

学 位 論 文 題 名

Synthese of Optically Active Poly(crown ether)s
used Chiral Template and Chiral Initiating System
in Cationic Cyclopolymerization,
and the Chiral Recognition towards Amino Acids

(カチオン環化重合におけるキラルなテンプレートおよびキラルな開始系を用いた光学活性ポリクラウンエーテル類の合成とアミノ酸に対するキラル認識)

学位論文内容の要旨

高分子化合物の合成は、より高機能な、あるいは高性能な高分子材料を求めて研究開発が行われているが、合目的性のある研究には分子設計と重合設計が基本となる。分子設計は作用機構、あるいは要求物性に基づいて行われる。重合設計は高分子の一次構造、二次構造を制御するための重合手段の開発、即ち、重合制御法の開発である。高分子合成の分野ではこのように高分子鎖を精密に構築する重合制御が重要な課題になっている。重合制御では高分子鎖の立体配置を制御する立体規則性重合が多くのモノマーについて確立されているが、さらに高度な立体制御を要する不斉重合は確立された方法がまだ少ない。不斉重合による高分子は光学活性であり、生体における分子認識のように不斉認識能の発現が期待される。分子認識はホスト・ゲスト化学として関心を集めているが、重要なホストにクラウンエーテルがある。クラウンエーテルがもつ分子認識、不斉分割の機能は、これを高分子化することによって、機能性材料として応用がさらに広がる。

そこで、本論文では、これまで研究を進めてきた環化重合によるクラウンエーテルポリマーの合成法を用いて、これにキラルなテンプレートあるいはキラルな重合開始系を導入して高分子鎖を不斉制御する新たな不斉環化重合の開発と、それによる光学活性クラウンエーテルポリマーの合成、および生成ポリマーの不斉認識の高度化を目的として研究を行った。

本論文は5章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、まず、環化重合で形成されるクラウン環の新たな構造解析法を提示した。

クラウンエーテルの分子認識は環員数および構成要素に依存するが、クラウンエーテルポリマーでは一般性のある構造解析法がなかった。そこで、リビングカチオン重合系を用いて、環化単位と同一の構造をもつユニマーの合成法を開発した。ユニマーの構造についての知見はそのままポリマーに適用できた。次に、 C_2 対称軸をもたないピラノシドのテンプレートとしての適用性を検討した。4種のピラノシドからジビニルエーテルをそれぞれ導き、環化重合によって光学活性クラウンエーテルポリマーを合成した。これらのポリマーはクラウン環の表と裏で性質が異なるが、アミノ酸に対して不斉認識能を示した。

第3章では、環化重合によるクラウンエーテルポリマーの環の込み合いを緩和し、分子認識能を向上させる手段として、環化共重合について検討した。まず、1,2-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼン(BVEB)とイソブチルビニルエーテル(IBVE)とのカチオン共重合を試みた。 ^1H NMRとIRによる解析では、生成ポリマーに残存二重結合が見られず、BVEBはIBVEによって分子内環化を阻害されることなく、完全に環化し、環化率100%であった。モノマーが環化を阻害する通常の環化共重合とは異なり、特異であった。さらに4種のモノビニル化合物をモノマーに用いて共重合し、生成コポリマーの分子認識能をアルカリ金属イオン抽出によって調べた。抽出能はモノマーによる変化が見られ、スペーサーの嵩高さが関係していた。この共重合法をキラルテンプレートを導入した光学活性クラウンエーテルポリマーにも適用した。コポリマーのアミノ酸に対する不斉認識能はIBVEの組成の増加と共に向上し、スペーサーの効果が確認された。

第4章では、キラルなジエポキシドの環化重合によるキラルな高分子鎖の構築と、キラルなテンプレートによる高分子鎖への不斉誘導について検討した。キラルなジエポキシドはカチオンおよびアニオン重合ともに完全に環化し、環化単位はジベンゾ-19-クラウン-6であった。ポリマーはいずれも光学活性であり、不斉認識能を示した。CDスペクトルのモル楕円率はカチオン重合よりもアニオン重合によるポリマーの方が大きく、アニオン重合の高い立体規則性を示し、不斉認識能も大きかった。これから高分子鎖の不斉による不斉認識能の発現が確認された。次に、1,1'-ビ-2-ナフトールから導いたジビニルエーテルの環化重合におけるキラルテンプレートによる不斉誘導について詳細に調べた。ポリマーの環化単位に相当する(*R,R*)-*racemo*、(*S,S*)-*racemo*、*meso*の3種のモデル化合物を合成し、モデル化合物とポリマーの ^1H NMR、旋光度の変化を比較検討した。その結果、(*R*)-体のビナフチルをキラルテンプレートに用いると(*R,R*)-*racemo*環化単位が形成され、(*S*)-体からは(*S,S*)-環化単位が形成していた。したがって、テンプレートのキラルなねじれがポリマー主鎖へ転写される不斉誘導の機構を提示した。

第5章では、キラルな開始剤によるアキラルなジビニルエーテルの不斉環化重合、即ち、エナンチオ選択重合を試みた。ポリマーの活性末端に開始種が強く関与するリビング重合系として知られているプロトン酸/塩化亜鉛系開始剤をキラルな開始剤として転用することを考案した。プロトン酸として(+)-および(-)-10-カンファースルホン酸 [(+)-CSA、(-)-CSA]を用い、塩化亜鉛は塩化亜鉛-エーテル錯体を用いる改良を加えた。1,2-ジビニロキシベンゼ

ン(DVB)とベンズアルデヒドジビニルアセタール(BZA)をモノマーとするカチオン重合によって、いずれのモノマーからも光学活性なポリマーが生成した。特に、BZAの重合ではポリマーの分子旋光度は(+)-CSAからは -30° 、(-)-CSAからは $+24^\circ$ に達した。次に、ポリマーの絶対配置を明らかにするために、BZAからのポリマーの環化構造単位に相当する3種のモデル化合物(4*S*,6*S*)-、(4*R*,6*R*)-、および(4*RS*,6*SR*)-4,6-ジメチル-2-フェニル-1,3-ジオキサンを合成した。その結果、(+)-CSAからは(*S,S*)の環化単位が形成し、(-)-CSAからは(*R,R*)になることが判明した。アキラルなモノマーからキラルなポリマーの合成が不斉重合の目標であり、環化重合で2例目となるエナンチオ選択重合に成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 田 和 明

副 査 教 授 杉野目 浩

副 査 教 授 林 治 助

副 査 助教授 覚 知 豊 次 (地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Synthese of Optically Active Poly(crown ether)s
used Chiral Template and Chiral Initiating System
in Cationic Cyclopolymerization,
and the Chiral Recognition towards Amino Acids

(カチオン環化重合におけるキラルなテンプレートおよびキラルな開始系を用いた光学活性ポリクラウンエーテル類の合成とアミノ酸に対するキラル認識)

高分子化合物の合成は、より高機能な、あるいは高性能な高分子材料を求めて研究開発が行われているが、合目的性のある研究のためには重合制御による高分子鎖の精密な構築が必要であり、特に、高分子鎖の高度な立体制御を要する不斉重合が重要な課題になっている。

本論文は、環化重合によるクラウンエーテルポリマーの合成法を用いて、これにキラルなテンプレートあるいはキラルな開始系を導入し高分子鎖を不斉制御する新たな不斉環化重合法の開発と、それによる光学活性クラウンエーテルポリマーの合成、および生成ポリマーの不斉認識能の高度化を目的とした研究の結果をまとめたものである。

本論文は全5章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べている。

第2章ではまず、クラウンエーテル環の新たな構造解析法として、リビングカチオン重合系を用いて環化重合単位に相当するユニマーを合成し、その構造の知見からポリマーの環構造を確定する方法を提案している。次に C_2 対称軸をもたない4種のピラノシドからジビニルエーテルを導き、これを環化重合して合成した光学活性クラウンエーテルポリマーがアミノ酸に対して不斉認識能を有することを見い出し、対称性をも持たない、表と裏の性質が異なるピラノシドでもテンプレートとして適用できることを明らかにしている。

第3章では、環化重合によって合成したクラウンエーテルポリマーの環の込み合いを緩和し、分子認識能を向上させる手段として、環化共重合について検討している。まず、ジビニルモノマーとして1,2-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼンを用い、4種のモノビニル化合物と共重合し、生成コポリマーの分子認識能をアルカリ金属イオンの抽出によって調べ、認識能におけるコモノマーのスペーサー効果を見い出している。次いで、この共重合法を光学活性クラウンエーテルポリマーに適用し、コポリマーのアミノ酸に対する不斉認識能にもスペーサーが有効に作用することを明らかにしている。

第4章では、キラルなジエポキシドを用いた環化重合によるキラルな高分子鎖の構築と、キラルなテンプレートを用いた高分子鎖への不斉誘導について検討している。ジベンゾ-19-クラウン-6の環化単位を形成するキラルなジエポキシドをカチオンおよびアニオン重合し、アニオン重合によるポリマーがカチオン重合よりも高い立体規則性を有し、不斉認識能も高いことを認め、不斉な高分子鎖による不斉認識能の発現を達成している。次に1,1'-ビ-2-ナフトールから導いたジビニルエーテルの環化重合における不斉誘導について、環化モデル化合物の合成と不斉認識能の関係を調べ、テンプレートのキラルなねじれがポリマー主鎖へ転写され不斉が発現する機構を実証している。

第5章では、キラルな開始剤によるアキラルなジビニルエーテルの不斉環化重合、即ち、エナンチオ選択重合を試みている。リビングカチオン重合開始剤のプロトン酸／塩化亜鉛系に(+)および(-)-10-カンファースルホン酸 [(+)-CSA, (-)-CSA] をプロトン酸として用い、キラルな開始剤系として、1,2-ジビニロキシロベンゼンとベンズアルデヒドジビニルアセタールのカチオン環化重合を行い、光学活性ポリマーの合成に成功している。ポリマーの環化単位に相当するモデル化合物を合成し、(+)-CSAからは(S,S)-racemo、(-)-CSAからは(R,R)-racemoの環化単位が形成されるエナンチオ選択重合に成功している。

これを要するに、著者は高分子鎖の高度な立体制御を要する不斉環化重合について高分子合成上有益な新知覚を得たものであり、高分子化学および高分子材料化学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格ある者と認める。