

氏 名	小 坂 尚 之
学位の種類	博士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2356 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Studies on Stereocontrolled Functionalization of Optically Active γ -Polyketones (光学活性 γ -ポリケトンの立体選択的官能基変換に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 檜山爲次郎 教授 大寫幸一郎 教授 中 條 善 樹

論 文 内 容 の 要 旨

光学活性高分子は、光学用有機機能材料として種々の用途が期待されており、新規構造を有するものが求められている。新規構造を有する材料入手の可否は合成法に大きく依存する。本研究は α -オレフィンと一酸化炭素を不斉交互共重合させて得られる主鎖に不斉炭素をもつ光学活性 γ -ポリケトンに注目し、主鎖カルボニル基の官能基変換により新規主鎖キラル型光学活性高分子を合成し、これら官能基変換において高分子鎖が立体選択性ならびに反応性に与える影響を調べた結果をまとめたものであり、6章より構成されている。

第1章緒論では、光学活性高分子の合成法、とくに不斉合成重合ならびに高分子反応による官能基変換について概観したのち、光学活性のないポリケトンの官能基変換の実例紹介とともに、本論文の目的と各章の概要が述べられている。

第2章では、光学活性 γ -ポリケトンにメチレン化することによって光学活性エキソメチレン型炭化水素高分子を合成した結果が述べられている。まず、側鎖にメチル基を有する γ -ポリケトンにメチレン化剤 $\text{CH}_2(\text{ZnI})_2\text{-TiCl}_3$ を作用させて、新規光学活性炭化水素高分子を得ることに成功している。この変換反応は主鎖中の不斉炭素の絶対配置を保持して進行する。高分子反応に有機金属反応剤を活用する新たな方法論を提供するものである。一方、側鎖にブチル基をもつ γ -ポリケトンではメチレン化は進行が遅いこと、得られたメチレン化ポリマーの主鎖の分子運動は制約が大きいことなどの観察にもとづいて、立体障害などの置換基効果を考察している。

第3章では、光学活性 γ -ポリケトンのBaeyer-Villiger酸化によるエステル含有ポリケトンの合成について述べられている。酸化剤としてメタクロロ過安息香酸を用いると、ケトン/エステル=82/18のポリマーが得られる。このポリマーを加メタノール分解したのち生成物を分析することにより、ポリマー中のエステル部位が連続するものは極めて少なく、エステル部は高分子鎖にランダムに分布していることを明らかにしている。

第4章では、光学活性 γ -ポリケトンのジアステレオ選択的還元による光学活性ポリオール合成について述べられている。高分子基質を変換して新しく生じる不斉炭素の立体選択性を見積もるには、旋光度測定が多用されているが、この方法では、各反応の立体化学を正しく評価できない。本研究では、生物のジアステレオマー的部分構造に対応する低分子化合物の標品を合成し、ポリマーの部分構造と比較している。この化学合成に基づく構造決定法によりカルボニル基の還元における立体選択性をNMRによって確実に決定することに成功した。還元剤を種々検討した結果、 Bu_4NBH_4 を用いた場合に生成するポリオールにおいて、新しく生じた不斉炭素の絶対配置がS/R=70/30と、選択性が最も高いことを認め、このS選択性がグラム則やFelkin-Anh則に従わない反グラム選択性と一致することを明らかにしている。

第5章では、ジアステレオ選択的還元により得られた反グラム選択性の要因が、高分子鎖特有の効果によるものであるとの作業仮説に基づき、メチル基を側鎖にもつ γ -ポリケトンの溶液中の配座を調べた結果が述べられている。温度可変CDおよび同ORD測定をおこない、モデル低分子の光学活性ジケトンと比較することにより、 γ -ポリケトンが安定ならせん構造をとっていないことを明らかにするとともに静的光散乱測定および配座モデルの考察により、 γ -ポリケトンがむしろ剛

直で広がった配座, おもに平面ジグザグ配座をとっていることを明らかにした。

第6章では, 側鎖に光応答性アゾベンゼンをもつ光学化成 γ -ポリケトン合成し, 得られたポリマー主鎖の配座に対して, 光による側鎖の構造変化が与える影響を調べた結果が述べられている。側鎖にアゾベンゼン基を有する γ -ポリケトンでは, ケトン構造とスピロケタール構造が混在していること, このスピロケタール構造は, ヘキサフルオロイソプロピルアルコールに溶解するだけでケトン構造に偏らせうる事実を明らかにした。さらに, ケトン構造のみのポリマーについて側鎖アゾベンゼンのシス-トランス異性化を行わせても配座変化がほとんど認められないが, ケトン・スピロケタール混在ポリマーでは, トランス体からシス体への光異性化過程において, 主鎖カルボニルのCD強度が約70%増加することを認めている。ケトン構造のみのポリマーは, 大部分が剛直で広がった平面ジグザグ配座をとっており, 側鎖が比較的柔軟であるためにアゾ部位の異性化がポリマー全体の配座に影響を与えないが, ケトン・スピロケタール混在ポリマーでは, スピロケタール部分がポリケトンよりも剛直ならせん構造をとっており, 光異性化による側鎖の構造変化によって, らせん構造部分的に組み込まれたカルボニル基の不斉環境が変化したと考えれば実験結果が合理的に説明できる。

論文審査の結果の要旨

光学活性高分子は, 光学用有機機能材料としての用途が期待されており, その合成法に大きな関心が集まっている。本論文は, 光学活性 γ -ポリケトンのカルボニル基を立体選択的官能基変換して新規光学活性高分子に導くことを目的として研究した成果をまとめたものであり, 得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 光学活性 γ -ポリケトンの主鎖のカルボニル基を, メチレン化, Baeyer-Villiger酸化あるいはジアステレオ選択的還元によって, それぞれメチレン化ポリマー, エステル含有ポリケトンあるいはポリオールを合成することに成功し, これら高分子反応が主鎖キラル新規光学活性高分子合成に広く応用できることを明示した。同時に, 高分子反応において, 有機金属反応剤を用いる新たな方法論を提供している。

(2) 側鎖にメチル基をもつポリケトンのジアステレオ選択的還元において, 新しく生じた不斉炭素の立体化学が, 低分子の反応では通常みられない反クラム選択性に従うことを見つけた。ポリケトンが溶液中に平面ジグザグ配座のような剛直で広がった配座をとっており, この配座が反クラム選択性発現に寄与していることを明らかにした。

(3) 側鎖に光応答性アゾベンゼン置換基を導入した光学活性ポリケトン合成し, 光刺激による側鎖の構造変化が主鎖の配座に及ぼす影響を調べた。ポリケトンのままではほとんど影響がないが, 対応するケトン・スピロケタール混在ポリマーでは, アゾ基の光異性化により主鎖の配座が大きく変化することを認め, 従来ポリケトンの化学で不明であったスピロケタールの部分構造が, 剛直ならせん構造をもたらしことを明らかにした。

以上要するに, 本論文は, 主鎖に不斉炭素をもつ光学活性 γ -ポリケトンに有機金属反応剤を作用させる官能基変換によって新規主鎖キラル光学活性高分子を種々合成し, これら官能基変換において高分子鎖が立体選択性ならびに反応性に与える影響を調べた結果をまとめたものであり, その成果は学術上, 実際上寄与するところが少なくない。よって, 本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また, 平成16年1月21日論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果, 合格と認めた。