

学位論文題名

A Study of Chirality Induction Mechanism in Cyclocopolymerization of Bis (4-vinylbenzoate) s with Styrene

(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機構に関する研究)

学位論文内容の要旨

高分子の高機能化には高分子の構造を目的に合わせて構築する合成法の確立が必要であり、その基本は高分子の主鎖構造の制御である。ビニルモノマーからの高分子合成では、高分子の構造単位に立体異性が生じる。この立体異性の構造制御に基づく重合法が立体規則性重合であり、さらに非対称要素の導入により生じる光学異性の構造制御に基づく重合法が不斉重合である。従って、不斉重合による光学活性ポリマーの合成は立体規則性重合よりもさらに高度な構造制御が求められる。

非対称要素の導入を共重合により行う不斉重合として、不斉環化共重合法が開発されている。キラルなテンプレートから誘導したビス(4-ビニルベンゾエート)とスチレンの環化共重合では主鎖不斉に基づく光学活性ポリスチレン誘導体が生成する。モノマー成分の導入により繰り返し構造由来の対称性を崩し、分離されたモノマー連鎖の光学異性をキラルテンプレートにより制御する重合法が不斉環化共重合法であるが、その不斉誘導の本質については明らかでない。

そこで本研究では、ビス(4-ビニルベンゾエート)とスチレンの不斉環化共重合における不斉誘導機構の解明を目的として、モデル環化反応による環化構造の立体異性体分布の測定や分子計算による反応機構の解析などの新しい手法をもちいて研究を行った。

本論文は8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、(2*S*,3*S*)-2,3-ブタンジイル、(2*S*,4*S*)-2,4-ペンタンジイル、および(2*S*,5*S*)-2,5-ヘキサンジイル ビス(4-ビニルベンゾエート)(1, 2, 3)とスチレンとの環化共重合を行い、テンプレート除去後のポリマーの比旋光度から、不斉誘導に対するテンプレートの不斉中心間の距離の効果を検討した。テンプレート除去後のポリマーが旋光性を示すことから、ポリマー主鎖への不斉誘導を確認した。ポリマーの比旋光度は孤立ベンゾエート二連子の含有率に比例して増加し、その起因が孤立ベンゾエート二連子に帰属された。ポリマーの比旋光度の比較から、テンプレートの不斉誘導効率 $1,2$ -ジオール $<1,4$ -ジオール $<1,3$ -ジオールの順であった。ポリマーのCDスペクトルから、重合において(*S,S*)配置よりも(*R,R*)配置のベンゾエート二連子を優先的に生成することを明らかにした。

第3章では、不斉環化共重合で生成する環化構造の構造分布を調べるために、有機スズ化合物を連鎖移動剤とするビス(4-ビニルベンゾエート)のラジカル環化反応を行い、得られた環化物の立体異性体分布を測定した。この環化反応の立体選択は環化共重合のものと同じであった。1,2-ジオールをテンプレートとするビス(4-ビニルベンゾエート)の場合、モノマーのCDスペクトルにおける振幅、すなわちA値が大きいほど分子内環化反応の立体選択率が向上した。従って、この環化反応の立体制御が4-ビニルベンゾイル基のキラルな捩れに依ることが示唆された。環化ラジカルの分子間付加反応の立体選択性は環化ラジカルの不斉中心の絶対配置に強く依存することが明らかとなった。

第4章では、分子構造に基づく不斉誘導機構の理解を目的として、モデル環化反応の分子計算を行った。まず、分子力場計算(MM2)により、モノマー1、2、3の配座分布を求めた。モノマー1と2はほぼ単一の配座を有していたが、モノマー3は配座分布が広く、モデル反応には三種類の立体配座を考慮した。安定配座をもとに、モデル反応における平衡構造と鞍点構造を半経験的分子軌道計算(MOPAC6-AM1)で求めた。第3章における環化反応の立体選択性は、反応の鞍点構造の生成熱とラジカル付加の立体電子効果により説明できた。分子間付加反応の立体選択性は、環化ラジカルの反転平衡を仮定し、その生成熱から見積もられる平衡分布により、半定量的に説明できた。さらに、キラルテンプレートが4-ビニルベンゾイル基のキラルな捩れとカルボニル基のキラルな配向を制御し、分子内と分子間付加反応の立体選択性を制御していることも明らかにした。

第5章では、第4章で仮定された環化ラジカルの反転平衡の存在を検証するために、不斉誘導の全モノマー濃度依存性を調べた。モノマー1、2、3とスチレンを、全モノマー濃度を変化させ、一連の共重合を行った。テンプレート除去後のポリマーの比旋光度は、重合の全モノマー濃度が低いほど増加し、これは環化ラジカルの反転平衡の存在を支持するものであった。

第6章では、第4章で述べた不斉制御機構を検証するために、不斉中心の絶対配置が同じで立体配置が異なるキラルテンプレートの比較から、不斉誘導に対する立体配座の効果を検討した。モノマーとして酒石酸エステルとその脱カルボニル化合物を合成した。これらは不斉中心の絶対配置が同じであるが、カルボニル基の有無により、4-ビニルベンゾイル基の捩れの方向が逆転した。4-ビニルベンゾイル基の捩れだけが不斉を誘導するのならば、これらテンプレートは互いに逆の旋光性を有するポリマーを生成する。しかし、酒石酸エステルをテンプレートとして用いたポリマーの旋光度は、脱カルボニル化合物を用いたものと同じ符号の弱い旋光性を示した。このことは、4-ビニルベンゾイル基の捩れ以外の不斉制御因子の存在を示唆しており、カルボニル基のキラルな配向制御に起因を求めて説明できた。

第7章では、旋光度や円二色性の測定以外の方法による不斉誘導機構の研究の可能性を探るため、1,2:5,6-ジ-O-イソプロピリデン-3,4-ジ-O-メタクリロイル-D-マンニトールとスチレンとの環化共重合を行った。得られたポリマーはテンプレートの除去後、メチルエステル化によりメタクリル酸メチルとスチレンの共重合体に誘導した。この共重合体は旋光性を示し、不斉誘導を確認した。共重合体のコタクチシティーを¹³C NMRスペクトルから求めた。その結果、この重合系では、分子内環化よりも分子間付加の方がラセモ付加確率が高く、その結果、主な不斉源が2個の環化単位に由来する四連子であることが明らかとなった。

第8章では、以上の不斉環化共重合における不斉誘導機構についてまとめた。

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	高井	光男
副査	教授	徳田	昌生
副査	教授	山崎	巖

学位論文題名

A Study of Chirality Induction Mechanism in Cyclocopolymerization of Bis (4-vinylbenzoate) s with Styrene

(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機構に関する研究)

高分子の高機能化には高分子の構造を目的に合わせて構築するための合成法を確立する必要があるが、その基本は高分子主鎖構造の制御である。ビニルモノマーからの高分子合成における主鎖の制御では高分子の構造単位の立体異性の問題が生じる。立体異性の構造制御が立体規則性重合であり、さらに非対称要素の導入による光学異性の制御が不斉重合である。不斉重合により光学活性ポリマーの合成が可能であるが、その合成には高度な構造制御が求められる。不斉重合における非対称要素の導入法として不斉環化共重合法が開発されているが、その不斉誘導の本質は明らかではない。

本論文は、ビス(4-ビニルベンゾエート)とスチレンの不斉環化共重合における不斉誘導機構の解明を目的として、モデル環化反応による光学異性体分布の測定や分子計算による反応機構の解明などの新しい手法を用いて研究を行ったものである。その主要な成果は、次の点に要約される。

1) 光学活性なジオールである(2*S*,3*S*)-2,3-ブタンジオール、(2*S*,4*S*)-2,4-ペンタンジオール、および(2*S*,5*S*)-2,5-ヘキサジオールから誘導したビス(4-ビニルベンゾエート)モノマー (1、2、3) とスチレンとの環化共重合において、不斉誘導が孤立ベンゾエート二連子に由来することをポリマーの比旋光度と孤立ベンゾエートの数分率との関係から見出した。また、(*S*,*S*)-配置のジオールテンプレートからは

(*R,R*)-配置の二連子が優先的に生成することも明らかにした。

2) 不斉環化共重合で生成する環化構造の異性体分布を調べるために、有機スズ化合物を連鎖移動剤とするビス(4-ビニルベンゾエート)のラジカル環化反応のモデル反応としての適用性を検討し、モデル反応の立体異性体分布の選択性が環化共重合と一致することを見出した。これにより、分子内環化反応は4-ビニルベンゾイル基のキラルなねじれにより立体制御され、分子間付加反応は環化ラジカルの不斉中心の絶対配置により立体選択されることを明らかにした。

3) 不斉誘導機構を分子構造に基づいて解明するため、モデル環化反応の分子計算を行った。まず、分子力場計算 (MM2) によりモノマー 1、2、3 の安定配座を求め、これを基に、半経験的分子軌道計算 (MOPAC6-AM1) でモデル環化反応における平衡構造と鞍点構造を求めた。これらから、キラルテンプレートが4-ビニルベンゾイル基のキラルなねじれとカルボニル基のキラルな配向を制御し、これにより分子内と分子間反応の立体選択性が制御されることを明らかにした。

4) 酒石酸エステルとその脱カルボニル化合物をテンプレートとする2種類のモノマーは不斉中心の絶対構造が同じであるが、4-ビニルベンゾイル基のねじれの方向が逆転した。不斉誘導がこのねじれのみ起因するならば、ポリマーの旋光性は互いに逆になるはずである。しかし、実際にはポリマーは同じ符号の旋光性を示した。この系の不斉誘導は、4-ビニルベンゾイル基のねじれ以外の不斉因子、すなわち、カルボニル基のキラルな配向制御に起因を求めて解明された。

5) 1,2:5,6-ジ-*O*-イソプロピリデン-3,4-ジ-*O*-メタクリロイル-D-マンニトール(M_1)とスチレンとの環化共重合で得られたコポリマーから誘導したメタクリル酸メチル(MMA)/スチレン(St)コポリマーは M_1 含量の増加と共に比旋光度が大きくなった。 M_1 含量が減少するほど旋光度が大きくなる孤立二連子による不斉発現とは異なっていた。そこで MMA/St コポリマーの構造を ^{13}C NMR で解析して、 M_1M_1 二連子に由来するキラルな MMA 四連子に起因する不斉発現を見出した。

これを要するに、著者は、重合系の結果にモデル環化反応および分子計算の結果を加えて、不斉環化共重合における不斉発現機構を解明したもので、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。