

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/126028 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 8/14 (2006.01) C08F 38/02 (2006.01)  
C07B 57/00 (2006.01) G01N 30/88 (2006.01)  
C08F 8/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053001
- (22) 国際出願日: 2014年2月10日(10.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-024421 2013年2月12日(12.02.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 金沢大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KANAZAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9201164 石川県金沢市角間町又7番地 Ishikawa (JP).
- (72) 発明者: 前田 勝浩 (MAEDA, Katsuhiko); 〒9201164 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人 金沢大学内 Ishikawa (JP). 加納 重義 (KANO, Shigeyoshi); 〒9201164 石川県金沢市角間

町又7番地 国立大学法人 金沢大学内 Ishikawa (JP). 井改 知幸 (IKAI, Tomoyuki); 〒9201164 石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人 金沢大学内 Ishikawa (JP). 下村 昂平 (SHIMOMURA, Kouhei); 〒4598001 愛知県名古屋市長区大高町紺屋町27 Aichi (JP). 丸田 みゆき (MARUTA, Miyuki); 〒9218134 石川県金沢市南四十万3丁目10番地2 Ishikawa (JP).

(74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).

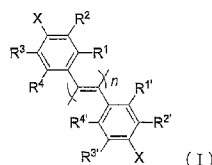
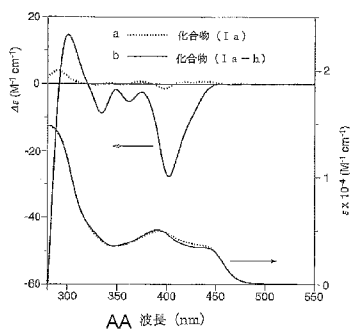
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: OPTICALLY ACTIVE POLY(DIPHENYLACETYLENE) COMPOUND, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF AS OPTICAL ISOMER SEPARATING AGENT

(54) 発明の名称: 光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物及びその製造方法、並びにその光学異性体分離剤としての用途

[図1]



a Compound (Ia)  
b Compound (Ia-h)  
AA Wavelength

(57) Abstract: The present invention pertains to an optically active poly(diphenylacetylene) compound represented by formula (I) (the symbols in the formula are as indicated in the description), a preparation method therefor, an optical isomer separating agent comprising said poly(diphenylacetylene) compound, and a chiral column filling material formed by coating a carrier with said optical isomer separating agent. With the present invention, it is possible to provide a useful optical isomer separating agent and optical isomer separation method having high optical resolution capacity for a wide range of racemates.

(57) 要約: 本発明は、下記式 (I) : [式中の各記号は、明細書に記載のとおりである。] で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物及びその製造方法、該ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物からなる光学異性体分離剤、並びに該光学異性体分離剤を担体にコーティングしてなるキラルカラム用充填剤に関する。本発明によれば、広範なラセミ化合物に対し高い光学分割能を有する実用的な光学異性体分離剤及び光学異性体分離方法を提供することができる。

WO 2014/126028 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ  
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

光学活性ポリ（ジフェニルアセチレン）化合物及びその製造方法、並びにその光学異性体分離剤としての用途

### 技術分野

[0001] 本発明は、クロマトグラフィー法、特に液体クロマトグラフィーによる光学異性体の分離に用いられる光学異性体分離剤及びそれを担持させてなる充填剤に関し、特に、広範なキラル化合物の光学異性体混合物の分離剤として有用な光学活性ポリ（ジフェニルアセチレン）化合物及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 有機化合物には物理的、化学的性質、例えば沸点、融点、溶解度といった物性が全く同一であるが、生理活性に差がみられる光学異性体が多く存在する。医薬の技術分野では、生体内の特定の受容体との結合のし易さによる薬理活性の違いがよく研究されており、光学異性体の間で薬効、毒性の点で顕著な差が見られる場合が多いことが広く知られている。このため薬物としてラセミ体を使用する場合には、それぞれの異性体について、吸収、分布、代謝、排泄動態を検討しておくことが望ましい旨、厚生労働省の医薬品製造指針にも記載されている。

[0003] 前述の通り、光学異性体の物理的、化学的性質は全く同一であるが故に、通常分離手段では分析が行えないため、広範な種類の有機化合物の光学異性体を簡便、且つ精度良く分析する技術の研究が精力的に行われてきた。それらの中でも、特に高速液体クロマトグラフィー（以下、HPLCと称することもある。）による光学分割法は、光学異性体分離機能を有する物質、すなわち、光学異性体分離剤そのもの、或いは光学異性体分離剤を適当な担体上に化学結合又はコーティングすることにより担持させたキラル固定相を使用して光学異性体を分離するものである。例えば、低分子化合物である光学

活性なクラウンエーテル化合物を担体にコーティングした充填剤（特許文献1）、合成高分子である光学活性メタクリル酸トリフェニルメチルポリマーを担体にコーティングした充填剤（特許文献2）、多糖の誘導体である三酢酸セルロースを担体にコーティングした充填剤（特許文献3）、安息香酸セルロースを担体にコーティングした充填剤（特許文献4）、セルロースフェニルカルバメートを担体にコーティングした充填剤（特許文献5）、セルロースあるいはアミロース誘導体（非特許文献1）、タンパクであるオボムコイド（特許文献6）等が開発され、その高い光学分割能から商品化され、広く使用されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開昭62-210053号公報  
特許文献2：特開昭57-150432号公報  
特許文献3：特開昭60-82858号公報  
特許文献4：特開昭60-40952号公報  
特許文献5：特開昭60-108751号公報  
特許文献6：特開昭63-307829号公報

### 非特許文献

- [0005] 非特許文献1：Okamoto, Y., Kawashima, M. and Hatada, K. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 5357.

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

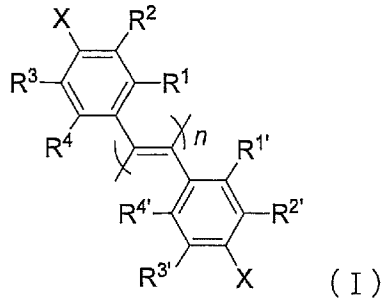
- [0006] しかし、光学異性体分離剤は、一般に非常に高価である。また、光学異性体分離剤は、いずれも特定の対象物（ラセミ体）についての分離性能には優れるものの、光学分割可能な化合物の範囲は極めて限定されていた。従って、光学分割可能な対象物の範囲を広げるためには、既存の光学異性体分離剤とは異なる化学構造を持ち、それによって異なる光学分割特性を示す新たな

光学異性体分離剤の開発が望まれていた。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、かかる状況下、鋭意検討を重ねた結果、下記式（I）：

[0008] [化1]



[0009] [式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

Xは、光学活性キラル化合物との縮合によりアミド化又はエステル化されたカルボキシ基を示し；並びに

nは、10以上の整数を示す。]

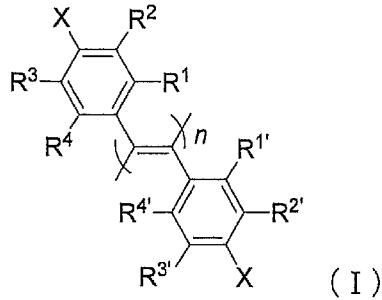
で表される光学活性なポリ（ジフェニルアセチレン）化合物（以下、「化合物（I）」と称することもある。）又はその塩、或いはその溶媒和物、並びに化合物（I）の主鎖に一方向巻きのらせん構造を有するポリ（ジフェニルアセチレン）化合物（以下、単に「化合物（I-h）」と称することもある。）又はその塩、或いはその溶媒和物が、広範なキラル化合物の光学異性体混合物の分離剤として有用であることを初めて見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] 式（I）：

[0010]

[化2]



[0011] [式中、

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

Xは、光学活性キラル化合物との縮合によりアミド化又はエステル化されたカルボキシ基を示し；並びに

nは、10以上の整数を示す。]

で表されるポリ（ジフェニルアセチレン）化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[2] 一方向巻きのらせん構造を有することを特徴とする、上記[1]記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[3]  $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基である、上記[1]又は[2]に記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[4] Xが、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、 $\beta$ -メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-ア

ミノ-1-フェニル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-メチル-2-(1-ピペリジノメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン、1-フェニルエチルアルコール、1-フェニル-2-プロパノール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトール、1-アセチル-3-ピロリジノール、1-ベンジル-3-ピロリジノール、2-ブタノール、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、1-メチル-3-ピロリジノール、2-オクタノール、2-ペンタノール、1-(2-ナフチル)エタノール、メントール、ボルネオール、キニジン、キニン、キンコリン、キンコリジン、シンコニジン、シンコニン及びカルボキシ基を保護したアミノ酸からなる群より選択されるキラル化合物の光学活性体との縮合によりアミド化又はエステル化されたカルボキシ基である、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[5]  $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ が、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-6}$ アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-6}$ アルコキシ基、トリ $C_{1-6}$ アルキルシリル基又はトリ $C_{1-6}$ アルキルシロキシ基であって、且つ $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

Xが、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、 $\beta$ -メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1, 2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール

、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリンノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン及びカルボキシ基を保護したアミノ酸からなる群より選択される化合物の光学活性体との縮合によりアミド化されたカルボキシ基であり；並びに

nが、10以上10000以下の整数である、上記[1]又は[2]に記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[6]  $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ が、独立してそれぞれ水素原子又はハロゲン原子であって、且つ $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

Xが、(S) - (-) - 1-フェニルエチルアミン又は(R) - (+) - 1-フェニルエチルアミンとの縮合によりアミド化されたカルボキシ基であり；並びに

nが、100以上10000以下の整数である、上記[1]又は[2]に記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[7] 上記[1]～[6]のいずれかに記載のポリ(ジフェニルアセチレン)化合物からなる光学異性体分離剤。

[8] 上記[7]記載の光学異性体分離剤を担体に担持してなる充填剤。

[9] 担体がシリカゲルである、上記[8]記載の充填剤。

[10] 上記[8]又は[9]に記載の充填剤を充填して調製されるキラルカラム。

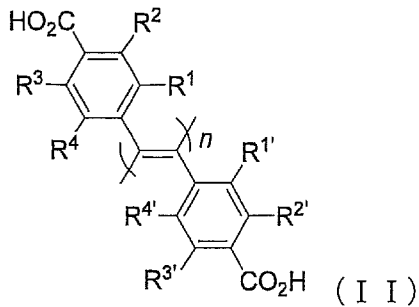
[11] 光学異性体の混合物の純度測定用又は分離用として使用する、上記[10]記載のキラルカラム。

[12] 上記[2]記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物の製造方法であって、式(11)：

[0012]



[化3]



[0013] [式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；並びに  
nは、10以上の整数を示す。]

で表されるポリ（ジフェニルアセチレン）化合物のカルボキシ基を光学活性キラル化合物と縮合させて、アミド化又はエステル化する工程、及び前記アミド化又はエステル化された化合物を加熱処理する工程を含むことを特徴とする、方法。

[13] 加熱処理が、約90℃で行われることを特徴とする、上記[12]記載の方法。

[14] 光学活性キラル化合物が、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、β-メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、

1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-メチル-2-(1-ピペリジノメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン、1-フェニルエチルアルコール、1-フェニル-2-プロパノール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトール、1-アセチル-3-ピロリジノール、1-ベンジル-3-ピロリジノール、2-ブタノール、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、1-メチル-3-ピロリジノール、2-オクタノール、2-ペンタノール、1-(2-ナフチル)エタノール、メントール、ボルネオール、キニジン、キニン、キンコリン、キンコリジン、シンコニジン、シンコニン及びカルボキシ基を保護したアミノ酸からなる群より選択される化合物の光学活性体である、上記[12]又は[13]に記載の方法。

[15] アミド化又はエステル化する工程が、アミド化する工程である、上記[12]～[14]のいずれかに記載の方法。

[16] 光学活性キラル化合物が、(S) - (-) - 1-フェニルエチルアミン又は(R) - (+) - 1-フェニルエチルアミンである、上記[15]に記載の方法。

## 発明の効果

[0014] 本発明の化合物(1)及び化合物(1-h)は、広範なキラル化合物に対し優れた光学分割能を有する。本発明によれば、化合物(1)及び化合物(1-h)を簡便に合成することができる。また、化合物(1)の製造に使用する光学活性キラル化合物として市販の化合物を広く使用できるので、その種類や絶対配置を、分離対象物の種類や溶出順序に応じて容易に選択及び最適化することができるという利点を有する。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1] (a)は、ジメチルスルホキシド/N, N-ジメチルホルムアミド(2:1, v/v)中で測定した化合物(1a)のCDおよびUVスペクトルであり、(b)は、ジメチルスルホキシド/N, N-ジメチルホルムアミド(2:1, v/v)中で測定した化合物(1a-h)のCDおよびUVスペク

トルである。

[図2]実施例2の(2)で得られたキラルカラム(B)による1, 1'-ビ-2-ナフトールのラセミ体のキラル分離クロマトグラム(流速: 0.1 mL/min、溶離液: ヘキサン/2-プロパノール(90:10, v/v))である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明の詳細を説明する。

(定義)

[0017] 本明細書中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。

[0018] 本明細書中、「アルキル(基)」とは、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1以上のアルキル基を意味し、特に炭素数範囲の限定がない場合には、好ましくは、 $C_{1-20}$ アルキル基であり、中でも、 $C_{1-12}$ アルキル基がより好ましく、 $C_{1-6}$ アルキル基が特に好ましい。

[0019] 本明細書中、「 $C_{1-20}$ アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~20のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、エイコシル等が挙げられる。

[0020] 本明細書中、「 $C_{1-12}$ アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~12のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等が挙げられる。

- [0021] 本明細書中、「 $C_{1-6}$ アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～6のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、2-エチルブチル等が挙げられる。
- [0022] 本明細書中、「シクロアルキル(基)」とは、環状アルキル基を意味し、特に炭素数範囲の限定がない場合には、好ましくは、 $C_{3-8}$ シクロアルキル基である。
- [0023] 本明細書中、「 $C_{3-8}$ シクロアルキル(基)」とは、炭素原子数3～8の環状アルキル基を意味し、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が挙げられる。中でも、 $C_{3-6}$ シクロアルキル基が好ましい。
- [0024] 本明細書中、「アルコキシ(基)」とは、直鎖または分岐鎖のアルキル基が酸素原子と結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 $C_{1-6}$ アルコキシ基である。
- [0025] 本明細書中、「 $C_{1-6}$ アルコキシ(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～6のアルコキシ基を意味し、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、 $C_{1-4}$ アルコキシ基が好ましい。
- [0026] 本明細書中、「アルキルチオ(基)」とは、直鎖または分岐鎖のアルキル基が硫黄原子と結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 $C_{1-6}$ アルキルチオ基である。
- [0027] 本明細書中、「 $C_{1-6}$ アルキルチオ(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1～6のアルキルチオ基を意味し、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、*sec*-ブチルチオ、*tert*-ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネ

オペンチルチオ、ヘキシルチオ等が挙げられる。中でも、 $C_{1-4}$ アルキルチオ基が好ましい。

[0028] 本明細書中、「アシル（基）」とは、アルカノイル又はアロイルを意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 $C_{1-7}$ アルカノイル基又は $C_{7-11}$ アロイルである。

[0029] 本明細書中、「 $C_{1-7}$ アルカノイル（基）」とは、炭素原子数1～7の直鎖又は分枝鎖状のホルミル又はアルキルカルボニルであり、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル等が挙げられる。

[0030] 本明細書中、「 $C_{7-11}$ アロイル（基）」とは、炭素原子数7～11のアリールカルボニルであり、ベンゾイル等が挙げられる。

[0031] 本明細書中、「アシルオキシ（基）」とは、アルカノイル基又はアロイル基が酸素原子と結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 $C_{1-7}$ アルカノイルオキシ基又は $C_{7-11}$ アロイルオキシ基である。

[0032] 本明細書中、「 $C_{1-7}$ アルカノイルオキシ（基）」としては、例えば、ホルミルオキシ、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、イソプロピルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、*sec*-ブチルカルボニルオキシ、*tert*-ブチルカルボニルオキシ、ペンチルカルボニルオキシ、イソペンチルカルボニルオキシ、ネオペンチルカルボニルオキシ、ヘキシルカルボニルオキシ等が挙げられる。

[0033] 本明細書中、「 $C_{7-11}$ アロイルオキシ（基）」としては、例えば、ベンゾイルオキシ、1-ナフトイルオキシ、2-ナフトイルオキシ等が挙げられる。

[0034] 本明細書中、「アリール（基）」とは、芳香族性を示す単環式あるいは多環式（縮合）の炭化水素基を意味し、具体的には、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、ピフェニリル、2-アンスリル等の $C_{6-14}$ アリー

ル基を示す。中でもC<sub>6-10</sub>アリール基が好ましい。

- [0035] 本明細書中、「C<sub>6-10</sub>アリール(基)」とは、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチルを示し、フェニルが特に好ましい。
- [0036] 本明細書中、「アラルキル(基)」とは、アルキル基にアリール基が置換した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、C<sub>7-14</sub>アラルキルである。
- [0037] 本明細書中、「C<sub>7-14</sub>アラルキル(基)」とは、「C<sub>1-4</sub>アルキル基」に「C<sub>6-10</sub>アリール基」が置換した基を意味し、例えば、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、(ナフチル-1-イル)メチル、(ナフチル-2-イル)メチル、1-(ナフチル-1-イル)エチル、1-(ナフチル-2-イル)エチル、2-(ナフチル-1-イル)エチル、2-(ナフチル-2-イル)エチル、ピフェニルメチル等が挙げられる。
- [0038] 本明細書中、「トリ置換シリル(基)」とは、同一又は異なる3個の置換基(例、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>6-10</sub>アリール基等)により置換されたシリル基を意味し、当該基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等のトリアルキルシリル基(好ましくは、トリC<sub>1-6</sub>アルキルシリル基)、tert-ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が好ましい。
- [0039] 本明細書中、「トリ置換シロキシ(基)」とは、トリ置換シリル基が酸素原子と結合した基を意味する。当該基としては、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、トリイソプロピルシロキシ基、tert-ブチルジメチルシロキシ基等のトリアルキルシロキシ基(好ましくは、トリC<sub>1-6</sub>アルキルシロキシ基)が好ましい。
- [0040] 本明細書中、「置換されていてもよい」とは、1個以上の置換基を有していてもよいことを意味し、該「置換基」としては、(1)ハロゲン原子、(2)C<sub>1-6</sub>アルキル、(3)C<sub>3-8</sub>シクロアルキル、(4)C<sub>1-6</sub>アルコキシ、(5)C<sub>6-10</sub>アリール、(6)C<sub>7-14</sub>アラルキル、(7)C<sub>1-6</sub>アルキルチオ、(8)トリC<sub>1-6</sub>アルキルシリル基等が挙げられる。中でも、ハロゲン

原子、C<sub>1-6</sub>アルキル、C<sub>1-6</sub>アルコキシ、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、tert-ブチルジメチルシリル等が好ましく、ハロゲン原子がより好ましい。また、複数の置換基が存在する場合、各置換基は、同一でも異なってもよい。

[0041] 本明細書中、「一方向巻きのらせん構造」とは、右巻き又は左巻きのいずれかに片寄ったらせん構造であればよく、好ましくは完全に右巻き又は左巻きのらせん構造である。「一方向巻きのらせん構造」を有する化合物は、分子中に光学活性な官能基を有さなくても、片寄ったらせん構造のみに起因して光学活性を示す。

[0042] 本明細書中、「光学活性」とは、光の平面偏光を回転させる性質、すなわち、旋光能を有する状態を意味する。好ましくは、光学的に純粋な状態である。

[0043] 本明細書中、「光学活性キラル化合物」とは、光の平面偏光を回転させる性質、すなわち、旋光能を有する低分子化合物であり、分子量が1000以下の有機化合物を意味し、特に限定されるものではない。好ましくは、光学的に純粋な不斉炭素原子を1つ有する化合物であり、例えば、光学的に純粋な両エナンチオマーが市販品として入手可能な1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、β-メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-メチル-2-(1-ピペリジノメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン、1-フェニルエチルアルコール、1

ーフェニルー2ープロパノール、1, 2, 3, 4ーテトラヒドロー1ーナフトール、1ーアセチルー3ーピロリジノール、1ーベンジルー3ーピロリジノール、2ーブタノール、 $\alpha$ ーヒドロキシー $\gamma$ ーブチロラクトン、3ーヒドロキシテトラヒドロフラン、1ーメチルー3ーピロリジノール、2ーオクタノール、2ーペンタノール、1ー(2ーナフチル)エタノール、メントール、ボルネオール、キニジン、キニン、キンコリン、キンコリジン、シンコニジン、シンコニン、カルボキシ基を保護したアミノ酸等のキラル化合物の光学活性体が挙げられる。中でも、(R)ー(+)-1ーフェニルエチルアミン又は(S)ー(-)-1ーフェニルエチルアミンが特に好ましい。該光学活性キラル化合物としては、光学的に純粋な化合物を使用するのが好ましいが、低い光学純度の化合物を用いてアミド化又はエステル化した化合物(1)を使用しても、ポリ(ジフェニルアセチレン)主鎖に片寄ったらせん構造を誘起することは可能である。従って、「光学活性キラル化合物」には、光学的に純粋な化合物だけでなく、光学純度の低い化合物も包含される。該低分子化合物は、液体でも固体でもよく、好ましくは、液体である。

[0044] 本明細書中、「ee」とは、鏡像体過剰率(enantiomeric excess)の略称であり、キラルな化合物の光学純度を表す。「ee」は、多い方の鏡像体の物質量から少ない方の鏡像体の物質量を引き、全体の物質量で割った値に100を掛けて算出され、「%ee」で表される。

[0045] 本明細書中、「光学的に純粋な」とは、99%ee以上の光学純度を示す状態を表す。

[0046] 本明細書中、「鏡像異性体」とは、光学活性な低分子化合物中の全ての不斉炭素原子の立体配置が異なっている光学的対掌体を意味し、光学活性な低分子化合物と互いに右手と左手との関係にある1対の光学異性体を構成している。具体的には、例えば、光学活性な低分子化合物が(R)ー(-)-2ーフェニルグリシノールである場合の鏡像異性体は(S)ー(+)-2ーフェニルグリシノールである。

[0047] 本明細書中、「キラル化合物」とは、中心性キラリティー、軸性キラリテ



ィー又は面性キラリティーを持つ化合物を意味し、例えば、中心性キラリティー（不斉中心、すなわち、不斉炭素原子）を持つ化合物が挙げられる。

[0048] 本明細書中、「ラセミ体」とは、キラル化合物の2種類の鏡像異性体（エナンチオマー）が等量存在することにより旋光性を示さなくなった状態の化合物を意味する。

[0049] 本明細書中、「光学異性体分離剤」とは、キラル化合物の光学異性体の混合物を分離させる能力を有する物質であればよく、特に限定されない。

[0050] 本発明の光学異性体分離剤を用いて、光学活性化合物を光学分割する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、超臨界クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動等のクロマトグラフィー法及び膜分離による光学異性体分離等が挙げられる。

[0051] 本発明の光学異性体分離剤を、例えば、高速液体クロマトグラフィー用のカラム充填剤の固定相として使用する場合、溶離液としては、本発明の分離剤を溶解又はこれと反応する液体を除いて特に限定するものではなく、ヘキサン-2-プロパノール等を用いる順相系、アルコール-水等を用いる逆相系のいずれにおいても応用可能である。

[0052] 本発明において、化合物（1）又は化合物（1-h）自体を光学異性体分離剤として使用することもできるが、分離剤の耐圧能力の向上、溶媒置換による膨潤、収縮の防止、理論段数の向上等の目的のため、何らかの担体に担持させることが好ましい。

[0053] 本発明に用いられる担体としては、多孔質有機担体又は多孔質無機担体が挙げられ、好ましくは多孔質無機担体である。多孔質有機担体として適当なものは、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート等からなる高分子物質であり、多孔質無機担体として適当なものは、シリカゲル、アルミナ、マグネシア、ガラス、カオリン、酸化チタン、ケイ酸塩、ヒドロキシアパタイトなどである。特に好ましい担体はシリカゲルである。

[0054] 本発明の化合物（1）又は化合物（1-h）を担体に担持させる方法とし

ては、物理的方法でも化学的方法でもよく、特に限定されない。物理的方法としては、化合物（I）又は化合物（I-h）と多孔質無機担体又は多孔質有機担体を接触させる方法が例示される。また、化学的方法としては、化合物（I）又は化合物（I-h）の製造時にそのポリマーの末端に官能基を付与し、多孔質無機担体又は多孔質有機担体の表面上の官能基と化学的に結合させる方法が挙げられる。

[0055] 本発明の化合物（I）又は化合物（I-h）の担持量としては、用いる担体の種類、物性により異なり、特に限定されるものではないが、担体の重量に対して、通常1～1000重量%の範囲である。

[0056] 本発明の充填剤は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、超臨界クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動などのクロマトグラフィー法及び膜分離による光学異性体分離に用いるのが一般的であるが、特に液体クロマトグラフィー法に応用するのが好ましい。

[0057] 更に本発明の充填剤は、主として光学純度測定を目的に使用される高速液体クロマトグラフィーの分析用キラルカラム、数mg～数kgの光学活性体取得を目的とする単カラム方式の液体クロマトグラフィーの分取用キラルカラム、擬似移動床方式に代表される連続式液体クロマトグラフィーの分取用キラルカラム等に好ましく使用される。

[0058] 本発明の光学異性体分離剤は、上記した液体クロマトグラフィーの充填剤用途のみに限らず、核磁気共鳴スペクトル（NMR）のシフト試薬等としても利用可能である。

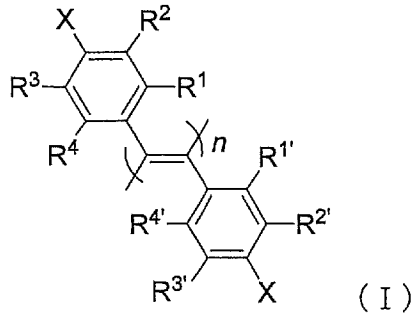
[0059] 本発明の光学異性体分離剤、又は該光学異性体分離剤を担持させてなる充填剤をキラル固定相として用いるキラルカラムにより分離することができる光学異性体の混合物としては、特に限定されないが、分子量が500以下の広範な低分子化合物の光学異性体分離に好適に使用することができる。該低分子化合物としては、特に限定されないが、例えば、置換シクロプロパン類、置換シクロブタン類、2-フェニルシクロヘキサノン、置換されていても

よいビナフトール、アルコール類、金属アセチルアセトナート錯体（例、コバルト等）等が挙げられる。

[0060] （本発明の化合物（I）及び化合物（I-h））

本発明の化合物（I）は、下記式（I）：

[0061] [化4]



[0062] [式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

Xは、光学活性キラル化合物との縮合によりアミド化又はエステル化されたカルボキシ基を示し；並びに

nは、10以上の整数を示す。]

で表されるポリ（ジフェニルアセチレン）化合物であり、また本発明の化合物（I-h）は、化合物（I）のうち、そのポリマー主鎖に一方向巻きのらせん構造を有する化合物である。

[0063] 本発明の化合物（I）の塩（若しくは化合物（I-h）の塩）とは、例えば、無機酸との塩、有機酸との塩、無機塩基との塩、有機塩基との塩、アミノ酸との塩等が挙げられる。

[0064] 無機酸との塩として、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸等との塩が挙げられる。

有機酸との塩として、例えば、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、フマル

酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、酒石酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、グルコン酸、アスコルビン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等との塩が挙げられる。

無機塩基との塩として、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

有機塩基との塩として、例えば、メチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリス（ヒドロキシメチル）メチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N, N'-ジベンジルエチレンジアミン、グアニジン、ピリジン、ピコリン、コリン、シンコニン、メグルミン等との塩が挙げられる。

アミノ酸との塩として、例えば、リジン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等との塩が挙げられる。

本発明の化合物（1）の塩（若しくは化合物（1-h）の塩）は、好ましくは、無機塩基または有機塩基との塩である。

[0065] 本発明の化合物（1）（若しくは化合物（1-h））又はその塩の溶媒和物とは、本発明の化合物（1）（若しくは化合物（1-h））又はその塩に、溶媒の分子が配位したものであり、水和物も包含される。例えば、本発明の化合物（1）（若しくは化合物（1-h））またはその塩の水和物、エタノール和物、ジメチルスルホキシド和物等が挙げられる。

[0066] 以下、本発明の化合物（1）の各基について説明する。

[0067] R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を表す。

[0068] R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、好ましくは、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基

、置換されていてもよいアルコキシ基、トリアルキルシリル基又はトリアルキルシロキシ基であり、より好ましくは、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-6</sub>アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよいC<sub>1-6</sub>アルコキシ基、トリC<sub>1-6</sub>アルキルシリル基又はトリC<sub>1-6</sub>アルキルシロキシ基であり、中でも、水素原子又はハロゲン原子が特に好ましい。

[0069] R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、好ましくは、R<sup>1</sup>とR<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>3'</sup>及びR<sup>4</sup>とR<sup>4'</sup>が、それぞれ同一の基である。R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>の全てが同一の基であってもよい。

[0070] Xは、光学活性キラル化合物との縮合によりアミド化又はエステル化されたカルボキシ基を表す。光学活性キラル化合物としては、前記例示した化合物が挙げられる。

[0071] Xは、好ましくは、光学活性キラルアミンとの縮合によりアミド化されたカルボキシ基である。光学活性キラルアミンとしては、光学活性キラル化合物として前記例示した化合物のうち、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、β-メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1, 2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン、カルボキシ基を保護したアミノ酸等の光学活性体が挙げられる。

[0072] Xは、より好ましくは、(R)-(+)-1-フェニルエチルアミン又は

(S) - (-) - 1-フェニルエチルアミンとの縮合によりアミド化されたカルボキシ基である。

[0073] nは、10以上の整数であり、好ましくは、100以上10000以下の整数である。

[0074] 本発明の化合物(1)としては、以下の化合物が好適である。

[化合物(1A)]

R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、トリアルキルシリル基又はトリアルキルシロキシ基であり、且つR<sup>1</sup>とR<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>3'</sup>及びR<sup>4</sup>とR<sup>4'</sup>が、それぞれ同一の基であり；

Xは、光学活性キラルアミン(例、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、β-メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン、カルボキシ基を保護したアミノ酸等の光学活性体)との縮合によりアミド化されたカルボキシ基であり；並びに

nが、10以上の整数である、化合物(1)。

[0075] より好適な化合物(1)は、以下の化合物である。

[化合物(1B)]

R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>4'</sup>は、独立してそれぞれ

れ水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-6}$ アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-6}$ アルコキシ基、トリ $C_{1-6}$ アルキルシリル基又はトリ $C_{1-6}$ アルキルシロキシ基であり、且つ $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

Xは、光学活性キラルアミン（前記例示した化合物）との縮合によりアミド化されたカルボキシ基であり；並びに

nが、10以上10000以下の整数である、化合物（I）。

[0076] 更に好適な化合物（I）は、以下の化合物である。

[化合物（IC）]

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ水素原子又はハロゲン原子であり、且つ $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

Xは、（R）-（+）-1-フェニルエチルアミン又は（S）-（-）-1-フェニルエチルアミンとの縮合によりアミド化されたカルボキシ基であり；並びに

nが、100以上10000以下の整数である、化合物（I）。

[0077] 本発明の化合物（I）のうち、その2次構造として主鎖に一方向巻きのらせん構造を有する化合物（I-h）がより好ましく、中でも、上記した化合物（IA）、化合物（IB）及び化合物（IC）の主鎖に一方向巻きのらせん構造を有する化合物（IA-h）、化合物（IB-h）及び化合物（IC-h）が特に好ましい。

[0078] 本発明の化合物（I）若しくは化合物（I-h）の数平均重合度（1分子中に含まれるジフェニルエチレン単位の平均数）は、10以上、好ましくは100以上であり、特に上限はないが、10000以下であることが取り扱いの容易さの点で望ましい。

[0079] また、本発明の化合物（I）若しくは化合物（I-h）は、同位元素（例えば、 $^3H$ 、 $^2H$ （D）、 $^{14}C$ 、 $^{35}S$ 等）で標識されていてもよい。

[0080] (本発明の化合物(1)及び化合物(1-h)の合成)

本発明の化合物(1)及び化合物(1-h)の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、以下のような反応を経て合成することができる。

[0081] 原料化合物は、特に述べない限り、市販品として容易に入手できるか、あるいは、自体公知の方法またはこれらに準ずる方法に従って製造することができる。

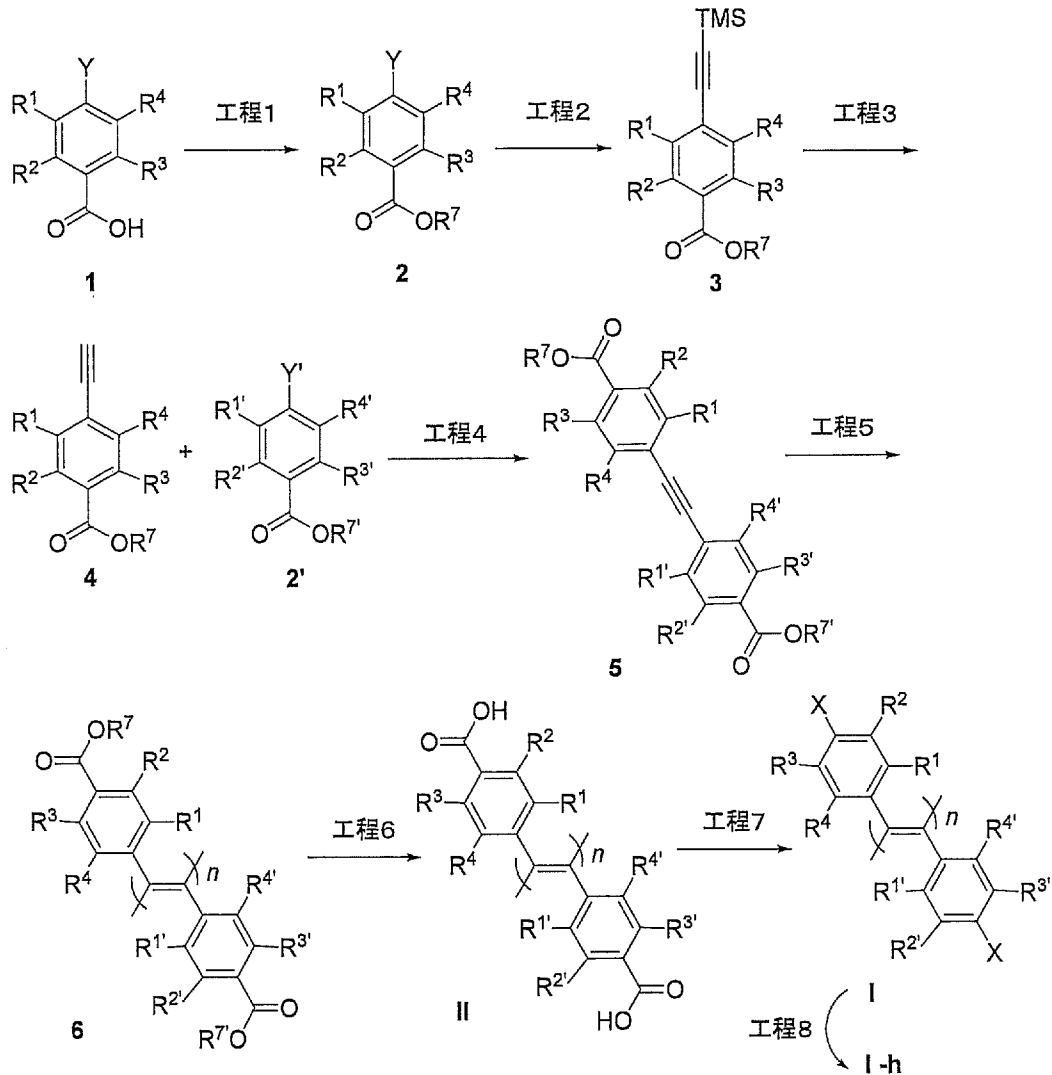
[0082] なお、以下の反応式中の各工程で得られた化合物は、反応液のままか粗生成物として次の反応に用いることもできる。あるいは、該化合物は常法に従って反応混合物から単離することもでき、再結晶、蒸留、クロマトグラフィーなどの通常分離手段により容易に精製することができる。

[0083] 本発明の化合物(1)及び化合物(1-h)は、例えば、以下の工程により製造することができる。

[0084]



## [化5]



[0085] [式中、Y及びY'は、ハロゲン原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等の脱離基を示し、R<sup>7</sup>及びR<sup>7'</sup>は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基を示し、他の記号は、前記と同義である。]

## [0086] 工程1

当該工程は、化合物1をエステル化して、化合物2を製造する工程である。

。

当該反応は、自体公知の方法（例えば、酸ハライドへと変換後、アルコール（R<sup>7</sup>OH）と反応させる方法、縮合剤及び塩基存在下でアルコール（R<sup>7</sup>OH）と反応させる方法等）により行われる。

[0087] 酸ハライドへの変換に使用するハロゲン化剤としては、例えば、塩化チオニル、塩化オキサリル等が挙げられる。

溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類等あるいはそれらの混合物が挙げられる。

反応温度は、通常 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $20^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常1～30時間である。

[0088] 縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド (DIC)、N-エチル-N'-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]カルボジイミドおよびその塩酸塩 (EDC·HCl)、ヘキサフルオロリン酸 (ベンゾトリアゾール-1-イルオキシ)トリピロリジノホスホニウム (PyBop)、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウム テトラフルオロボレート (TBTU)、1-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]-5-クロロ-1H-ベンゾトリアゾリウム3-オキシド ヘキサフルオロホスフェート (HCTU)、O-ベンゾトリアゾール-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロボレート (HBTU)等が挙げられる。

縮合剤の使用量は、化合物1 (1当量) に対して、1～10当量使用することができ、好ましくは1～5モルである。

溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類等あるいはそれらの混合物が挙げられ、中でも、トルエン、テトラヒドロフラン等が好ましい。

反応温度は、通常 $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ ～ $20^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常1～30時間である。

[0089] 工程2

当該工程は、化合物2の脱離基Y (好ましくは、ヨウ素) を菌頭カップリ

ング条件下でトリメチルシリルエチニル基に置換して、化合物3へと変換する工程である。

当該反応は、反応に影響を及ぼさない溶媒中、塩基存在下、金属触媒を用いて行われる。

[0090] 金属触媒としては、例えば、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）（ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）（ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ）、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム（II）（ $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ）等のパラジウム化合物が挙げられ、中でも、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）が好ましい。

該金属触媒の使用量は、化合物2（1当量）に対して、通常0.001～1当量である。

[0091] 塩基としては、例えば、トリエチルアミン等の有機塩基やアンモニア等の無機塩基が挙げられ、中でもトリエチルアミンが好ましい。

該塩基は、溶媒として使用することもでき、該塩基の使用量は、化合物2（1当量）に対して、通常10～1000当量である。

[0092] 当該工程においては、必要に応じてヨウ化銅や臭化銅等の銅化合物、2-ジシクロヘキシルホスフィノー2'，4'，6'-トリイソプロピルビフェニル等のホスフィン化合物等の添加物を添加してもよい。

[0093] 溶媒としては、例えば、テトラヒドロフランや1，4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトニトリルやジメチルホルムアミド等の極性溶媒、又はベンゼン等の炭化水素溶媒が挙げられ、中でも、テトラヒドロフランが好ましい。

[0094] 反応温度は、通常-10℃～100℃、好ましくは0℃～50℃である。

反応時間は、通常0.5～24時間である。

[0095] 工程3

当該工程は、化合物3のトリメチルシリル基を除去することにより、化合

物4へと変換する工程である。

当該反応は、反応に影響を及ぼさない溶媒中、塩基又はフッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム等のフッ化物イオン源を用いて行われる。

[0096] 塩基としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基が挙げられ、中でも、炭酸カリウムが好ましい。

該塩基の使用量は、化合物3（1当量）に対して、通常1～10当量である。

[0097] 溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル（DME）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム（diglyme））等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、テトラヒドロフランとメタノール、DMEとメタノールのような混合溶媒等が挙げられ、中でもテトラヒドロフランとメタノールの混合溶媒が好ましい。

[0098] 反応温度は、通常-20℃～100℃、好ましくは-10℃～40℃である。

反応時間は、通常0.5～24時間である。

[0099] 工程4

当該工程は、化合物2'の脱離基Y'（好ましくは、ヨウ素）を菌頭カップリング条件下で化合物4とカップリング反応を行い、化合物5へと変換する工程である。

[0100] 当該カップリング反応は、工程2と同様の反応形態及び反応条件により行うことができる。

[0101] 工程5

当該工程は、化合物5を重合させることにより、化合物6へと変換する工程である。

当該反応は、反応に影響を及ぼさない溶媒中、窒素雰囲気下、金属触媒を用いて行われる。

[0102] 金属触媒としては、塩化タングステン（V I）及びテトラフェニルすず（I V）の混合触媒が好ましい。

該金属触媒の使用量は、化合物5（1当量）に対して、通常0.0001～0.2当量、好ましくは、0.001～0.1当量である。

[0103] 溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等あるいはそれらの混合物が挙げられ、中でも、トルエン等が好ましい。

[0104] 当該工程で使用される溶媒の量は、例えば、化合物5が0.001～1M程度の濃度となる量が好ましい。特に0.1～0.5M程度の濃度となる量が好ましい。

[0105] 反応温度は、通常-10℃～200℃、好ましくは10℃～120℃である。

反応時間は、通常0.5～30時間である。

[0106] 工程6

当該工程は、化合物6のエステルを加水分解して、化合物（I I）に変換する工程である。

当該反応は、反応に影響を及ぼさない溶媒中、塩基を用いて行われる。

[0107] 塩基としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が挙げられ、中でも、水酸化カリウムが好ましい。

該塩基の使用量は、化合物6（1当量）に対して、通常1～100当量である。

[0108] 溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル（DME）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム（diglyme））等のエーテル系溶媒と水の混合溶媒等が挙げられ、中でもテトラヒドロフランと水の混合溶媒が好ましい。

[0109] 反応温度は、通常0℃～100℃、好ましくは10℃～80℃である。

反応時間は、通常0.5～30時間である。

## [0110] 工程 7

当該工程は、化合物 (11) のカルボキシ基を光学活性キラル化合物との縮合反応によりアミド化又はエステル化して化合物 (1) に変換する工程である。

[0111] 当該エステル化は、アルコールとして光学活性キラルアルコール（好ましくは、例えば、光学活性キラル化合物として前記例示した化合物のうち、1-フェニルエチルアルコール、1-フェニル-2-プロパノール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトール、1-アセチル-3-ピロリジノール、1-ベンジル-3-ピロリジノール、2-ブタノール、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、1-メチル-3-ピロリジノール、2-オクタノール、2-ペンタノール、1-(2-ナフチル)エタノール、メントール、ボルネオール、キニジン、キニン、キンコリン、キンコリジン、シンコニジン、シンコニン等)を使用する以外は、工程 1 と同様の反応形態及び反応条件により行うことができる。

[0112] 当該アミド化は、自体公知の方法に従い、縮合剤存在下で化合物 (11) と光学活性キラルアミン（好ましくは、前記例示した化合物である。）とを反応させる方法等により行われる。

当該反応は、反応に影響を及ぼさない溶媒中、必要に応じて縮合添加剤存在下、縮合剤を用いて行われる。

[0113] 縮合添加剤としては、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (HOBt)、1-ヒドロキシー-1H-1, 2, 3-トリアゾール-5-カルボン酸エチルエステル (HOCt)、1-ヒドロキシー-7-アザベンゾトリアゾール (HOAt) 等が挙げられる。

縮合添加剤の使用量は、化合物 (11) 1 当量に対して、好ましくは 0.05 ~ 1.5 当量である。

[0114] 縮合剤としては、4-(4, 6-ジメトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド (DMT-MM)、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド (D

IC)、N-エチル-N' - [3-(ジメチルアミノ)プロピル]カルボジイミドおよびその塩酸塩(EDC·HCl)、ヘキサフルオロリン酸(ベンゾトリアゾール-1-イルオキシ)トリピロリジノホスホニウム(PyBop)、O-(ベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウム テトラフルオロボレート(TBTU)、1-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]-5-クロロ-1H-ベンゾトリアゾリウム-3-オキシド ヘキサフルオロホスフェート(HCTU)、O-ベンゾトリアゾール-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウム ヘキサフルオロボレート(HBTU)等が挙げられるが、水系溶媒中でも使用可能なDMT-MMが特に好適である。

縮合剤の使用量は、化合物(1)1当量に対して、1~10当量使用することができ、好ましくは1~5当量である。

溶媒としては、例えば、水；ジメチルスルホキシド(DMSO)；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類等あるいはそれらの混合物が挙げられ、中でも、水とDMSOの混合溶媒等が好ましい。

反応温度は、通常0~40℃、好ましくは0℃~室温であり、反応時間は、通常1~30時間である。

#### [0115] 工程8

当該工程は、化合物(1)の主鎖に一方向巻きのらせん構造を形成させて、化合物(1-h)に変換する工程である。

当該反応は、反応に影響を及ぼさない溶媒中で化合物(1)を加熱処理して行われる。

[0116] 溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルアセトアミド(DMA)、又はそれらの混合溶媒が挙げられ、中でも、DMF/DMSO混合溶媒が好ましい。

反応温度は、通常10℃~200℃、好ましくは80℃~100℃であり

、反応時間は、通常1～30時間である。

[0117] 化合物(1)に一方向巻きのらせんキラリティーが誘起されたか否か(すなわち、化合物(1-h)が形成されたか否か)は、CD及びUVスペクトルを測定することにより確認することができる。

[0118] 化合物(1)にどの程度の光学純度で一方向巻きのらせんキラリティーが誘起されたかどうか(すなわち、化合物(1-h)のらせんキラリティーの片寄りの程度)は、CDスペクトルのピーク強度( $\Delta \epsilon$ )を測定することにより確認することができる。すなわち、ピーク強度が大きいほど、らせんの巻き方向が一方向に片寄っていることを示す。

[0119] (本発明の化合物(1)又は化合物(1-h)を担持してなるキラルカラム用充填剤、及び該充填剤が充填された高速液体クロマトグラフィー用キラルカラムの製造方法)

本発明の化合物(1)又は化合物(1-h)は、それ自体を光学異性体分離剤として使用することもできるが、通常、多孔質有機担体又は多孔質無機担体等の担体に担持させることが好ましい。

[0120] 本発明に用いられる最も好ましい担体はシリカゲルであり、シリカゲルの粒径は0.1 $\mu\text{m}$ ～300 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1 $\mu\text{m}$ ～10 $\mu\text{m}$ であり、平均孔径は10 $\text{\AA}$ ～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは50 $\text{\AA}$ ～50000 $\text{\AA}$ である。

[0121] 本発明の化合物(1)又は化合物(1-h)のシリカゲルへの担持方法としては、最も簡便には、本発明の化合物(1)又は化合物(1-h)をアセトン/テトラヒドロフラン混合溶媒に溶解し、シリカゲルにコーティングして担持させる方法が挙げられる。

[0122] 本発明の化合物(1)又は化合物(1-h)のシリカゲルへの担持量は、熱重量分析を用いて確認することができる。

[0123] 本発明の化合物(1)又は化合物(1-h)が担持されたシリカゲルをスラリー法(溶媒としては、ヘキサンが好ましい。)によりカラムに充填することによりキラルカラムを調製することができる。

## 実施例



[0124] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらより何ら限定されるものではない。

[0125] 反応は、Merck 60 F254 シリカゲルプレート（厚さ0.25 mm）を用いて、薄層クロマトグラフィーによりモニターした。

$^1\text{H}$ 及び $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルは、JEOL ECA500を用い、重クロロホルム、重ジメチルスルホキシド及び重水を溶媒として測定した。 $^1\text{H}$ -NMRについてのデータは、化学シフト（ $\delta$  ppm）、多重度（s=シングレット、d=ダブルット、t=トリプレット、q=カルテット、quint=クインテット、m=マルチプレット、dd=ダブルダブルット、dt=ダブルトリプレット、brs=ブロードシングレット）、カップリング定数（Hz）、積分及び割当てとして報告する。

フラッシュクロマトグラフィーは、関東化学株式会社（日本、東京）のシリカゲル60Nを用いて行った。

平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（日本分光製高速液体クロマトグラフィーポンプ PU-2080、日本分光製紫外可視検出器 UV-970、日本分光製カラムオープン CO-1560、Shodex製カラム KF-805L）によりポリスチレン換算で算出した。

調製した本発明の化合物（1）の分離能の測定には日本分光製高速液体クロマトグラフィーポンプPU-2080、日本分光製紫外可視検出器 MD-910、日本分光製旋光検出器 OR-990を用いた。円二色性（CD）測定は日本分光製円二色性分散計 J-725、紫外可視吸収測定は日本分光製紫外可視分光光度計 V-570、赤外吸収測定は、日本分光製赤外分光光度計 FT/IR-460を用いて行った。

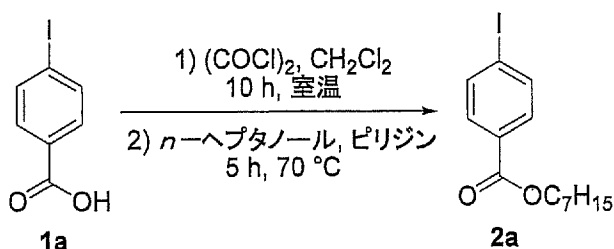
以下の実施例中の「室温」は通常約10℃ないし約25℃を示す。混合溶媒において示した比は、特に断らない限り容量比を示す。％は、特に断らない限り重量％を示す。

[0126] 実施例 1

化合物（1a）の合成

[0127] (1) 4-ヨード安息香酸ヘプチル (2a) の合成

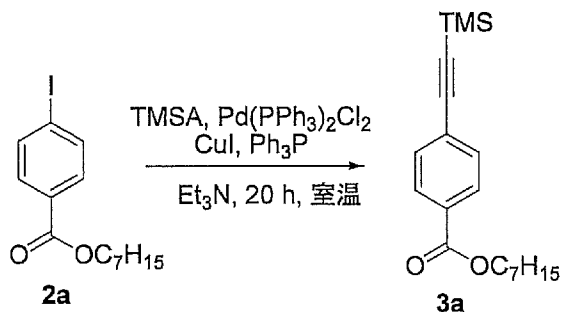
[0128] [化6]



[0129] 窒素雰囲気下、4-ヨード安息香酸 (1a) (10.6 g, 42.9 mmol) を脱水ジクロロメタン (140 mL) に溶解し、脱水 *N,N*-ジメチルホルムアミドを数滴加えた。その後、0 °C で塩化オキサリル (4.50 mL, 42.4 mmol) を加え室温で10時間攪拌した。溶媒除去した後、脱水ピリジン (70 mL) と *n*-ヘプタノール (7.0 mL, 49.4 mmol) を加え、70 °C で5時間攪拌した。反応溶媒を除去した後、酢酸エチルで希釈し、蒸留水と飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した。溶媒を減圧除去し、残渣をカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 19) で精製することにより、4-ヨード安息香酸ヘプチル (2a) (14.5 g、収率97%) を油状液体として得た。

[0130] (2) 4-[(トリメチルシリル)エチニル]安息香酸ヘプチル (3a) の合成

[0131] [化7]

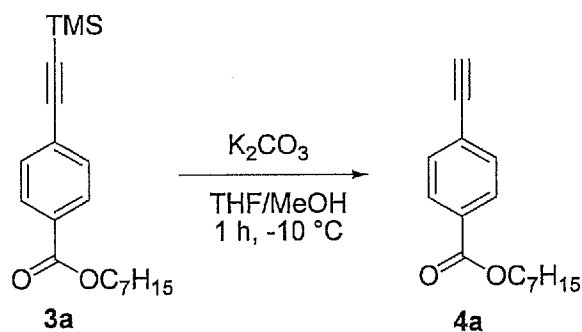


[0132] 窒素雰囲気下、4-ヨード安息香酸ヘプチル (2a) (10.1 g, 29.3 mmol) を脱水トリエチルアミン (50 mL) に溶解し、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

h<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.0820 g, 0.117 mmol)、トリフェニルホスフィン (0.126 g, 0.480 mmol)、ヨウ化銅 (I) (0.135 g, 0.192 mmol)、トリメチルシリルアセチレン (TMSA) (4.30 mL, 31.7 mmol) を加え、室温で20時間攪拌した。反応溶液をセライトろ過した後、溶媒を減圧除去し、残渣をカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル：ヘキサン=1：30) で精製することにより、4-[(トリメチルシリル)エチニル]安息香酸ヘプチル (3a) (9.23 g、収率98%) を油状液体として得た。

[0133] (3) 4-エチニル安息香酸ヘプチル (4a) の合成

[0134] [化8]

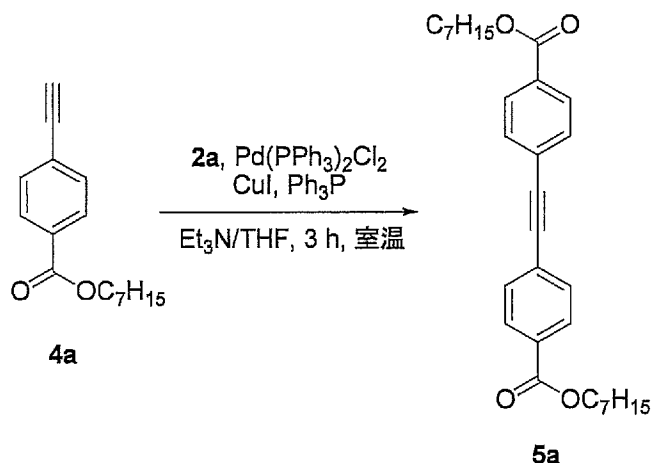


[0135] 4-[(トリメチルシリル)エチニル]安息香酸ヘプチル (3a) (10.4 g, 32.8 mmol) をテトラヒドロフラン/メタノール (3/1, v/v) (400 mL) に溶解し、炭酸カリウム (1.00 g, 7.24 mmol) を加え、-10°Cで1時間攪拌した。反応溶媒を濃縮した後、酢酸エチルで希釈し、1 N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した。溶媒を減圧除去し、残渣をカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル：ヘキサン=1：25) で精製することにより、4-エチニル安息香酸ヘプチル (4a) (6.58 g、収率82%) を油状液体として得た。

[0136] (4) ビス [(4-ヘプチロキシカルボニル)フェニル]アセチレン (5a) の合成

[0137]

[化9]



[0138] 窒素雰囲気下、4-ヨード安息香酸ヘプチル (2a) (3.64 g, 10.5 mmol) を脱水トリエチルアミン (8.6 mL) に溶解し、脱水テトラヒドロフラン (4.0 mL)、トリフェニルホスフィン (39.3 mg, 0.150 mmol)、ヨウ化銅 (I) (43.8 mg, 0.230 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (27.9 mg, 0.0397 mmol) を加えた。その後、4-エチニル安息香酸ヘプチル (4a) (2.64 g, 10.8 mmol) を脱水テトラヒドロフラン (2.0 mL) に溶かした溶液をゆっくり滴下し、室温で3時間攪拌した。反応溶液をセライトろ過し、減圧除去した後、酢酸エチルで希釈し、水、飽和食塩水で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した。溶媒を減圧除去し、残渣をカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル：ヘキサン=1：10) で精製した。続いてメタノール／エタノール (5：1, v/v) で再結晶を行い、ビス [(4-ヘプチロキシカルボニル)フェニル]アセチレン (5a) (4.64 g、収率95%) を白色固体として得た。

mp : 61.3 – 62.4 °C ;

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 1943 (C≡C), 1707 (C=O) ;

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt) : δ 8.04 (d, J=8.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.60 (d, J=8.0 Hz, 4H, Ar-H), 4.33 (t, J=6.6 Hz, 4H, 2OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.7

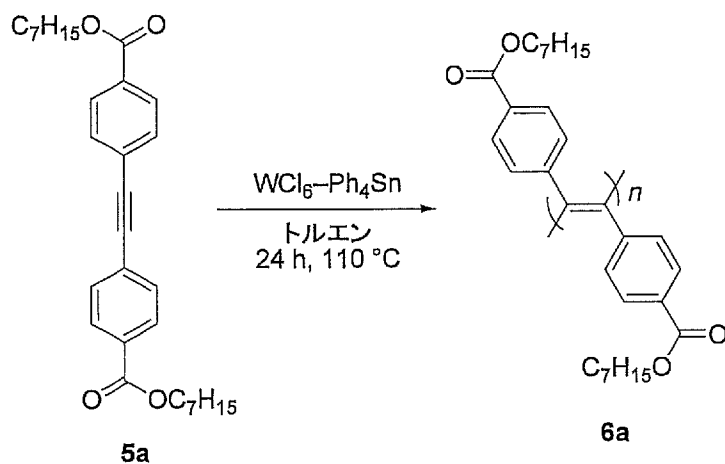
6 (quint,  $J=6.6$  Hz, 4H,  $2OCH_2CH_2$ ), 1.25–1.47 (m, 16H,  $8CH_2$ ), 0.90 (t,  $J=6.9$  Hz, 6H,  $2CH_3$ );

$^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ , rt):  $\delta$  166.19, 131.76, 130.46, 129.68, 127.38, 91.49, 65.56, 31.88, 29.11, 28.85, 26.15, 22.75, 14.23;

元素分析: Calcd for  $C_{30}H_{38}O_4$ : C, 77.89; H, 8.28. Found: C, 77.60; H, 8.37.

[0139] (5) 化合物 (5a) の重合による化合物 (6a) の合成

[0140] [化10]



[0141] 窒素雰囲気下、シュレンク管にビス [(4-ヘプチロキシカルボニル)フェニル] アセチレン (5a) (600 mg, 1.30 mmol)、塩化タングステン (VI) (51.6 mg, 0.130 mmol)、テトラフェニルすず (IV) (55.5 mg, 0.130 mmol) を入れ、真空蒸留した脱水トルエン (2.6 mL) を加えた。その後、110 °C で24時間攪拌した。室温まで冷却後、大量のメタノールに再沈殿させ、遠心分離により黄土色固体を得た。続いて、少量のトルエンに溶解させ、大量のテトラヒドロフラン/メタノール (3:1, v/v) 混合溶媒に再沈殿させ、遠心分離によりポリ (ジフェニルアセチレン) ヘプチルエステル (化合物 (6a)) (

404 mg、収率67%)を黄土色固体として回収した。ゲル浸透クロマトグラフィー測定により求めた化合物(6a)のポリスチレン換算の数平均分子量 $M_n$ は $1.46 \times 10^4$ であり分散度 $M_w/M_n$ は1.58であった。

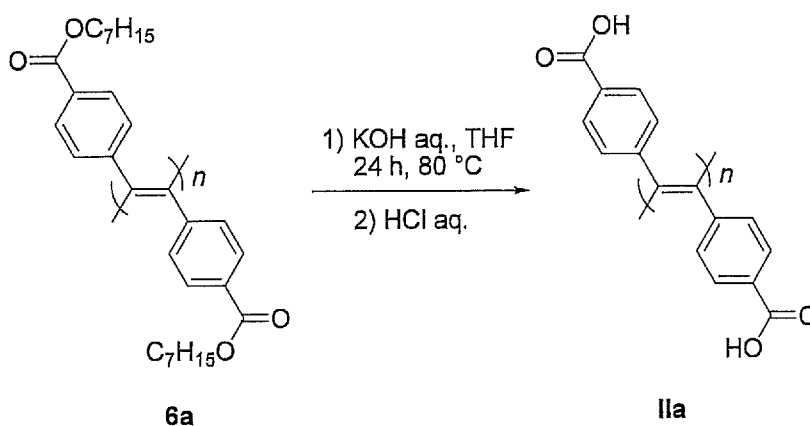
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1721 (C=O);

$^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 50°C):  $\delta$  7.16–7.28 (br, 4H, Ar-H), 6.41–6.71 (br, 2H, Ar-H), 5.92–6.15 (br, 2H, Ar-H), 4.03–4.48 (br, 4H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.60–1.93 (br, 4H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.25–1.47 (br, 16H,  $8\text{CH}_2$ ), 0.79–1.04 (br, 6H,  $2\text{CH}_3$ );

元素分析: Calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_4$ : C, 77.89; H, 8.28. Found: C, 77.40; H, 8.42.

[0142] (6) 化合物(6a)の加水分解による化合物(IIa)の合成

[0143] [化11]



[0144] 化合物(6a)(400mg)をテトラヒドロフラン(15mL)に溶解し、4N水酸化カリウム水溶液(35mL)を加え、80°Cで2時間攪拌した。その後、テトラヒドロフランを留去し、4N水酸化カリウム水溶液(30mL)を加え、80°Cで24時間攪拌した。反応溶液に蒸留水を加えた後、ジエチルエーテル、クロロホルムで洗浄した。水層に1N塩酸水溶液を加えて酸性にし、析出した固体を遠心分離により回収し、その後、蒸留水で洗浄することによりポリ(ジフェニルアセチレン)カルボン酸(光学不活性体

) (化合物 (I Ia)) (180 mg、収率 78%) を褐色固体として得た。

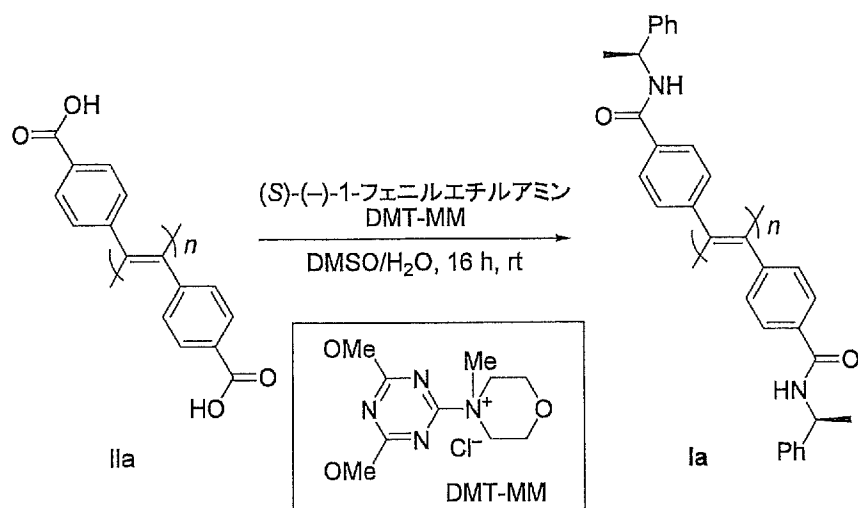
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1701 (C=O) ;

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}/\text{D}_2\text{O}$  (1 : 1, v/v), 80°C) :  $\delta$  7.19–6.88 (br, 4H, Ar-H), 6.53–6.31 (br, 2H, Ar-H), 6.12–5.82 (br, 2H, Ar-H) ;

元素分析 : Calcd for  $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O})_n$  : C, 63.20 ; H, 4.71. Found : C, 63.04 ; H, 4.55.

[0145] (7) 化合物 (I Ia) と (S) - (-) - 1 - フェニルエチルアミンとの縮合による化合物 (I a) の合成

[0146] [化12]

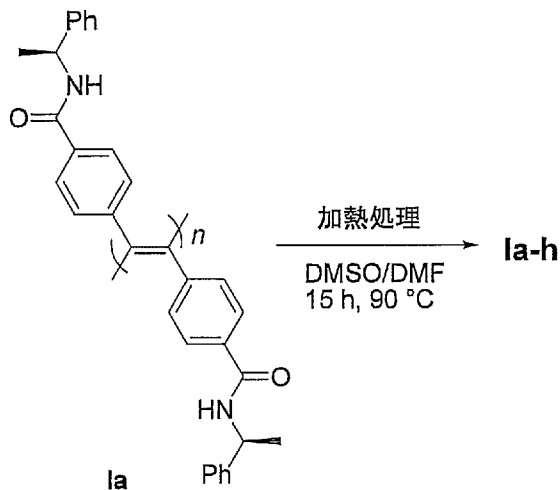


[0147] 化合物 (I Ia) (120 mg, 0.451 mmol) をジメチルスルホキシド/水 (5 : 1, v/v) (21 mL) に溶解し、(S) - (-) - 1 - フェニルエチルアミン (223  $\mu\text{L}$ , 1.88 mmol)、DMT-MM (520 mg, 1.88 mmol) を加え、室温で 16 時間攪拌した。反応溶液を大量のヘキサン/エタノール (5 : 1, v/v) 混合溶媒に再沈殿し、遠心分離により回収した後、ヘキサンで洗浄することにより化合物 (I a) (125 mg、収率 60%) を黄色固体として得た。

[0148] (8) 化合物 (I a) の加熱処理による一方向巻きのらせん構造を有する光

## 学活性な化合物 (I a - h) の合成

[0149] [化13]



[0150] 前記 (7) により得られた化合物 (I a) (150 mg) をジメチルスルホキシド/N, N-ジメチルホルムアミド (2 : 1, v/v) (16 mL) に溶解し、90 °C で 15 時間加熱した。反応液を濃縮後、大量のメタノールに再沈殿させ、遠心分離により化合物 (I a - h) (147 mg) を収率 98% で得た。得られた化合物 (I a - h) をジメチルスルホキシド/N, N-ジメチルホルムアミド (2 : 1, v/v) に溶解し、CD および UV スペクトルを測定した結果を図 1 に示した。90 °C で加熱することで主鎖の吸収領域に、強い誘起 CD が発現することが確認された。これにより化合物 (I a) に一方向巻きのらせん構造が誘起され、一方向巻きのらせん構造を有する光学活性な化合物 (I a - h) が生成したことが確認できた。

[0151] 実施例 2

## カラムの調製と不斉識別能評価

[0152] (1) 化合物 (I a) を担持させた光学分割用キラルカラム (A) の調製  
 化合物 (I a) (150 mg) をアセトン/テトラヒドロフラン (4 : 1, v/v) (5 mL) に溶解し、メンブランフィルター (0.2 μm) によりろ過を行った後、HPLC 用のシリカゲル (ダイソー製 : 粒径 7 μm) に担持した。得られたポリマー担持ゲルをスラリー法 (溶媒 : ヘキサン) により長さ 25 cm、内径 0.20 cm のステンレスカラムに充填した。



[0153] (2) 化合物 (1 a - h) を担持させた光学分割用キラルカラム (B) の調製

化合物 (1 a - h) (150 mg) をアセトン/テトラヒドロフラン (2 : 1, v/v) (5 mL) に溶解し、メンブランフィルター (0.2  $\mu$ m) によりろ過を行った後、HPLC用のシリカゲル (ダイソー製: 粒径7  $\mu$ m) に担持した。得られたポリマー担持ゲルをスラリー法 (溶媒: ヘキサン) により長さ25 cm、内径0.20 cmのステンレスカラムに充填した。

[0154] (3) キラルカラム (A)、(B) を用いた1, 1' - ビー2 - ナフトールの光学分割


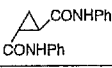
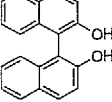
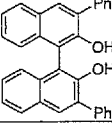
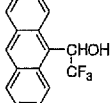
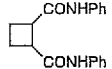
上記 (1)、(2) の操作で調製されたキラルカラム (A)、(B) を用いて、1, 1' - ビー2 - ナフトールのラセミ体の光学分割をHPLCにより行った (室温: 約20°C)。溶離液にはヘキサン/2 - プロパノール = 90/10 (v/v) を用いて、流速は0.1 mL/分とした。また、溶離液がカラムを素通りする時間  $t_0$  は1, 3, 5 - トリ - tert - ブチルベンゼンの溶出時間から求めた。その結果、キラルカラム (A) を用いた場合には、 $k_1 = 1.52$ 、 $\alpha = 1.34$  と見積もられ、キラルカラム (B) を用いた場合には、 $k_1 = 0.80$ 、 $\alpha = 1.53$  と見積もられた (表1、図2 (キラルカラム (B) による分離結果))。

[0155] (3) HPLCによるキラルカラム (A)、(B) の不斉識別能の確認

上記 (1)、(2) の操作で調製されたキラルカラム (A)、(B) を用いて、様々な化合物のラセミ体の光学分割をHPLC (流速は、0.1 mL/分 (ヘキサン/2 - プロパノール = 90/10 又は 99/1)) により行った。その分離条件と結果を表1に示した。いずれのカラムを用いても光学分割は可能であるが、キラルカラム (B) を用いた方が、分離係数 ( $\alpha$ ) の値が増加していることから、加熱処理により主鎖にらせんのキラリティーを誘起することにより光学分割能がより顕著に向上することが確認できた。

[0156]

[表1]

No.	ラセミ体	溶離液	キラルカラム(A)		キラルカラム(B)	
			$k_1^*$	分離係数 $\alpha^{**}$	$k_1^*$	分離係数 $\alpha^{**}$
1		ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 99/1	1.05	1.14	0.36	1.35 (-)
2		ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 90/10	0.47	1.64 (+)	0.12	1.98 (+)
3		ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 90/10	1.52	1.34 (-)	0.80	1.53 (-)
4		ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 90/10	1.39	1.47	0.78	1.62 (n. d.)
5		ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 99/1	10.5	1	4.14	1.2 (n. d.)
6		ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 90/10	1.02	1	0.60	1.39 (+)
7	Co(acac) <sub>3</sub>	ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 90/10	5.95	1	3.37	1.54 (-)
8	Cr(acac) <sub>3</sub>	ヘキサン/2-ブ <sup>o</sup> ロパ <sup>o</sup> ノール = 90/10	—	—	2.80	1.69 (+)

\*  $k_1$  : 最初に溶出するエナンチオマーの保持係数

\*\* 括弧内の符号は先に溶出するエナンチオマーの旋光性

[0157] ここで保持係数  $k_1$  とは、最初に溶出するエナンチオマーが充填剤とどの程度強く相互作用しているかどうかを表す指標であり、具体的には、式： $k_1 = (t_1 - t_0) / t_0$  (式中、 $t_1$  : 最初に溶出するエナンチオマーの溶出時間、 $t_0$  : 充填剤と全く相互作用しない物質 (1, 3, 5-トリ-tert-ブチルベンゼン) が溶出してくる時間) で表される式により算出される。また、分離係数  $\alpha$  とは、両エナンチオマーの保持係数の比を意味し、具体的には、式： $\alpha = k_2 / k_1$  (式中、 $k_1$  : 先に溶出するエナンチオマーの保持係数、 $k_2$  : 後から溶出するエナンチオマーの保持係数) で表される式により算出される。一般には、 $\alpha$  が 1 の場合、溶出時間が全く同じで分離されないことを意味し、 $\alpha > 1$  であれば、両エナンチオマーが分離可能であることを示し、一般に  $\alpha$  が 1.2 以上であれば、ピークの裾まで完全に分離可能であることを示す。

[0158] 表1によれば、本発明の化合物(1)又は化合物(1-h)をHPLCカラムのキラル固定相として使用することにより、アミド、ケトン、フェノール、アルコール、金属錯体等の広範なキラル化合物のラセミ体を極めて効率良く分離できることが確認された。

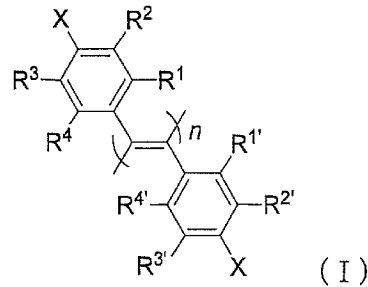
### 産業上の利用可能性

[0159] 本発明によれば、光学活性なポリ(ジフェニルアセチレン)化合物(化合物(1))及びその主鎖に一方向巻きのらせんキラリティーを誘起した化合物(化合物(1-h))を簡便に合成することができる。本発明の化合物を用いれば、広範なキラル化合物の光学分割が可能であり、かつ分離能も高いため、簡便かつ実用的な光学異性体の分離方法を提供することができる。さらに、化合物(1)の製造に使用する光学活性キラル化合物として市販の化合物を広く使用できるので、その種類や絶対配置を、分離対象物の種類や溶出順序に応じて容易に選択及び最適化することができるという利点を有する。

## 請求の範囲

[請求項1] 式 (I) :

[化1]



[式中、

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

Xは、光学活性キラル化合物との縮合によりアミド化又はエステル化されたカルボキシ基を示し；並びに

nは、10以上の整数を示す。]

で表されるポリ（ジフェニルアセチレン）化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[請求項2] 一方向巻きのらせん構造を有することを特徴とする、請求項1記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[請求項3]  $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基である、請求項1又は2に記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[請求項4] Xが、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エ

チルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、 $\beta$ -メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-メチル-2-(1-ピペリジノメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン、1-フェニルエチルアルコール、1-フェニル-2-プロパノール、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、1-アセチル-3-ピロリジノール、1-ベンジル-3-ピロリジノール、2-ブタノール、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、1-メチル-3-ピロリジノール、2-オクタノール、2-ペンタノール、1-(2-ナフチル)エタノール、メントール、ボルネオール、キニジン、キニン、キンコリン、キンコリジン、シンコニジン、シンコニン及びカルボキシ基を保護したアミノ酸からなる群より選択されるキラル化合物の光学活性体との縮合によりアミド化又はエステル化されたカルボキシ基である、請求項1~3のいずれか一項に記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[請求項5]

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ が、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-6}$ アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよい $C_{1-6}$ アルコキシ基、トリ $C_{1-6}$ アルキルシリル基又はトリ $C_{1-6}$ アルキルシロキシ基であって、且つ $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

Xが、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチル

アミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、 $\beta$ -メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン及びカルボキシ基を保護したアミノ酸からなる群より選択される化合物の光学活性体との縮合によりアミド化されたカルボキシ基であり；並びに

nが、10以上10000以下の整数である、請求項1又は2に記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[請求項6]

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ が、独立してそれぞれ水素原子又はハロゲン原子であって、且つ $R^1$ と $R^{1'}$ 、 $R^2$ と $R^{2'}$ 、 $R^3$ と $R^{3'}$ 及び $R^4$ と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

Xが、(S) - (-) - 1-フェニルエチルアミン又は(R) - (+) - 1-フェニルエチルアミンとの縮合によりアミド化されたカルボキシ基であり；並びに

nが、100以上10000以下の整数である、請求項1又は2に記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物。

[請求項7]

請求項1～6のいずれか一項に記載のポリ(ジフェニルアセチレン)化合物からなる光学異性体分離剤。

[請求項8]

請求項7記載の光学異性体分離剤を担体に担持してなる充填剤。

[請求項9]

担体がシリカゲルである、請求項8記載の充填剤。

[請求項10]

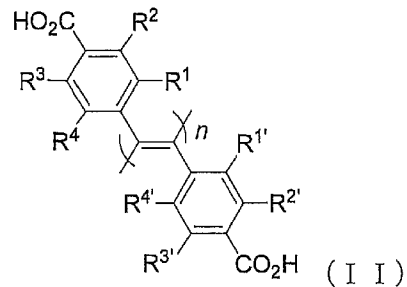
請求項8又は9に記載の充填剤を充填して調製されるキラルカラム

。

[請求項11] 光学異性体の混合物の純度測定用又は分離用として使用する、請求項10記載のキラルカラム。

[請求項12] 請求項2記載の化合物又はその塩、或いはその溶媒和物の製造方法であって、式(11)：

[化2]



[式中、

$R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^4$ 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；並びに

$n$ は、10以上の整数を示す。]

で表されるポリ(ジフェニルアセチレン)化合物のカルボキシ基を光学活性キラル化合物と縮合させて、アミド化又はエステル化する工程、及び

前記アミド化又はエステル化された化合物を加熱処理する工程を含むことを特徴とする、方法。

[請求項13] 加熱処理が、約90℃で行われることを特徴とする、請求項12記載の方法。

[請求項14] 光学活性キラル化合物が、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(

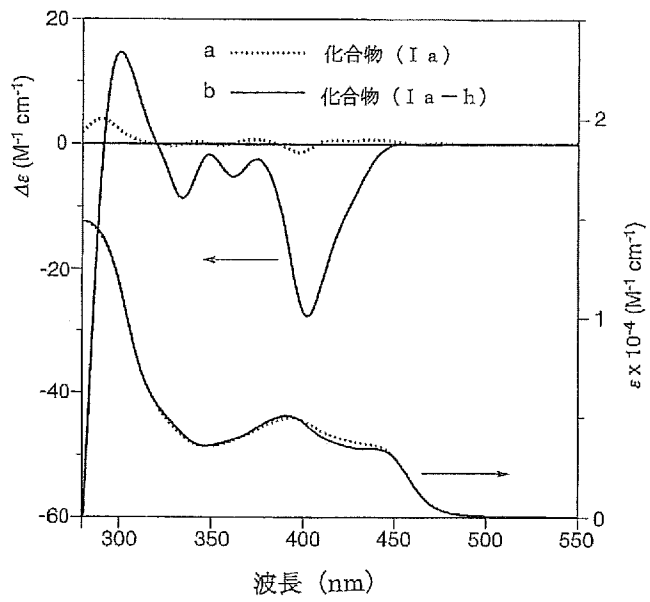
2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、 $\beta$ -メチルフェネチルアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール、1-アミノ-2-インダノール、2-アミノ-1-フェニル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-1-プロパノール、ロイシノール、フェニルアラニノール、2-フェニルグリシノール、バリノール、ノルエフェドリン、メチオニノール、1-ベンジル-3-アミノピロリジン、2-(メトキシメチル)ピロリジン、1-メチル-2-(1-ピペリジノメチル)ピロリジン、1-(2-ピロリジノメチル)ピロリジン、1-フェニルエチルアルコール、1-フェニル-2-プロパノール、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、1-アセチル-3-ピロリジノール、1-ベンジル-3-ピロリジノール、2-ブタノール、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、3-ヒドロキシテトラヒドロフラン、1-メチル-3-ピロリジノール、2-オクタノール、2-ペンタノール、1-(2-ナフチル)エタノール、メントール、ボルネオール、キニジン、キニン、キンコリン、キンコリジン、シンコニジン、シンコニン及びカルボキシ基を保護したアミノ酸からなる群より選択される化合物の光学活性体である、請求項12又は13に記載の方法。

[請求項15] アミド化又はエステル化する工程が、アミド化する工程である、請求項12~14のいずれか一項に記載の方法。

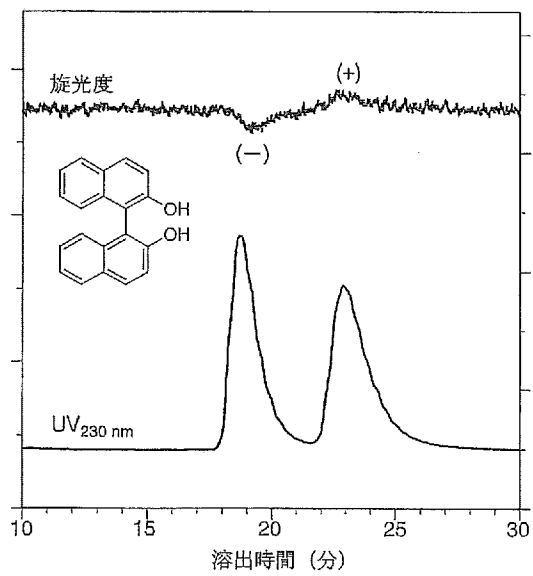
[請求項16] 光学活性キラル化合物が、(S)-(-)-1-フェニルエチルアミン又は(R)-(+)-1-フェニルエチルアミンである、請求項15に記載の方法。



[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053001

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/14(2006.01)i, C07B57/00(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F38/02(2006.01)i, G01N30/88(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F8/14, C07B57/00, C08F8/00, C08F38/02, G01N30/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTPlus (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Kengo HASHIMOTO, "Kogaku Fukassei na Suiyosei Poly(diphenyl acetylene) Yudotai eno Chirality Yuki", the whole of page 2561, Polymer Preprints, Japan, 2012, vol.61, no.2, page 2561	1-6, 12-16 7-11
A	JP 8-133991 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 May 1996 (28.05.1996), the entire specification (Family: none)	1-16
A	JP 5-271338 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 October 1993 (19.10.1993), the entire specification (Family: none)	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 March, 2014 (12.03.14)

Date of mailing of the international search report  
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/053001

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-239863 A (Japan Science and Technology Agency), 08 September 2005 (08.09.2005), the entire specification (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F8/14(2006.01)i, C07B57/00(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F38/02(2006.01)i, G01N30/88(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F8/14, C07B57/00, C08F8/00, C08F38/02, G01N30/88		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	橋本健吾, 光学不活性な水溶性ポリ（ジフェニルアセチレン）誘導体へのキラリティー誘起, p. 2561 全体 高分子学会予稿集, 2012, Vol. 61, No. 2, p. 2561	1-6, 12-16 7-11
A	JP 8-133991 A（ダイセル化学工業株式会社）1996. 05. 28, 明細書全体（ファミリーなし）	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12. 03. 2014	国際調査報告の発送日 25. 03. 2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9342

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-271338 A (日本ゼオン株式会社) 1993. 10. 19, 明細書全体 ファミリーなし	1-16
A	JP 2005-239863 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005. 09. 08, 明細書全体 ファミリーなし	1-16