

学位論文題名

Chirality Induction in Cyclocopolymerization of
Bis(4-vinylbenzoate)s with Styrene : Template
Effect of Monosaccharides and Their Derivatives

(ビス(4-ビニルベンゾエート)とスチレンとの環化共重合に
おける不斉誘導：単糖およびその誘導体のテンプレート効果)

学位論文内容の要旨

高分子化合物の機能性材料への応用を拓げるために、新規な、そして高度な機能性の付与へと研究が展開されている。その基になるのは高分子鎖の精密な構築、すなわち立体制御および不斉制御法の確立である。分子鎖が不斉制御された光学活性ポリマーを合成するには不斉重合がもっとも合理的な手法である。しかし、適用可能な重合系はまだ限られている。

高分子鎖がキラルな構成単位を形成する最小の単位は構造単位2個からなる二連子である。環化重合は二連子を単位とする重合法であり、この二連子の立体化学を制御する重合法としては最適である。キラルなねじれを有するテンプレートから誘導したビス(4-ビニルベンゾエート)モノマーはスチレンとの環化共重合により、キラルテンプレート除去後も光学活性を示すポリマーを生成する。すなわち、高分子鎖に新たな不斉が誘起される。この環化共重合を不斉重合法として確立するにはキラルテンプレートの広範な探索が必要である。

そこで本研究ではキラルテンプレートとして入手が容易で安価な天然由来の単糖およびその誘導体を用い、テンプレートの構造と不斉誘導能の関係を明らかにすると共に、不斉誘導に効果的なテンプレートを見出すことを目的として研究を行った。

本論文は6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、糖およびその誘導体をテンプレートとして用いた重合で不斉発現が見られ、しかも高分子鎖に誘導された新たなキラリティーがテンプレートによるものであることを確認するために、2,3-O-イソプロピリデンスレイトールのL体とD体(aおよびb)をキラルテンプレートとするビス(4-ビニルベンゾエート)モノマー(1a、1b)とスチレンとのラジカル共重合を行った。生

成したコポリマー (**2a**, **2b**) からテンプレート除去したポリ (メチル 4-ビニルベンゾエート-*co*-スチレン) (**3a**, **3b**) は旋光性を示し、不斉発現が確認された。CDスペクトルから、環化ユニット由来のポリマー主鎖の絶対配置は**3a**が*S,S*-ラセモ、**3b**が*R,R*-ラセモであり、それぞれに反対のキラリティーが誘起された。これらの結果から高分子鎖への不斉誘導がテンプレートに起因することが明示された。

第3章では、単糖由来のメチル 4,6-*O*-イソプロピリデン- α -D-グルコ、マンノ、およびアルトロピラノシド (**c**, **d**, **e**) の3種のジオールをテンプレートに用いて、不斉誘導に対するテンプレートの構造因子を検討した。これらピラノシドにおける1,2-ジオールのC-C結合は回転の自由を失っている。したがってモノマー**1c**, **1d**, **1e**における2個のベンゾエートの二面角はそれぞれ+76°、-49°、-161°に固定されている。これが環化重合性に反映し、**1c**と**1d**は環化能が高いが、**1e**は低く、ゲル化が起こった。また、回転の束縛は不斉発現には不利になり、いずれのモノマーも不斉誘導能が低かった。このようにテンプレートの回転の自由度が不斉誘導能に関与することが確認された。

第4章では、3種類のヘキシトールから誘導した1,2:5,6-ジ-*O*-イソプロピリデン-D-マンニトール、D-グルシトール、およびD-イジトール (**f**, **g**, **h**) をテンプレートに用いて、不斉誘導に対する1,2-ジオールのC-C結合回転の自由度およびテンプレートの嵩高さの影響について検討した。モノマー**1f-h**はモノマー**1a-e**よりも大きな不斉誘導能を有していた。テンプレート**f**, **g**, **h**では1,2-ジオールのC-C結合が回転し、分子内環化に有利な立体配置を取り得た。また、ラセモ二連子の形成に求められる分子内環化でのカルボニル基の逆平行配置がテンプレートの嵩高い置換基によって容易になった。このように結合の自由度と嵩高さにより不斉誘導能が向上することを明らかにした。

第5章では、1,2-ジオールのテンプレート**f**に加え、1,3-および1,4-ジオールとして1,2:4,6-および1,2:4,5-ジ-*O*-イソプロピリデン-D-マンニトール (**i**および**j**) を用いてさらに構造因子について検討した。モノマーの不斉誘導能は**1i**が最も高く、次いで**1f**, **1j**の順であった。1,4-ジオールテンプレートは回転の自由度が大き過ぎて、配座分布が広くなり、分子内環化に不利になった。1,3-ジオールテンプレートは1,2-ジオール型よりもさらに有効な分子内環化の配座を形成した。また、テンプレートの嵩高い置換基は1,2-および1,4-ジオール型では効果的に作用したが、1,3-ジオール型には不利益になった。このようにテンプレートとしては1,3-ジオール型が優れているが、置換基の嵩高さはテンプレートにより異なる効果が生じることを見出した。

第6章では、これら単糖およびその誘導体をテンプレートとして用いた環化共重合で発現する不斉誘導について、テンプレートの構造因子に関する知見をまとめた。

学位論文審査の要旨

主査 教授 横田 和明
副査 教授 市川 恒樹
副査 教授 徳田 昌生
副査 助教授 覚知 豊次 (地球環境科学研究科)

学位論文題名

Chirality Induction in Cyclocopolymerization of Bis(4-vinylbenzoate)s with Styrene : Template Effect of Monosaccharides and Their Derivatives

(ビス(4-ビニルベンゾエート)とスチレンとの環化共重合における不斉誘導：単糖およびその誘導体のテンプレート効果)

高分子化合物の機能性材料への応用を拓げるために、新規な、そして高度な機能性の付与へと研究が展開されている。その基になるのは高分子鎖の精密な構築、すなわち立体制御法および不斉制御法の確立である。分子鎖が不斉制御された光学活性ポリマーを合成するには不斉重合がもっとも合理的な手法である。しかし、適用可能な重合系はまだ限られている。

本論文は、キラルテンプレートを用いた不斉環化共重合による光学活性ポリマーの合成において、テンプレートとして入手が容易で安価な天然由来の単糖およびその誘導体を用い、テンプレートの構造と不斉誘導能の関係を明らかにすることを目的として行った研究の結果をまとめたものである。その主要な成果は、次の点に要約される。

1) 糖およびその誘導体をテンプレートとして用いた環化共重合で見られる不斉発現がテンプレートに由来することをまず確認するために、2,3-イソプロピリデンスレイトールのL体とD体 (**a** および **b**)をキラルテンプレートとするビス(4-ビニルベンゾエート)モノマー (**1a**, **1b**)とスチレンとのラジカル共重合を行った。生成したコポリマー (**2a**, **2b**)からテンプレート除去したポリ(メチル 4-ビニルベンゾエート-co-スチレン) (**3a**, **3b**)は旋光性を示し、ポリマーには新たな不斉が発現した。CD スペクトルから高分子鎖の絶対配置は **3a** が *S,S*-ラセモ、**3b** が *R,R*-ラセモであり、それぞれに反対のキラリティーが誘起された。これらの結果から高分子鎖へ

の不斉誘導がテンプレートに起因することを明らかにした。

2) 単糖由来のメチル-4,6-O-イソプロピリデン- α -D-グルコ、マンノ、およびアルトピラノシド(c, d, e)の3種のジオールをテンプレートに用いて、不斉誘導に対するテンプレートの構造因子を検討した。これらピラノシドにおける1,2-ジオールのC-C結合は回転が拘束され、モノマー**1c**、**1d**、**1e**における2個のベンゾエートの二面角はそれぞれ $+76^\circ$ 、 -49° 、 -161° に固定されている。**1c**と**1d**は環化能が高く、これらの二面角は環化に適しているが、**1e**は環化能が低く、ゲル化が起こり、二面角は環化には大きすぎた。しかし、回転の束縛は不斉発現には不利になり、いずれのモノマーも不斉誘導能が低かった。このように不斉誘導能に対するテンプレートのC-C結合の回転の関与を明らかにした。

3) 3種類のヘキシトールから誘導した1,2:5,6-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール、D-グルシトール、およびD-イジトール(f, g, h)をテンプレートに用いて、不斉誘導に対する1,2-ジオールのC-C結合回転の自由度およびテンプレートの嵩高さの影響について検討した。モノマー**1f**、**1g**、**1h**はモノマー**1a**、**1e**よりも大きな不斉誘導能を有していた。テンプレート**f**、**g**、**h**では1,2-ジオールのC-C結合の回転が可能であり、分子内環化に有利な立体配置を取り得た。また、不斉発現に求められる分子内環化でのカルボニル基の逆平行配置がテンプレートの嵩高い置換基によって容易になった。このようにテンプレートの結合の自由度と嵩高さにより不斉誘導能が向上することを明らかにした。

4) 1,2-ジオールテンプレート**f**に加え、1,3-および1,4-ジオールとして1,2:4,6-および1,2:4,5-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール(i および j)を用い、さらに構造因子の検討を深めた。不斉誘導能は**1i**が最も高く、次いで**1f**、**1j**の順になった。**j**は回転の自由度が大きく、配座分布が広くなり、分子内環化に不利になった。**i**は**f**よりもさらに有効な分子内環化の配座を形成した。また、テンプレートの嵩高は**f**と**j**では効果的に作用したが、**i**には不利になった。このようにテンプレートとしては1,3-ジオール型が優れているが、置換基の嵩高さの効果はテンプレートにより異なることを見出した。

これを要するに、著者は光学活性ポリマーの合成法としての確立を目指して、キラルテンプレートを用いた不斉環化共重合の研究を展開したものであり、高分子合成に関して有益な知見を得ており、高分子化学の進歩に寄与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ものと認める。