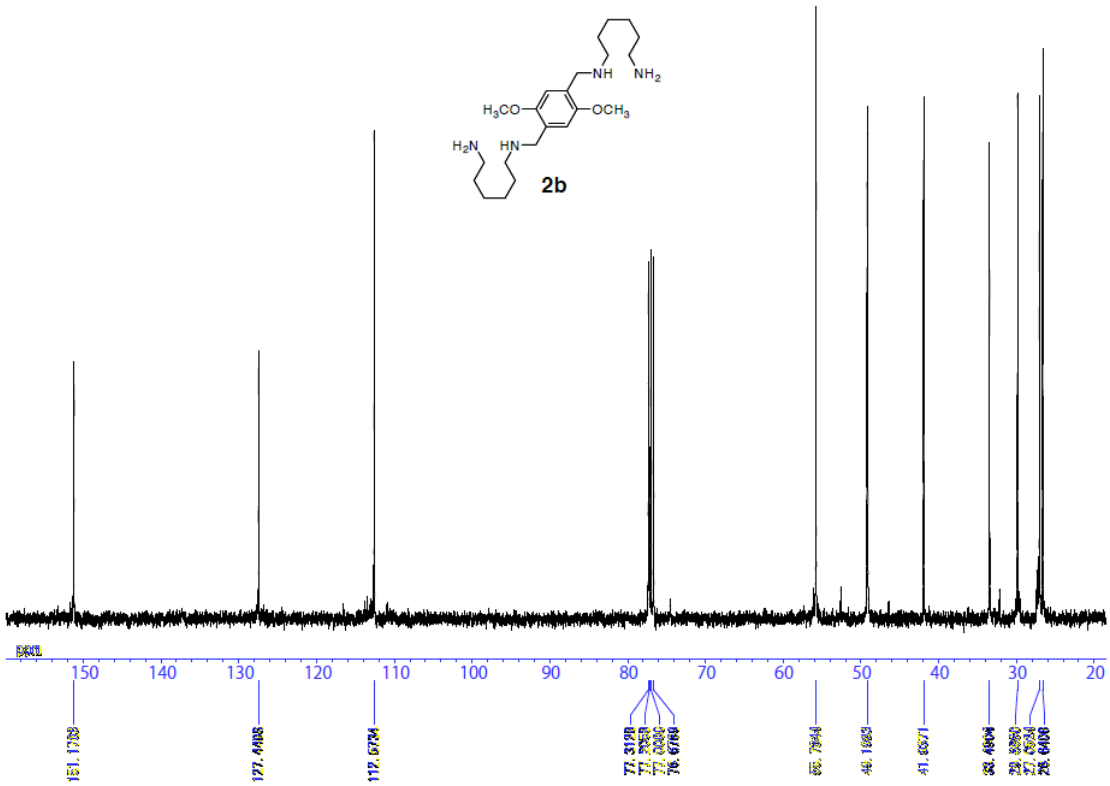
^{13}C NMR spectrum of **5-1** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



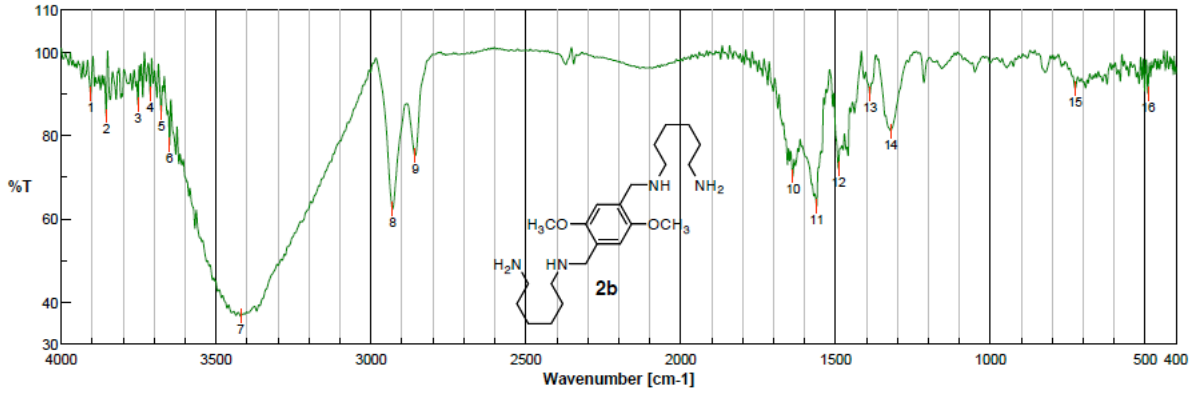
IR spectrum of **5-1**



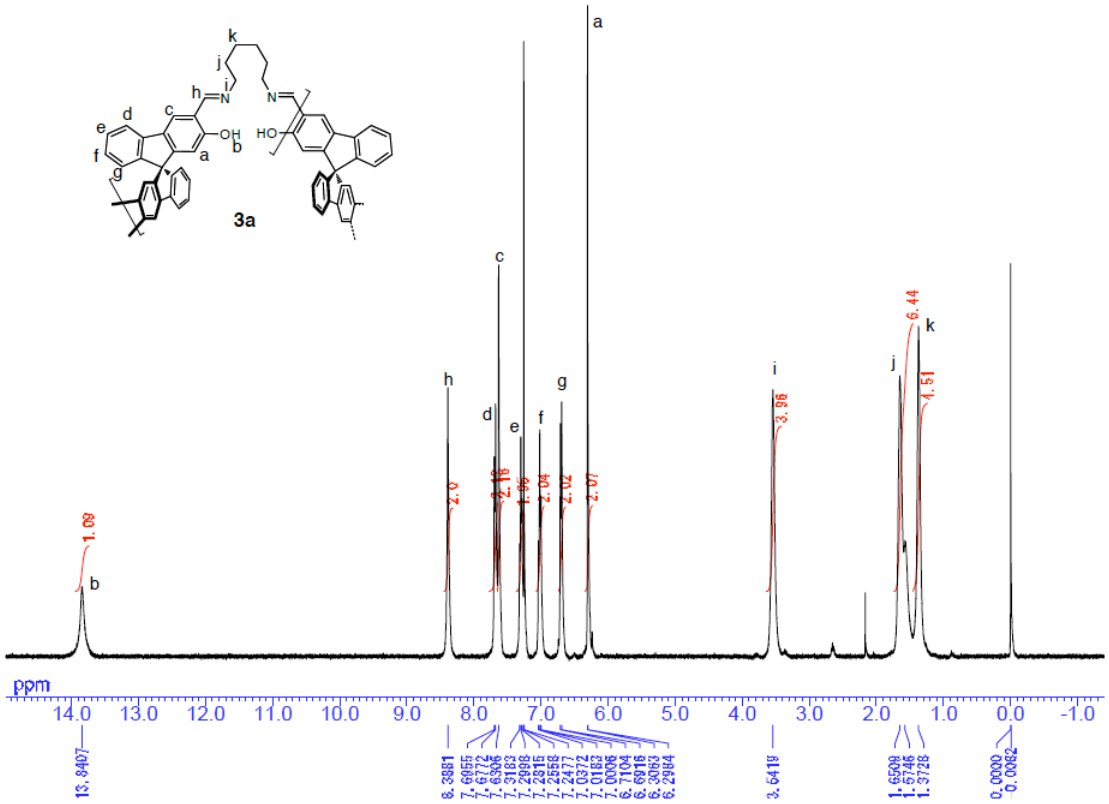
^{1}H NMR spectrum of **5-2b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



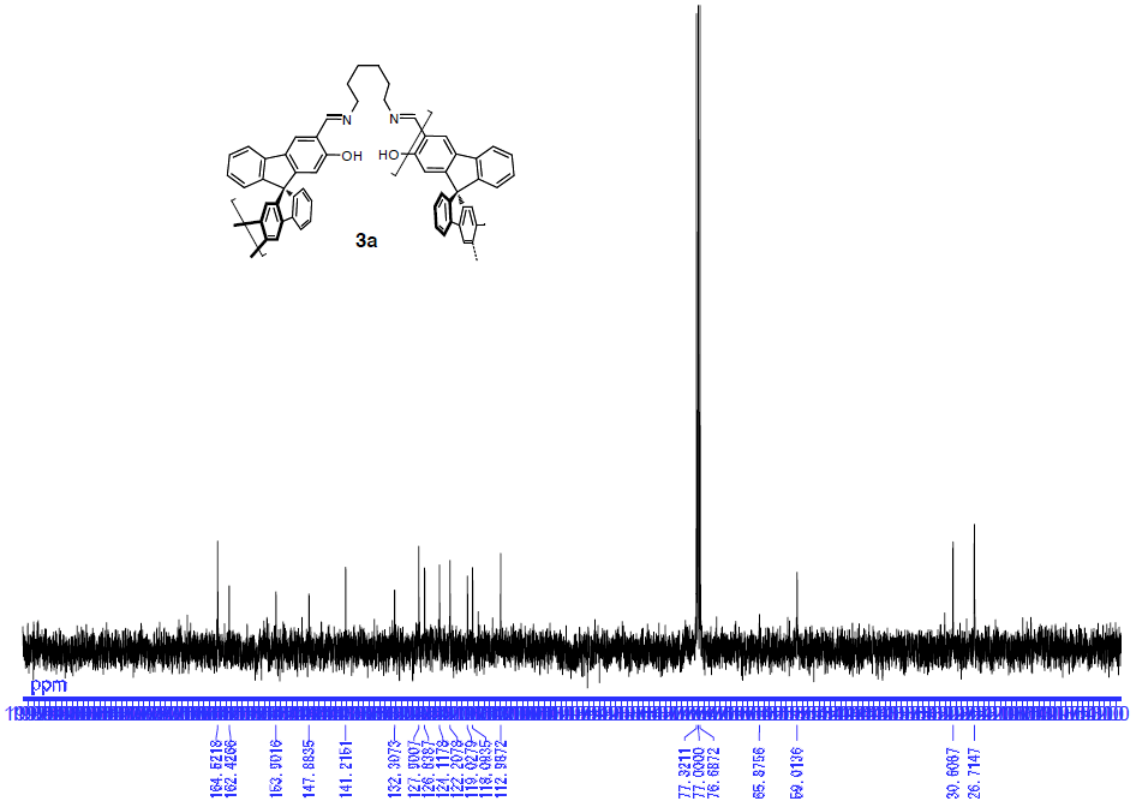
^{13}C NMR spectrum of **5-2b** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



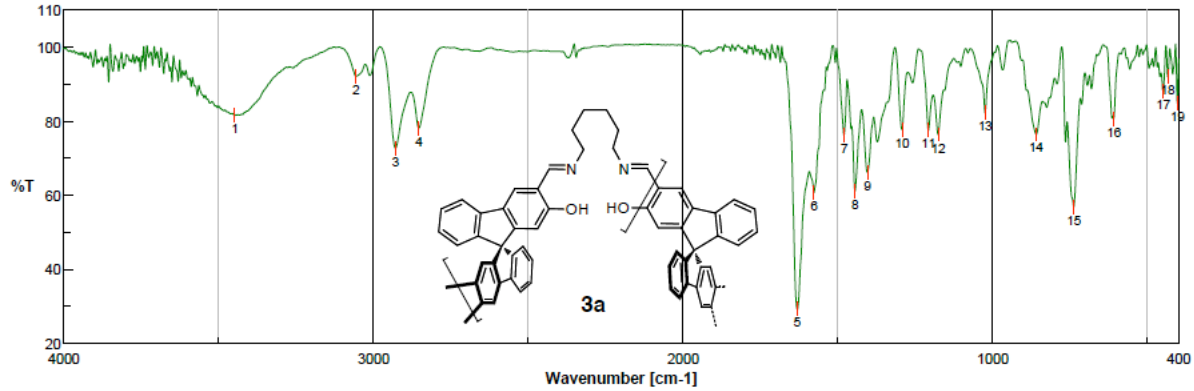
IR spectrum of **5-2b**



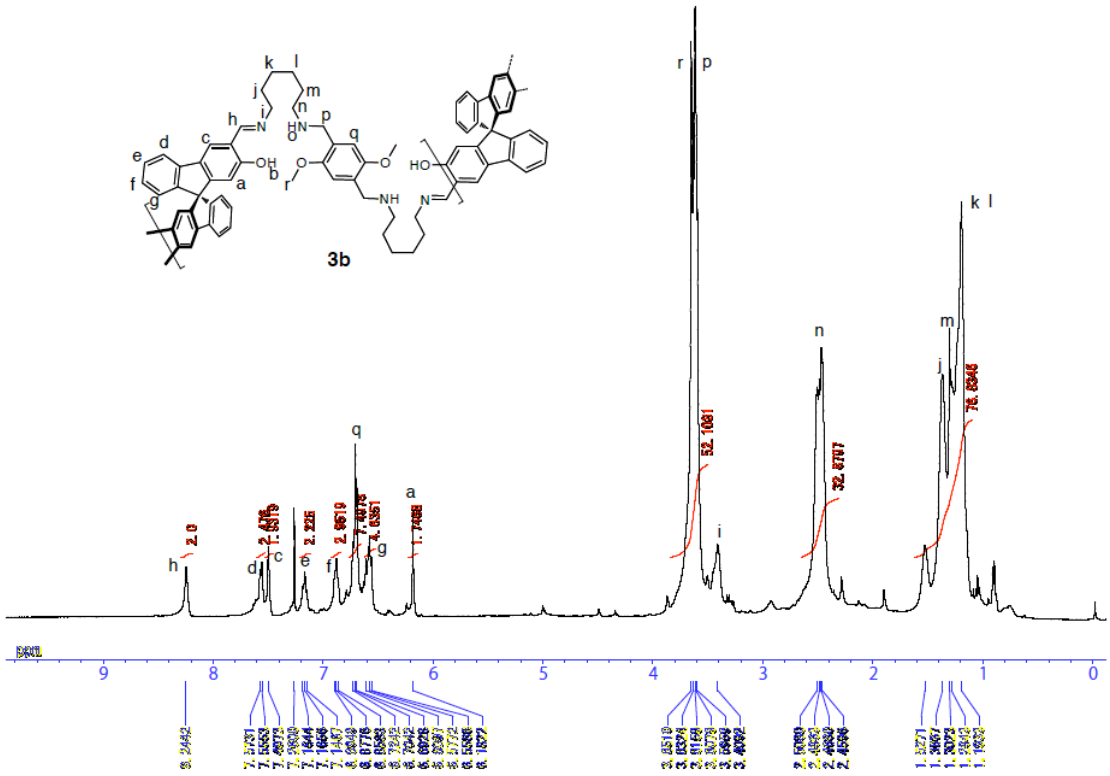
^{1}H NMR spectrum of **5-3a** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



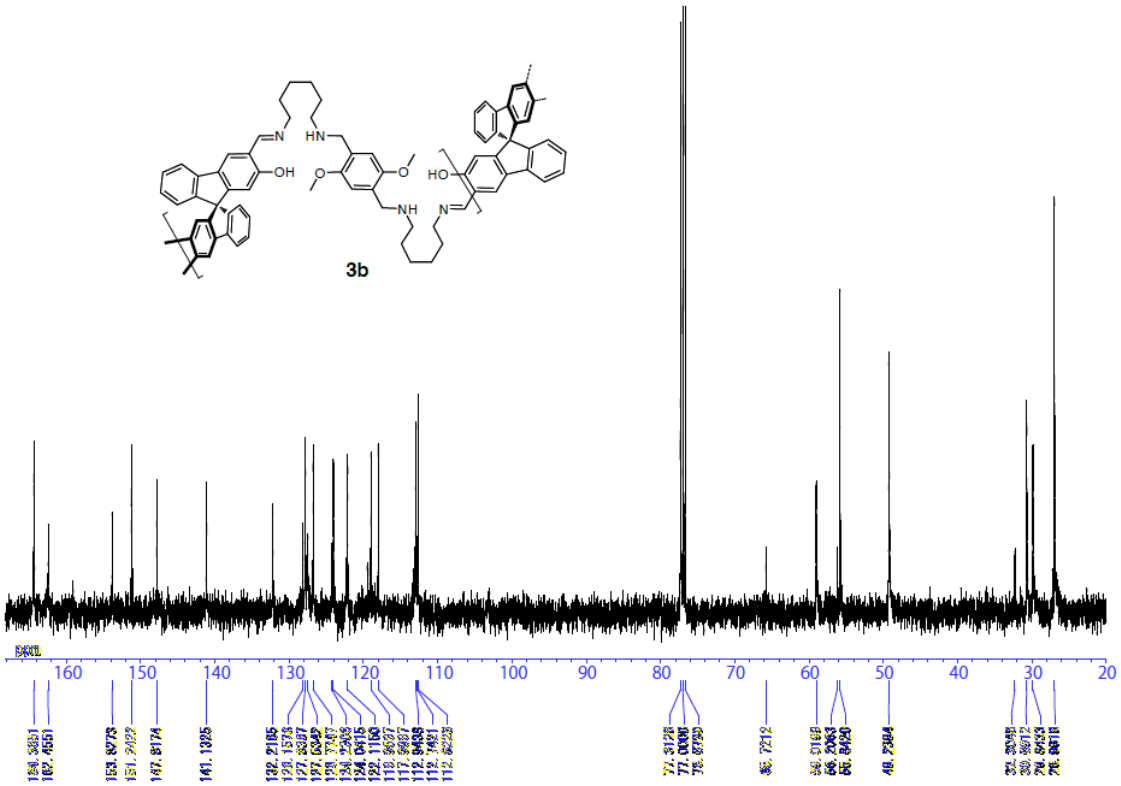
^{13}C NMR spectrum of **5-3a** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



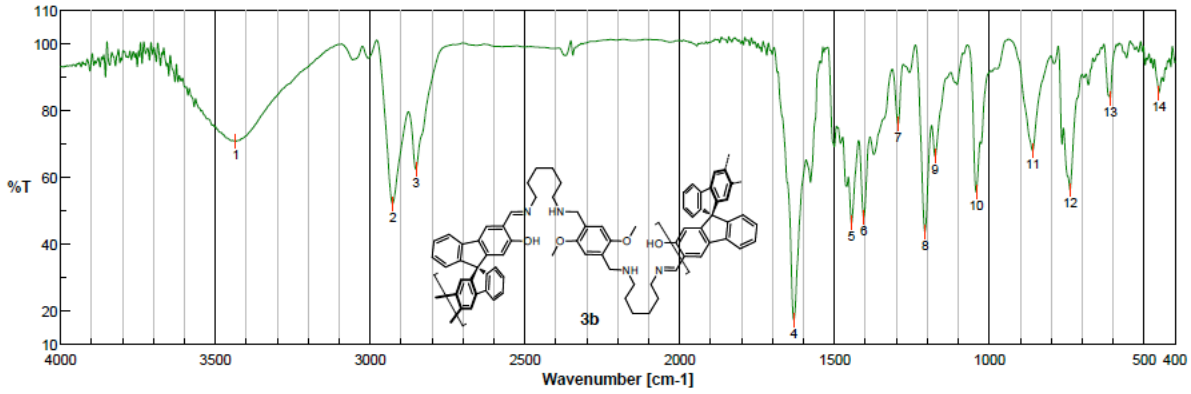
IR spectrum of **5-3a**



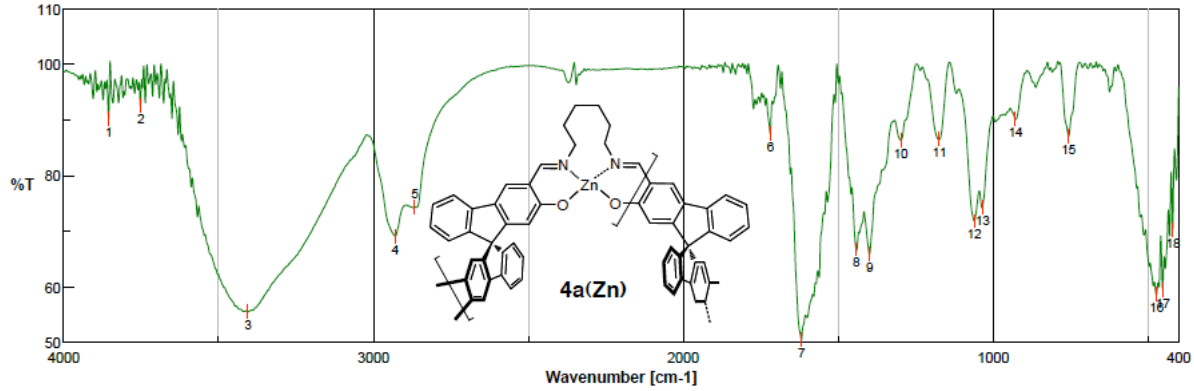
^{1}H NMR spectrum of **5-3b** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



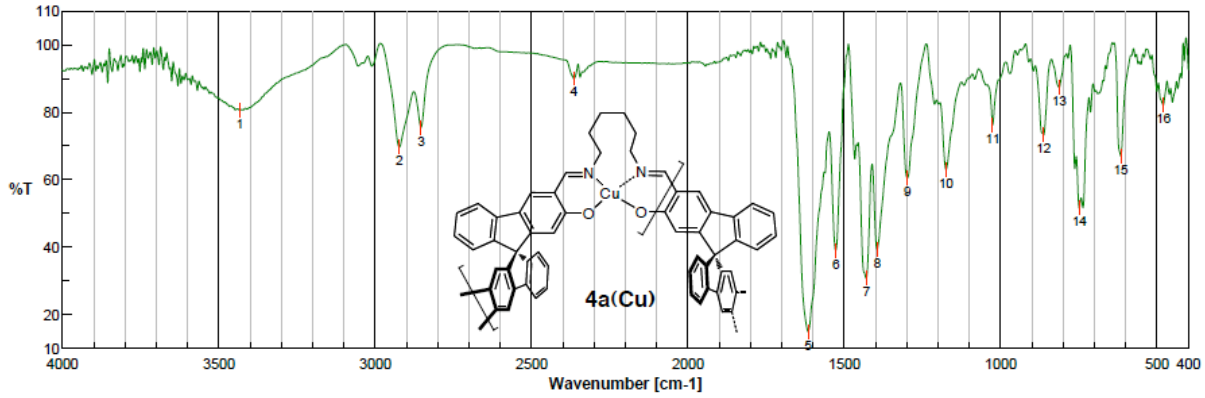
^{13}C NMR spectrum of **5-3b** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



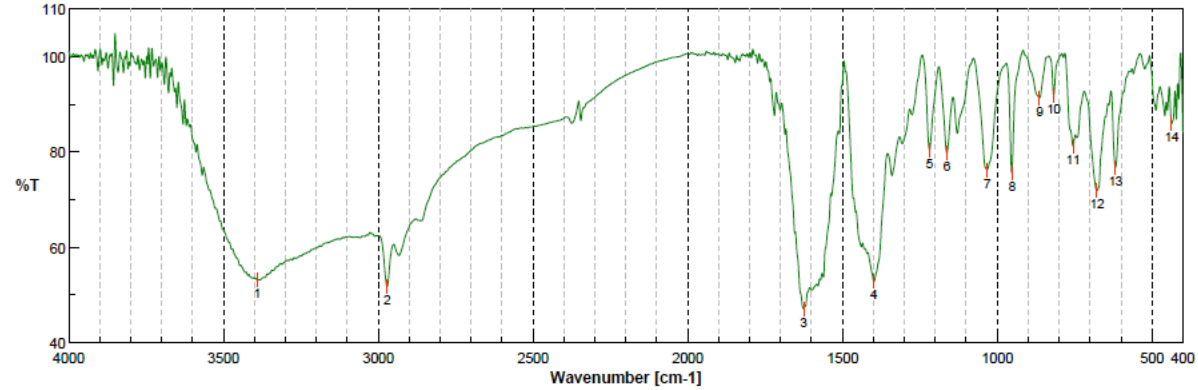
IR spectrum of **5-3b**



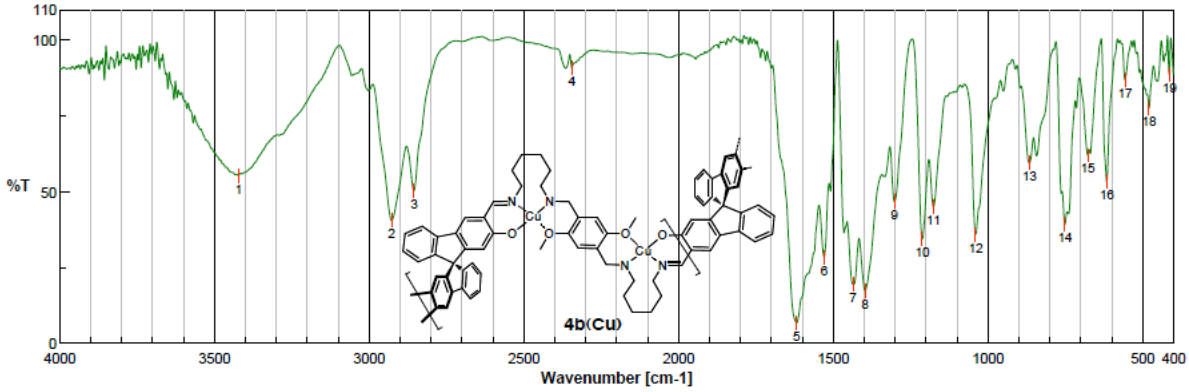
IR spectrum of **5-4a(Zn)**



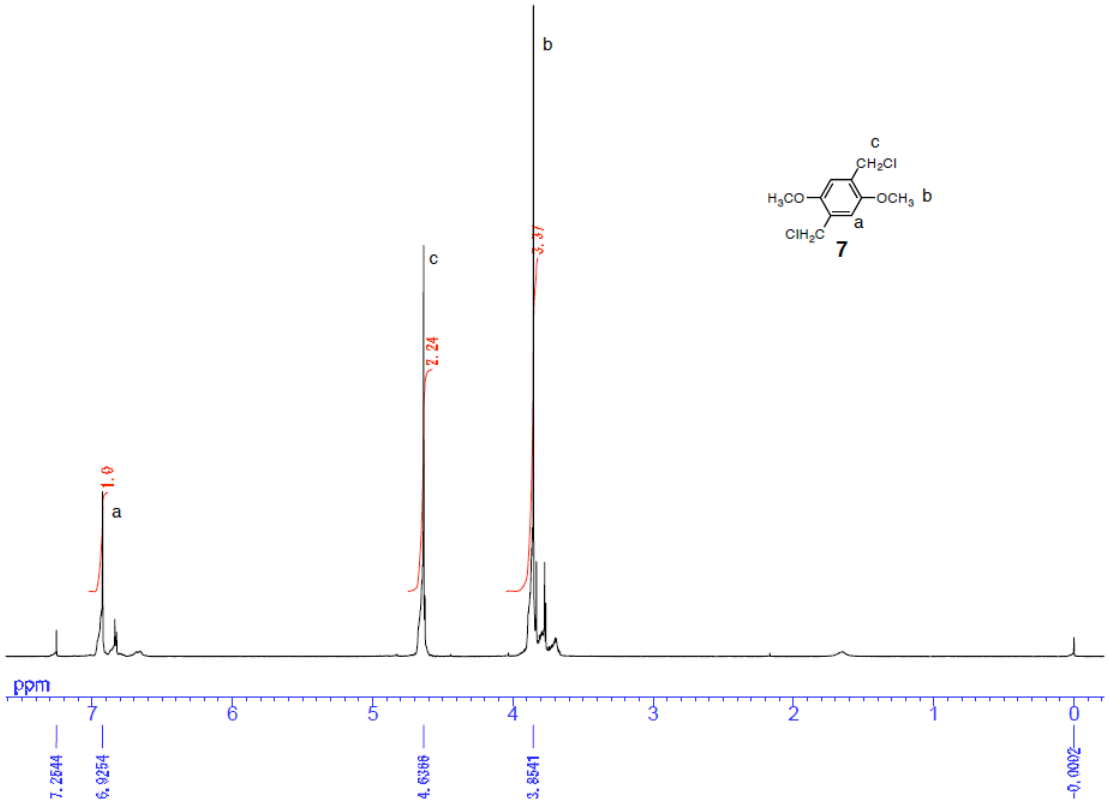
IR spectrum of **5-4a(Cu)**



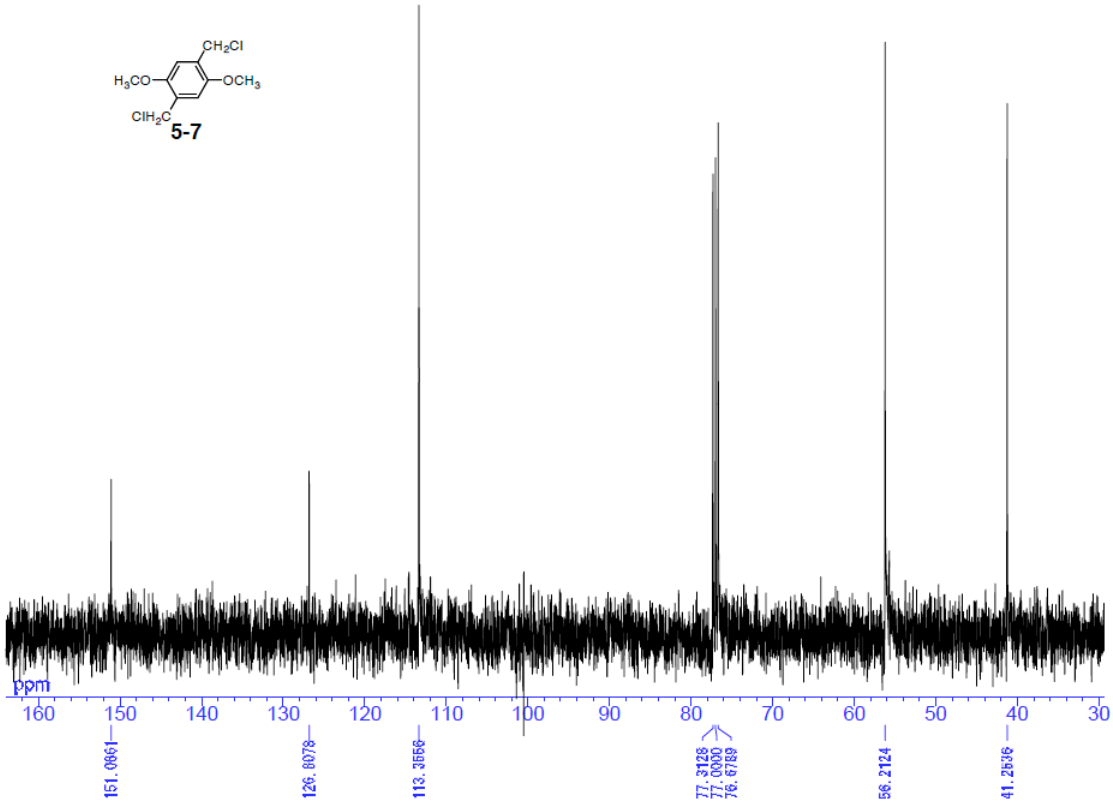
IR spectrum of **5-4b(Zn)**



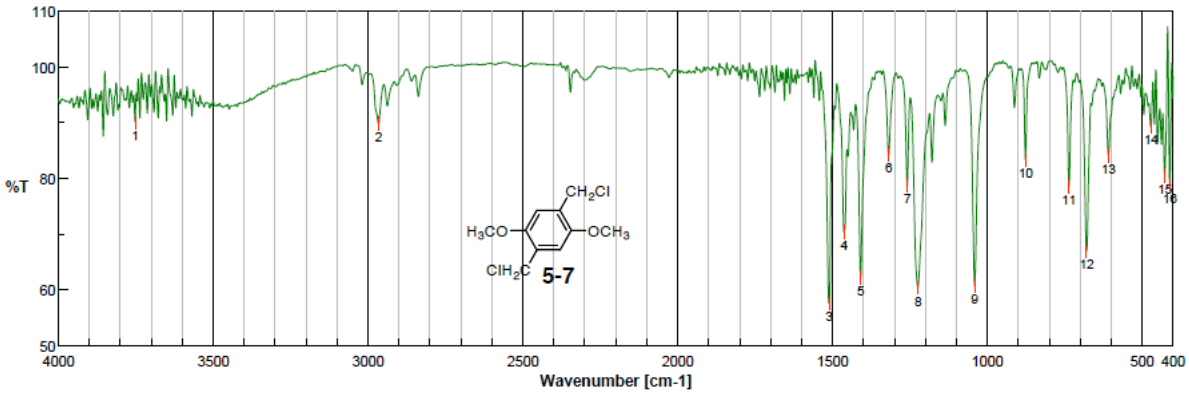
IR spectrum of **5-4b(Cu)**



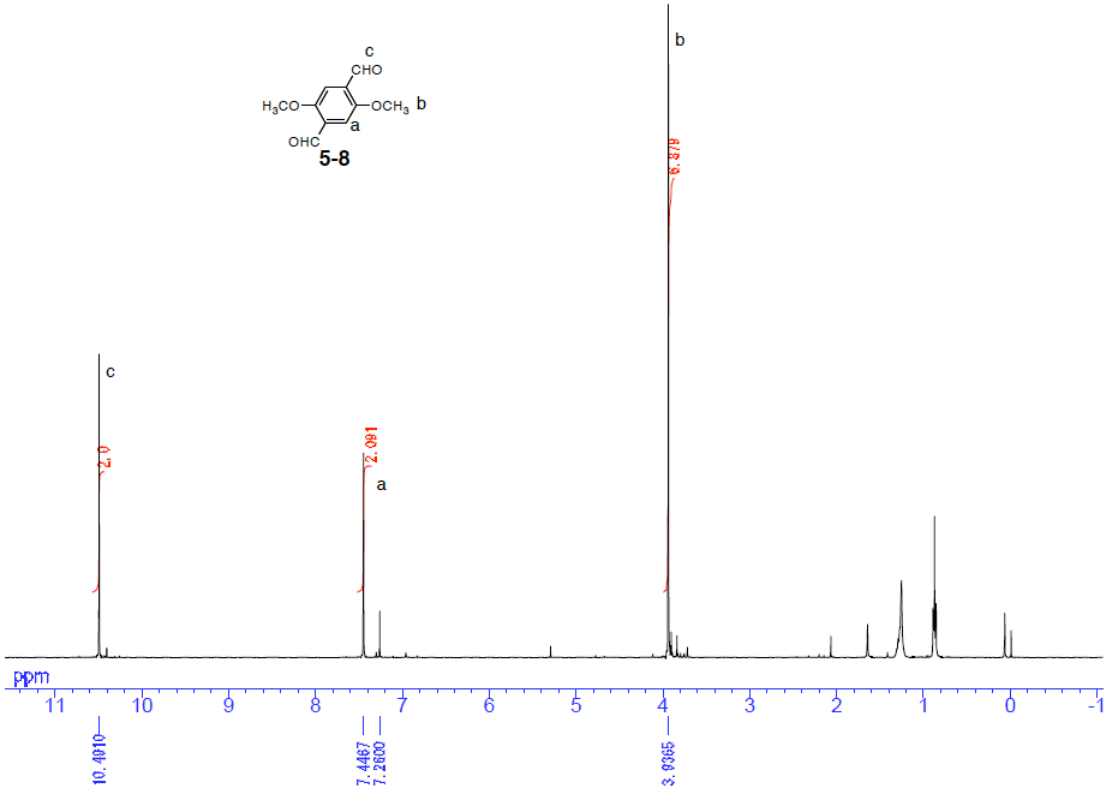
^{1}H NMR spectrum of **5-7** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



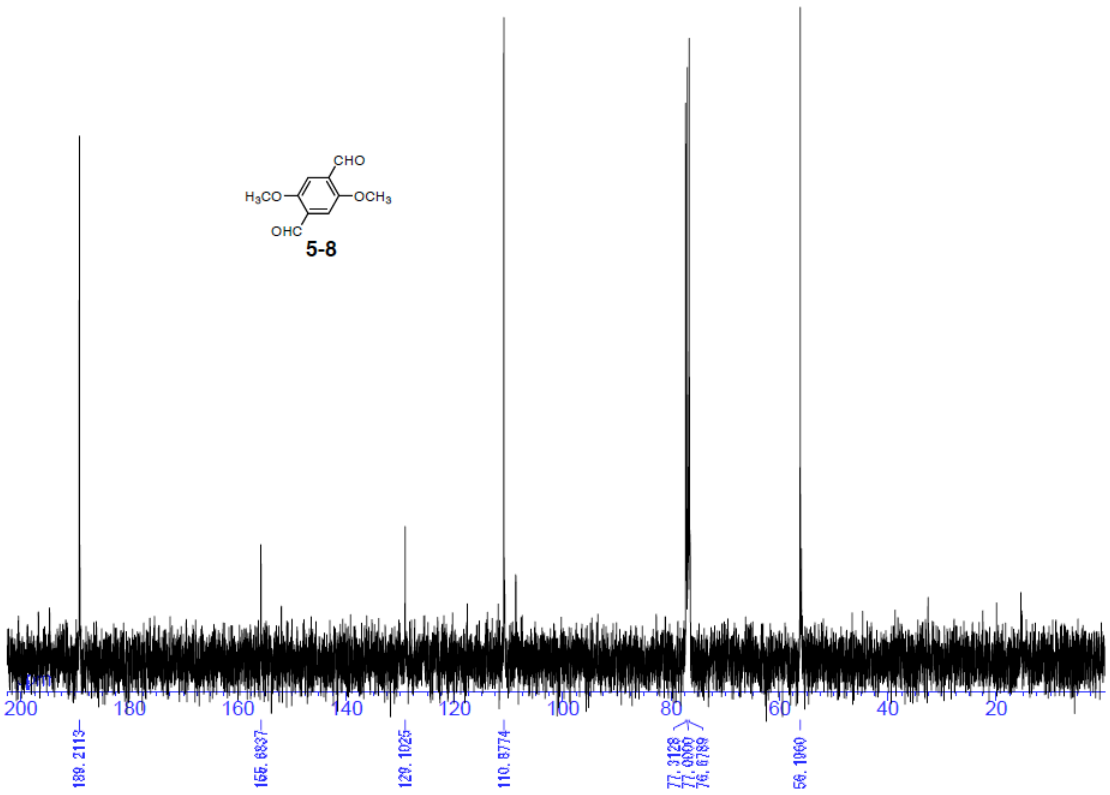
^{13}C NMR spectrum of **5-7** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



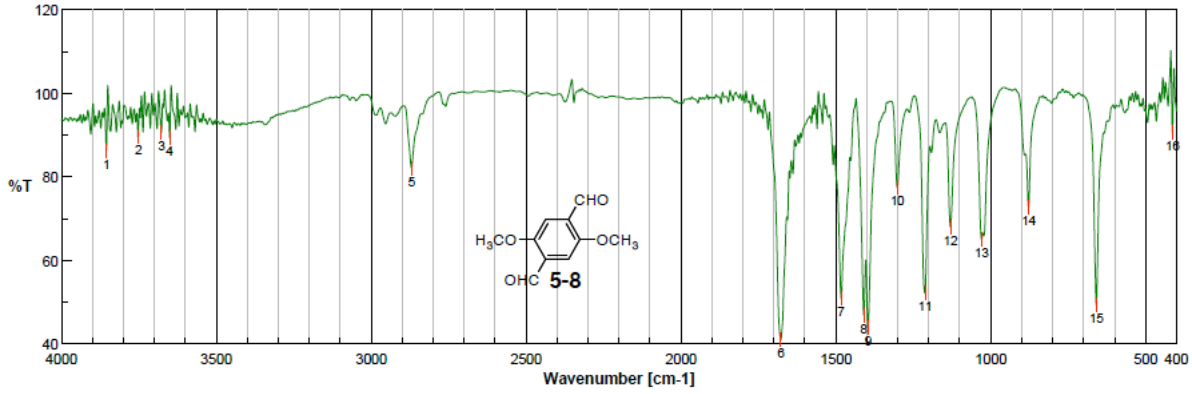
IR spectrum of **5-7**



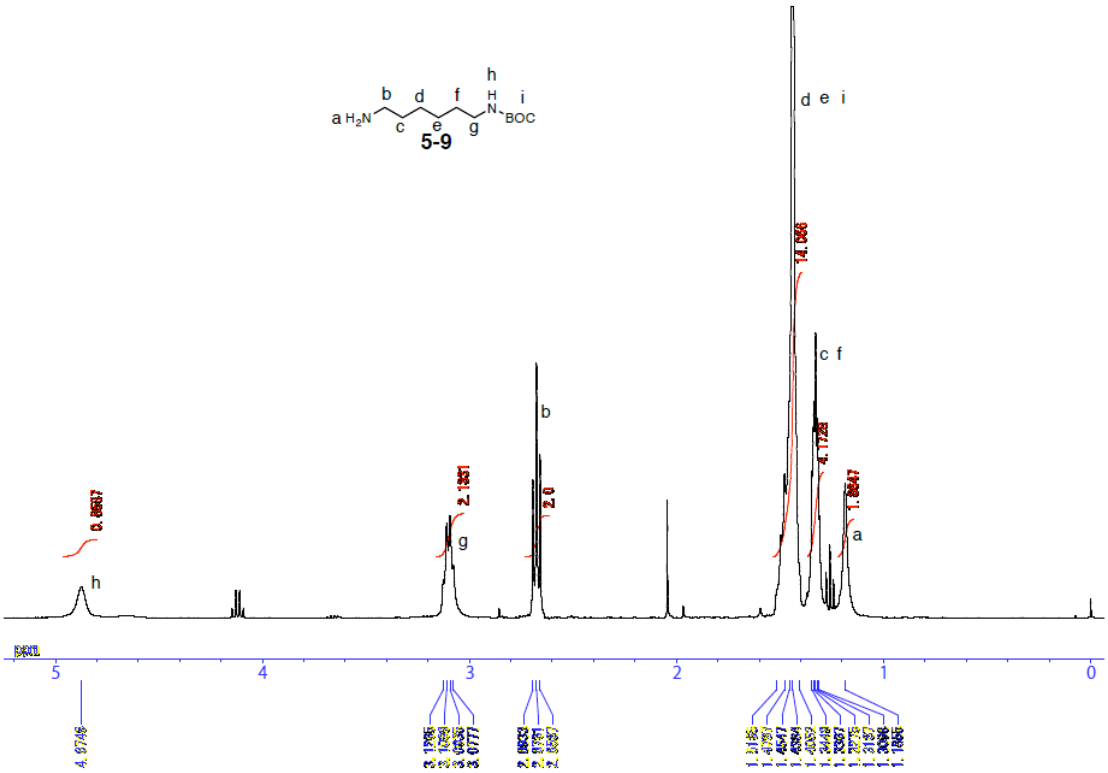
^{1}H NMR spectrum of **5-8** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



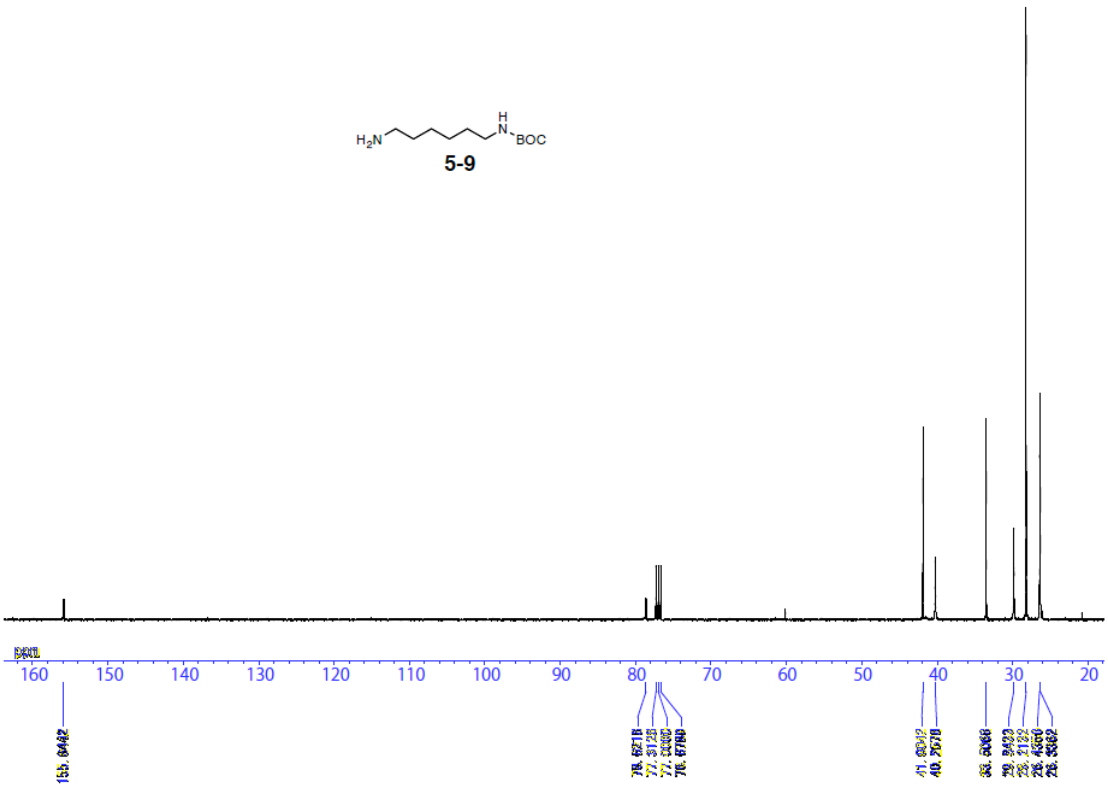
^{13}C NMR spectrum of **5-8** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



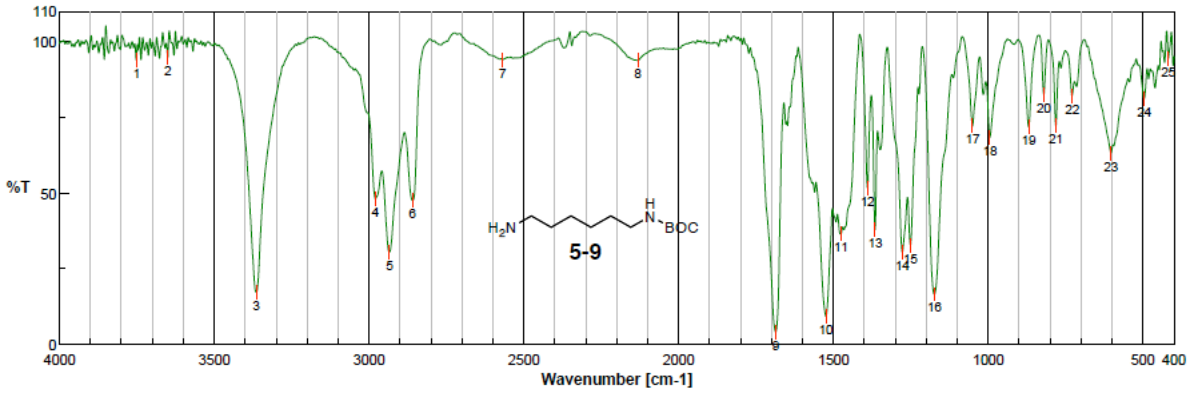
IR spectrum of **5-8**



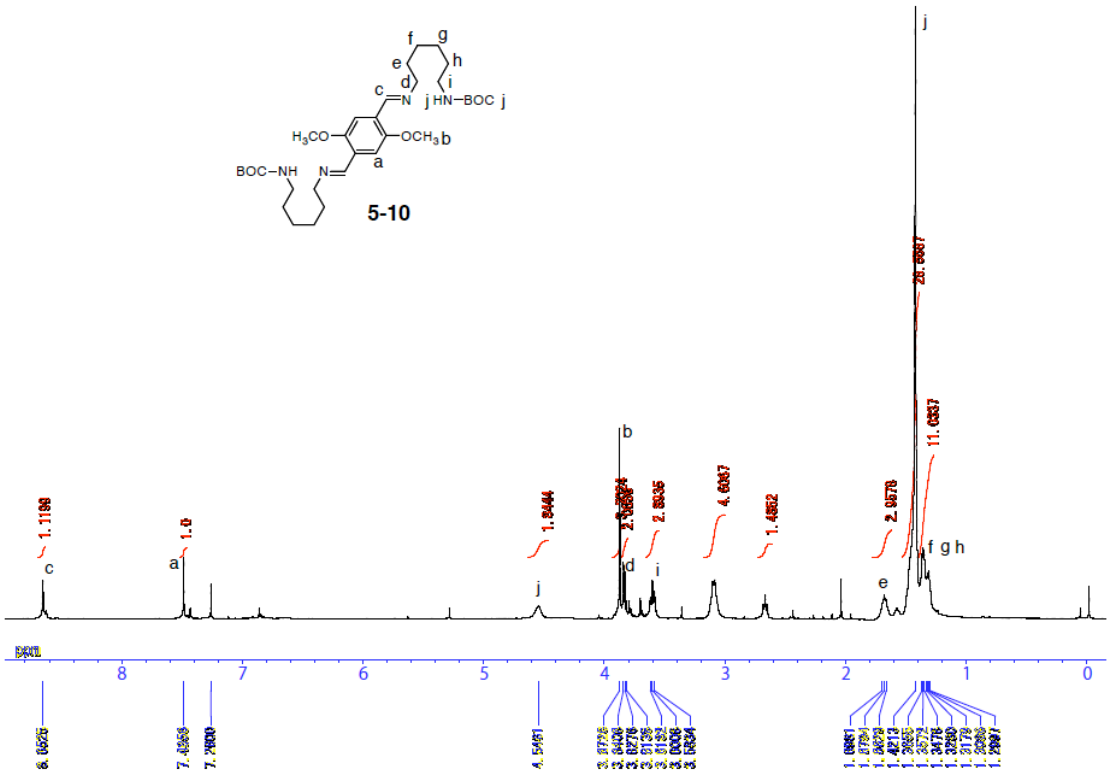
^{1}H NMR spectrum of **5-9** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



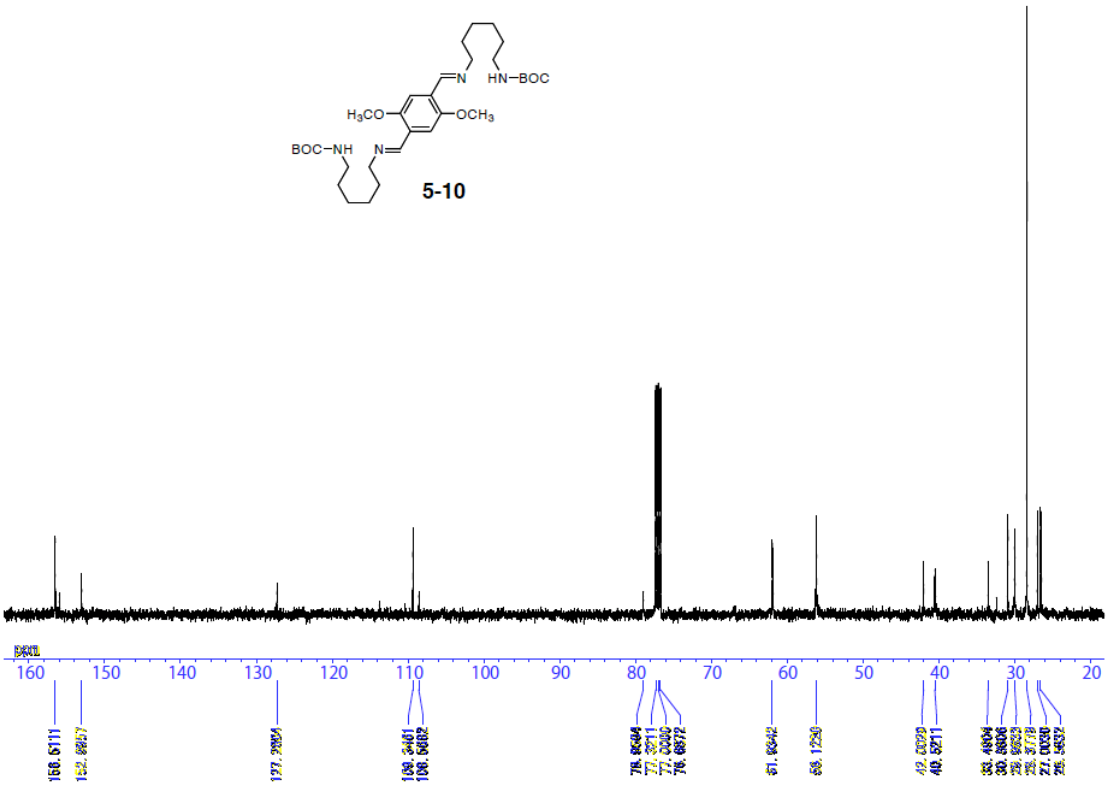
^{13}C NMR spectrum of **5-9** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



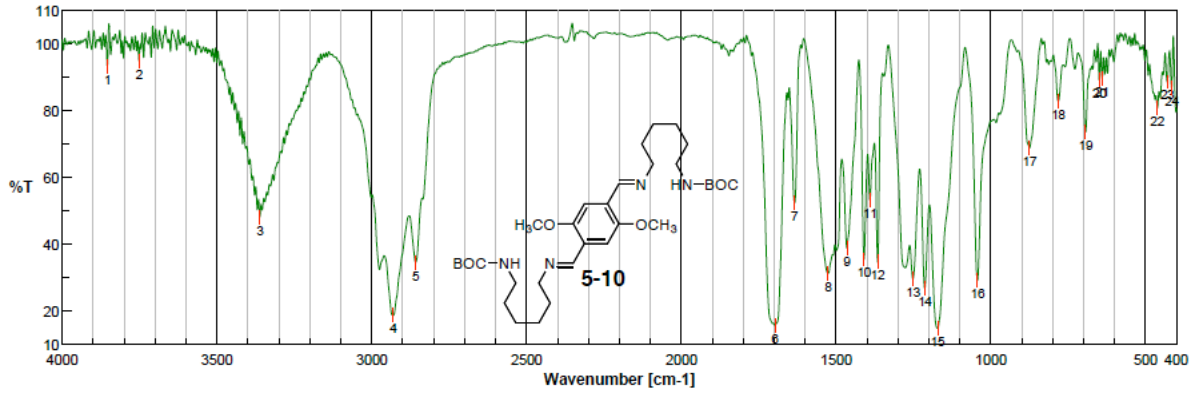
IR spectrum of **5-9**



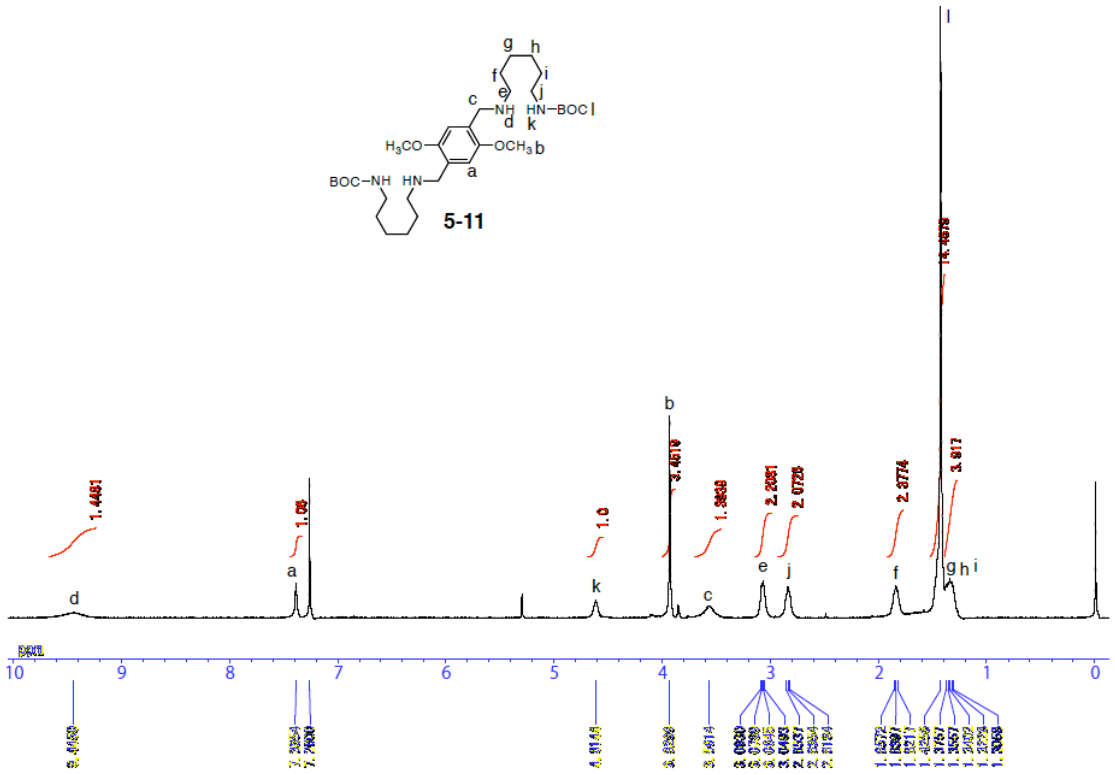
^{1}H NMR spectrum of **5-10** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



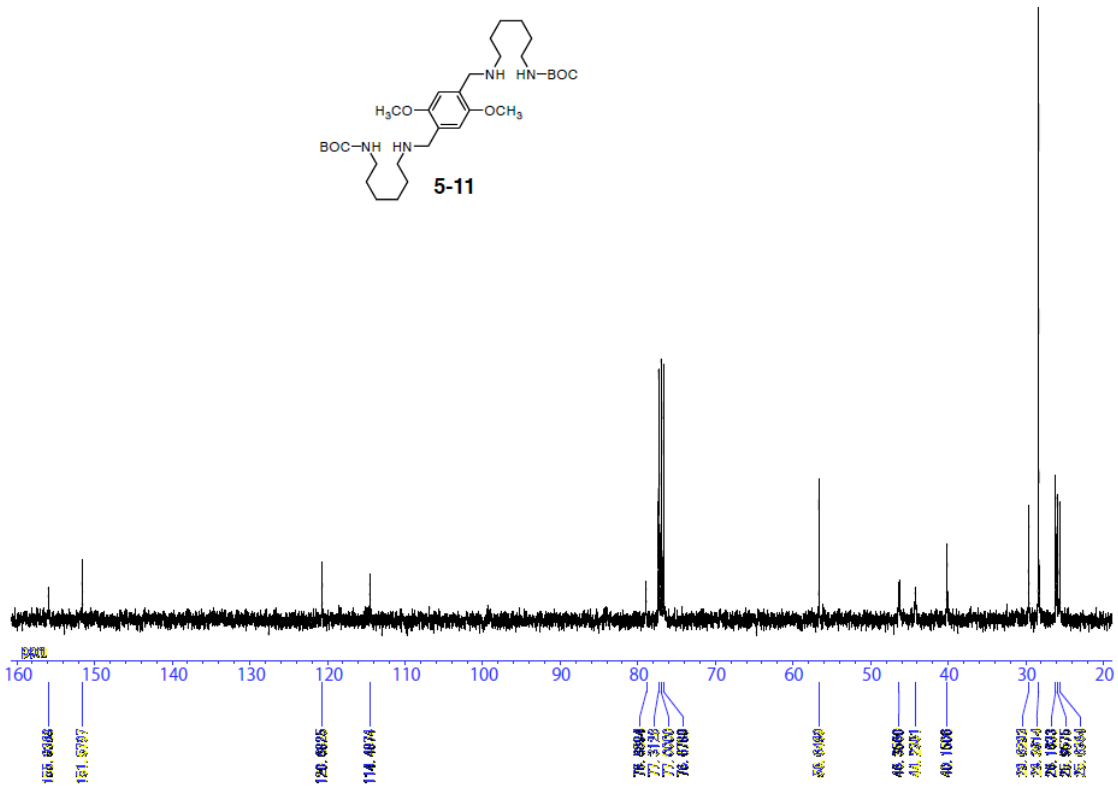
^{13}C NMR spectrum of **5-10** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



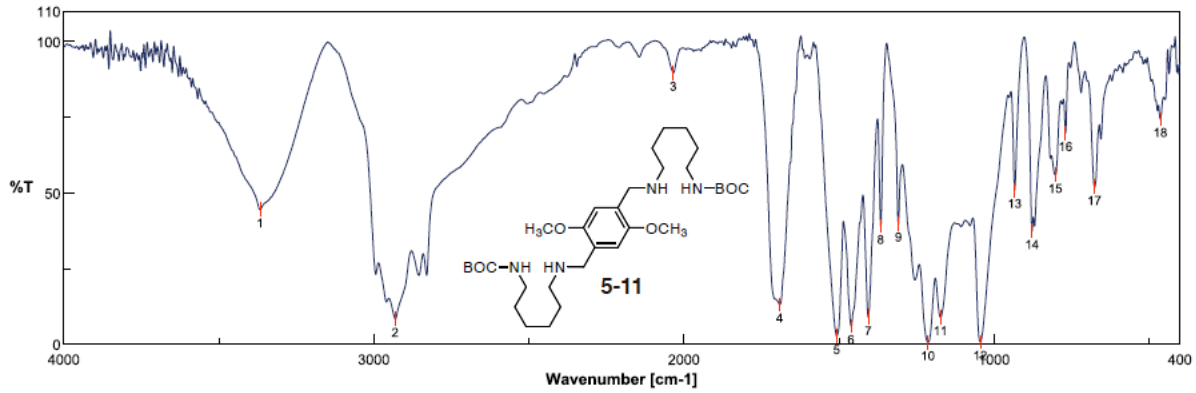
IR spectrum of **5-10**



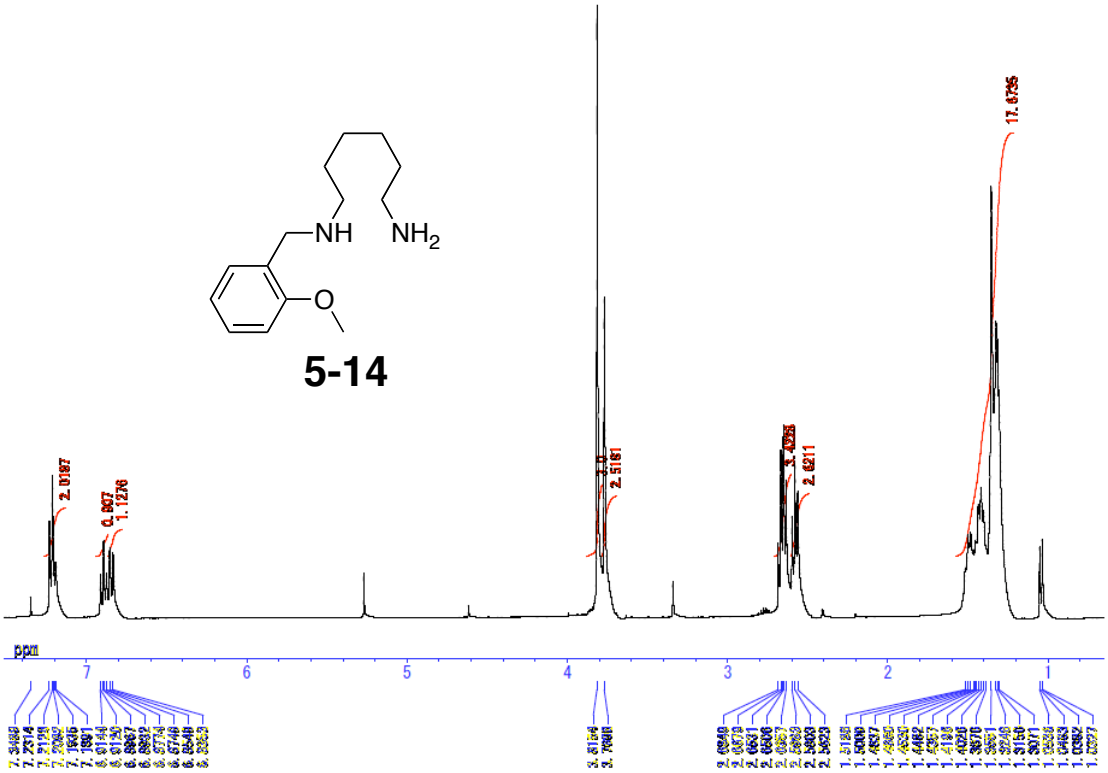
^{1}H NMR spectrum of **5-11** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



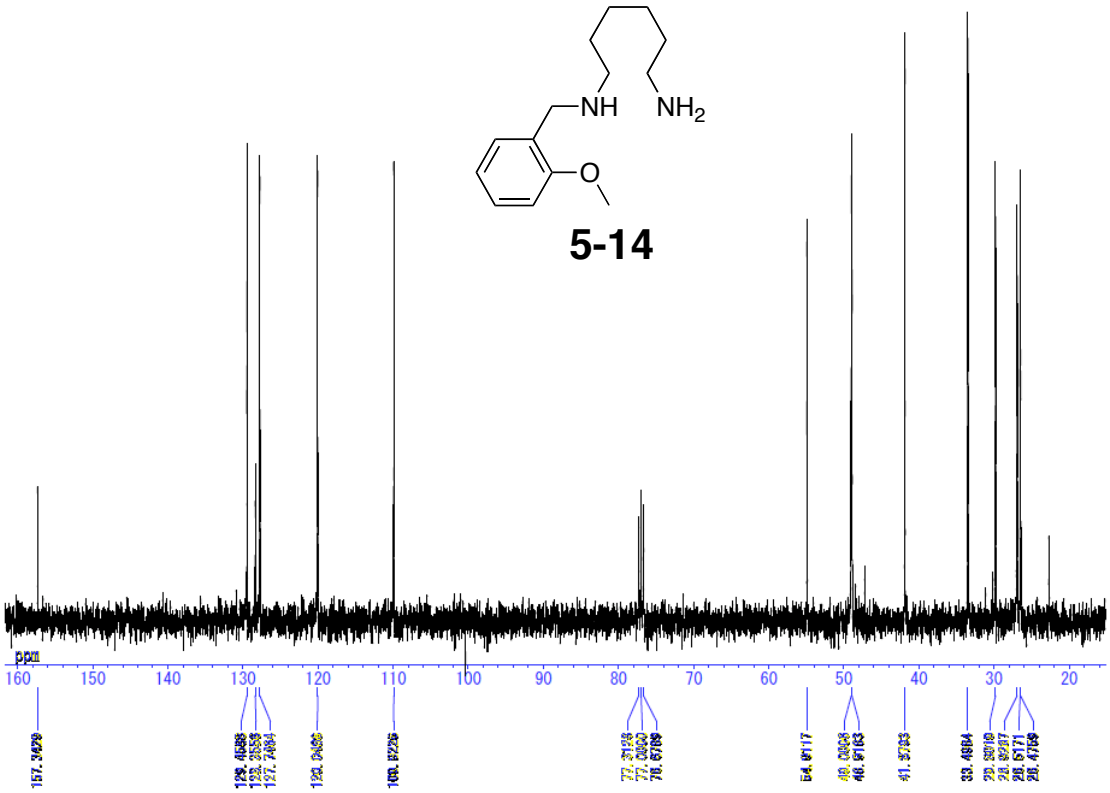
^{13}C NMR spectrum of **5-11** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



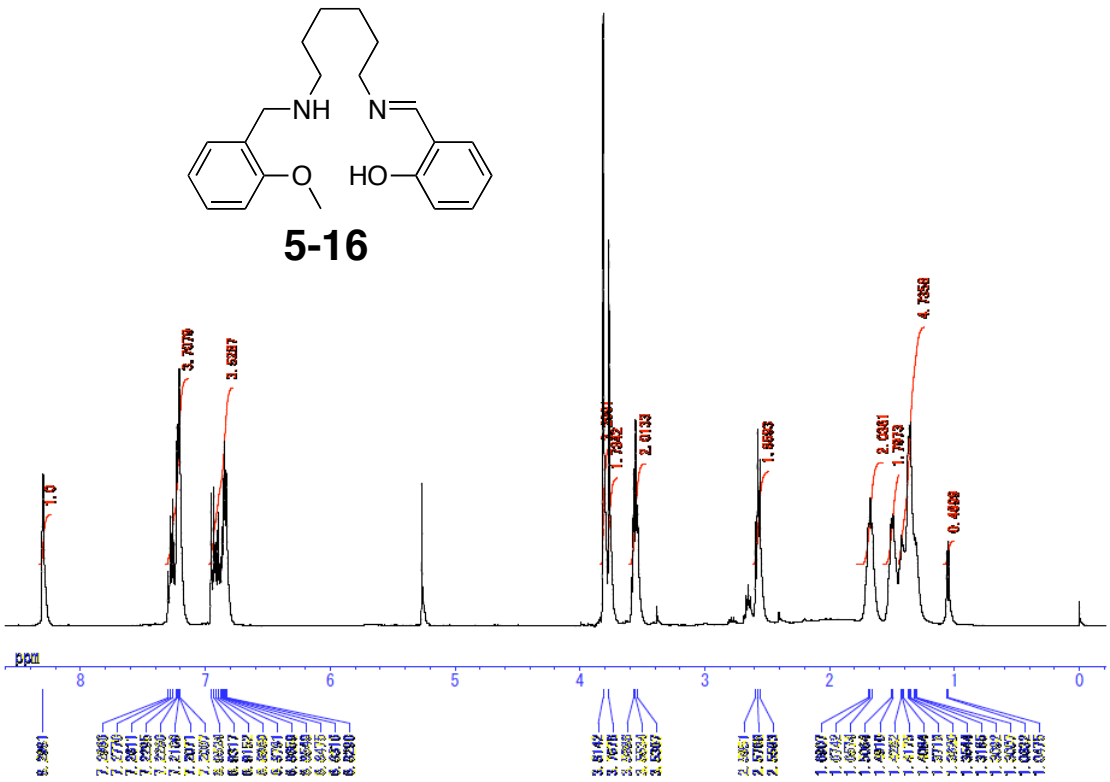
IR spectrum of **5-11**



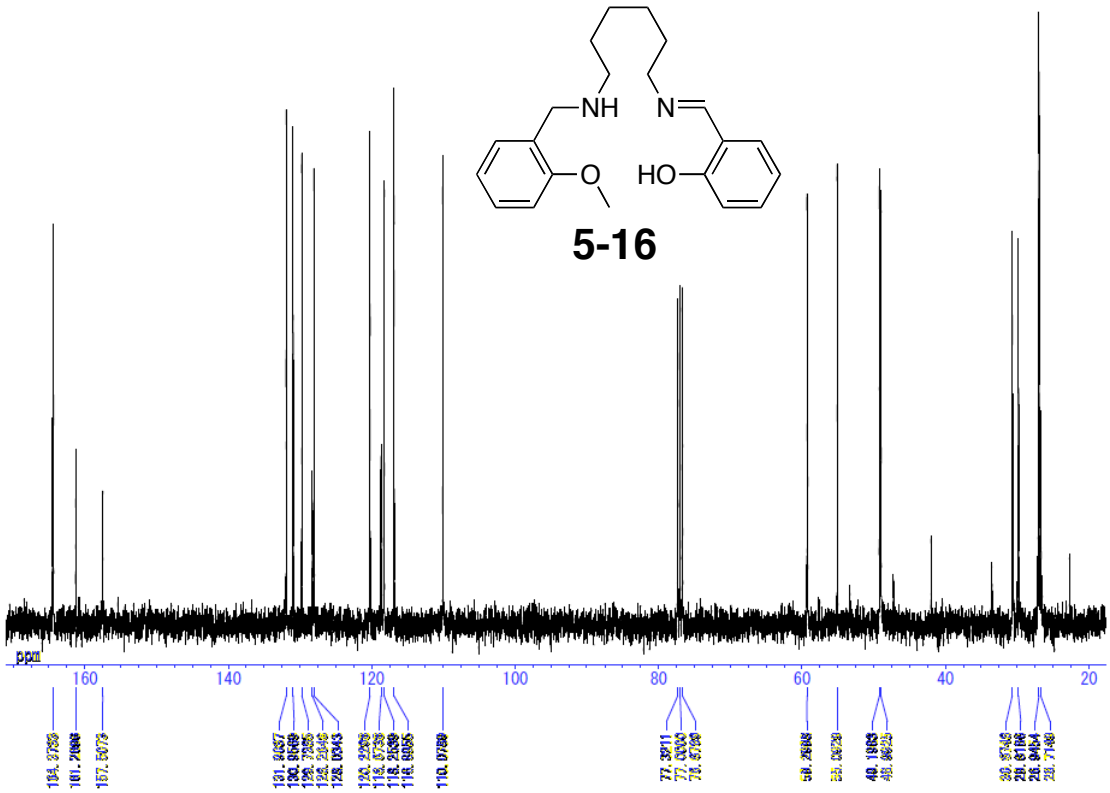
^{1}H NMR spectrum of **5-14** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



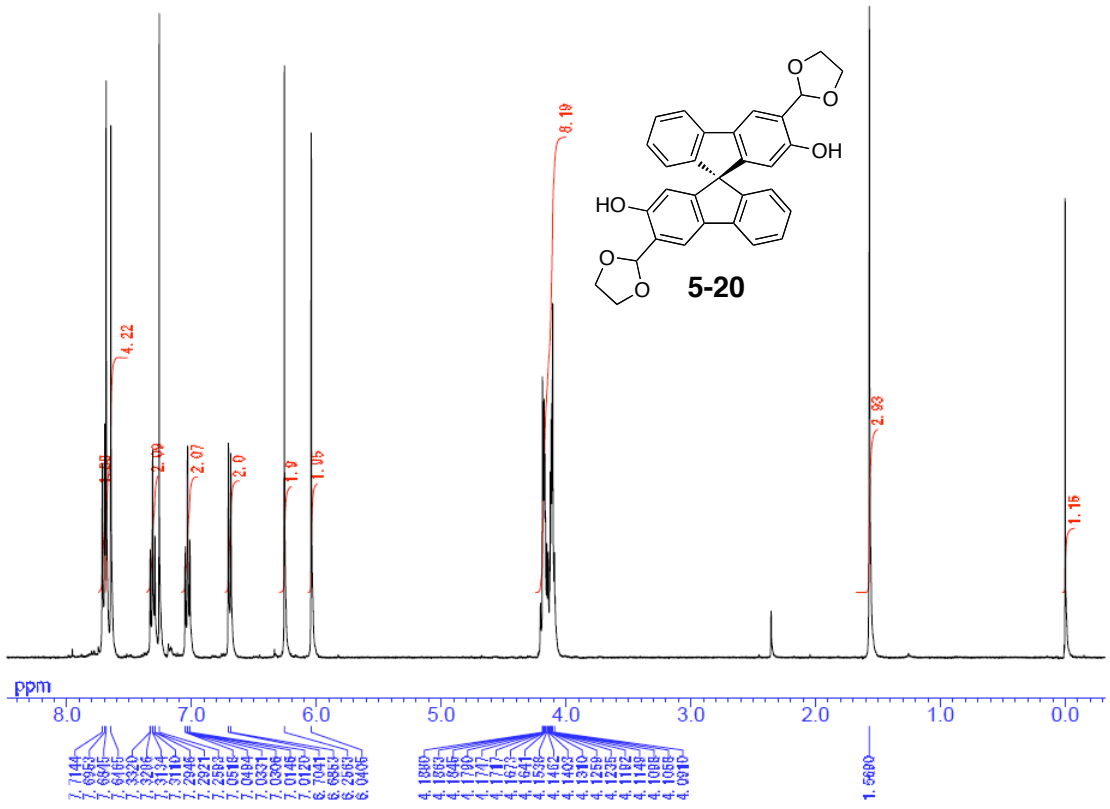
^{13}C NMR spectrum of **5-14** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



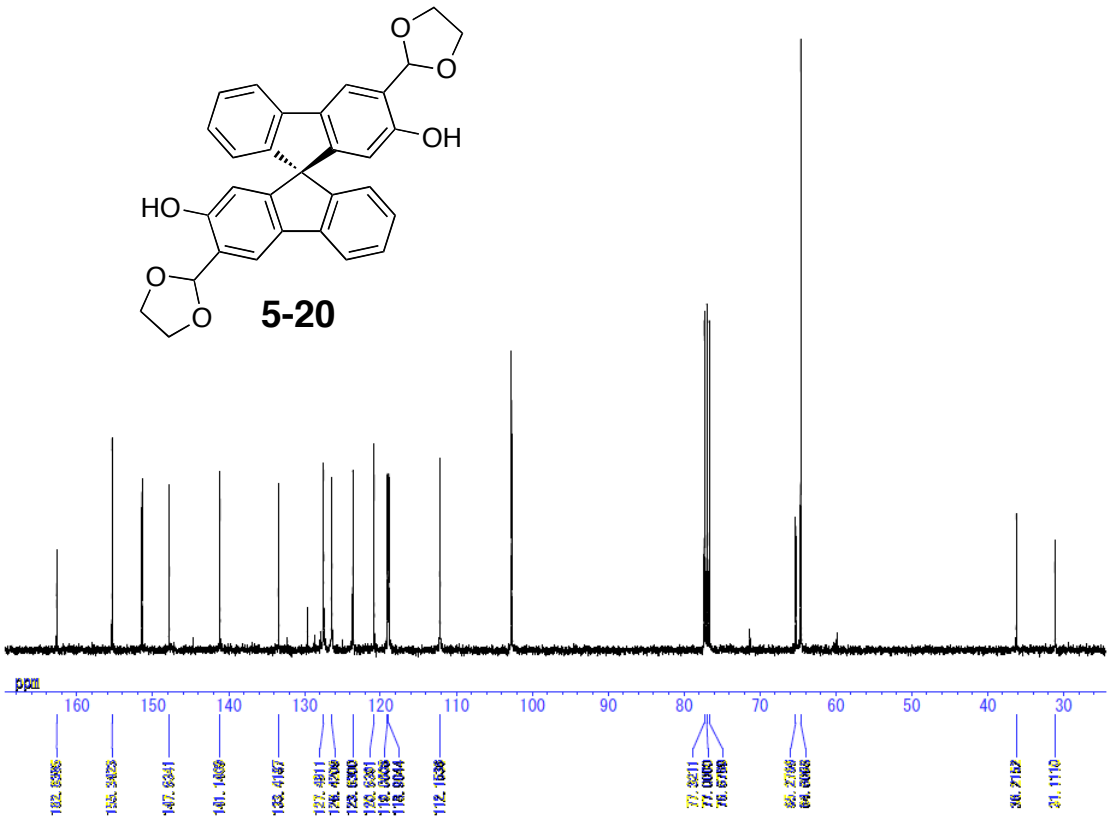
^{1}H NMR spectrum of **5-16** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



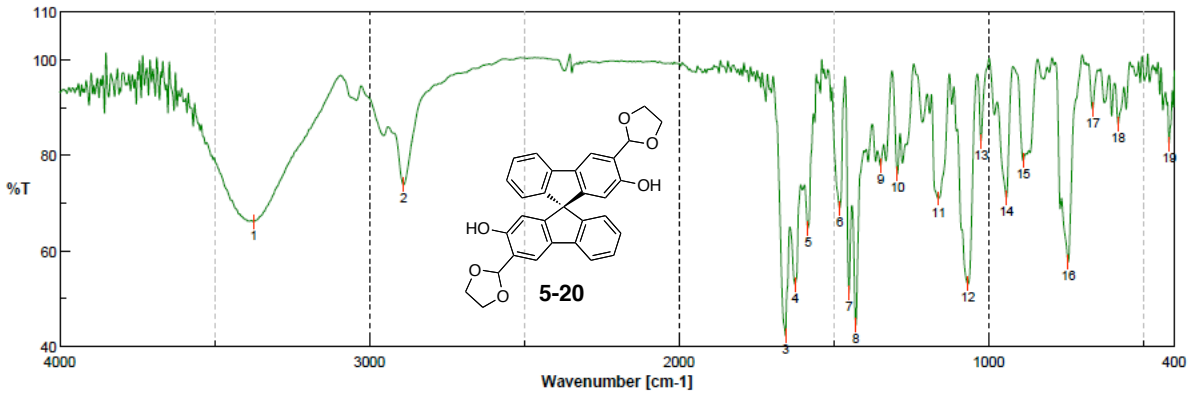
^{13}C NMR spectrum of **5-16** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



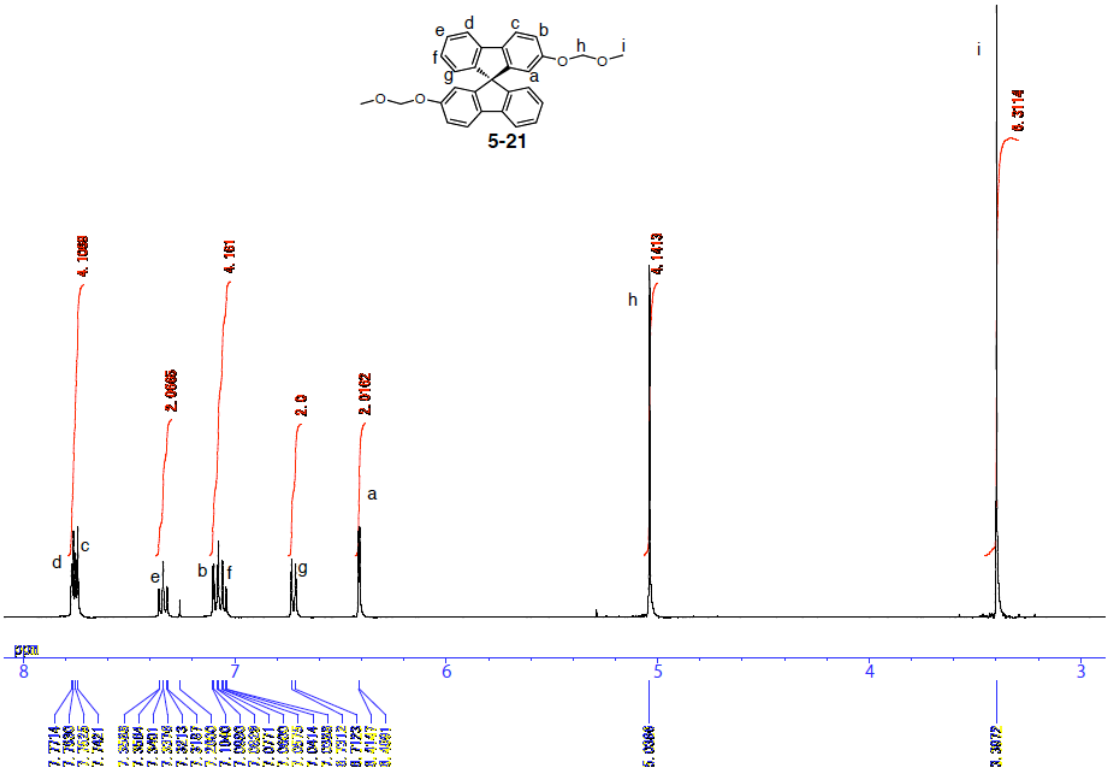
^{1}H NMR spectrum of **5-20** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



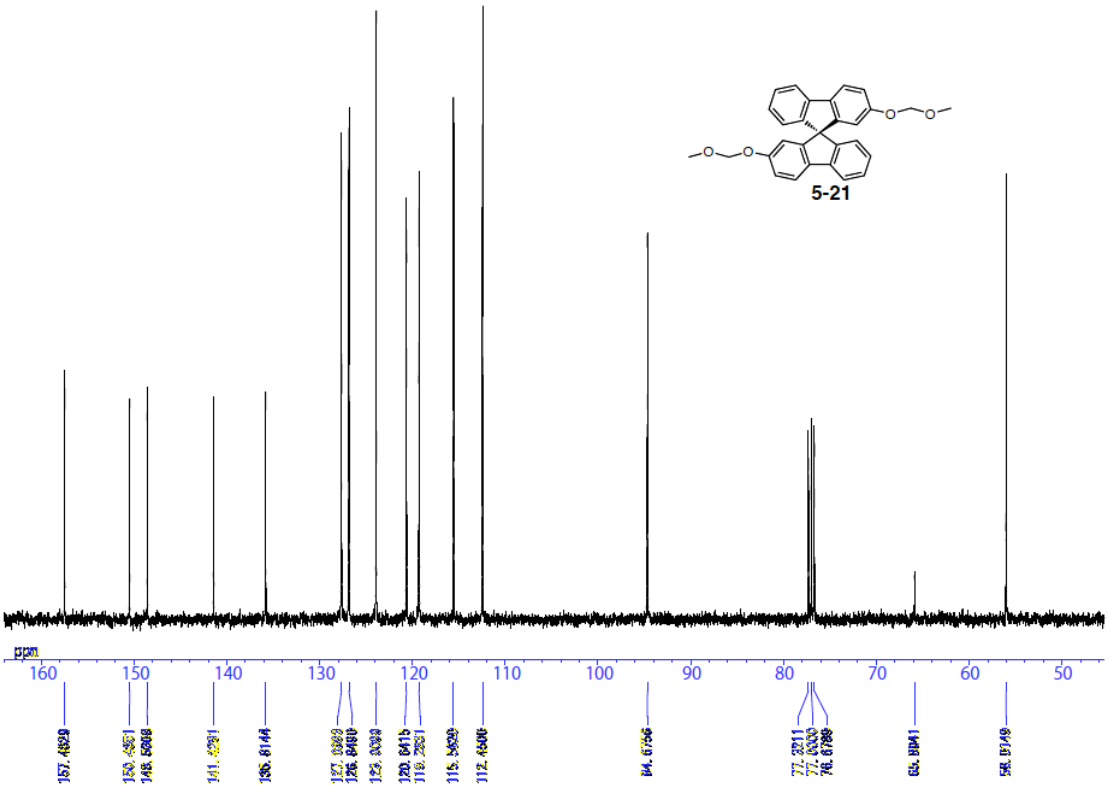
^{13}C NMR spectrum of **5-20** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



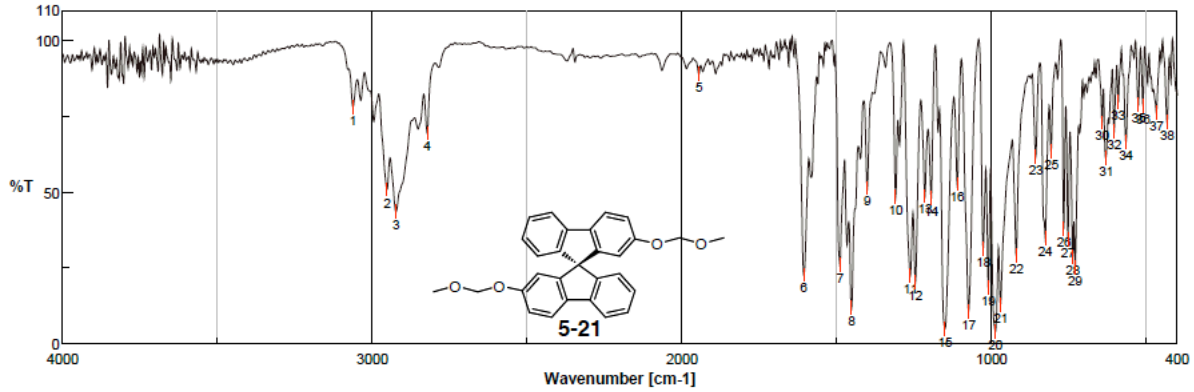
IR spectrum of **5-20**



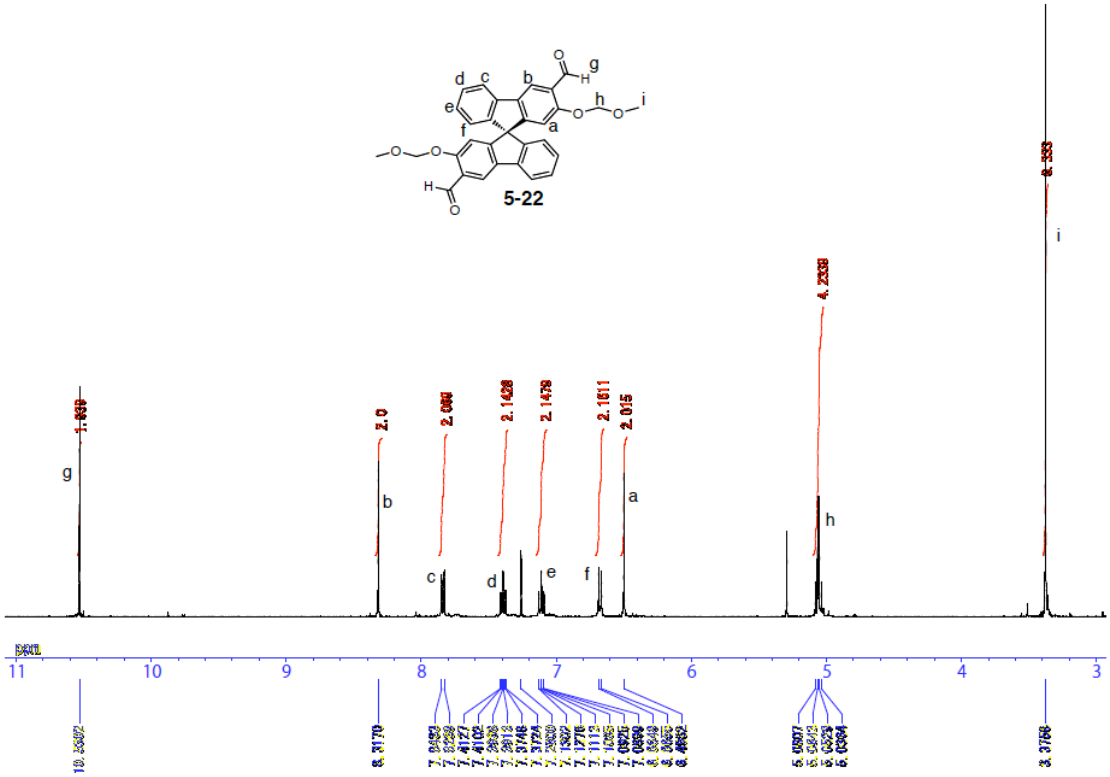
^{1}H NMR spectrum of **5-21** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



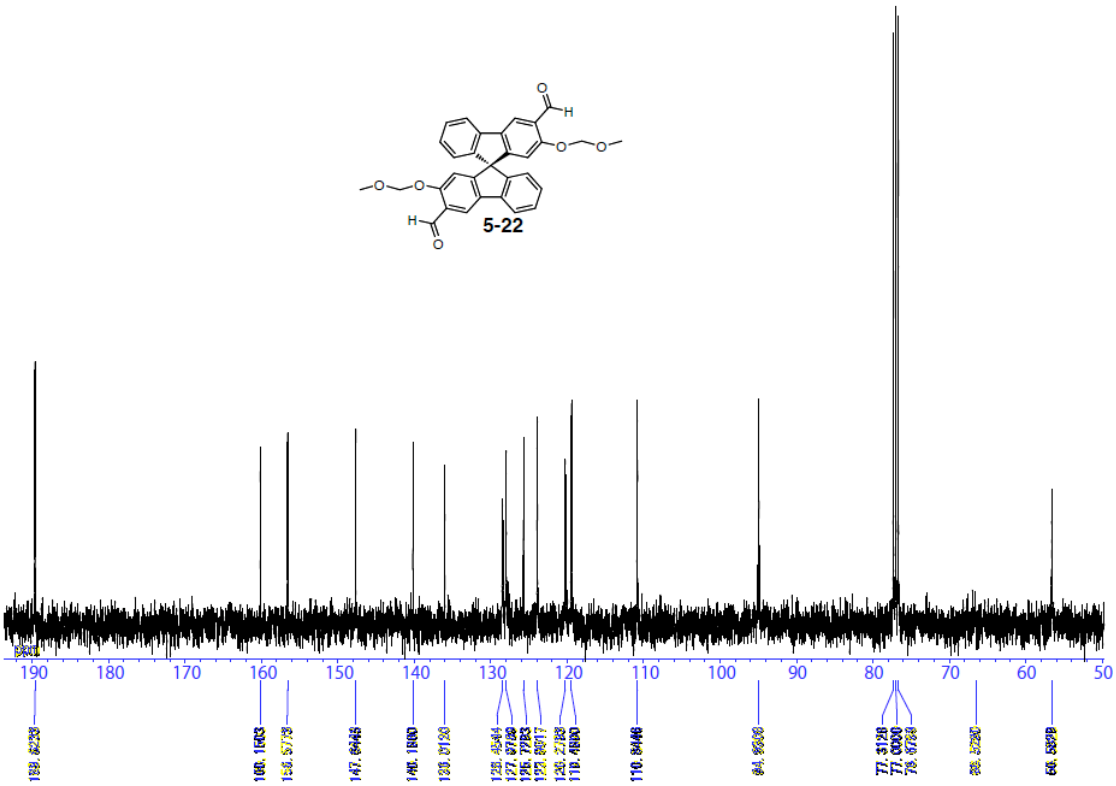
^{13}C NMR spectrum of **5-21** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



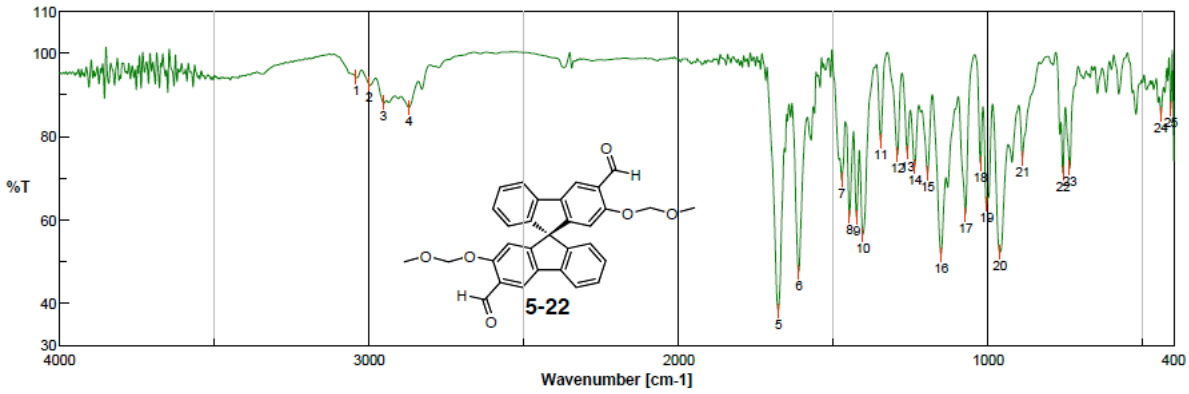
IR spectrum of **5-21**



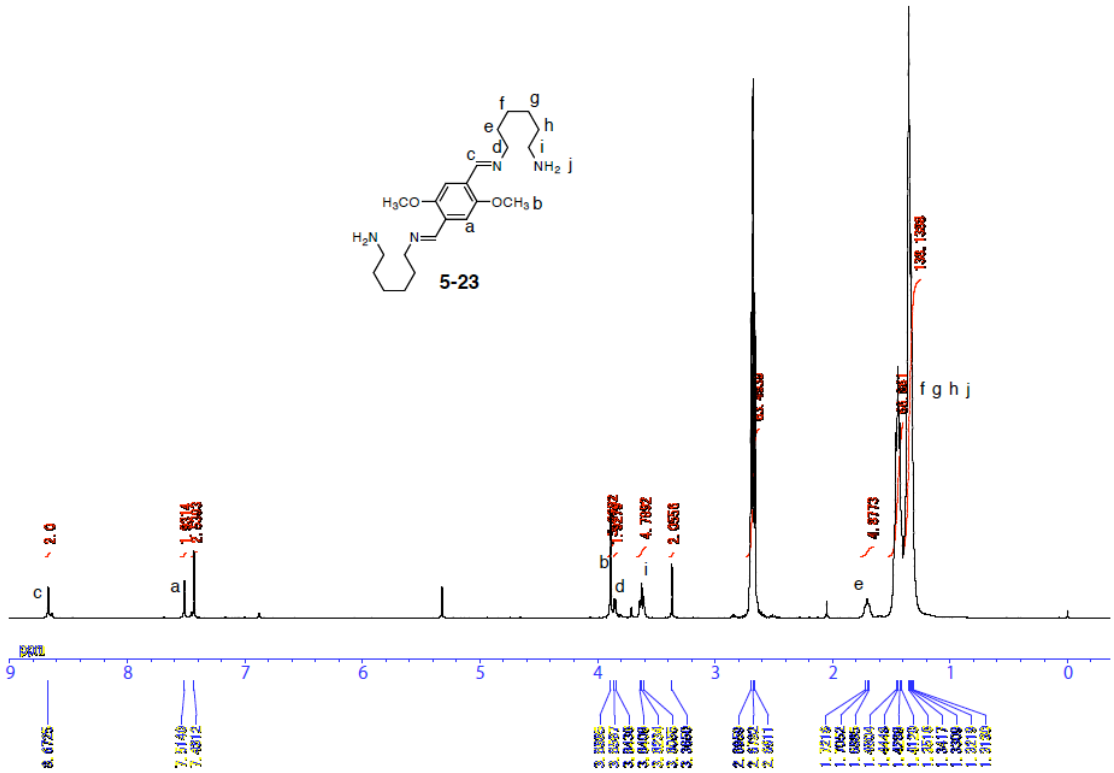
^{1}H NMR spectrum of **5-22** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



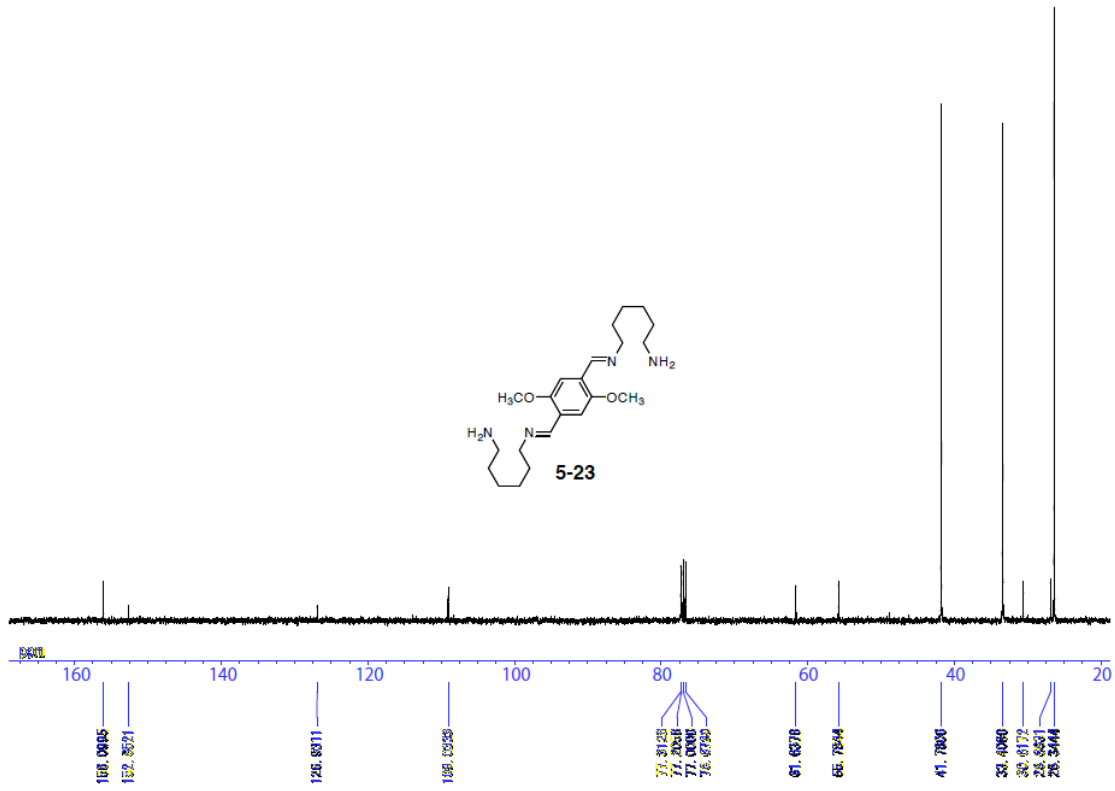
^{13}C NMR spectrum of **5-22** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



IR spectrum of **5-22**



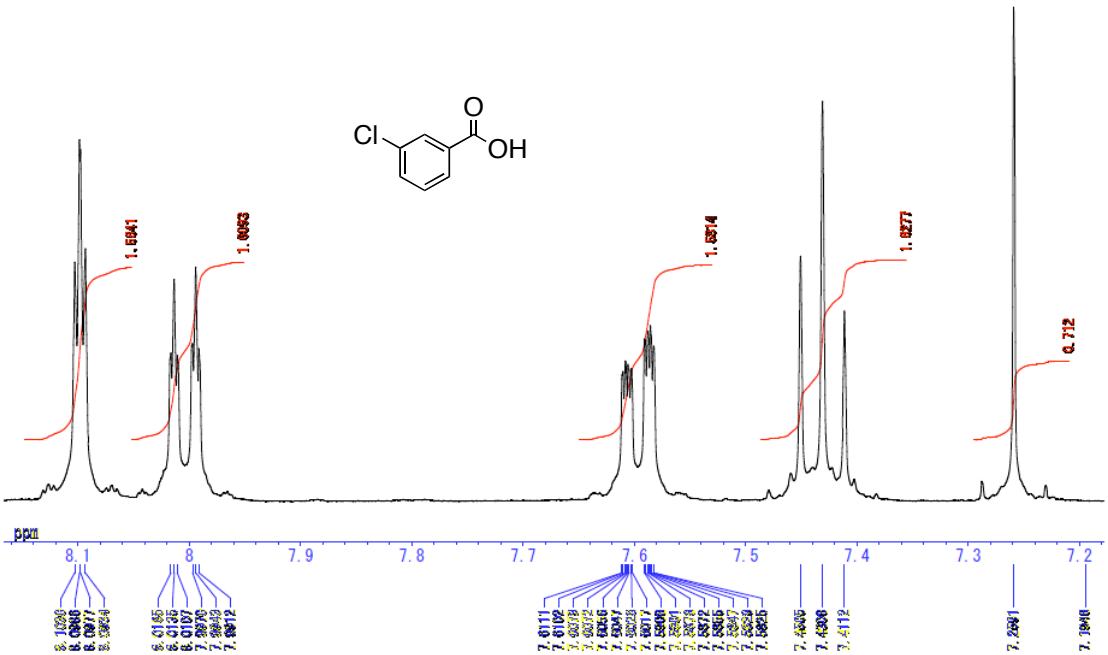
^{1}H NMR spectrum of **5-23** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



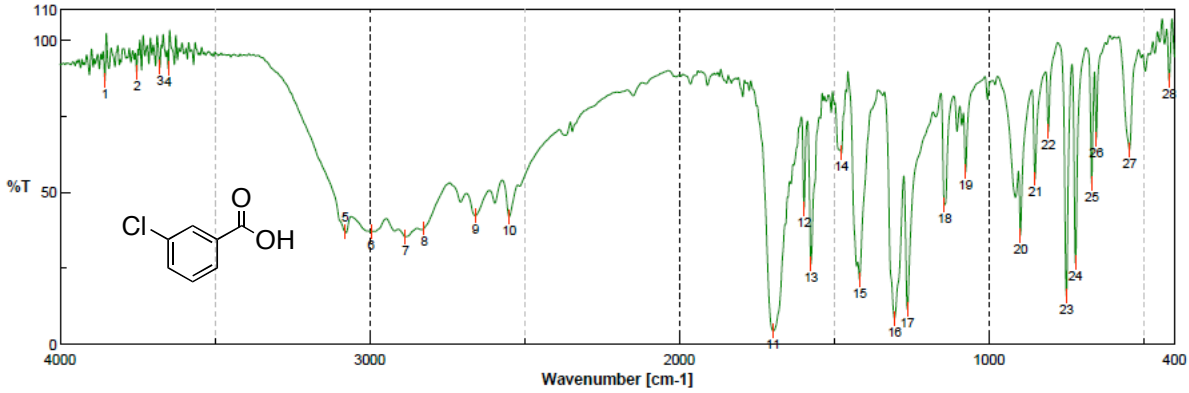
^{13}C NMR spectrum of **5-23** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)

スペクトルチャート

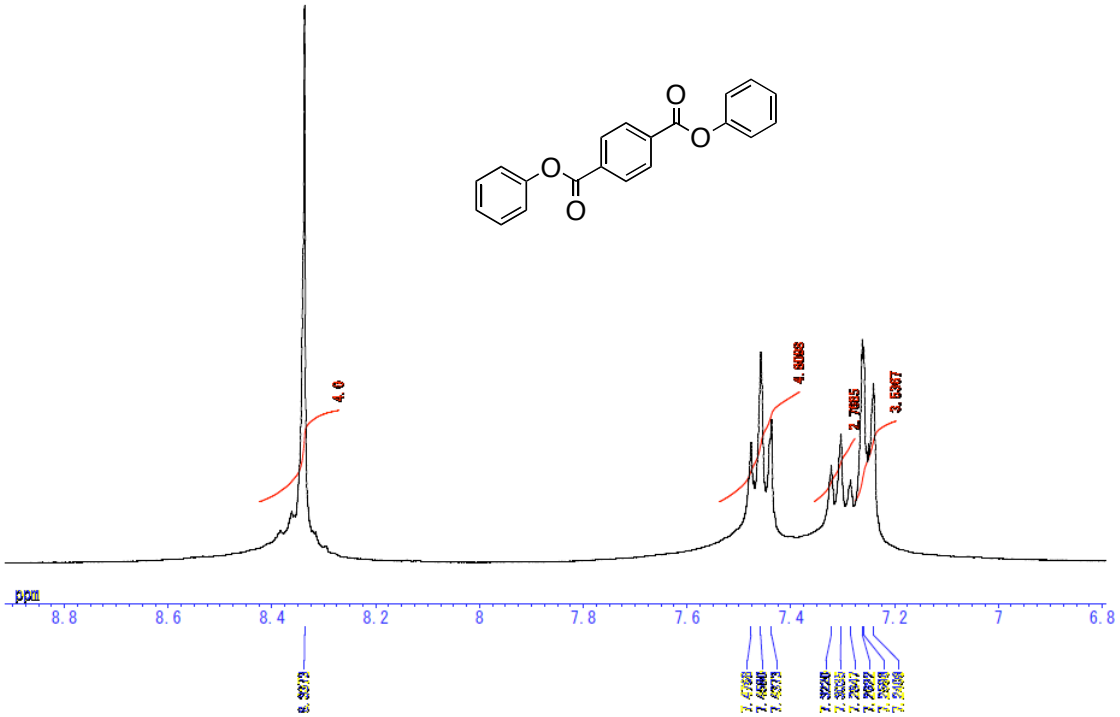
補遺



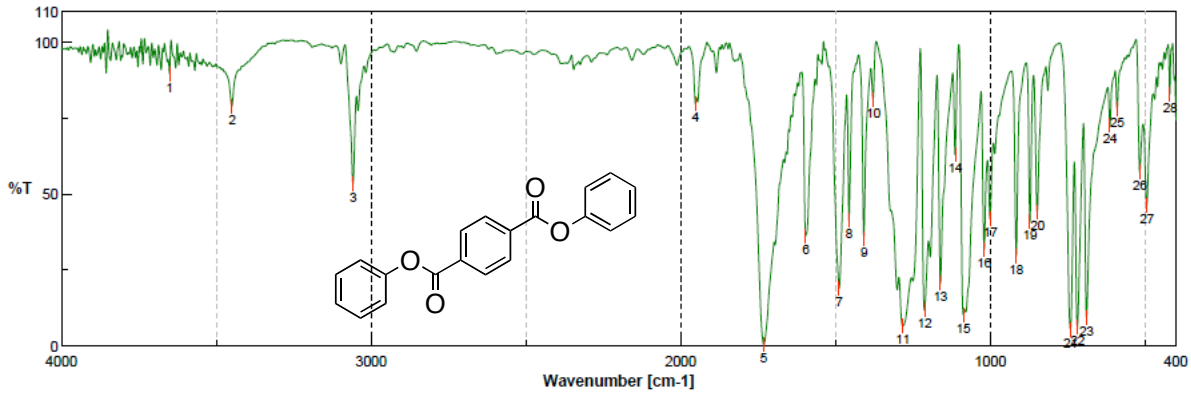
^{1}H NMR spectrum of **7-1** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



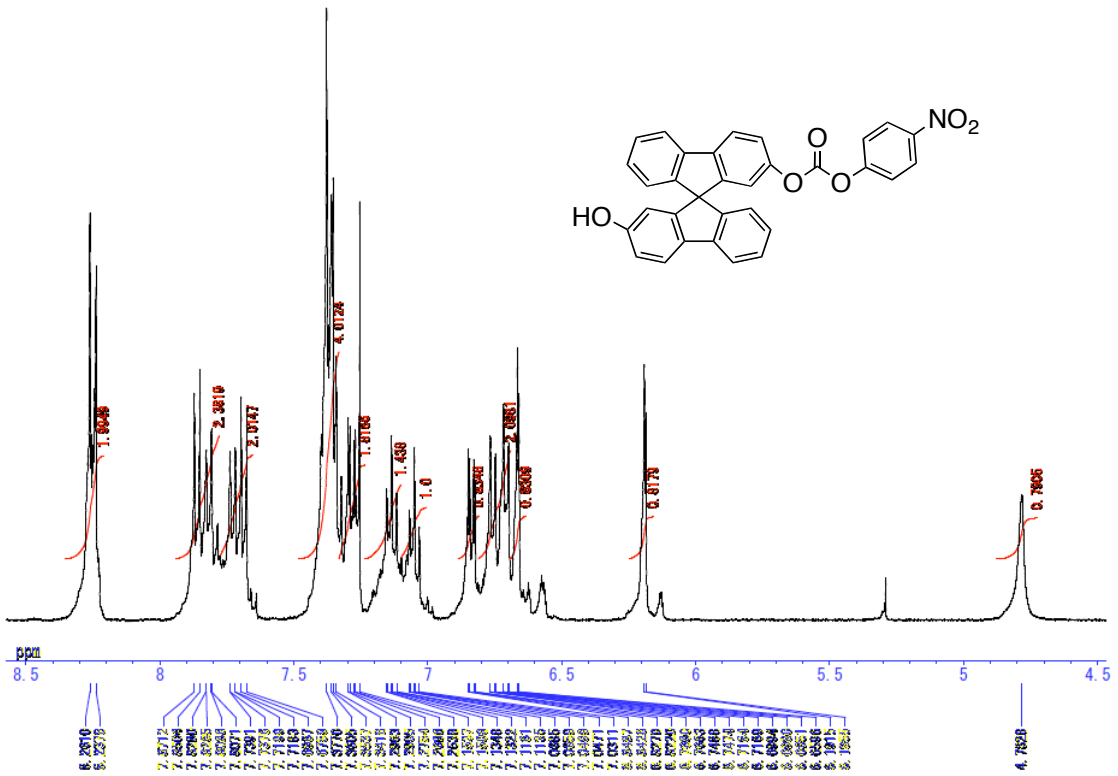
IR spectrum of **7-1**



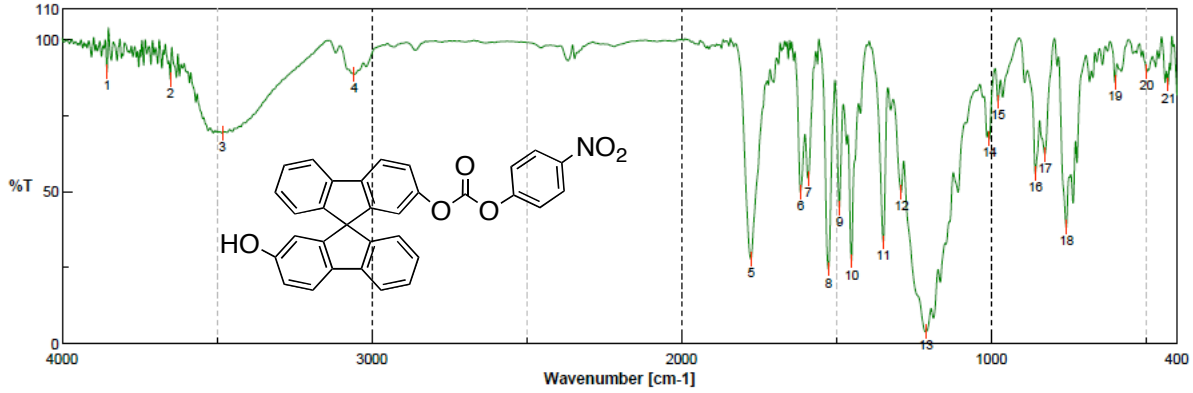
^{1}H NMR spectrum of **7-2** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



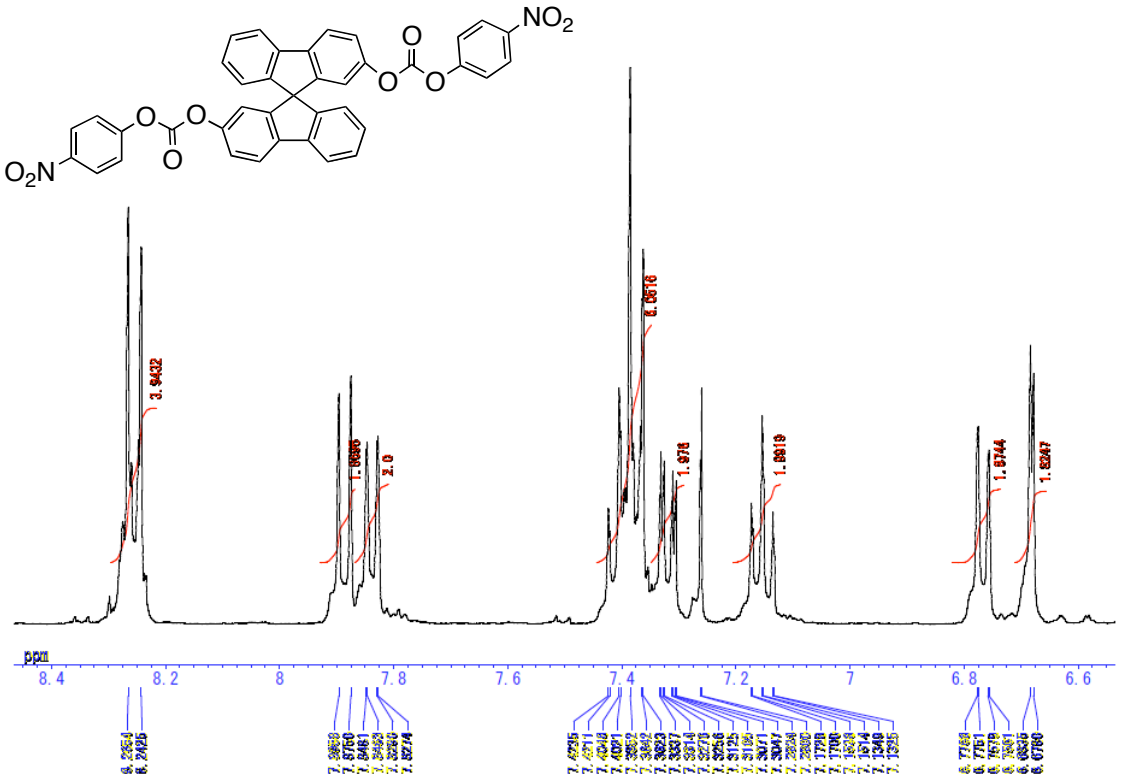
IR spectrum of **7-2**



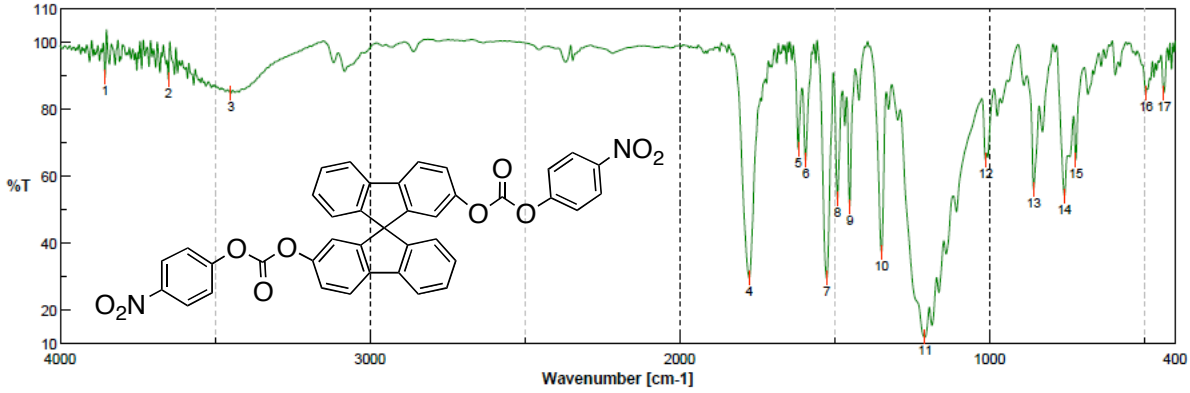
^{1}H NMR spectrum of **7-3** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



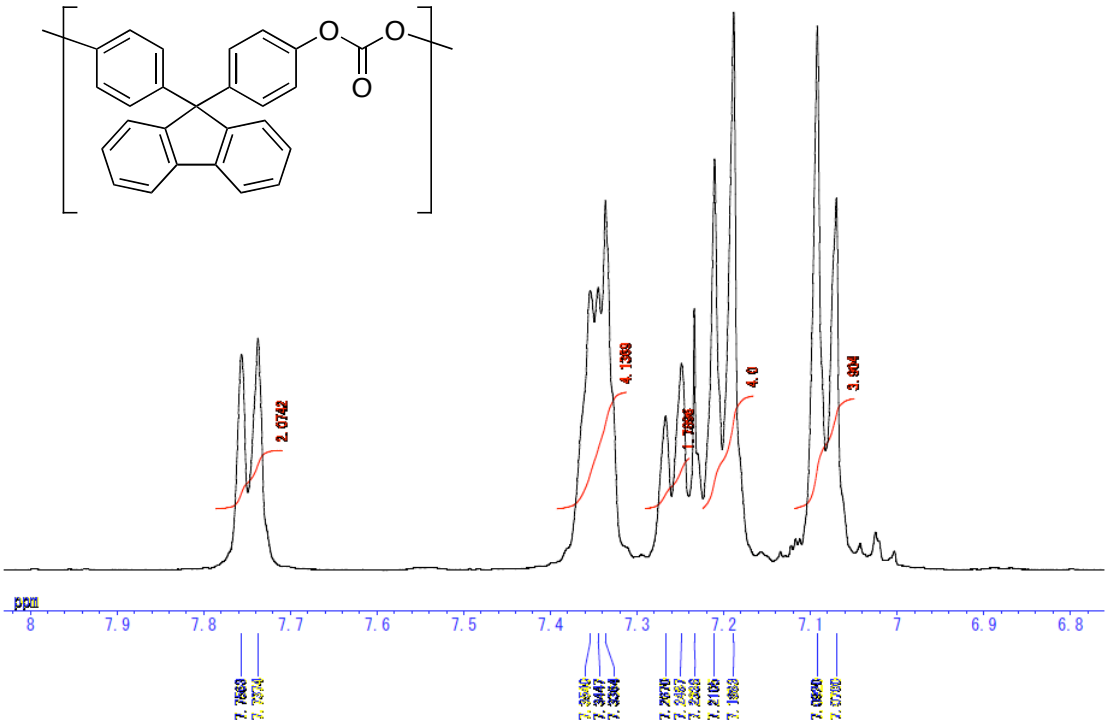
IR spectrum of **7-3**



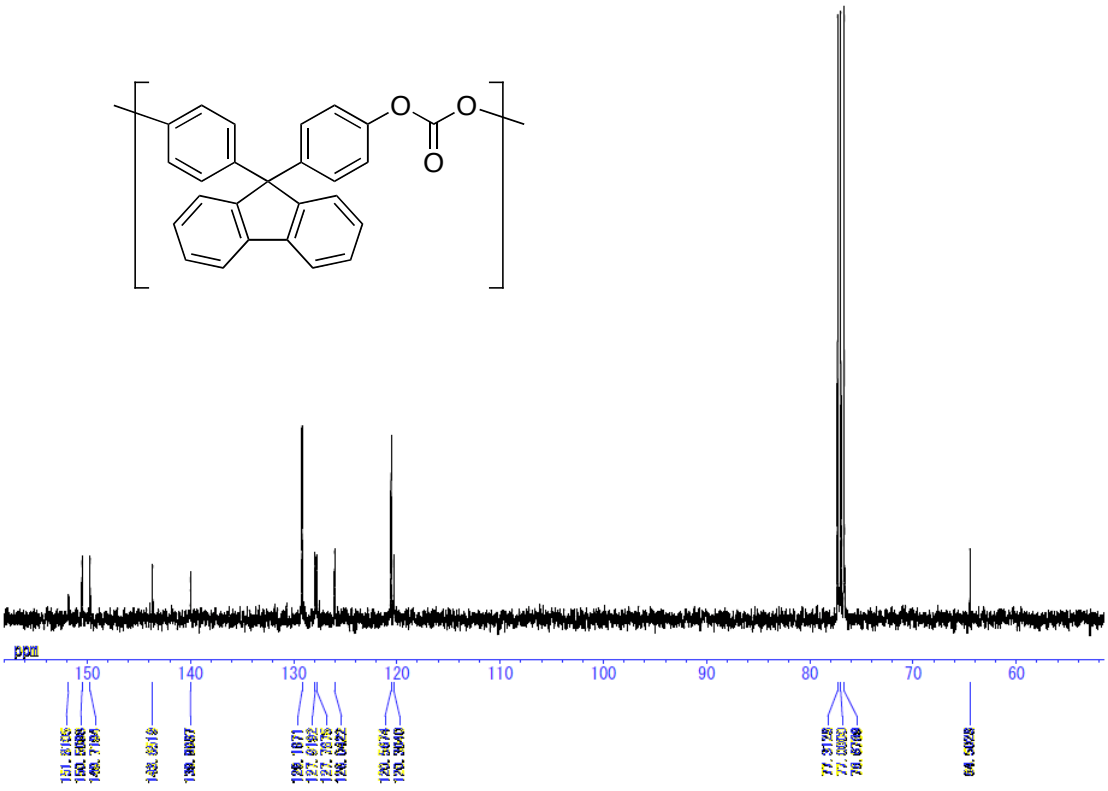
^{1}H NMR spectrum of **7-4** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



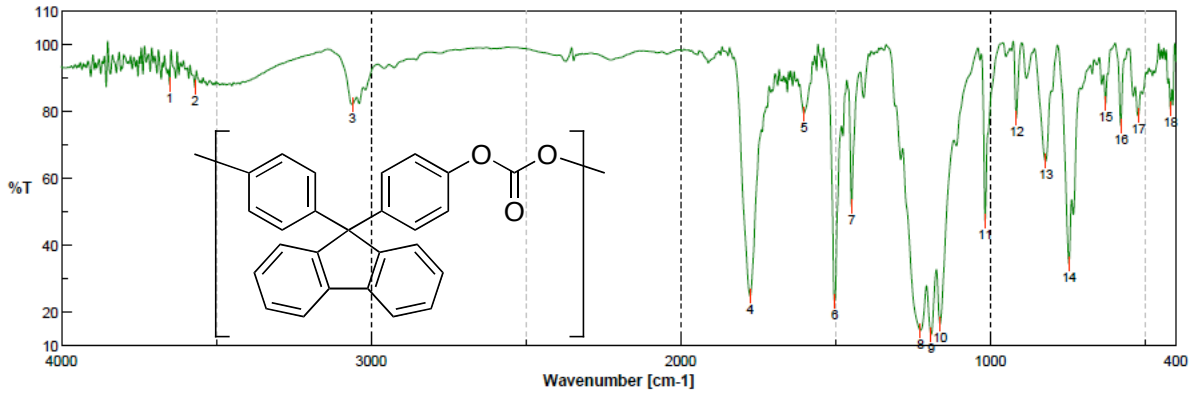
IR spectrum of **7-4**



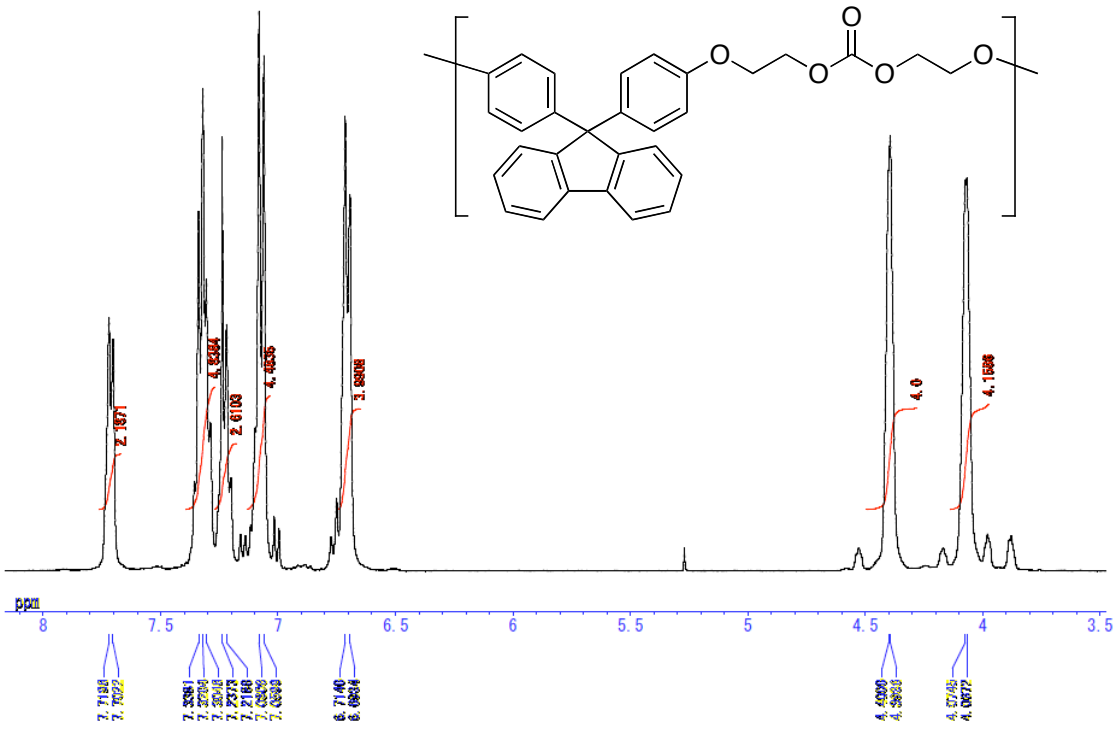
^{1}H NMR spectrum of **7-5** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



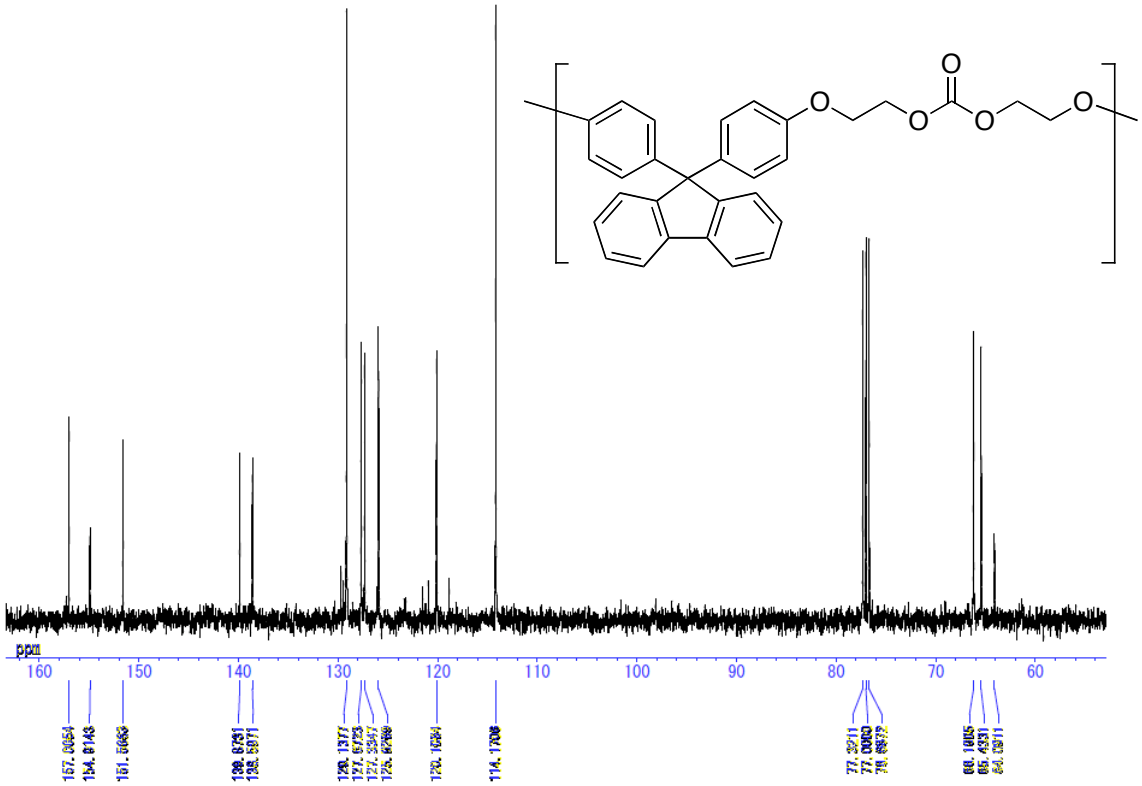
^{13}C NMR spectrum of **7-5** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



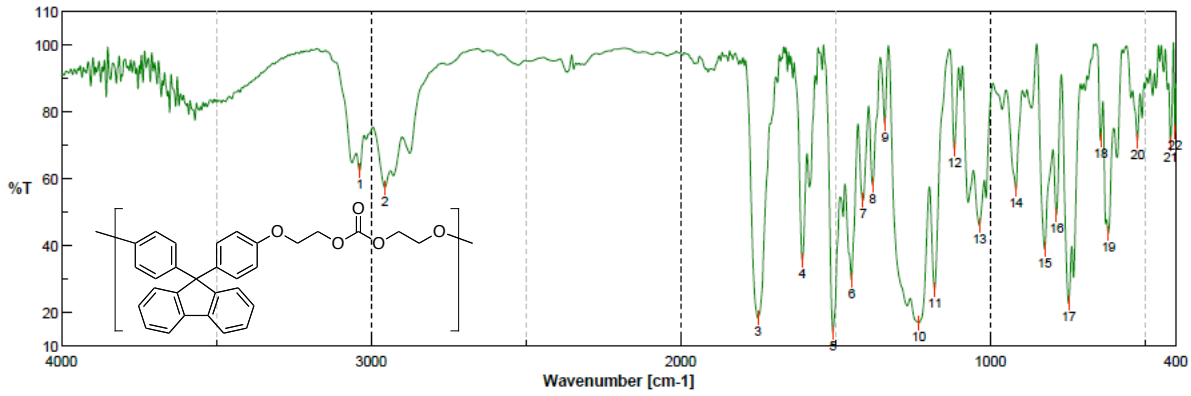
IR spectrum of **7-5**



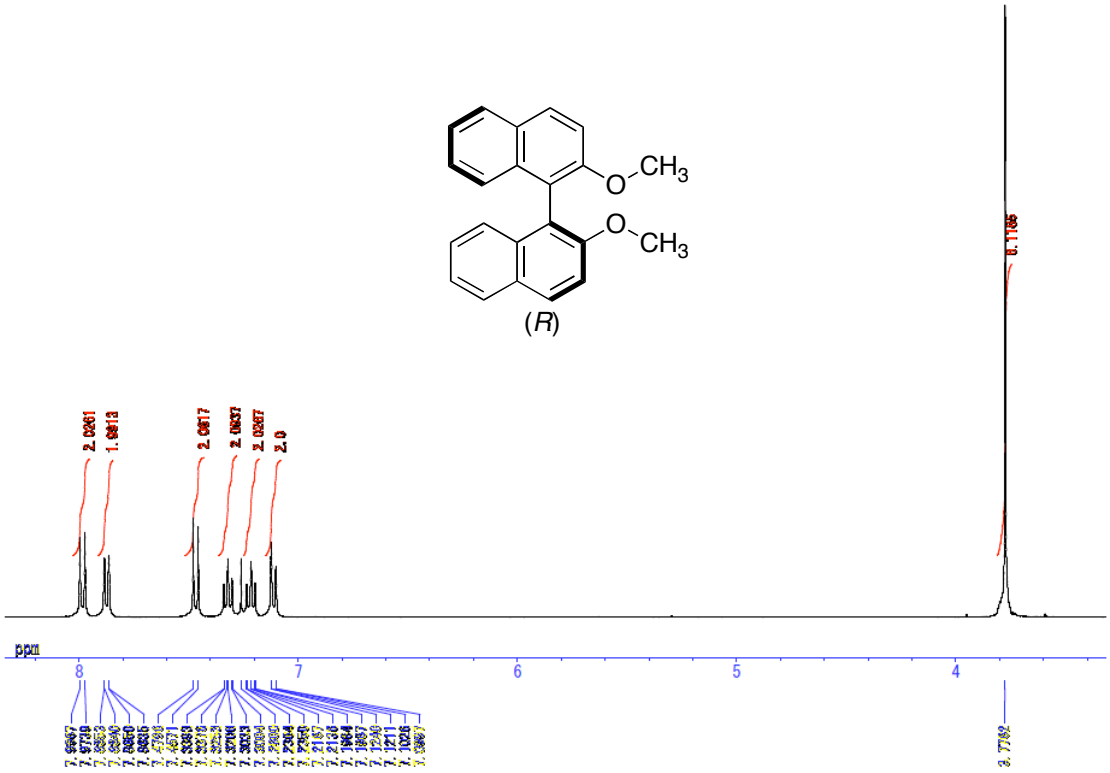
^{1}H NMR spectrum of **7-6** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



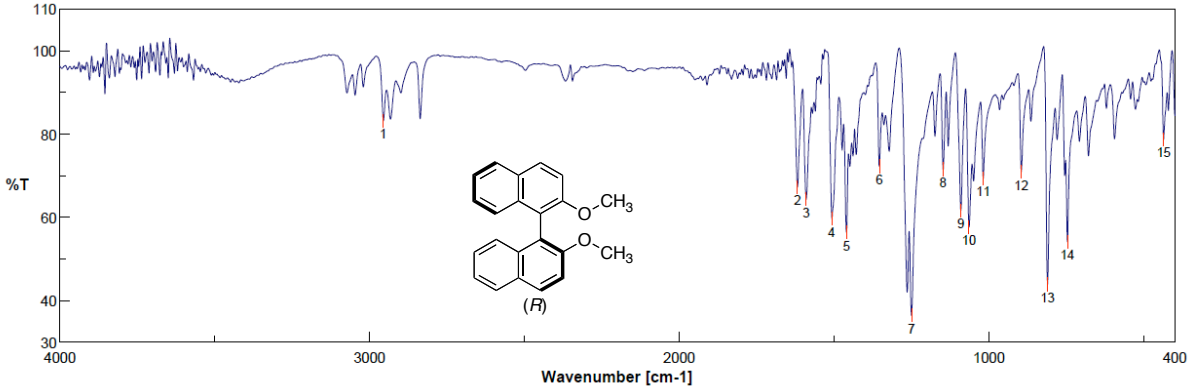
^{13}C NMR spectrum of **7-6** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



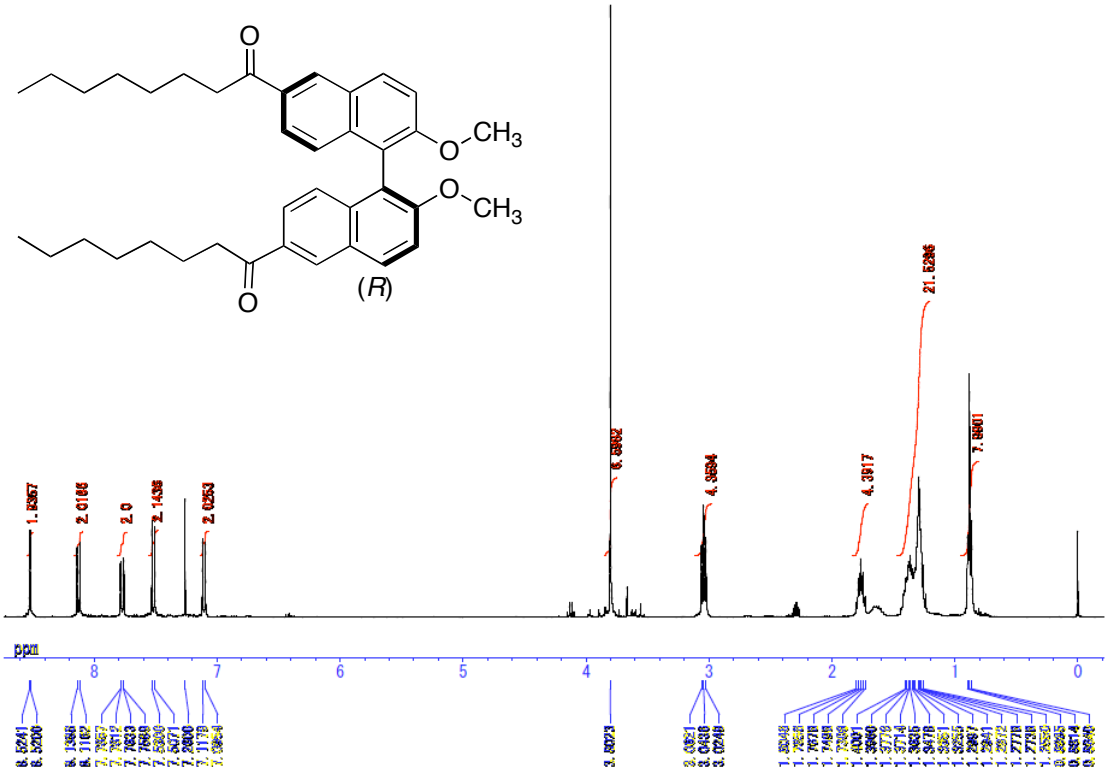
IR spectrum of **7-6**



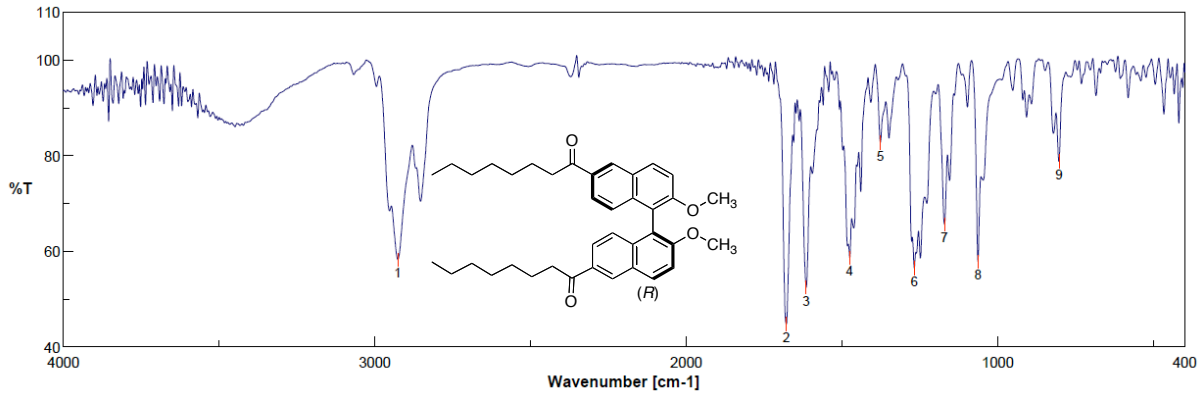
^{1}H NMR spectrum of **7-7** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



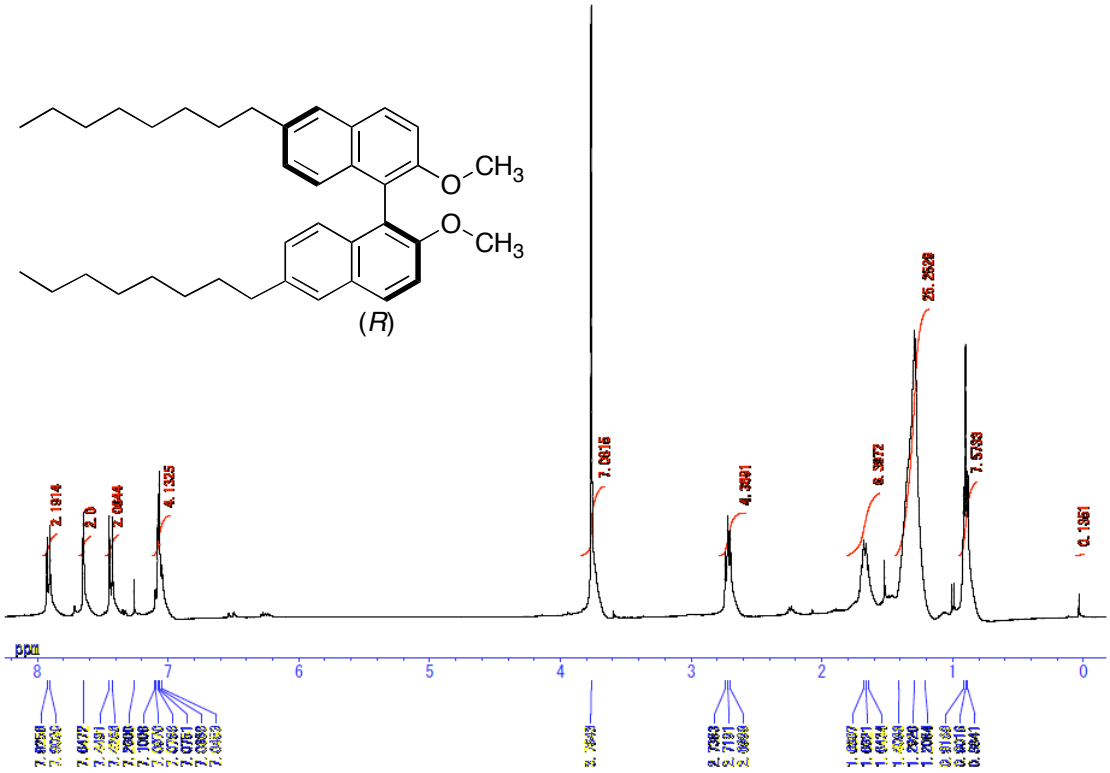
IR spectrum of **7-7**



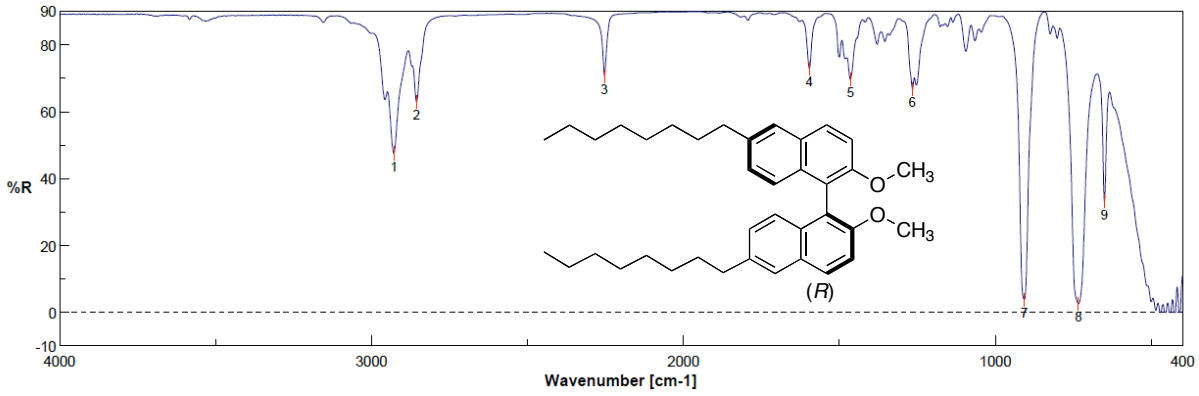
^{1}H NMR spectrum of **7-8** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



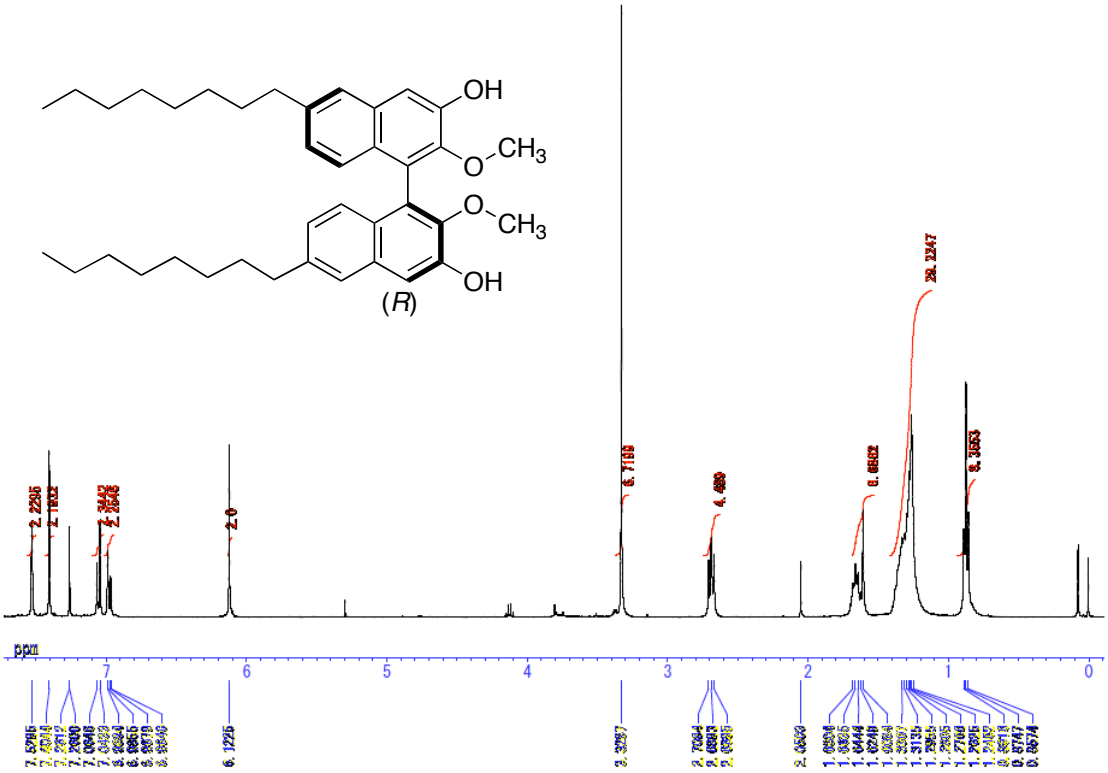
IR spectrum of **7-8**



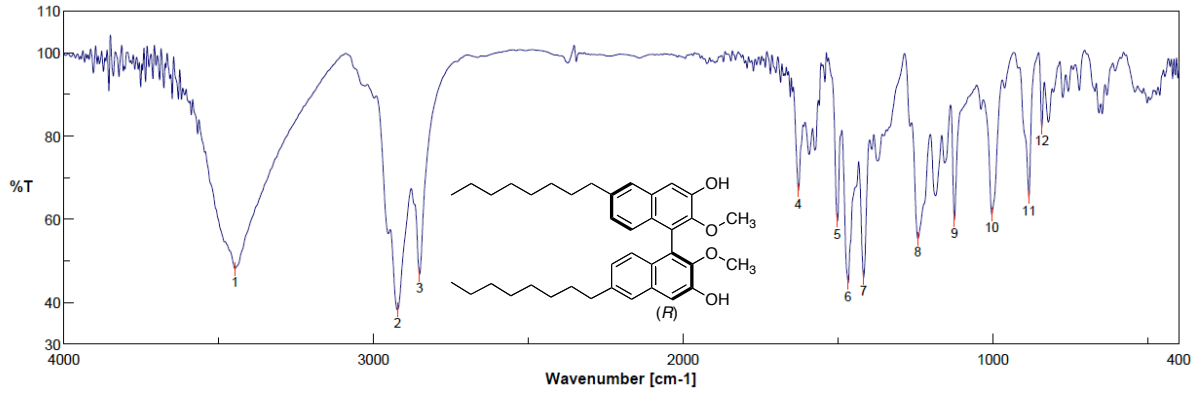
^{1}H NMR spectrum of **7-9** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



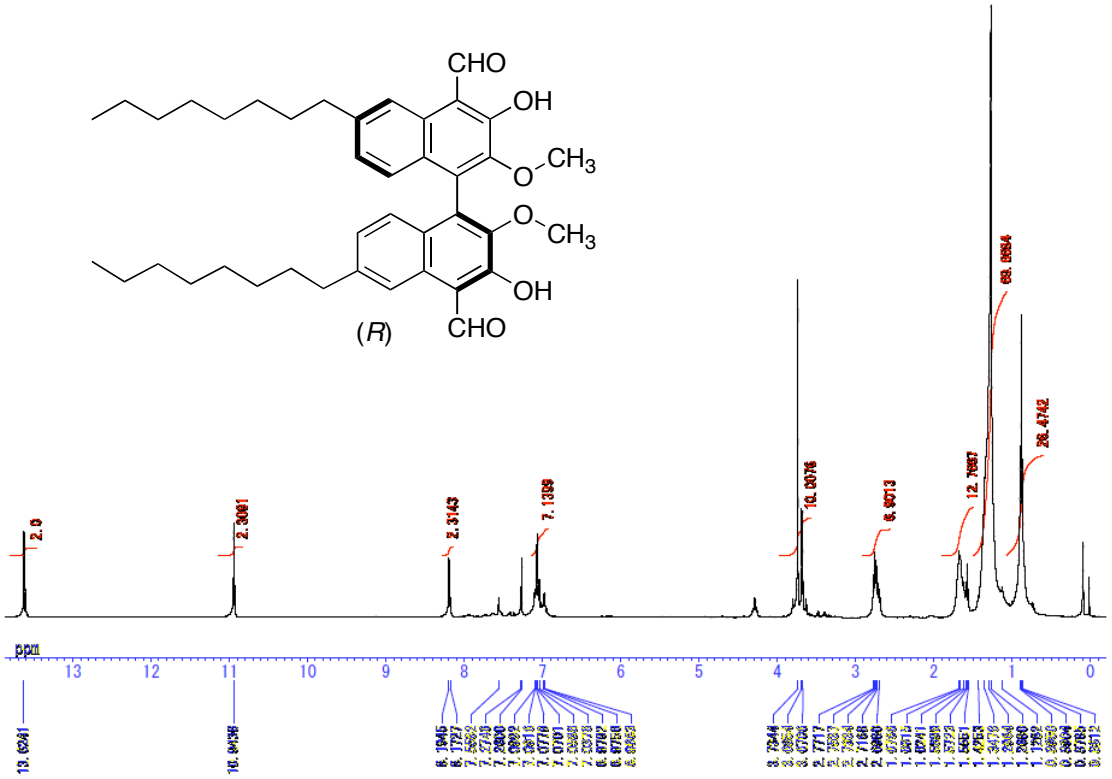
IR spectrum of **7-9**



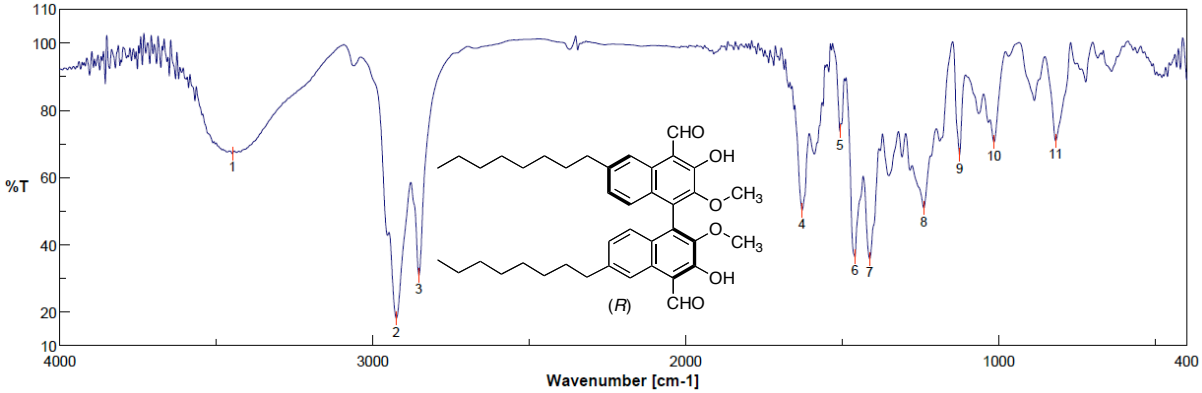
^{1}H NMR spectrum of **7-10** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



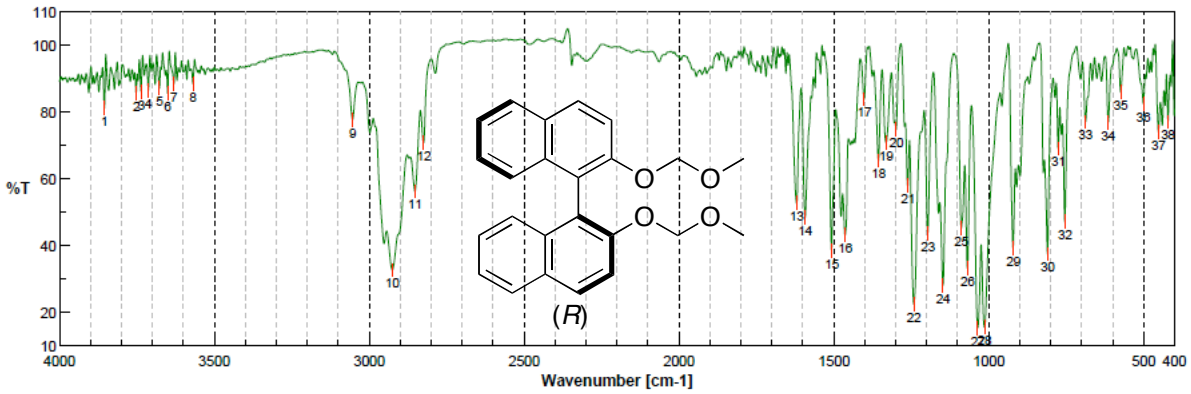
IR spectrum of **7-10**



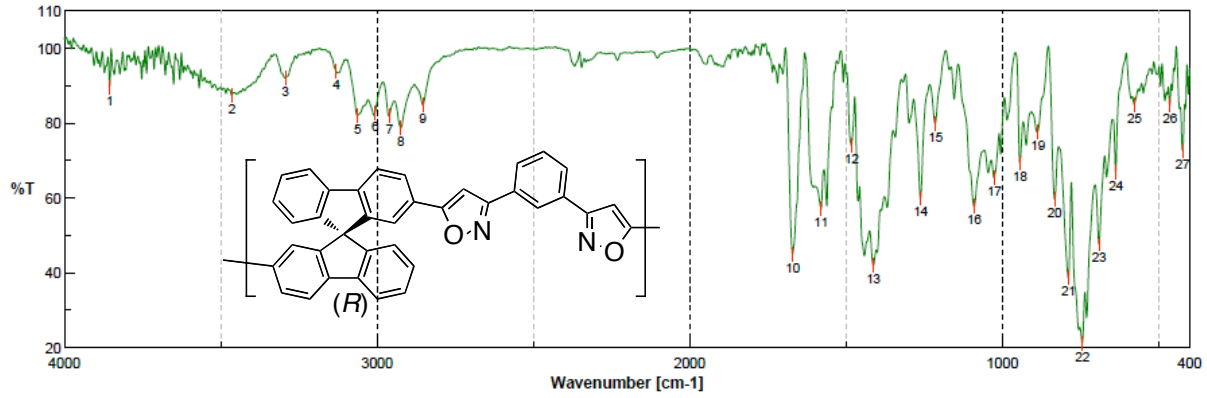
^{1}H NMR spectrum of **7-11** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



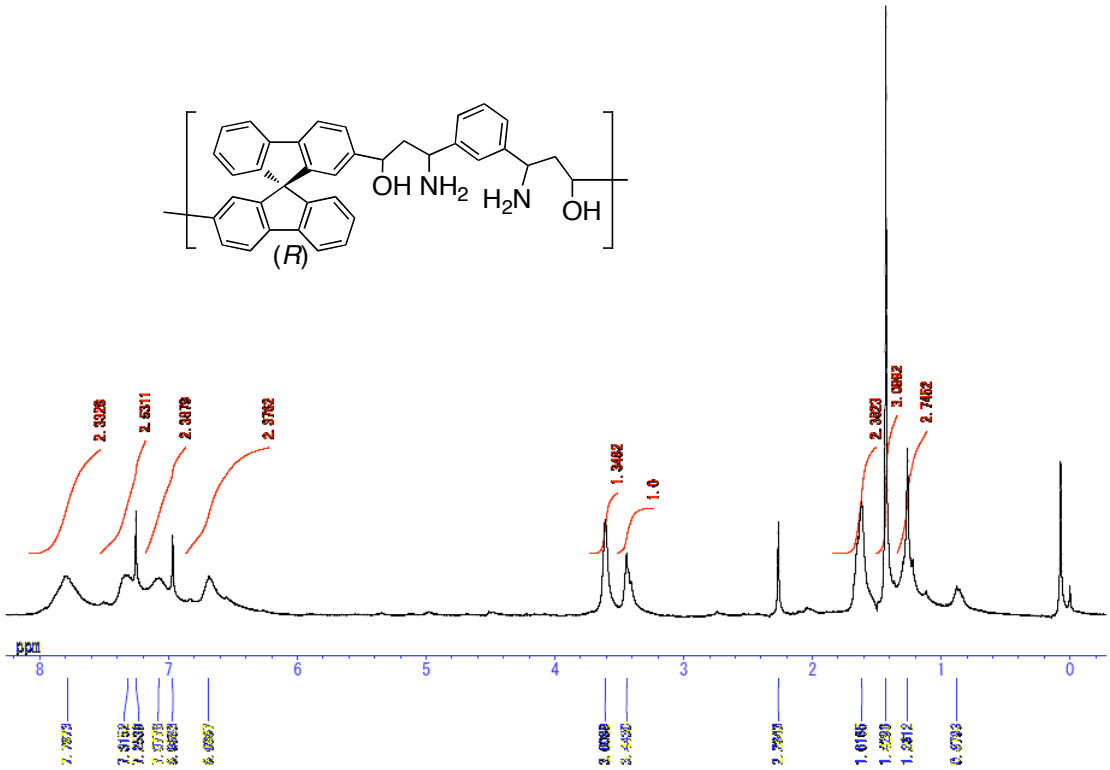
IR spectrum of **7-11**



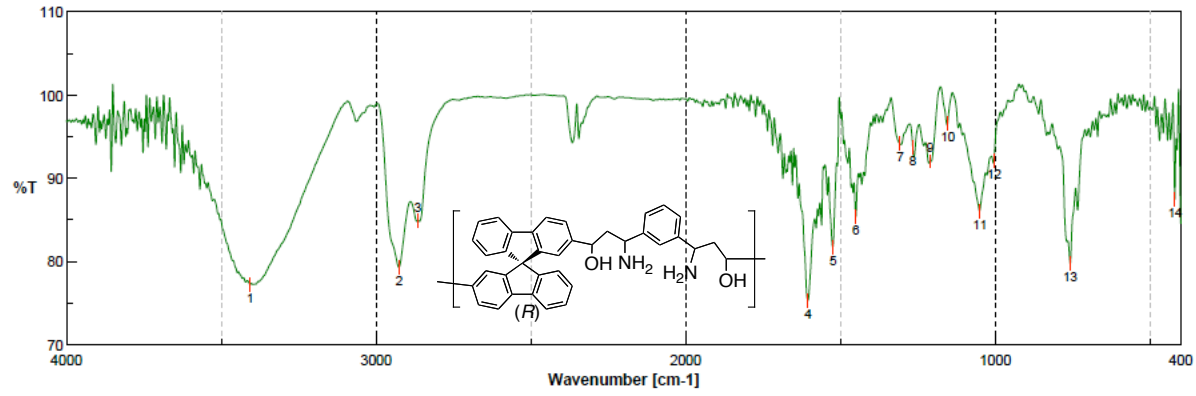
IR spectrum of **7-12**



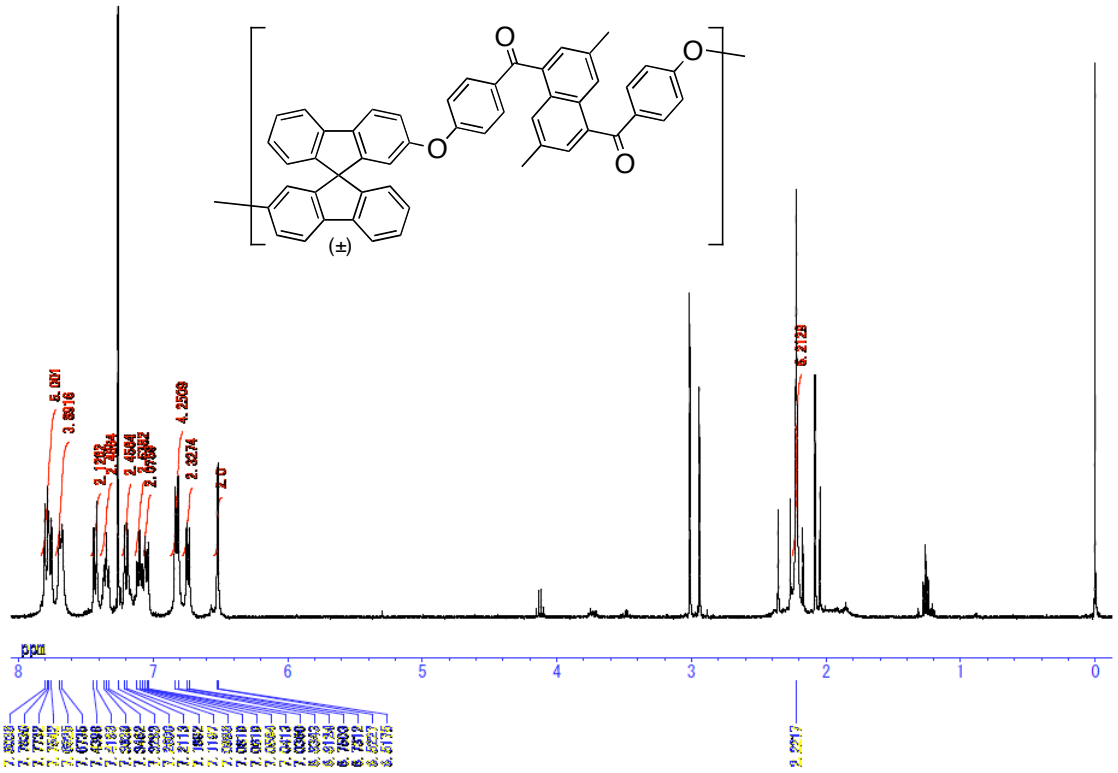
IR spectrum of **7-13**



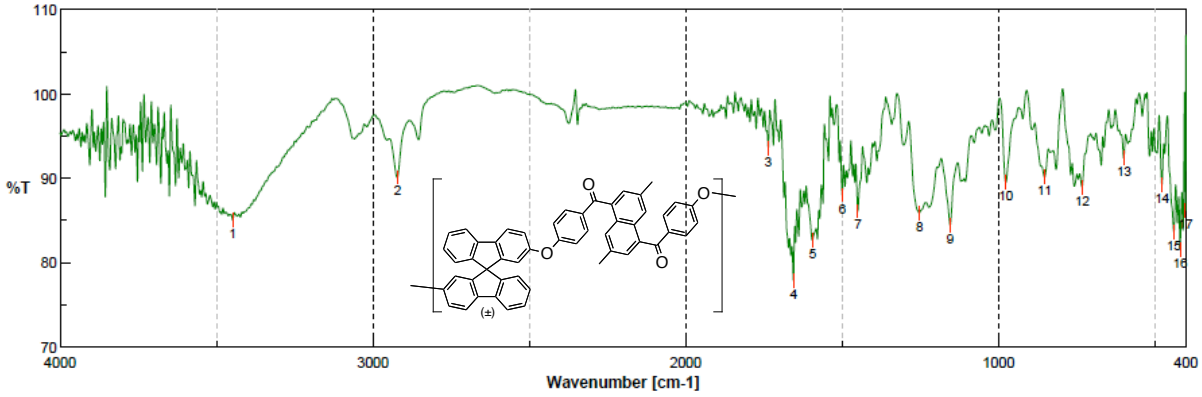
^{1}H NMR spectrum of **7-14** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



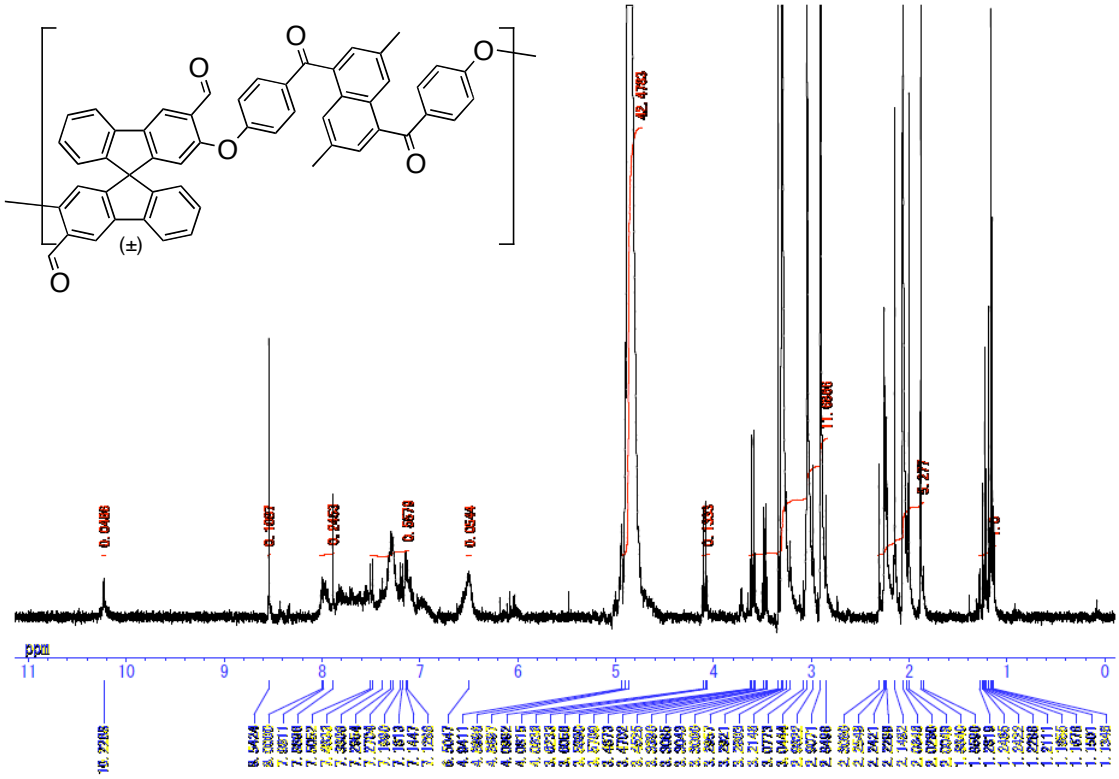
IR spectrum of **7-14**



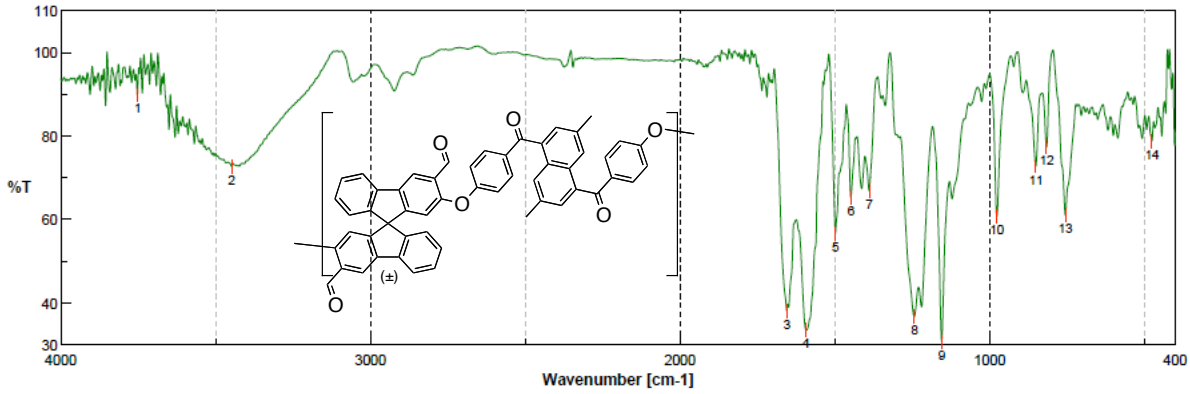
^{1}H NMR spectrum of **7-15** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



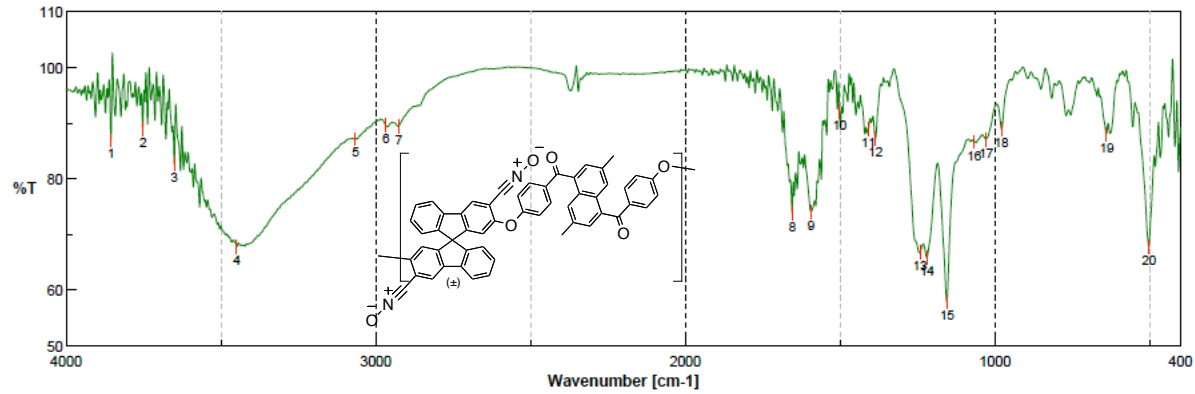
IR spectrum of **7-15**



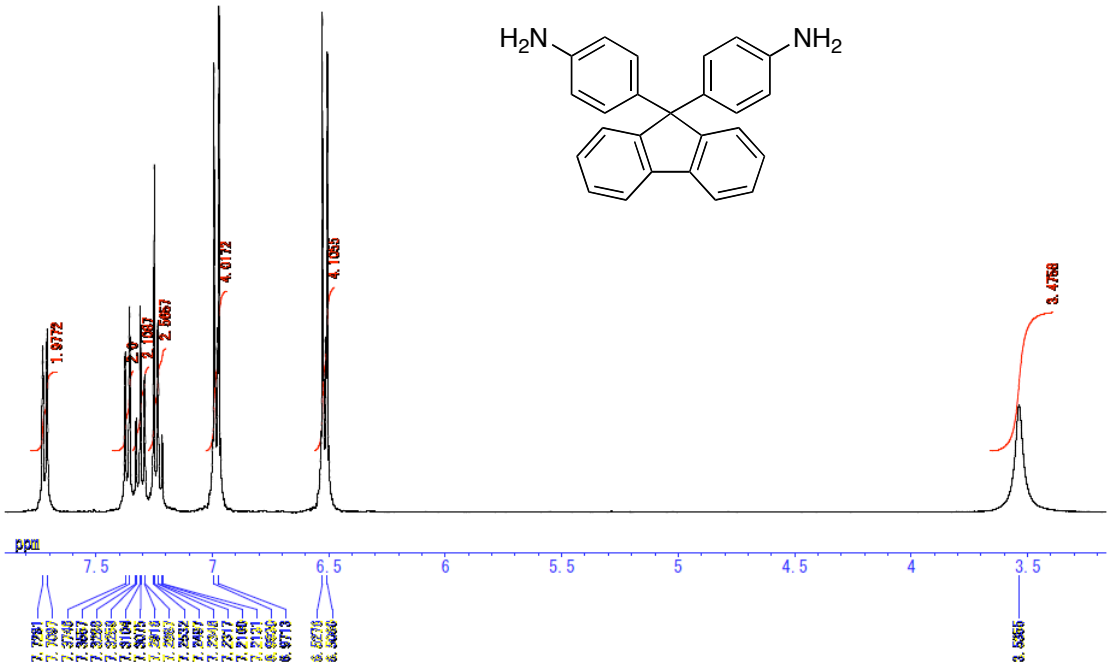
^{1}H NMR spectrum of **7-16** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



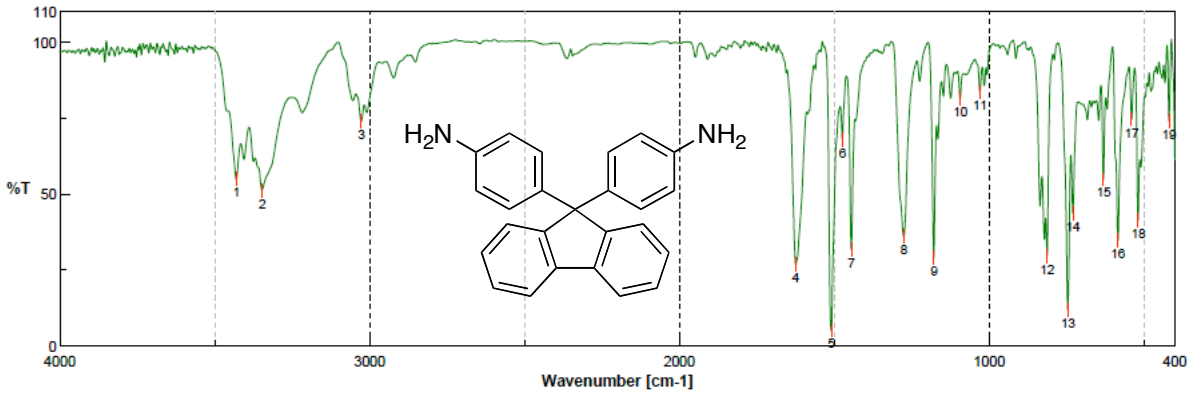
IR spectrum of **7-16**



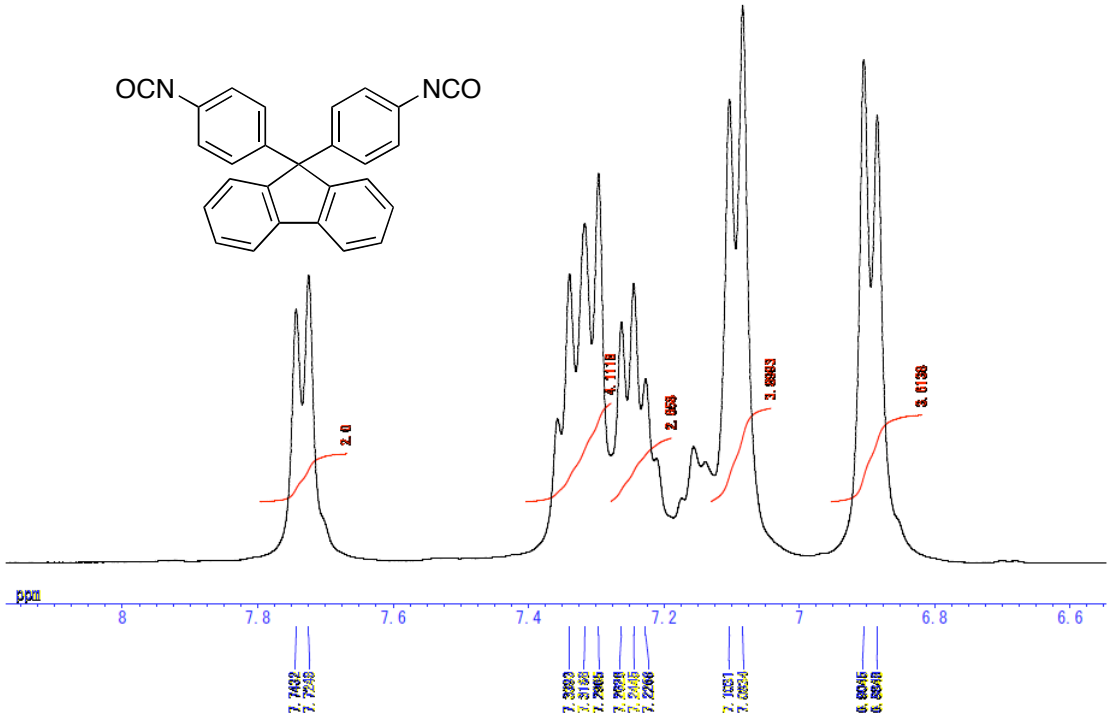
IR spectrum of **7-17**



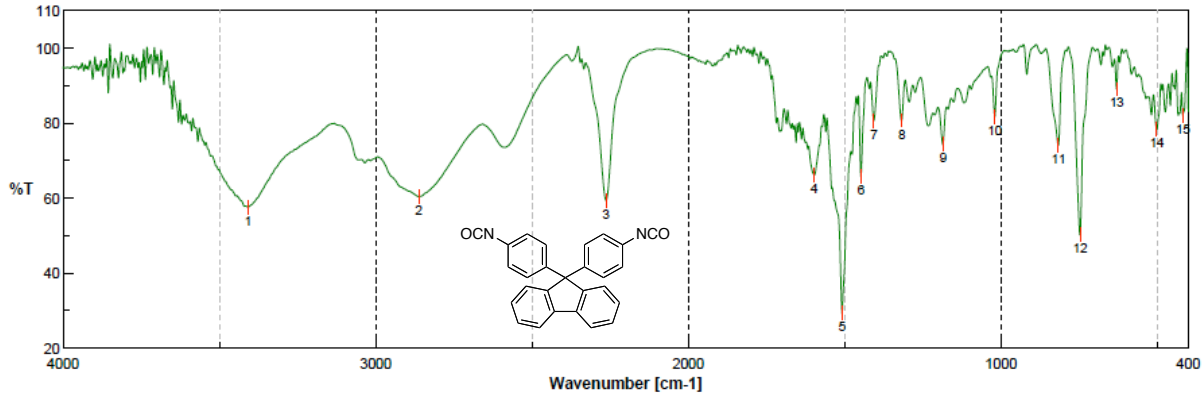
^{1}H NMR spectrum of **7-18** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



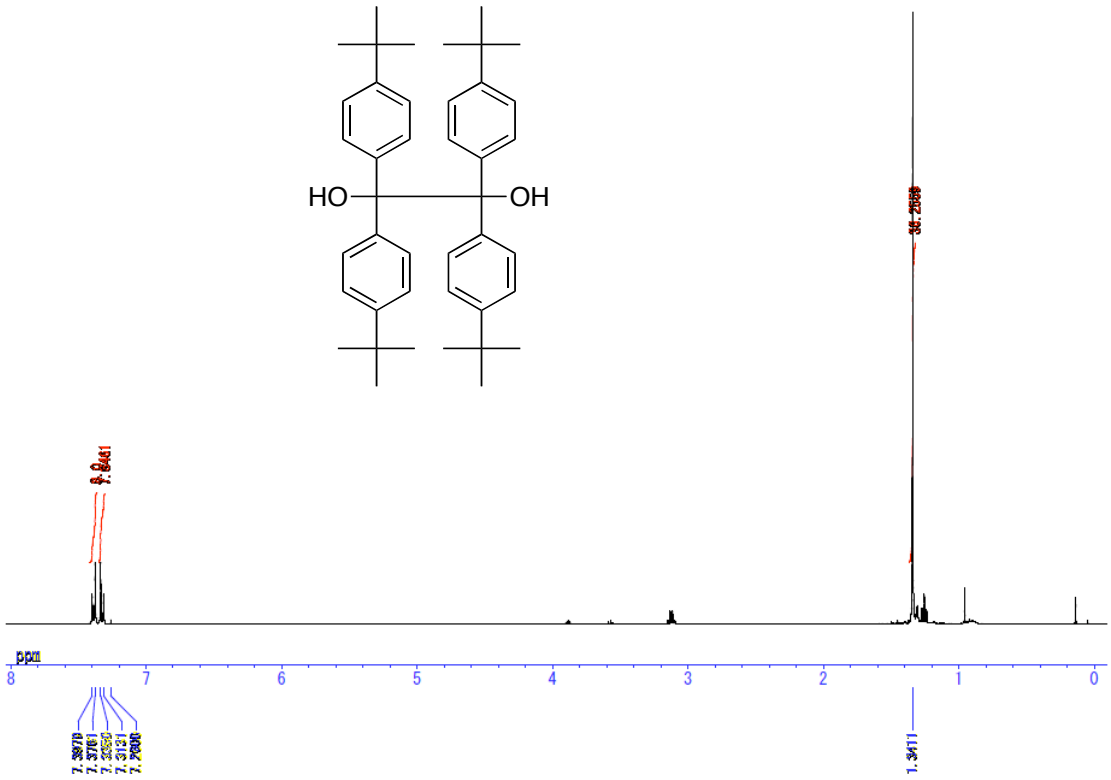
IR spectrum of **7-18**



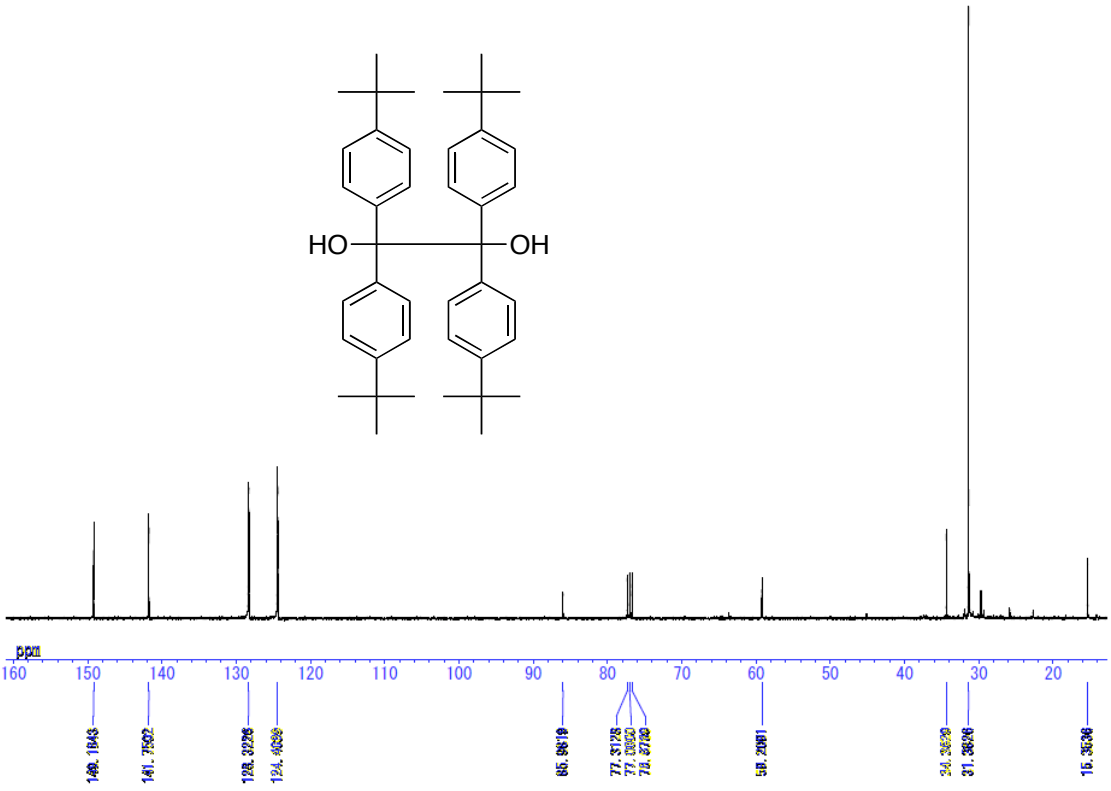
^{1}H NMR spectrum of **7-19** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



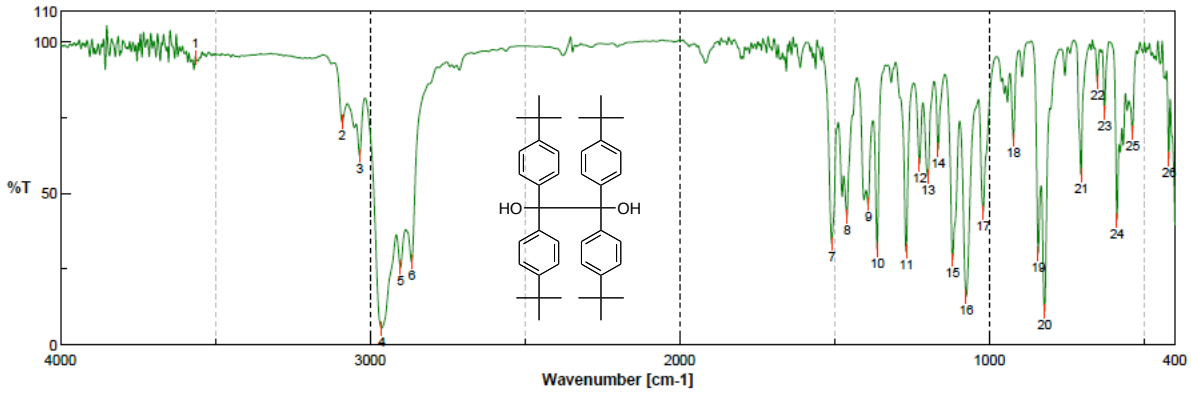
IR spectrum of **7-19**



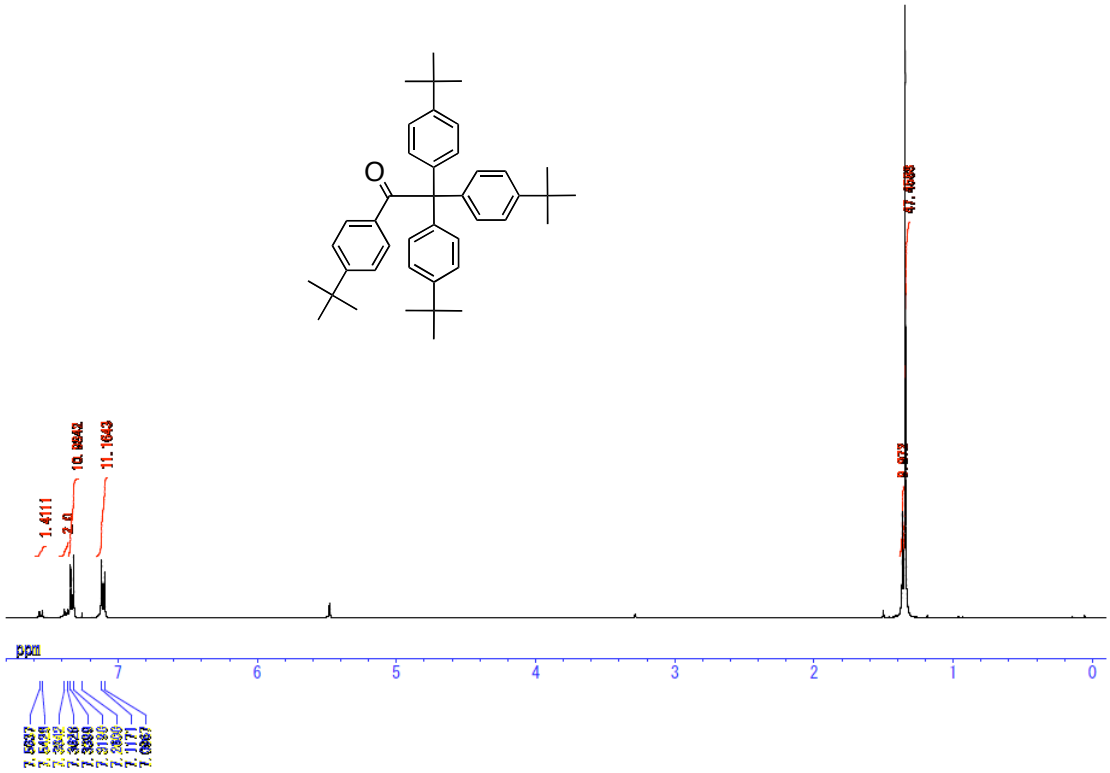
^{1}H NMR spectrum of **7-20** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



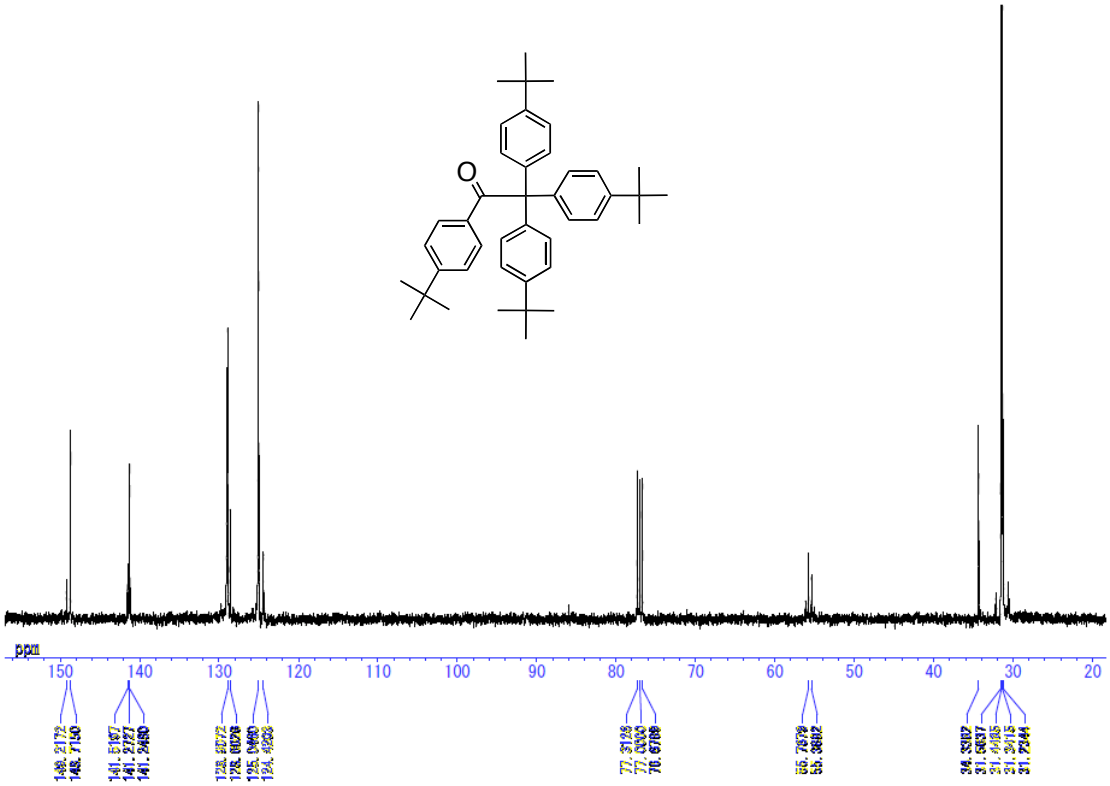
^{13}C NMR spectrum of **7-20** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



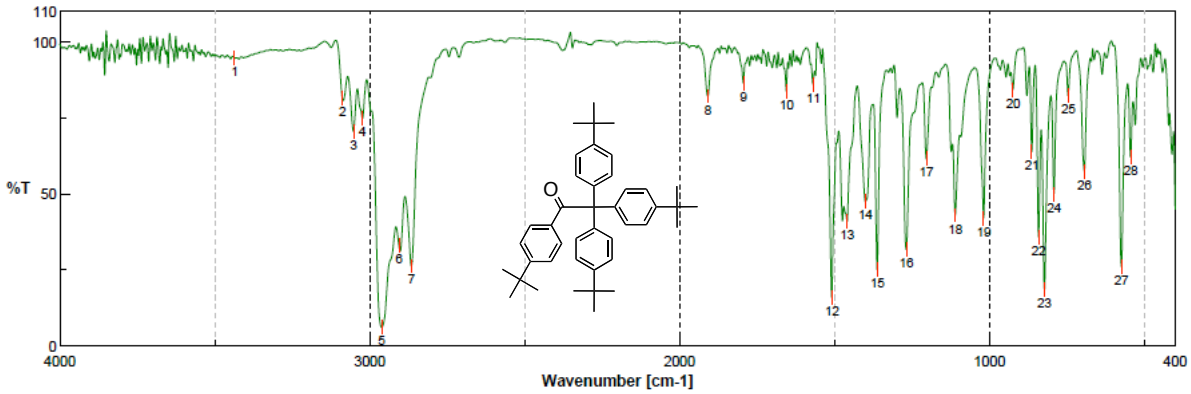
IR spectrum of **7-20**



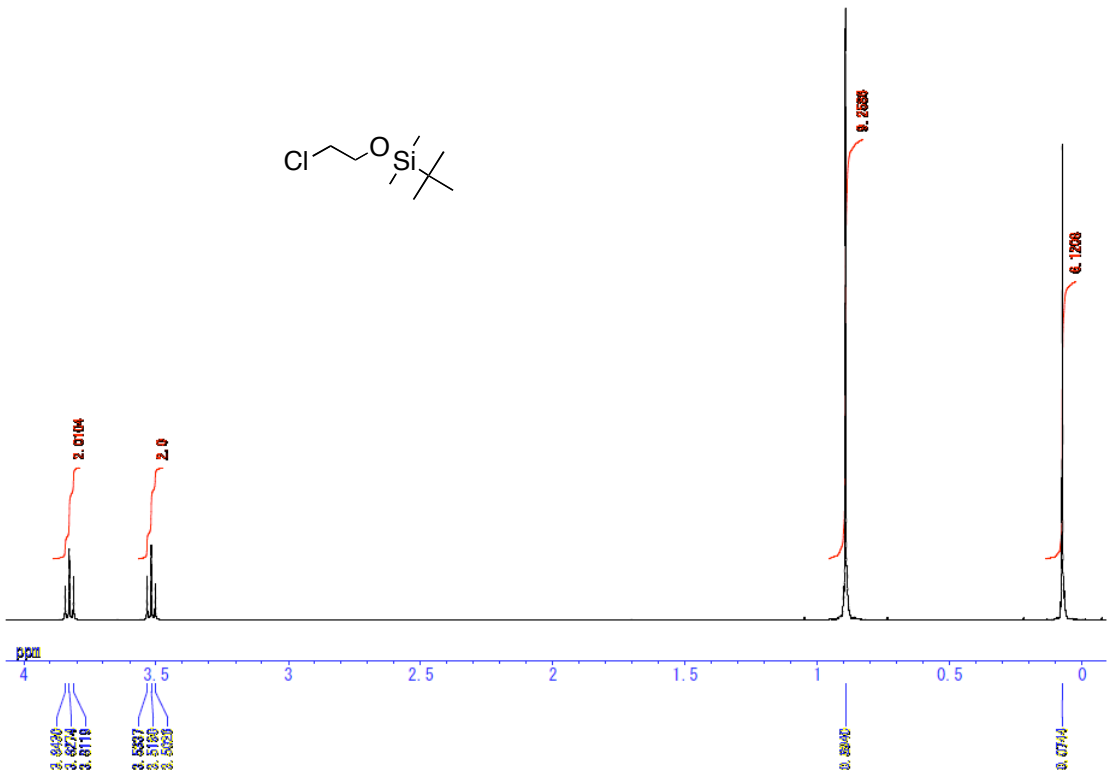
^{1}H NMR spectrum of **7-21** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



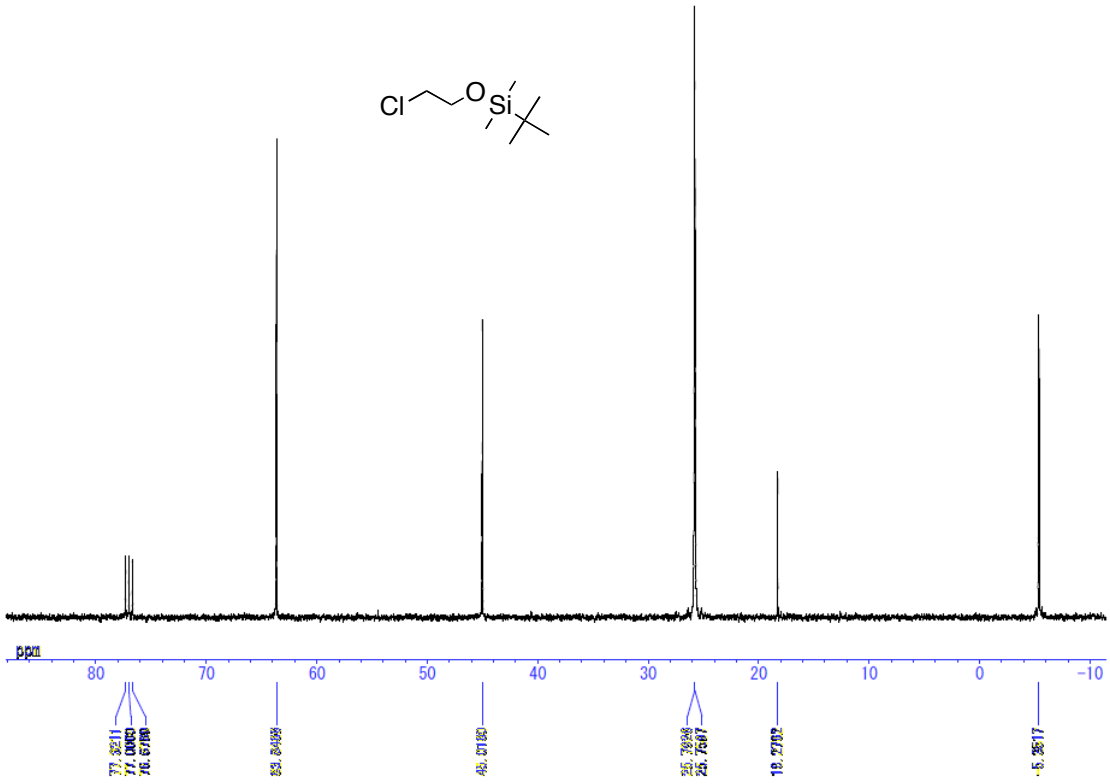
^{13}C NMR spectrum of **7-21** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



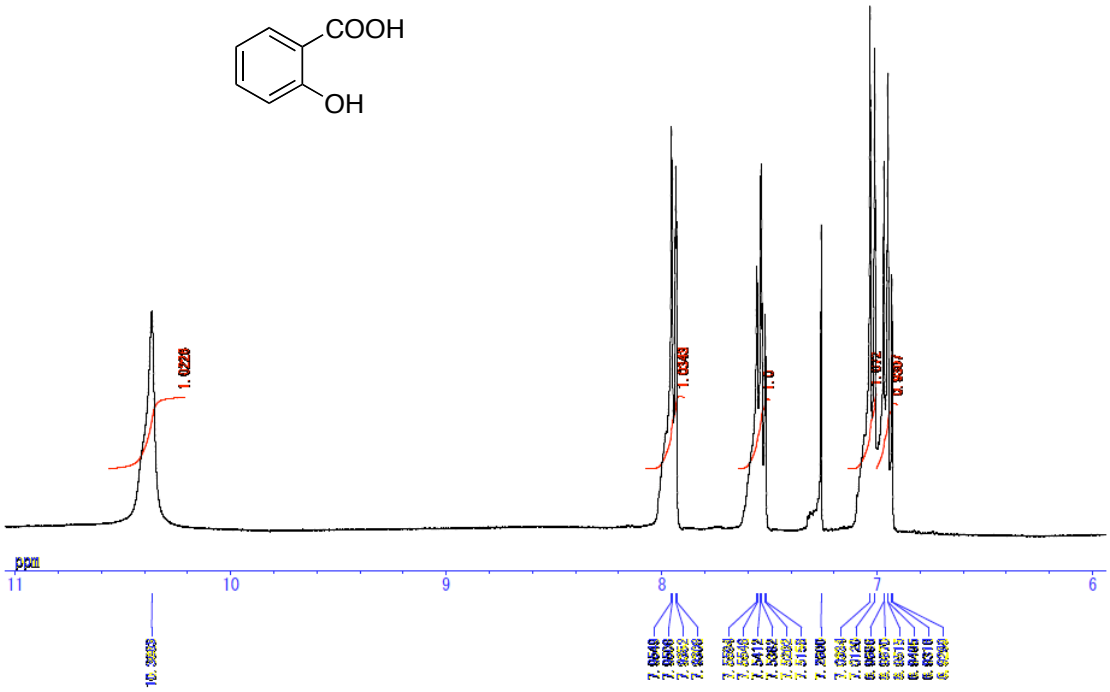
IR spectrum of **7-21**



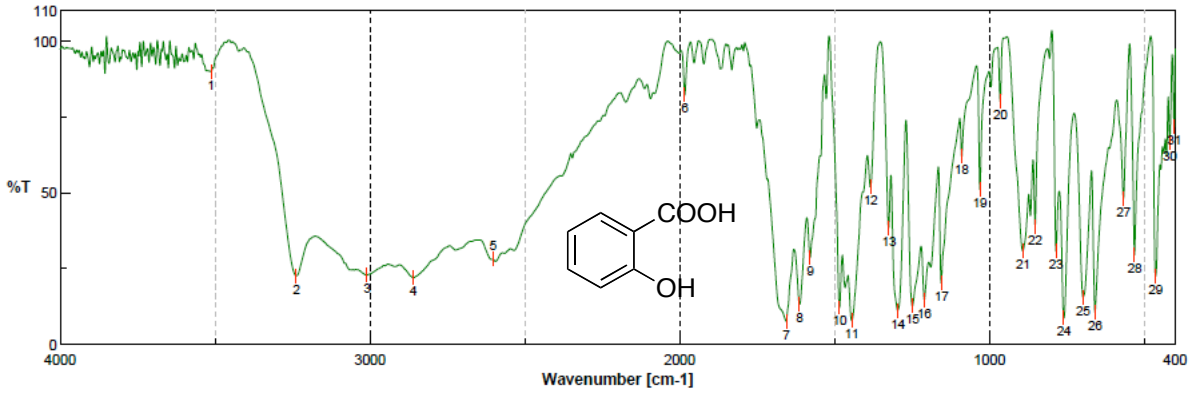
^{1}H NMR spectrum of **7-22** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



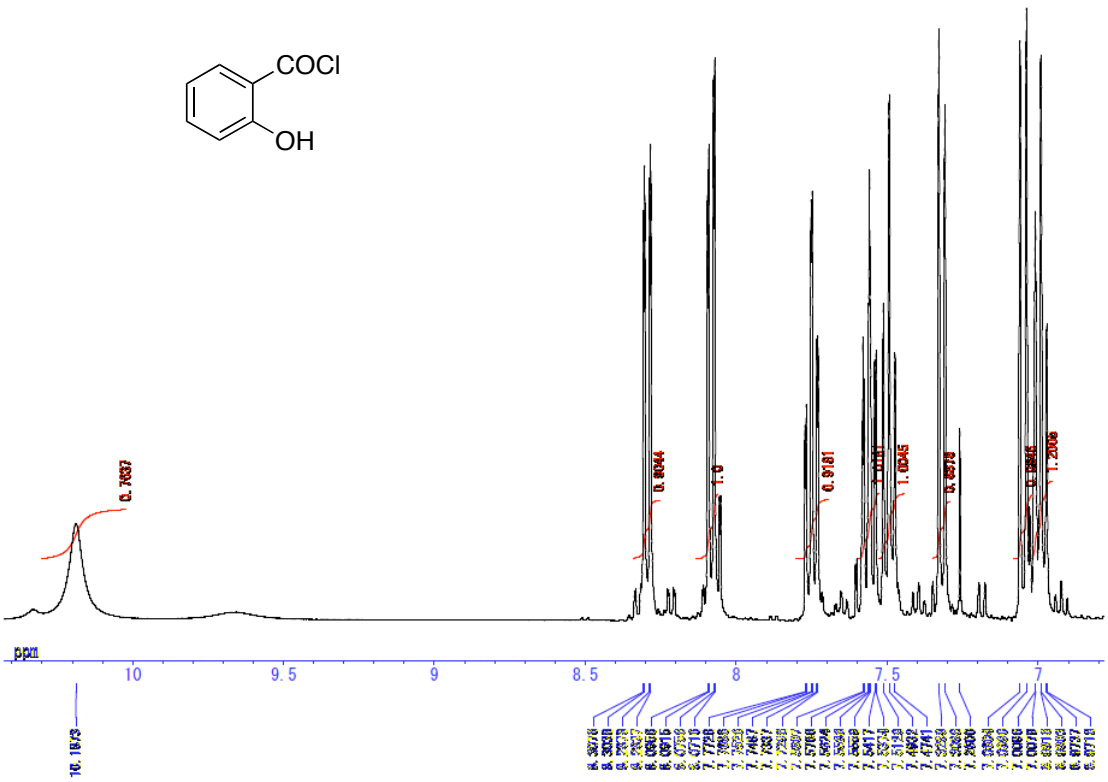
^{13}C NMR spectrum of **7-22** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



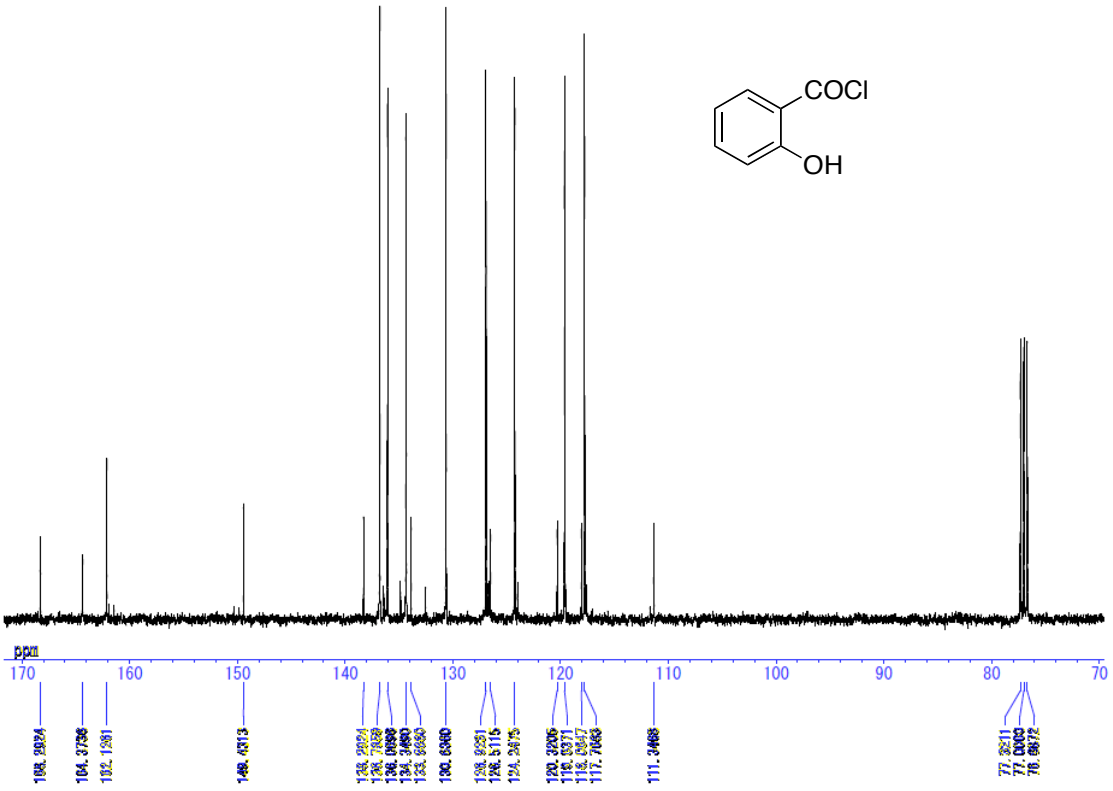
^{1}H NMR spectrum of **7-23** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



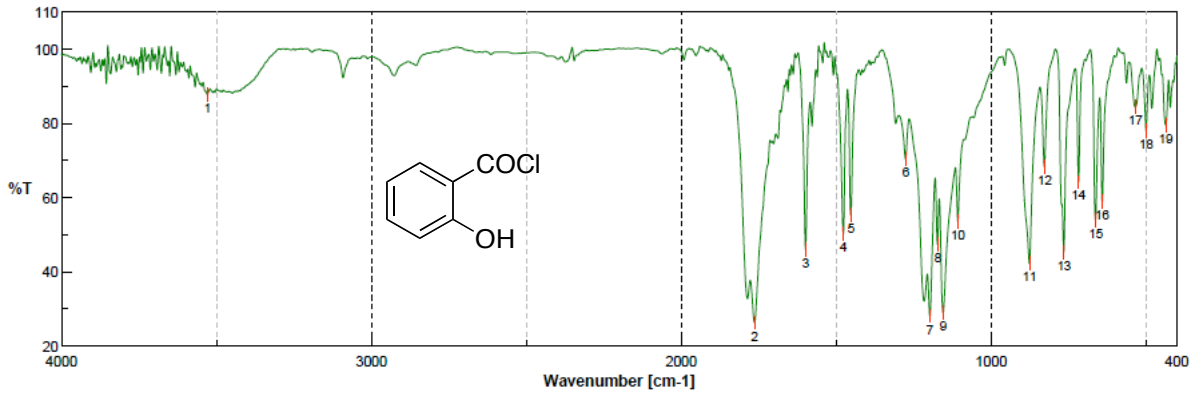
IR spectrum of **7-23**



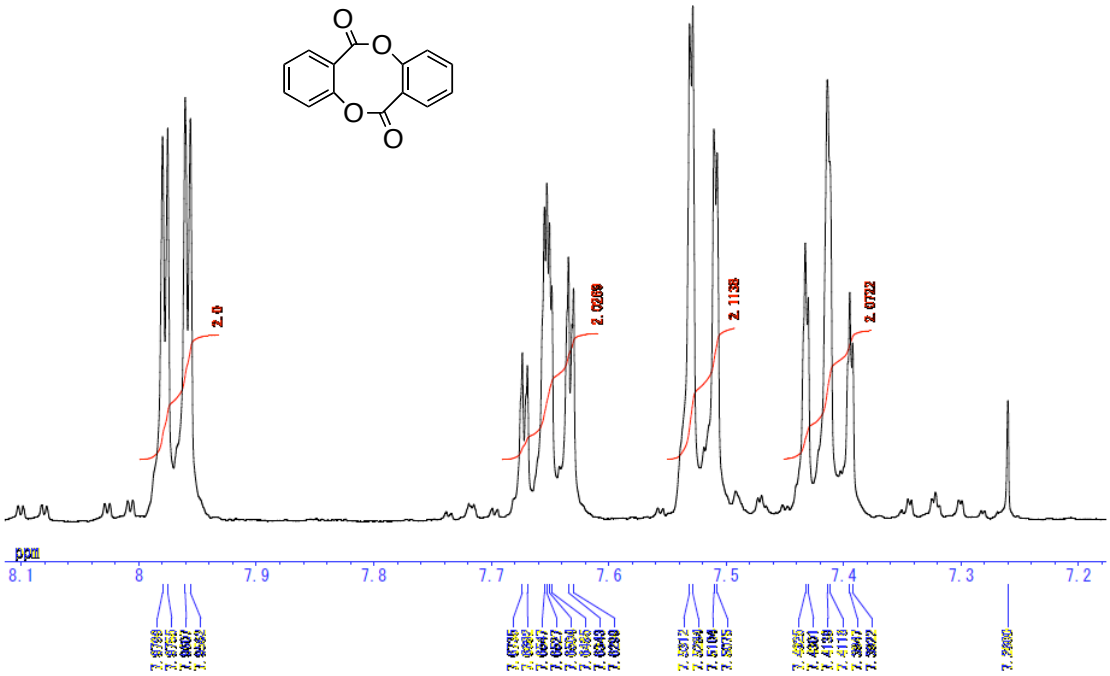
^{1}H NMR spectrum of **7-24** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



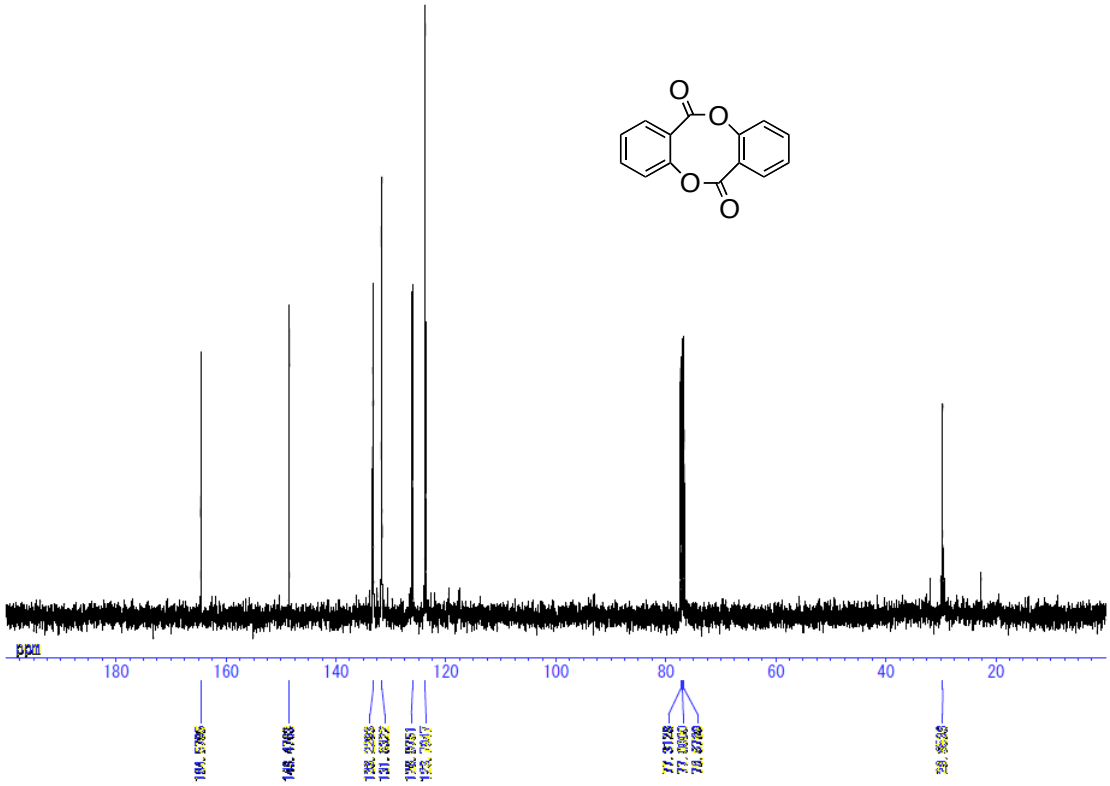
^{13}C NMR spectrum of **7-24** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



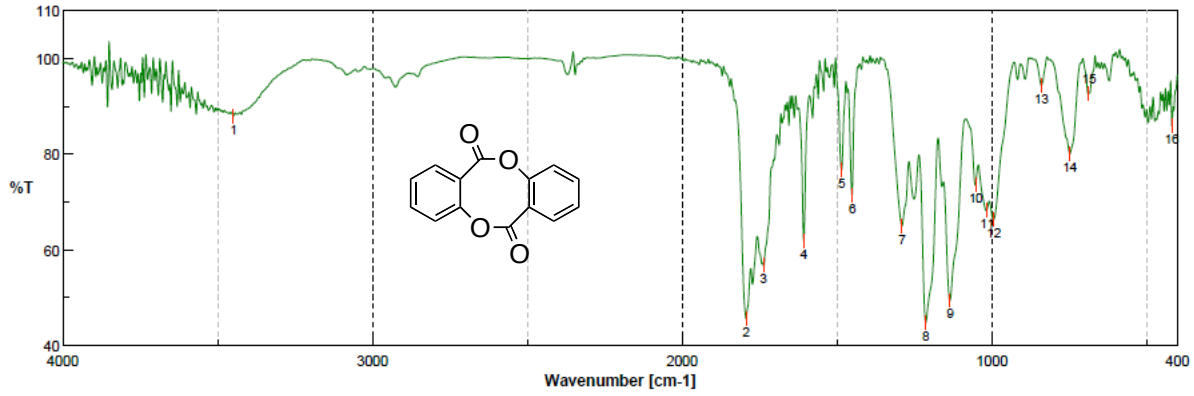
IR spectrum of **7-24**



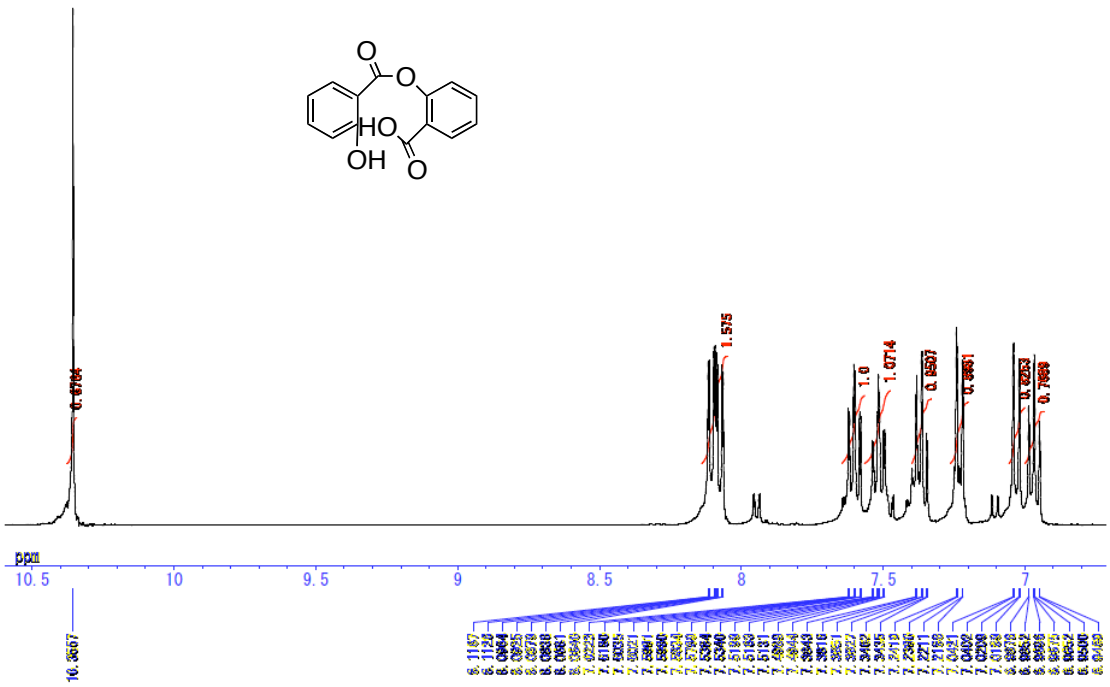
^{1}H NMR spectrum of **7-25** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



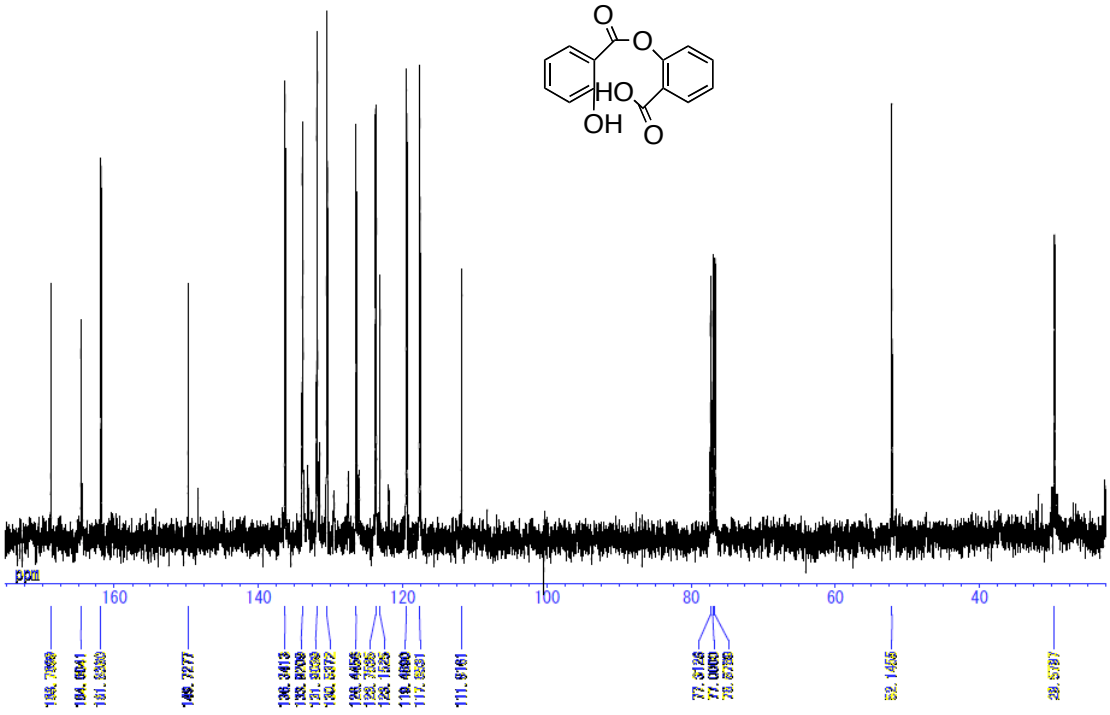
^{13}C NMR spectrum of **7-25** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



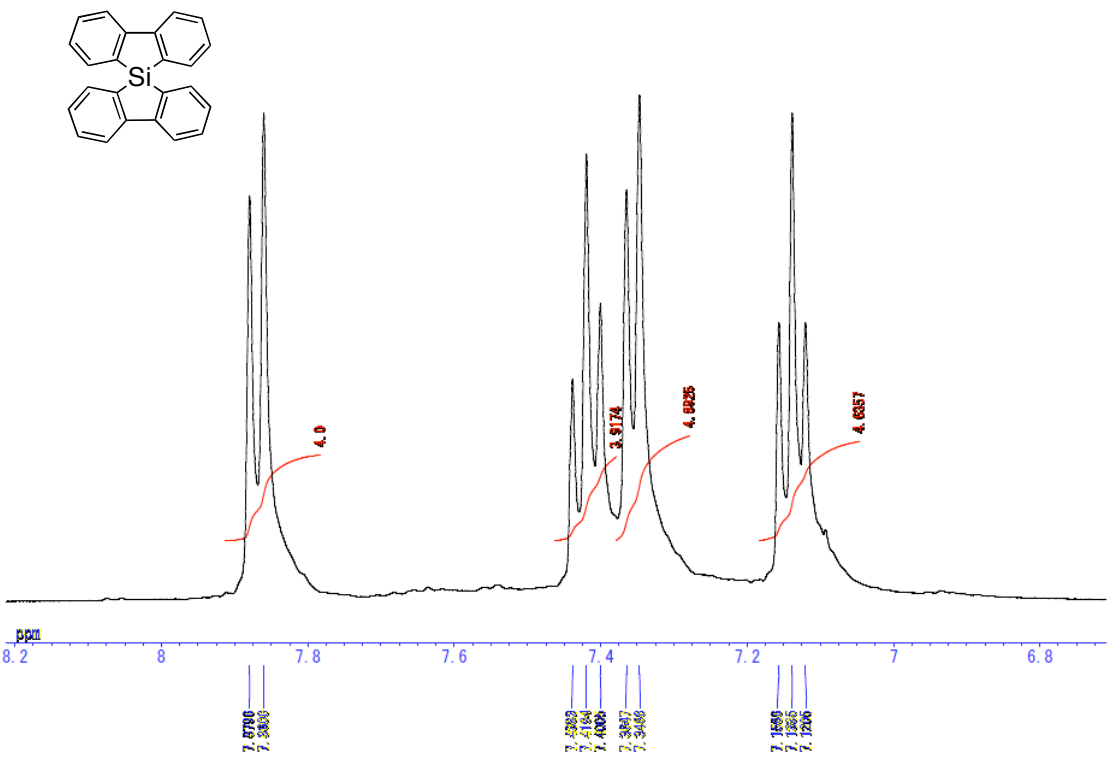
IR spectrum of **7-25**



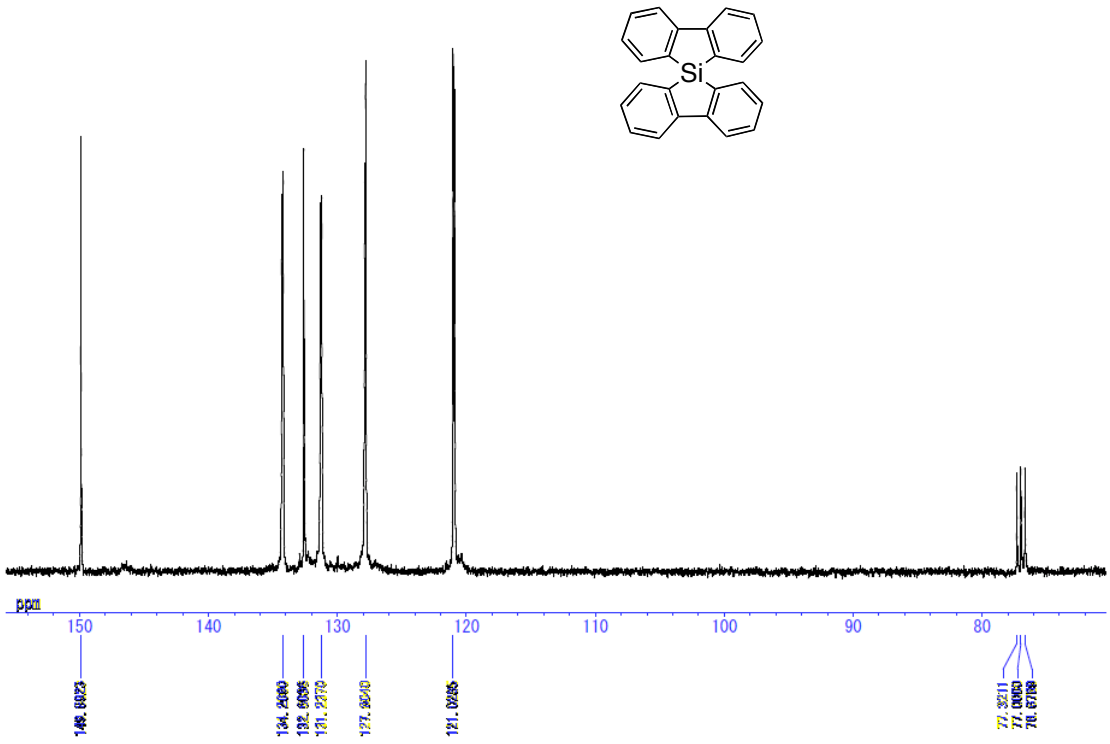
^{1}H NMR spectrum of **7-26** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



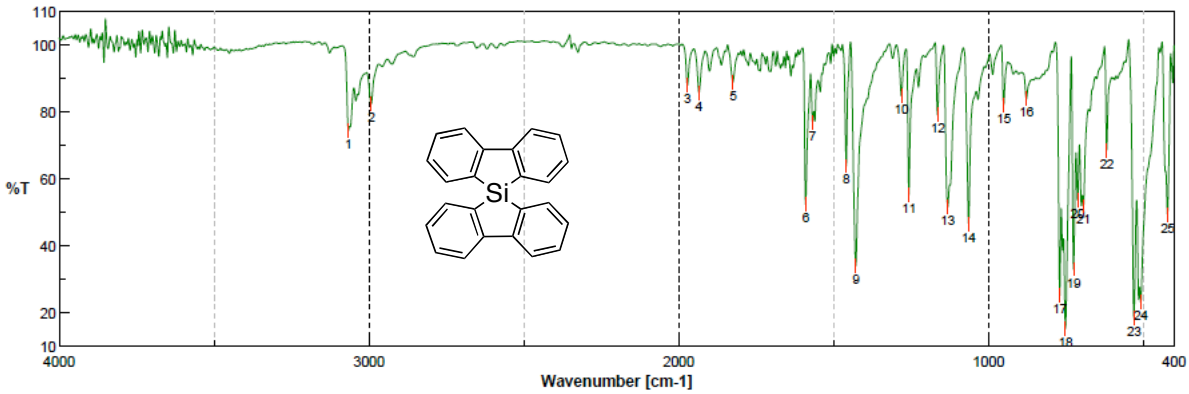
^{13}C NMR spectrum of **7-26** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



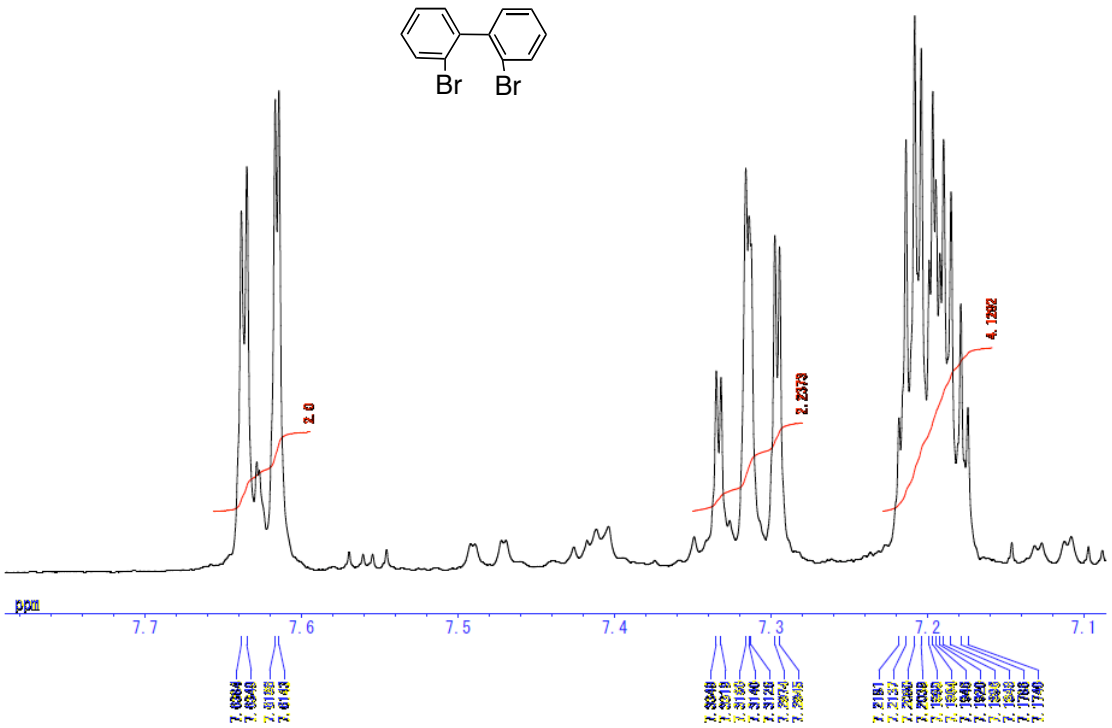
^{1}H NMR spectrum of **7-27** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



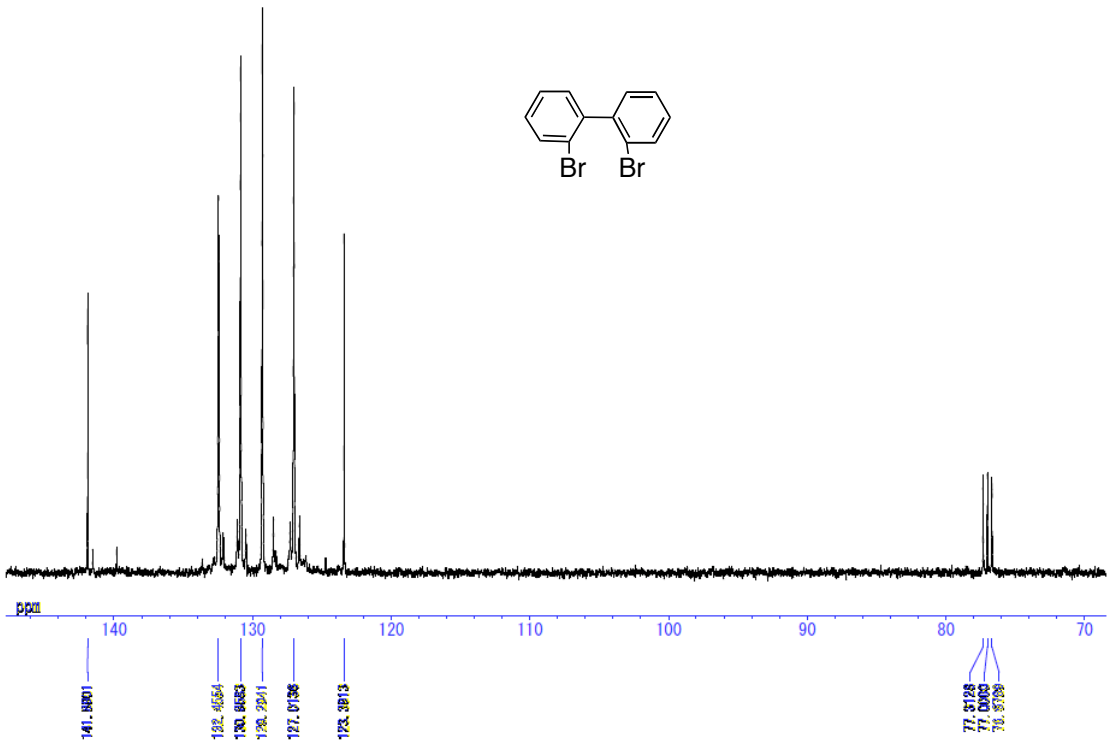
^{13}C NMR spectrum of **7-27** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



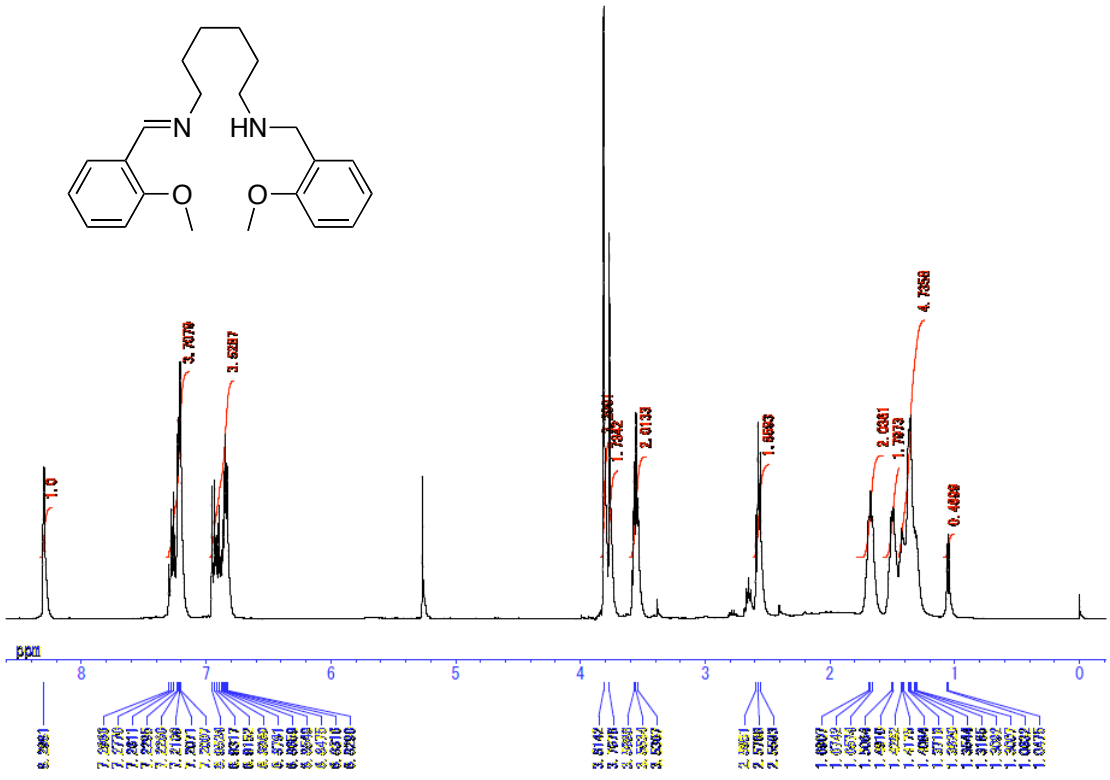
IR spectrum of **7-27**



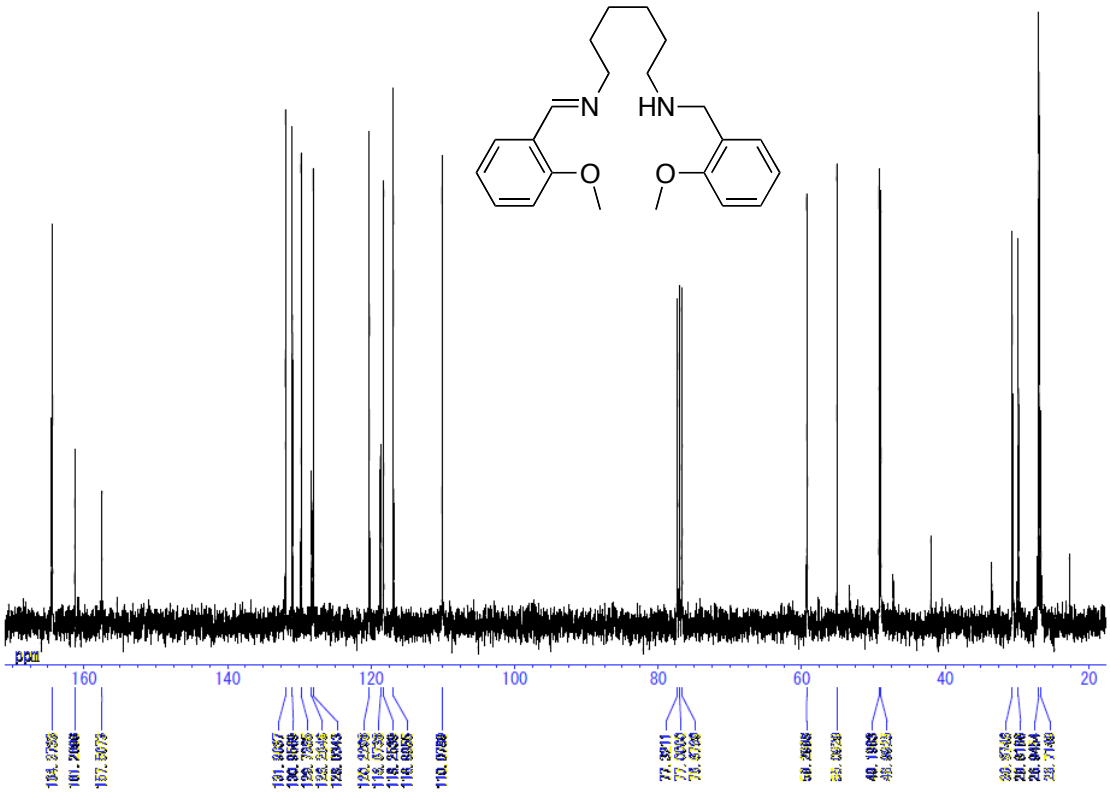
^{1}H NMR spectrum of **7-28** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



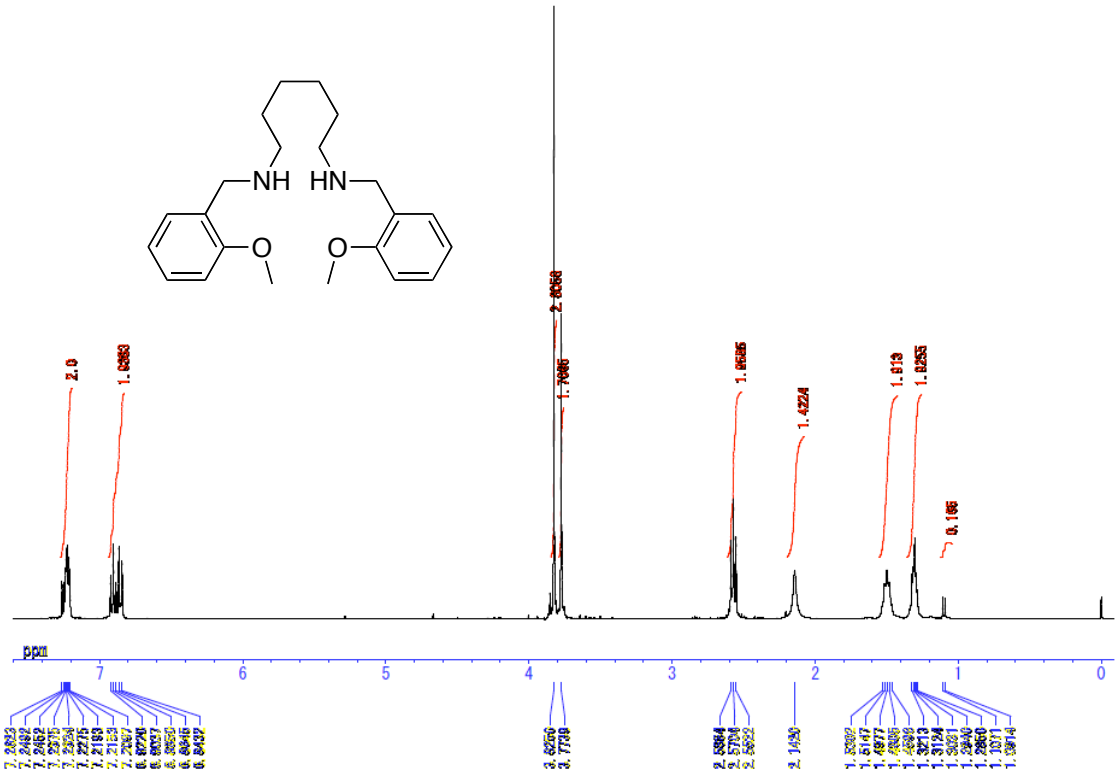
^{13}C NMR spectrum of **7-28** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



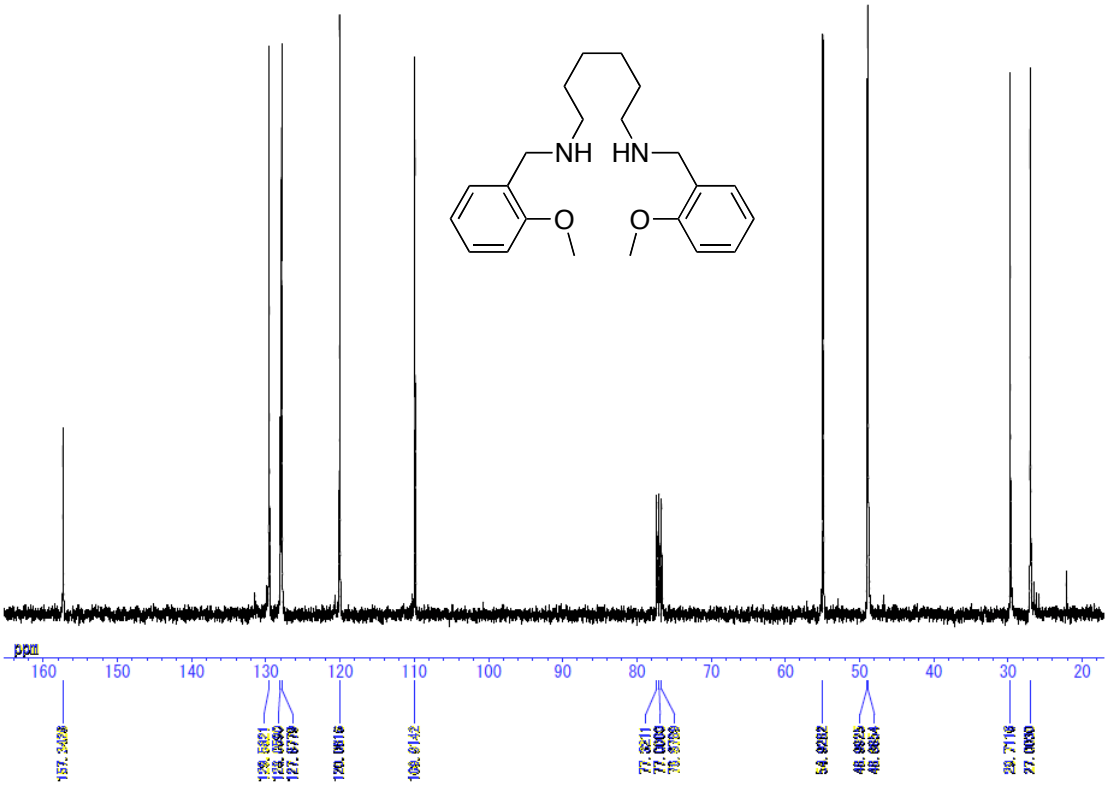
^{1}H NMR spectrum of **7-29** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



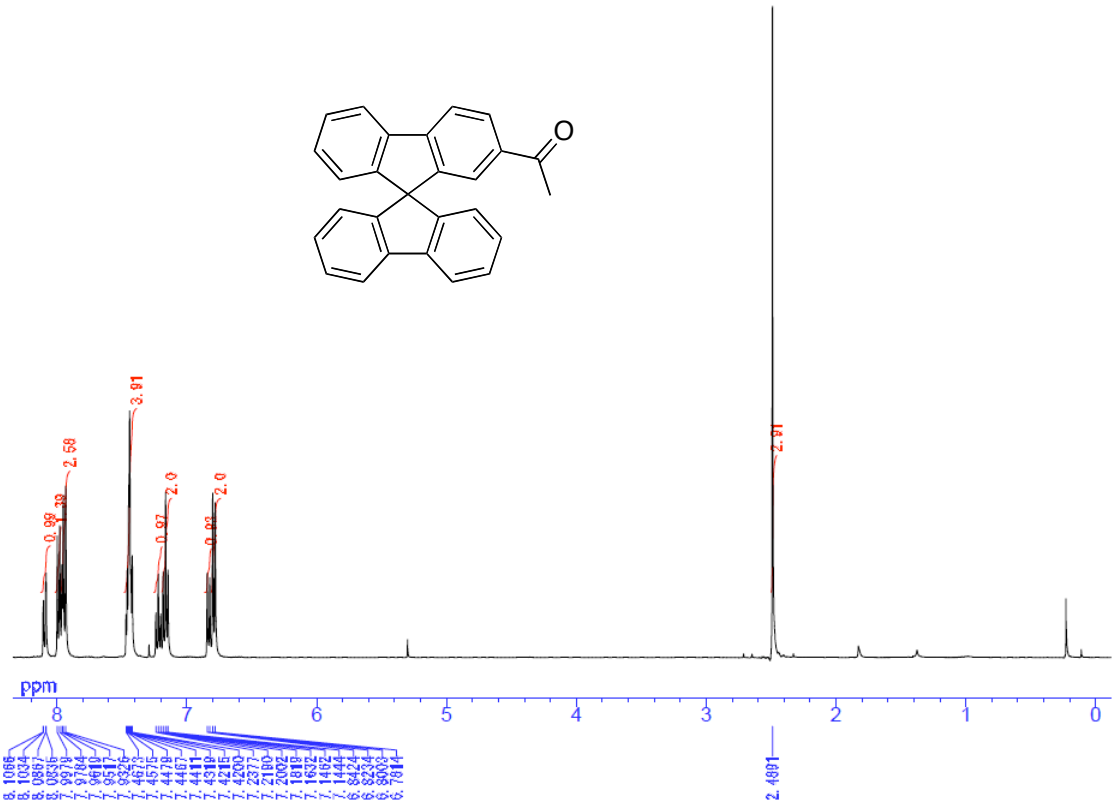
^{13}C NMR spectrum of **7-29** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



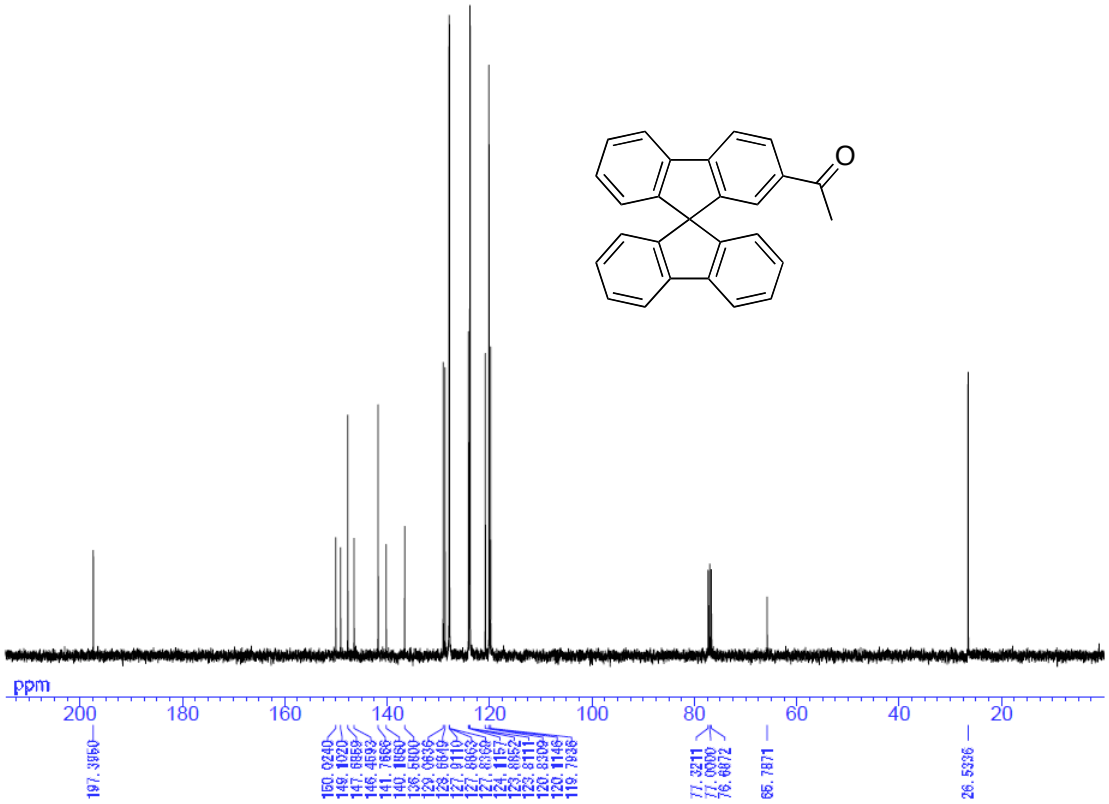
^{1}H NMR spectrum of **7-30** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



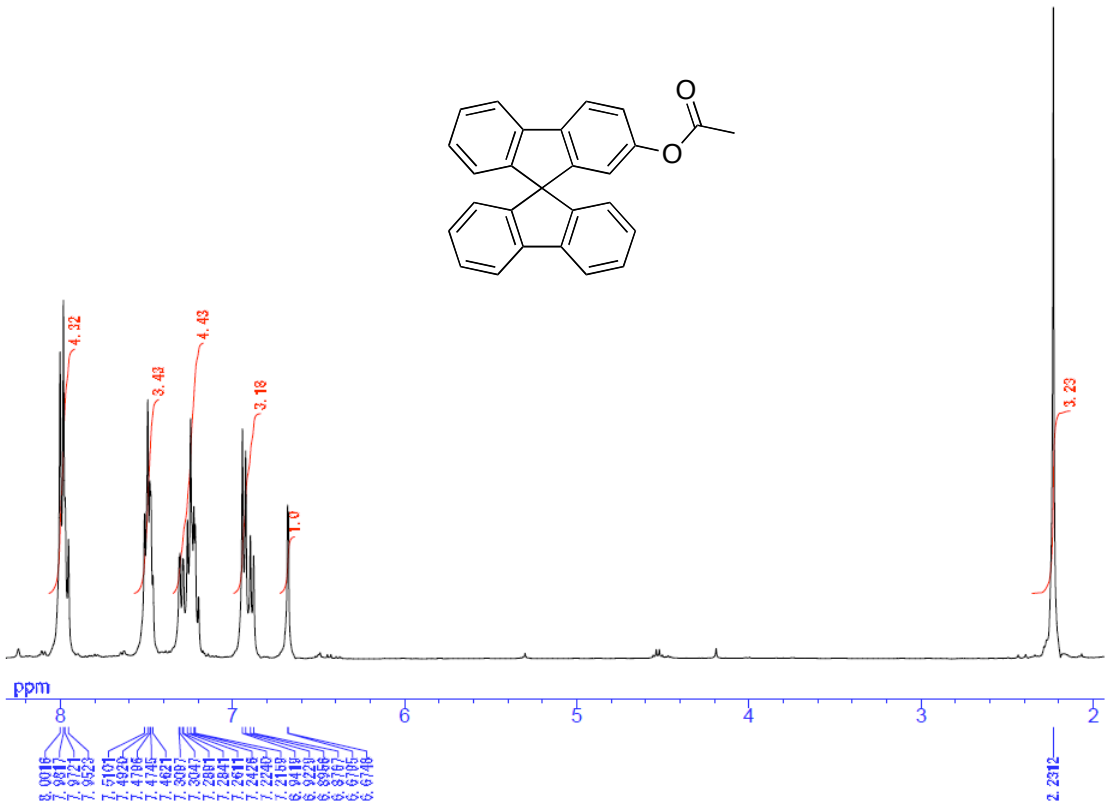
^{13}C NMR spectrum of **7-30** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



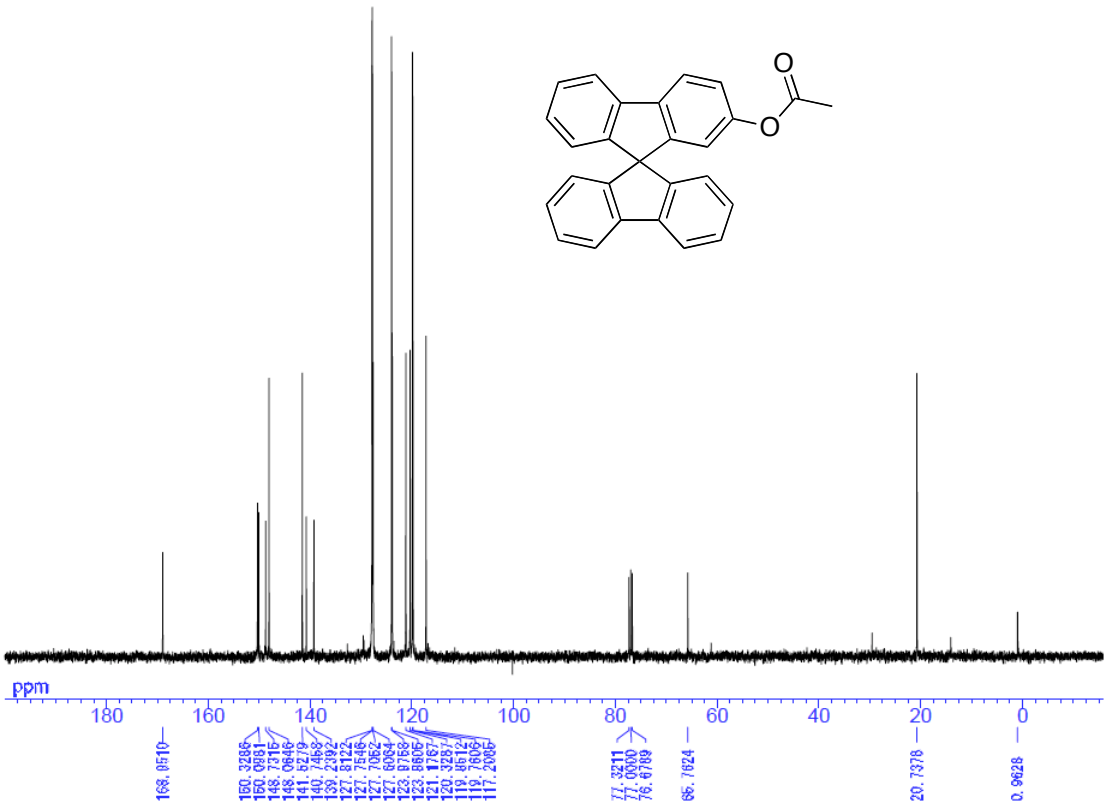
^{1}H NMR spectrum of **7-31** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



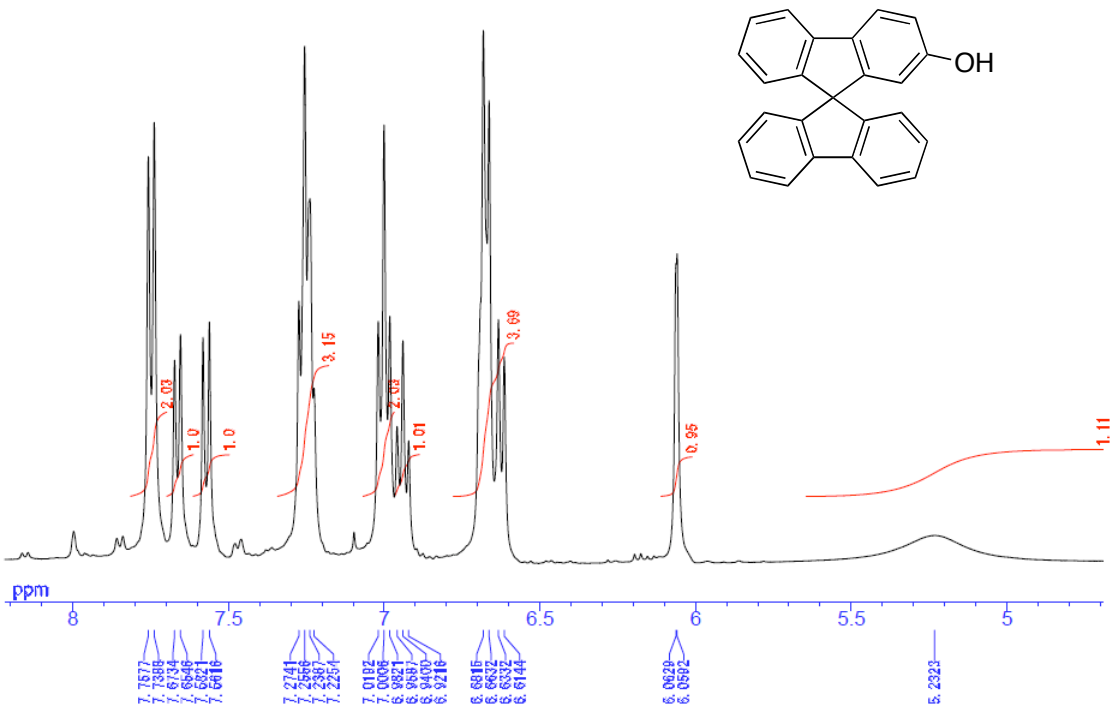
^{13}C NMR spectrum of **7-31** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



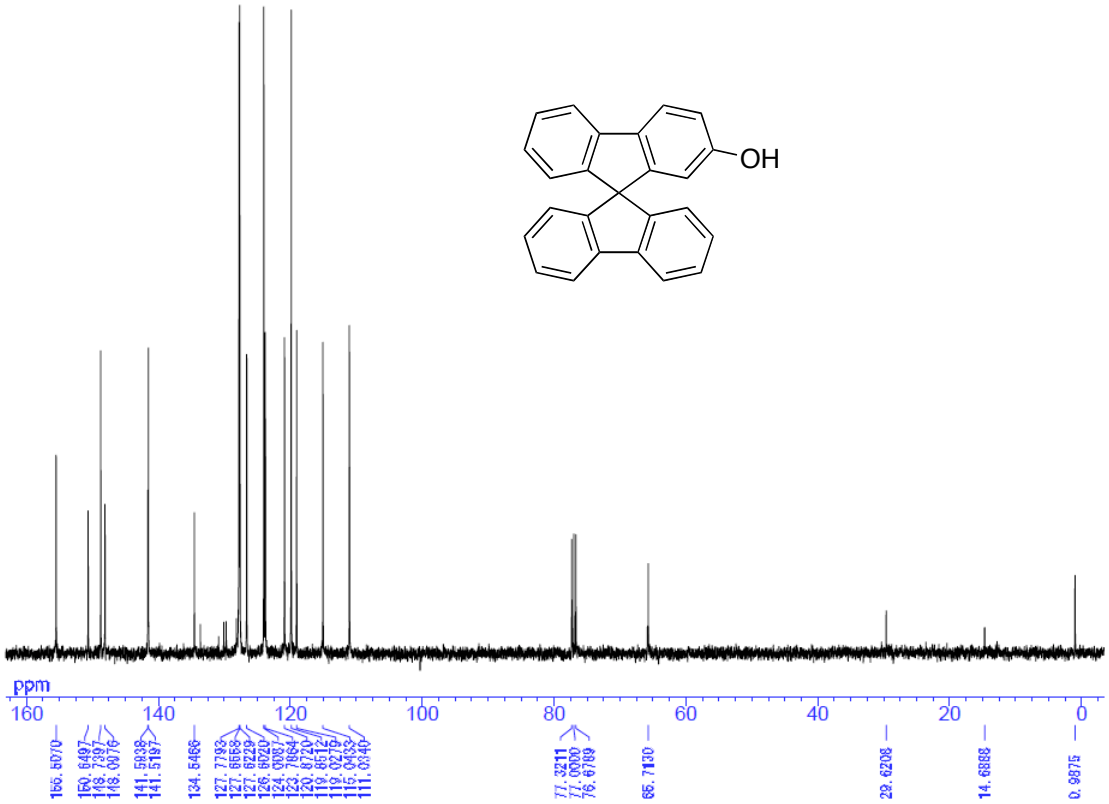
^{1}H NMR spectrum of **7-32** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



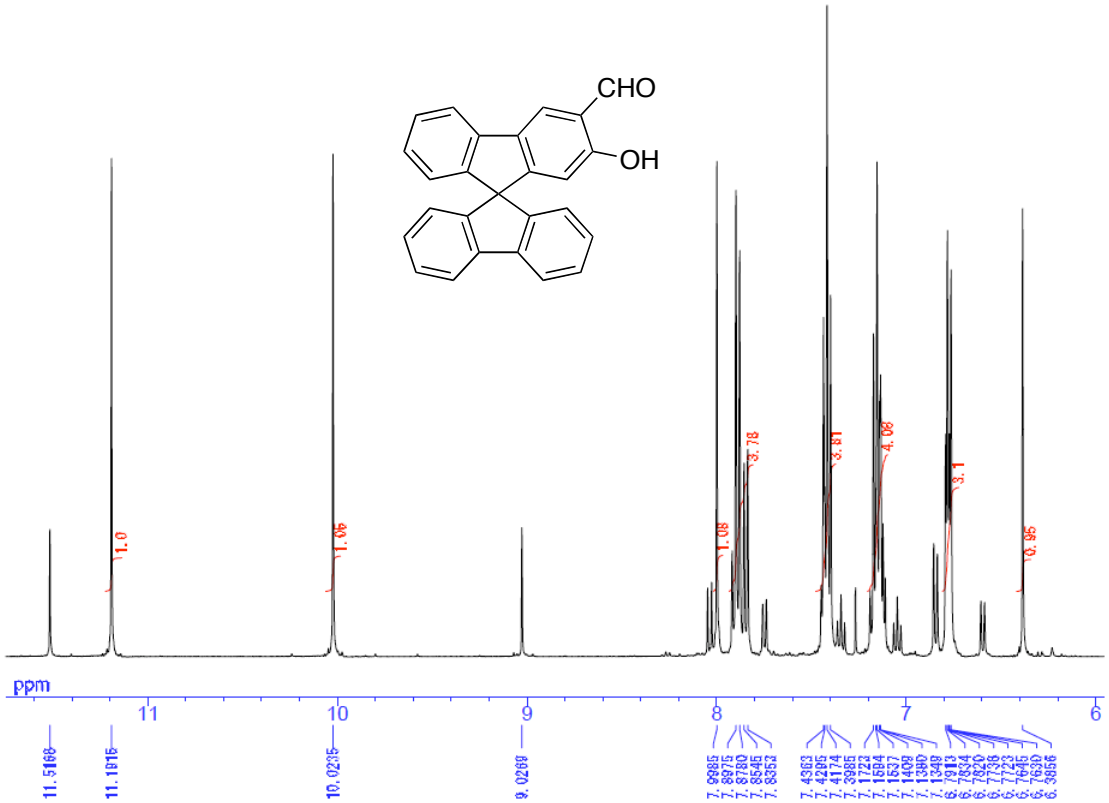
^{13}C NMR spectrum of **7-32** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



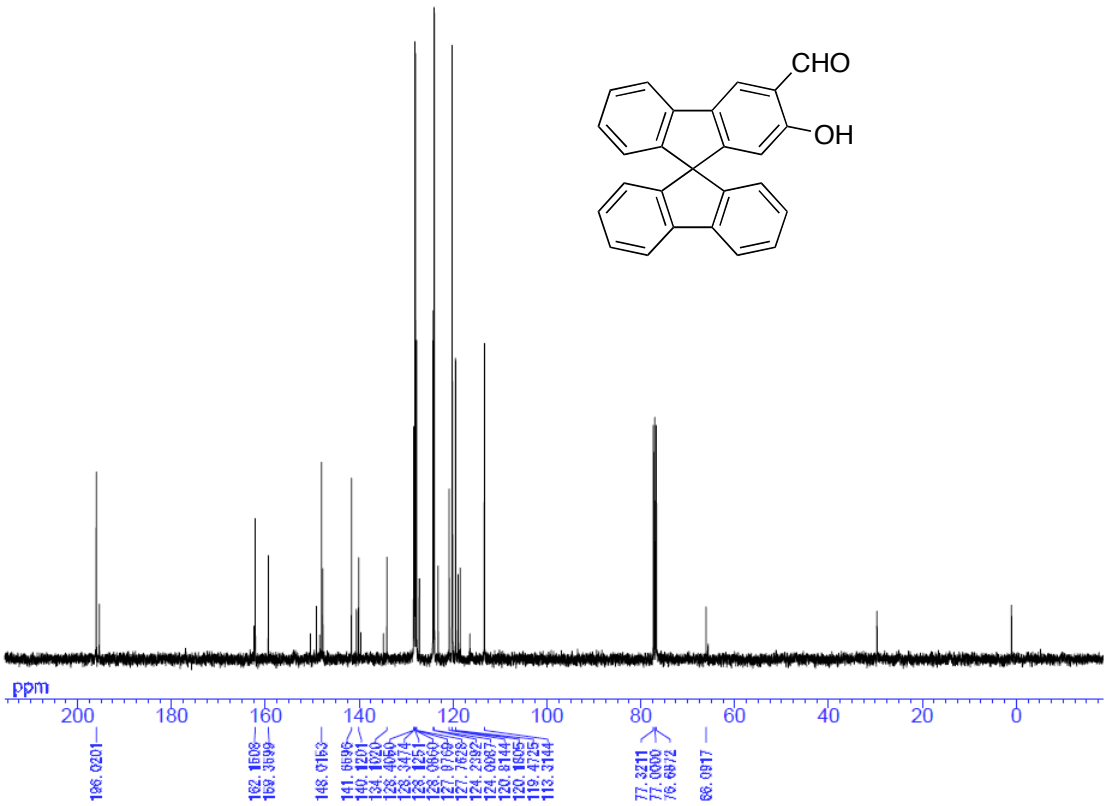
^{1}H NMR spectrum of **7-33** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



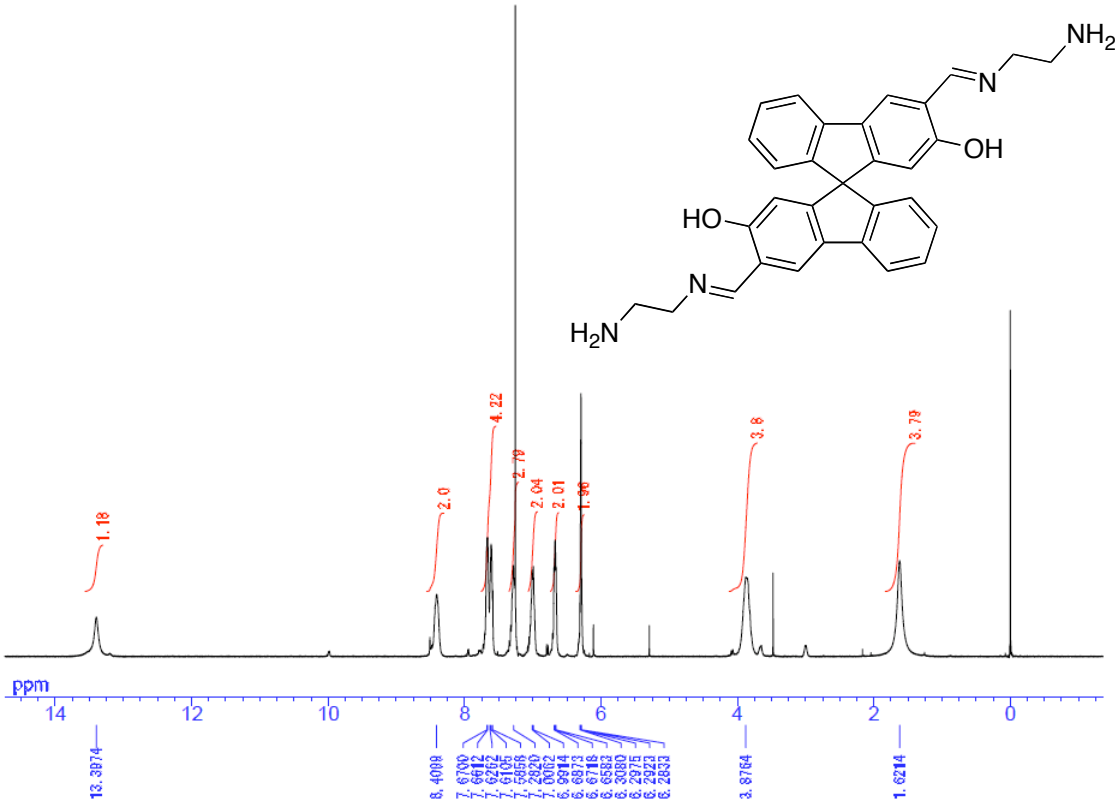
^{13}C NMR spectrum of **7-33** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



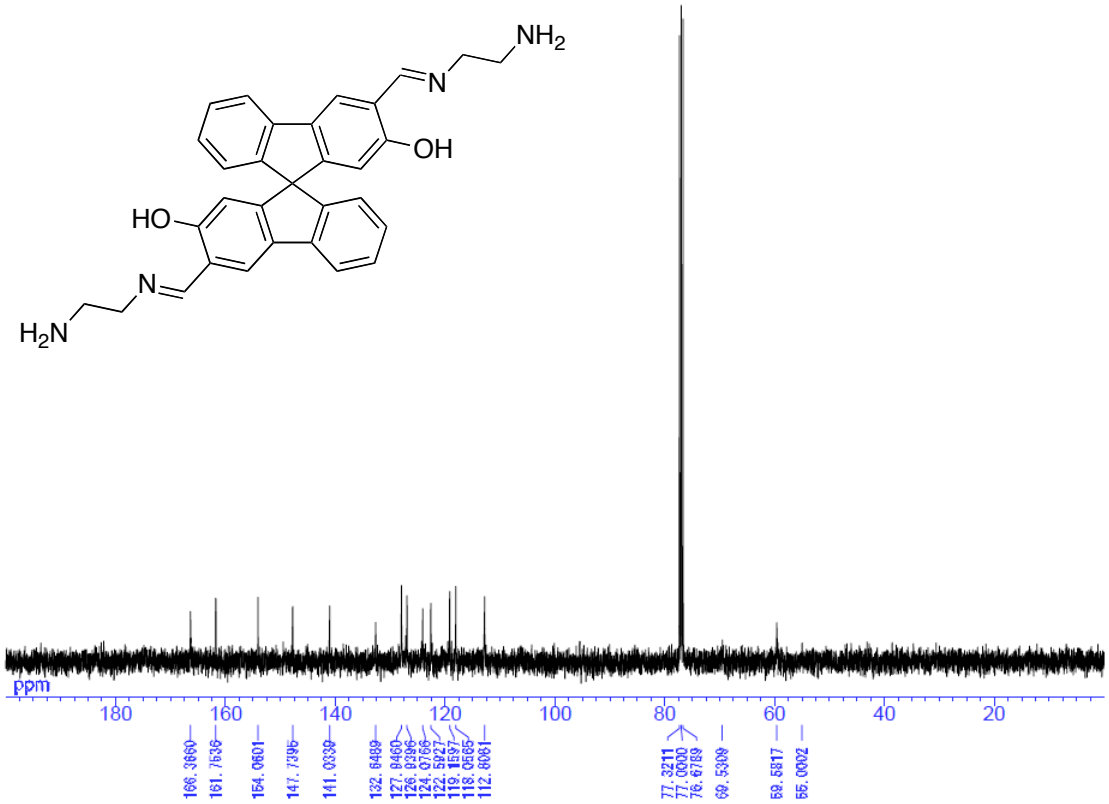
^{1}H NMR spectrum of **7-34** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



^{13}C NMR spectrum of **7-34** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



^{1}H NMR spectrum of **7-35** (400 MHz, 293 K, $CDCl_3$)



^{13}C NMR spectrum of **7-35** (100 MHz, 293 K, $CDCl_3$)

溶媒・試薬

溶媒

塩化メチレン、トルエン、トリエチルアミンは水素化カルシウムから蒸留して用いた。THF、ジエチルエーテルは金属ナトリウム-ベンゾフェノン-ケチルから蒸留して用いた。ニトロベンゼンは蒸留して用いた。

試薬

アセチルクロリドは蒸留して用いた。テレフタル酸クロリドはヘキサンから再結晶して用いた。

その他の溶媒・試薬は市販の 1 級以上のものを特に生成せずに用いた。

溶媒

CH_3NO_2 (CAS No. 75-52-5) Nacalai Tesque, Inc. (grade GR) (Kyoto, Japan)

CH_2Cl_2 (CAS No. 75-09-2) Asahi Glass Co., Ltd. (Tokyo, Japan)

n-Hexane (CAS No. 110-54-3) Godo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)

Ethyl Acetate (CAS No. 141-78-6) Godo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)

Methanol (CAS No. 67-56-1) Godo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)

$CHCl_3$ (CAS No. 67-66-3) Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. (Tokyo, Japan)

$CDCl_3$ (CAS No. 865-49-6) Sigma-Aldrich Co. (Missouri, USA)

N,*N*-dimethylformamide (DMF) (CAS No. 68-12-2) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (grade EP) (Osaka, Japan)

Triethylamine (CAS No. 121-44-8) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (grade GR) (Osaka, Japan)

その他（触媒、酸化防止剤など）

$AlCl_3$ (CAS No. 7446-70-0) Nacalai Tesque, Inc. (grade EP) (Kyoto, Japan)

CaH_2 (CAS No. 7789-78-8) Sigma-Aldrich Co. (Missouri, USA)

Hydrochloric Acid (CAS No. 7647-01-0) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (grade GR) (Osaka, Japan)

$MgSO_4$ (CAS No. 7487-88-9) Nacalai Tesque, Inc. (grade GR) (Kyoto, Japan)

$NaHCO_3$ (CAS No. 144-55-8) Takahashi Pure Chemical, Co. (grade EP) (Tokyo, Japan)

NaCl (CAS No. 7647-14-5) Naikai Salt Industries, Co., Ltd. (grade NAMI) (Okayama, Japan)

Na_2SO_3 (CAS No. 7757-83-7) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (grade GR) (Osaka, Japan)

Na_2CO_3 (CAS No. 497-19-8) Takahashi Pure Chemical, Co. (grade EP) (Tokyo, Japan)

silica gel (Wakogel® HG-400) (CAS No. 63231-67-4) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan)

NaOH (CAS No. 1310-73-2) Nacalai Tesque, Inc. (grade GR) (Kyoto, Japan)

Cs_2CO_3 (CAS No. 534-17-8) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (grade EP) (Osaka, Japan)

4-dimethylaminopyridine (DMAP) (CAS No. 1122-58-3) Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (grade GR) (Osaka, Japan)

Triphenyl phosphite 97% (CAS No. 101-02-0) Sigma-Aldrich Co. (Missouri, USA)

測定機器

NMR スペクトル :	日本電子、AL-400 核磁気共鳴装置
IR スペクトル :	日本分光、FT/IR-460 Plus フーリエ変換赤外分光光度計
UV-vis スペクトル :	日本分光、V-550
CD スペクトル:	日本分光、J-820
蛍光スペクトル :	日本分光、FP-6500
TGA :	島津、TGA-50
DSC :	島津、DSC-60
分取 HPLC :	日本分析工業、リサイクル分取 HPLC LC-918
分取用カラム :	日本分光、Megapack-Gel 201CP (Guard Column), Megapac-Gel 201CP, 日本分析工業、JAIGEL-1H
分析用 HPLC :	日本分光、ガリバーシステム、UV-1570 (UV detector) RI-1530 (RI detector)
分析用カラム :	Tosoh, TSK-gel GMHXL, G5000HXL, guard column HXL–H
キラルカラム :	ダイセル、CHIRALPAC AD-H, CHIRALPAC IA, CHIRALPAC IB, CHIRALPAC IC, CHIRALCEL OD
旋光計 :	日本分光、DIP-1000
粉末 X 線回折 :	
融点測定 :	Stuart Scientific, SMP3
MALDI-TOF MS スペクトル :	島津、AXIMA-CFR SHIMADZU BIOTECH, AXIMA Performance
AFM (SFM) :	SII, SPA400 (dynamic force mode)
MM2 構造計算 :	富士通、CAChe version 6.1.12 for Windows

発表論文

C_2 キラルなスピロビフルオレン構造を主鎖骨格に持つ光学活性ポリ炭酸エステルの合成と性質（本論文第二章）
井狩芳弘、瀬戸良太、前田壮志、高田十志和*
高分子論文集, **2006**, *63*, 512-518.

Synthesis and Properties of Optically Active Polycarbonates Having C_2 Chiral Spirobifluorene Skeleton in the Main Chain（本論文第二章）
Yoshihiro Ikari, Ryota Seto, Takeshi Maeda, Toshikazu Takata*
Kobunshi Ronbunshu, **2006**, *63*, 512-518.

Synthesis and Structure of Optically Active Polyesters Containing C_2 Chiral Spirobifluorene Moieties in the Main Chain（本論文第三章）
Ryota Seto, Takeshi Maeda, Gen-ichi Konishi, and Toshikazu Takata*
Polym. J., **2007**, *39*, 1351–1359.

Synthesis, Structure, and Properties of Polyacetylenes Possessing Chiral Spirobifluorene Moieties in the Side Chain
Toshikazu Takata*, Fumitaka Ishiwari, Takashi Sato, Ryota Seto, and Yasuhito Koyama
Polym. J., **2008**, *40*, 846–853.

Diphenolic 9,9-Diarylfluorene Trimers and Derivatives Possessing Flexible Alkylene Chain Spacers: Synthesis of the Monomers, Their Polymerization, and Properties of the Resulting Polymers
Toshihide Hasegawa, Yasuhito Koyama, Ryota Seto, Takahiro Kojima, Katsumoto Hosokawa, Toshikazu Takata*
Macromolecules, **2010**, *43*, 131–136.

9,9’-Spirobifluorene-Containing Polycarbonates: Transparent Polymers with High Refractive Index and Low Birefringence（本論文第二章）
Ryota Seto, Takashi Sato, Takahiro Kojima, Katsumoto Hosokawa, Yasuhito Koyama, Gen-ichi Konishi, Toshikazu Takata*
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2010**, *48*, 3658–3667.

Poly(arylene thioether)s Containing 9,9’-Spirobifluorene Moieties in the Main Chain: Masked Dithiol-based Synthesis and Excellent Optical Properties
Hitoshi Okuda, Ryota Seto, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata*

発表論文

J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **2010**, *48*, 4192–4199.

Synthesis and Property of 9,9’-Spirobifluorene-containing Aromatic Polyesters as Optical Polymers with High Refractive Index and Low Birefringence（本論文第三章）
Ryota Seto, Takahiro Kojima, Katsumoto Hosokawa, Yasuhito Koyama, Gen-ichi Konishi, and Toshikazu Takata*
Polymer, **2010**, *51*, 4744–4749.

Poly(arylene sulfone)s containing 9,9’-spirobifluorene: synthesis and excellent optical properties
Hitoshi Okuda, Ryota Seto, Yasuhito Koyama and Toshikazu Takata*
Polym. J. **2010**, *42*, 795–798.

Coil-Shaped Helix with Square Cavity: Optically Active Poly(aryleneethynylene)s Containing C_2 Chiral Spirobifluorene Moieties（本論文第四章）
Ryota Seto, Takashi Sato, Yasuhito Koyama, Gen-ichi Konishi, Susumu Kawauchi, and Toshikazu Takata*
in preparation

Design and Synthesis of Chiral Poly(spirobifluorene salen metal complee): Stably Helical Structure at the Solution State（本論文第五章）
Ryota Seto, Yasuhito Koyama, Gen-ichi Konishi, Toshikazu Takata*
in preparation

特許出願

2 価アルコール類、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、それらからなる形成体、及び光学素子（本論文第二章・第三章）
高田十志和、小山靖人、長谷川俊秀、瀬戸良太、小嶋貴博、細川勝元
整理番号：0073188-01
特願：2009-060272
出願日：2009 年 3 月 12 日

学会発表

2006 年

日本化学会第 86 春期年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2006 年 3 月 27～30 日
“C_2 キラルなスピロビフルオレン骨格を主鎖に含む光学活性ポリエステルの合成”
（本論文第三章）
○瀬戸良太、前田壮志、高田十志和
1C2-46A（国内学会・口頭発表）

International Molecular Chirality Conference 2006, Toyama International Conference Center, Japan, May 18-19, 2006
“Synthesis and Structure of Optically Active Polyester Having C_2 Chiral Spirobifluorene Skeleton in the Main Chain”（本論文第三章）
○Ryota Seto, Takeshi Maeda, Toshikazu Takata
PP-12（国際学会・ポスター発表）

第 55 回高分子討論会、富山大学五福キャンパス、2006 年 9 月 20～22 日
“C_2 キラルなスピロビフルオレンを主鎖に含むポリエステルの合成と構造”（本論文第三章）
○瀬戸良太、前田壮志、高田十志和
2Pd010（国内学会・ポスター発表）

2007 年

日本化学会第 87 春期年会、関西大学千里山キャンパス、2007 年 3 月 25～28 日
“C_2 キラルなスピロビフルオレンを主鎖に含む光学活性ポリアリーレン-エチニレンの合成”
（本論文第四章）
○瀬戸良太、佐藤敬、高田十志和
1L4-34A（国内学会・口頭発表）

第 56 回高分子学会年次大会、国立京都国際会館、2007 年 5 月 29～31 日
“C_2 キラルなスピロビフルオレンを主鎖に含む光学活性ポリアリーレン-エチニレンの合成”
（本論文第四章）
○瀬戸良太、佐藤敬、高田十志和
2Pc041（国内学会・ポスター発表）

19th International Symposium on Chirality, Sheraton Hotel and Marina, San Diego, Ca, U. S. A. July 8-11, 2007

“Synthesis of Optically Active Poly(arylene-ethynylene) Having C_2 Chiral Spirobifluorene Skeleton in the Main Chain”（本論文第四章）
○Ryota Seto, Takashi Sato, Toshikazu Takata
P-238（国際学会・ポスター発表）

第 56 回高分子討論会、名古屋工業大学、2007 年 9 月 19〜21 日
“C_2 キラルなスピロビフルオレンを主鎖に含む光学活性なポリ（アリーレン–エチニレン）の合成と構造”（本論文第四章）
○瀬戸良太、佐藤敬、小山靖人、高田十志和
1D19（国内学会・口頭発表）

日本化学会第 1 回関東支部大会、首都大学東京南大沢キャンパス、2007 年 9 月 27〜28 日
“C_2 キラルなスピロビフルオレンを主鎖に含む光学活性なポリ（アリーレン-エチニレン）の合成と構造”（本論文第四章）
○瀬戸良太、佐藤敬、小山靖人、高田十志和
2P-086（国内学会・ポスター発表）

2008 年
日本化学会第 88 春季年会、立教大学池袋キャンパス、2008 年 3 月 26〜30 日
“C_2 キラルなジエチニルスピロビフルオレンを用いた新規光学活性ポリマーの合成”
（本論文第四章）
○瀬戸良太、石割文崇、佐藤敬、小山靖人、高田十志和
2F1-11（国内学会・口頭発表）

Symposium on Molecular Chirality 2008 (MC2008), Okayama University, Japan, May 22-23, 2008
“Novel Optically Active Polymers Having C_2 Chiral 2,2’-Diethynyl-9,9’-Spirobifluorene Structures in the Main Chain”（本論文第四章）
○Ryota Seto, Fumitaka Ishiwari, Takashi Sato, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata
PP-64（国内学会・ポスター発表）

第 57 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2008 年 5 月 28〜30 日
“C_2 キラルなジエチニルスピロビフルオレンを用いた新規光学活性ポリマーの合成”
（本論文第四章）
○瀬戸良太、石割文崇、佐藤敬、小山靖人、高田十志和
1E23（国内学会・口頭発表）

The 42nd World Polymer Congress (MACRO 2008), Taipei international convention center, Taiwan ROC, June 29 - July 4, 2008
"Synthesis and Structure of Optically Active Polyester Having C_2 Chiral Spirobifluorene Moieties in the Main Chain"（本論文第三章）
○Ryota Seto, Fumitaka Ishiwari, Takashi Sato, Takeshi Maeda, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata
0517-043-Pos（国際学会・ポスター発表）

JAPAN–KOREA Polymer Young Scientist Symposium 2008, New Greenpia Tunan, Niigata, Japan, October 22–25, 2008
"Synthesis and Structure of Optically Active Poly(arylene-ethynylene) Having C_2 Chiral Spirobifluorene Moieties in the Main Chain"（本論文第四章）
○Ryota Seto, Fumitaka Ishiwari, Takashi Sato, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takakata
C33（国際学会・口頭発表）

2009 年

日本化学会第 89 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2009 年 3 月 27～30 日
"スピロビフルオレン構造を主鎖にもつポリエステル及びポリカーボネートの合成と光学特性"（本論文第二章・第三章）
○瀬戸良太[1]、佐藤敬[1]、小嶋貴博[2]、小山靖人[1]、高田十志和[1]
（東工大院理工[1]・キヤノン（株）[2]）
4C1-02（国内学会・口頭発表 B 講演）
"C_2キラルなスピロビフルオレン構造を主鎖にもつ光学活性らせん高分子の構造"
（本論文第五章）
○瀬戸良太、佐藤敬、小山靖人、高田十志和
4C1-11（国内学会・口頭発表 A 講演）

Symposium on Molecular Chirality 2009 (MC2009), Osaka University, Japan, May 12-13, 2008
"Construction of Artificial Helical Polymer Containing C_2 Chiral Spirobifluorene"（本論文第五章）
○Ryota Seto, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata
PP-38（国内学会・ポスター発表）
ポスター発表優秀賞受賞

第 58 回高分子学会年次大会、神戸国際会議場・神戸国際展示場、2009 年 5 月 27～29 日
（ただし、新型インフルエンザ流行のため急遽学会中止により発表証明のみ）
"スピロビフルオレン構造を主鎖にもつポリエステル及びポリカーボネートの合成と光学特性"（本論文第二章・第三章）

○瀬戸良太[1]、佐藤敬[1]、小嶋貴博[2]、小山靖人[1]、高田十志和[1]

（東工大院理工[1]・キヤノン（株）[2]）

2Pa037（国内学会・ポスター発表）

“C_2キラルなスピロビフルオレン構造を主鎖にもつ光学活性らせん高分子の構造”

（本論文第五章）

○瀬戸良太、佐藤敬、小山靖人、高田十志和

2Pa038（国内学会・ポスター発表）

2010 年

第 59 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2010 年 5 月 26～28 日

“キラルなスピロビフルオレンを主鎖にもつポリサレン錯体の合成”（本論文第五章）

○瀬戸良太、中薗和子、小山靖人、高田十志和

2C24（国内学会・口頭発表）

Symposium on Molecular Chirality 2010 (MC2010), Sapporo Convention Center, Japan, July 11-12, 2010

“Design and synthesis of stable helical polymer using optically active spirobifluorene”

（本論文第五章）

○Ryota Seto, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata

PP-53（国内学会・ポスター発表）

22nd International Symposium on Chirality (ISCD-22), Sapporo Convention Center, Hokkaido, Japan, July 12-15, 2010

“Design and synthesis of stable helical polymer using optically active spirobifluorene”

（本論文第五章）

○Ryota Seto, Kazuko Nakazono, Yasuhito Koyama, Toshikazu Takata

PA-99（国際学会・ポスター発表）

日本化学会第 4 回関東支部大会、筑波大学、2010 年 8 月 30～31 日

“キラルなスピロビフルオレンを用いた構造明確ならせん高分子の合成”（本論文第五章）

○瀬戸良太、小山靖人、中薗和子、高田十志和

2C5-26（国内学会・口頭発表）

学生講演賞受賞

第 59 回高分子討論会、北海道大学、2010 年 9 月 15～17 日

“キラルなスピロビフルオレンを主鎖にもつらせん構造高分子の合成”（本論文第五章）

○瀬戸良太、小山靖人、中薗和子、高田十志和

1D07（国内学会・口頭発表）

2011 年

日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学横浜キャンパス、2011 年 3 月 26～29 日

“C_2 キラルなスピロビフルオレンを用いた自由回転軸を含まない剛直らせん高分子の合成”（本論文第五章）（ただし、東日本大震災のため急遽学会中止となり、発表証明のみ）

○瀬戸良太、徐坤、小山靖人、中薗和子、高田十志和

1E2-30（国内学会・口頭発表 B 講演）

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を頂きました、東京工業大学大学院理工学研究科 教授 高田 十志和 先生に厚く感謝致します。

本論文の審査をして頂き、有益なご助言を頂きました、東京工業大学大学院理工学研究科 教授 柿本 雅明 先生、平尾 明 先生、上田 充 先生、並びに同准教授、小西 玄一 先生に厚く感謝致します。

本研究に関して有益なる討論とご助言を頂くと共に、化学の基礎的な知識から実験技術までを懇切丁寧に教えていただきました、東京工業大学大学院理工学研究科 助教 小山 靖人 先生、中薗 和子 先生に心から感謝致します。

本論文の第二章、第三章におきまして光学物性測定をして頂きました、キヤノン株式会社 小嶋 貴博 博士に深く感謝致します。

本論文の四章におきまして密度凡関数計算をして頂きました東京工業大学大学院理工学研究科 准教授 川内 進 先生に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、実験の指導及び適切な助言をして頂きました、東京工業大学大学院理工学研究科卒業生 前田 壮志 博士、佐藤 敬 博士、並びに東京工業大学技術部分析支援センター 技官 鈴木 優一 氏に深く感謝致します。

研究において、適切な助言を頂いた大阪府立大学大学院工学研究科高田研究室卒業生 井狩 芳弘 氏に深く感謝いたします。

また、学部・修士・博士課程において時を同じくし公私共々お世話になりました高坂泰弘氏、深沢啓一郎氏、高木直人氏、伊野本憲浩氏に深く感謝致します。

本研究のみならず、公私に渡り、多くのご指導、ご助言とご協力を頂きました、東京工業大学大学院理工学研究科 高田研究室の卒業生、在校生の皆様に深く感謝致します。

最後に、学生生活を何不自由なくおくれるために陰ながら支援し、6 年間の研究生活を支えて頂いた両親及び二人の妹に心から感謝致します。