博士（工　学）　辻　　雅　司

学位論文題名

A New Synthetic Strategy of Optically Active Polymer Using Asymmetric Cyclopolymerization

（不斉環化重合による光学活性ポリマーの新規合成法に関する研究）

学位論文内容の要旨

高分子の分子量、分子量分布、末端基、および主鎖の立体構造の制御は高分子材料の高機能化を図るうえで非常に重要な課題であり、種々の制御法が開発されている。これら構造制御のうち、主鎖の立体構造は物理化学的特性、力学的特性、および動的特性などと関連し、付加価値の高い機能性材料の設計と合成において、その制御は不可欠である。さらに、立体構造制御の中でも、単なるタクチシティーの制御より高度な制御を必要とする不斉合成重合は光学不活性モノマーから光学活性ポリマーの合成法として重要である。不斉重合はその合成法からエナンチオマー選択重合、らせん選択重合、および不斉合成重合に分類され、主に成長末端と対カチオンとが強く相互作用しながら重合が進行するアニオン重合法や、挿入反応で重合が進行する配位重合法で行われてきた。近年、光学活性な補助基（キラルテンプレート）を持つ対称な二官能性ビニルモノマーとアキラルな一官能性ビニルモノマーとのラジカル共重合により、主鎖不斉ポリマーの合成、即ち、光学活性高分子を合成する「キラルテンプレート法」が開発された。しかし、外部立体制御因子による不斉の増幅や光学不活性なモノマーを用いる触媒的なラジカル不斉合成重合については、その合成法が確立されていない。

そこで、本研究では立体制御が困難とされているラジカル重合を基盤とし、不斉補助基を持つ非対称二官能性モノマーを用いた不斉合成重合、外部立体制御因子による効率な不斉合成重合、不斉補助基を持たない二官能性モノマーの触媒的な不斉合成重合の確立を目的とした。さらに、外部不斉制御因子がモノマーの持つ不斉を認識するエナンチオマー選択ラジカル重合の開拓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、高分子主鎖の対称性を崩す新たな方法として、光学活性なテンプレートを持つ非対称型二官能性モノマーの不斉転写ラジカル単独重合について述べた。非対称型モノマーとして、(*R*)-3-アクロイル-(*R*)-1-メチル-ブチル　メチルフマレート(***R*-1a**)とそのエナンチオマーである(*S*)-3-アクロイル-(*S*)-1-メチル-ブチル　メチルフマレート(***S*-1a**)を用いた。光学活性テンプレート除去後のポリマーは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 ^{1}H NMR スペクトルにより見積もられた環化率は、モノマーの仕込み濃度が低いほど高くなり、環化率が高いほど比旋光度も大きくなった。このことから、ポリマーの不斉源は環化したモノマーユニットに由来するスレオ-エリスロ構造単位であることを

明らかにした。

第３章では、外部立体制御因子による効率的な不斉誘導について述べた。光学活性なテンプレートを持つ二官能性モノマー、(2*S*,3*S*)-2,3-ブタンジイル ビス(4-ビニルベンゾエート)（**1b**）とスチレンのラジカル共重合を、外部立体制御因子としてルイス酸である有機アルミニウム化合物の存在下で行った。テンプレート除去後のポリマーの旋光度は有機アルミニウム化合物の添加により増大することから、外部立体制御因子による不斉誘導の効率化を確認した。ポリマーの旋光度は有機アルミニウ化合物の添加量が **1b** に対し 3 等量加えたとき最大であった。また、有機アルミニウム化合物の酸性度は不斉誘導能に大きく影響し、ポリマーの比旋光度の比較から、不斉誘導能は $Et_3Al<Et_2AlCl<EtAlCl_2$ の順であった。有機アルミニウム化合物存在下での **1b** の IR スペクトルから、高い酸性度をもつ有機アルミニウム化合物はモノマーのカルボニル基により強く配位していることが示された。以上、**1b** のカルボニル基に配位した有機アルミニウム化合物が不斉誘導に有利な立体配置（*S,S*-ラセモ）を安定化し、このことが不斉誘導効率の向上に寄与することが明らかとなった。

第４章では、不斉補助基を持たない二官能性モノマーの触媒的な不斉合成重合について述べた。光学不活性な二官能性モノマーとして *meso*-2,4-ペンタンジイル ジメタクリレート(*meso*-**1c**)、一官能性モノマーとしてメチルメタクリレート(MMA)、外部不斉制御因子として、リビングラジカル重合開始系である不斉な原子移動ラジカル重合（ATRP）開始系（臭化物/臭化銅(II)/(-)-スパルテイン）を用いて重合を行った。得られたポリマーは光学活性であることから、光学不活性なモノマーの外部不斉制御因子による不斉誘導を確認した。ポリマー中に含まれる *meso*-**1c** の含有量が多いほど比旋光度は大きくなった。ポリマーの不斉源を明らかにするために、ポリマーから *meso*-ペンタンジイルユニットを除去し、ポリフィリンが置換したポリマー(**4d**)を合成した。**4d** の CD スペクトルは分裂型のコットン効果を示し、ポリマー主鎖中には *R,R*-ラセモ構造が多く含有していた。また、コットン効果の振幅とモノマー単位連鎖の割合の関係より、不斉源は MMA ユニットにより孤立させられた *meso*-**1c** ユニット、すなわち-(MMA)-(*meso*-**1c**)-(MMA)-ユニットであることが明らかとなった。

第５章では、ラセミ体の二官能性モノマーのエナンチオマー選択ラジカル重合について述べた。外部不斉因子として不斉な ATRP 開始系（臭化物/遷移金属化合物/光学活性配位子または光学活性添加剤）、ラセミ体モノマーとして(2*S*,4*S*)-2,4-ペンタンジル ジメタクリレート(*SS*-**1c**)と(2*R*,4*R*)-2,4-ペンタンジル ジメタクリレート(*RR*-**1c**)の等量混合物を用いた。金属源にルテニウム化合物、不斉添加剤に(*S*)-BINOL(A-**4**)を用いたとき、*SS*-**1c** が優先的に重合し、モノマー添加率が 26%の時、残存モノマーのエナンチオマー過剰率(*e.e.*)は 46.9%であった。また、生成ポリマーは旋光性を示すことからも、重合はエナンチオマー選択的に進行することが明らかとなった。残存モノマーの *e.e.*は重合の進行とともに増加し、60%のモノマー転化率では 37%まで増加した。さらに、エナンチオマー選択性における知見を得るために *SS*-**1c** とその鏡像体である *RR*-**1c** の単独および共重合を行った。A-**4** 存在下での単独重合における重合速度は *RR*-**1c** よりも *SS*-**1c** の方が大きく、不斉な ATRP 開始系がモノマーの持つ立体化学を認識していることが明らかとなった。また、A-**4** 存在下での *SS*-**1c** と *RR*-**1c** の共重合により得られた反応性比は 3.88 と 0.33 であり、重合反応におけるエナンチオマーの選択は分子間の付加反応の速度の差に起因していた。

第６章では、以上のラジカル重合を基盤とした不斉重合による新しい光学活性ポリマーの合成についてまとめた。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　覚　知　豊　次
副　査　　教　授　　山　崎　　巌
副　査　　教　授　　市　川　恒　樹
副　査　　教　授　　宮　浦　憲　夫

学位論文題名

A New Synthetic Strategy of Optically Active Polymer Using Asymmetric Cyclopolymerization

（不斉環化重合による光学活性ポリマーの新規合成法に関する研究）

高分子の分子量、分子量分布、末端基、および主鎖の立体構造の制御は高分子材料の高機能化を図るうえで非常に重要な課題であり、種々の制御法が開発されている。立体構造制御の中でも、より高度な制御を必要とする不斉合成重合は光学不活性モノマーから光学活性ポリマーの合成法として重要である。近年、光学活性な補助基（テンプレート）を持つ二官能性モノマーとアキラルな一官能性モノマーのラジカル共重合により光学活性高分子を合成する方法が開発されたが、外部立体制御因子による不斉の増幅や光学不活性なモノマーを用いる触媒的なラジカル不斉合成重合については、その合成法が確立されていない。

本論文はラジカル重合を基盤とし、不斉補助基を持つ非対称二官能性モノマーを用いた不斉合成重合、外部立体制御因子による効率な不斉合成重合、不斉補助基を持たない二官能性モノマーの触媒的な不斉合成重合の確立、さらに、外部不斉制御因子によるエナンチオマー選択ラジカル重合の開拓を目的とした研究の成果をまとめたものである。その主要な結果は次の点に要約される。

1）高分子主鎖の対称性を崩す新たな方法として、非対称型モノマーである(*R*)-3-アクロイル-(*R*)-1-メチル-ブチル　メチルフマレート(***R*-1a**)とそのエナンチオマー(***S*-1a**)の不斉転写ラジカル単独重合を行った。光学活性テンプレート除去後のポリマーは旋光性を示し、ポリマー主鎖への不斉誘導を確認した。ポリマーの環化率は、モノマーの仕込み濃度が低いほど高くなり、環化率が高いほど比旋光度も大きくなった。このことから、ポリマーの不斉源は環化したモノマーユニットに由来するスレオ-エ

リスロ構造単位であることを明らかにした。

2）外部立体制御因子による効率な不斉合成重合として、(2*S*,3*S*)-2,3-ブタンジイル ビス(4-ビニルベンゾエート)（**1b**）とスチレンのラジカル共重合をルイス酸である有機アルミニウム化合物の存在下で行った。テンプレート除去後のポリマーの旋光度は有機アルミニウム化合物の添加により増大することから、外部立体制御因子による不斉誘導の効率化を確認した。有機アルミニウム化合物の不斉誘導能は $Et_3Al<Et_2AlCl<EtAlCl_2$ の順であった。IR スペクトルから、**1b** のカルボニル基に配位した有機アルミニウム化合物が不斉誘導に有利な立体配置（*S*,*S*-ラセモ）を安定化し、このことが不斉誘導効率の向上に寄与することを明らかにした。

3）不斉合成重合として、光学不活性な *meso*-2,4-ペンタンジイル ジメタクリレート(*meso*-**1c**)とメチルメタクリレート(MMA)の不斉な原子移動ラジカル重合（ATRP）開始系（臭化物/臭化銅(II)/(-)-スパルテイン）をって行った。得られたポリマーは光学活性であり、ポリマー中に含まれる *meso*-**1c** の含有量が多いほど比旋光度は大きくなった。ポリマーの不斉源を明らかにするために、ポリマーから *meso*-ペンタンジイルユニットを除去し、ポリフィリンが置換したポリマー(**4d**)を合成した。**4d** の CD スペクトルから、ポリマー主鎖中には *R*,*R*-ラセモ構造が多く、不斉源は MMA ユニットにより孤立させられた *meso*-**1c** ユニットであることを明らかにした。

4）エナンチオマー選択ラジカル重合として、(2*S*,4*S*)-2,4-ペンタンジイル ジメタクリレート(*SS*-**1c**)とそのエナンチオマー(*RR*-**1c**)の重合を行った。ATRP 開始系（臭化物/遷移金属化合物/光学活性配位子または光学活性添加剤）にルテニウム化合物と(*S*)-BINOL(A-**4**)を用いたとき、*SS*-**1c** が優先的に重合した。また、生成ポリマーが旋光性を示すことからも、エナンチオマー選択重合を確認した。A-**4** 存在下の単独重合における重合速度は *RR*-**1c** よりも *SS*-**1c** の方が大きく、不斉な ATRP 開始系がモノマーの持つ立体化学を認識していた。また、A-**4** 存在下での *SS*-**1c** と *RR*-**1c** の共重合にる反応性比は 3.88 と 0.33 であり、エナンチオマーの選択は分子間付加の反応速度の差に起因することを明らかにした。

これを要するに、著者は環化重合を基盤とした新しい不斉合成重合やエナンチオマー選択重合を開拓した。これらの成果は高分子合成に関して有益な知見を得ており、今後、工業的に重要性の高いラジカル重合における立体規則性への応用が期待され、高分子化学の進歩に寄与すること大なるものがある。

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。