均一オリゴマーの単結晶 高分子立体化学の精密化をめざして

右手浩一 大阪大学大学院
Koichi UTE

立体特異性重合や不斉重合の研究では、生成するポリマー鎖の立体構造（コンフィグレーションとコンホメーション）の決定が不可欠である。これは、NMR などによる構造の帰属法が確立されたポリマーの場合、それほど難しいことではない。しかし、新規な立体規則性ポリマーや光学活性ポリマーが得られたときには、立体構造の決定が切実な問題になる。なるべく簡単に信頼性の高い構造決定法はないものだろうか。

重合物中から単離したオリゴマーを精製すると、結晶の得られることが珍しくない。それが 0.2 mm 角くらいの単結晶なら、X 線構造解析が可能である。最近の進歩した回折計と構造解析プログラムを使えば、多くの場合、精密な原子座標が求まる。オリゴマー分子の立体構造を知る方法としては、もっとも直接的である。

本稿では、オリゴマー単結晶の構造解析に基づく高分子立体化学の研究例について述べたい。

1. クロトン酸メチルの立体規則性オリゴマー

クロトン酸エステルがビニル重合すると、モノマー単位 1 個につき 2 個の不斉炭素 (C^α , C^β) が生じる。

このようなポリマー鎖の立体規則性、いわゆる「ジタクチシティー」の規制と解析は、高分子立体化学における長年の課題である。最近、高度にジタクチックなポリマーの得られる系が相次いで見いだされた。そのひとつは、クロトン酸トリフェニルメチル (1) の重合である。

1 のポリマーは、エステル交換反応によってポリクロトン酸メチルに変換できる。このポリマーの NMR シグナルは鋭く単純で、アタクチックなポリクロトン酸メチルにみられるような複雑な分裂パターンを示さない。同じ系から GPC 分取で単離された 5 量体には、1 種類の立体異性体（ジアステレオマー）しか含まれていなかった。

た。つまり、256 種の可能なジアステレオマーのうち、1 種だけが優先的に生成したことになる。X 線解析の結果、この 5 量体は純粋なトレオジイソタクチック体であることがわかった (図 1)¹⁾。

図 1 に示した 5 量体の主鎖は、規則的な (TG)₃ 構造の 3/1 らせんを形成している。高重合度のポリマーも同様の立体構造を有するものと考えられる。

もうひとつの例は、(C₆H₅)₂Mg によるクロトン酸 *tert*-ブチル (2) の重合である。2 のポリマーも容易にポリクロトン酸メチルに変換できるので、立体構造の解析は上記と同様の手順で行える。オリゴマーの分別には超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) を用いた。得られた 8 量体は、やはり、ほぼ単一のジアステレオマーであり、立体構造は X 線解析で決定できた (図 2)²⁾。

この 8 量体の立体規則性は非常に特徴的なもので、 C^α と C^β のおのおのについてヘテロタクチックになっている。ポリマーの NMR スペクトルは 8 量体と同じパターンを示すことから、重合系が高度に「ジヘテロタクチック」特異的であることは明らかである。

図 2 のような立体構造のポリマー鎖が生成するためには、モノマーが生長末端に対して常に逆の面から付加するとともに、2 重結合のシス開裂とトランス開裂が交

図 1 クロトン酸メチルのトレオジイソタクチック 5 量体の分子構造¹⁾

Single Crystals of Uniform Oligomers—from a Viewpoint of Polymer Stereochemistry

図2 クロトン酸メチルのジヘテロタックチック8量体の立体構造と生成機構²⁾

互に起こらなければならない。このような知見は、立体規制の機構を考えるうえで重要な手がかりになる。

ジタックチックなオリゴマー鎖の立体配置には重合の開始から停止までの過程が順々に記録されており、これを開始末端側から読み取ってゆけば、立体規制の過程を克明に再現できるのである。

2. クロラルの光学活性オリゴマー

不斉な金属アルコキシドを開始剤にしてクロラル (CCl_3CHO) を重合させると、光学活性ポリマーが得られる。この光学活性は、ポリマー鎖が一方巻らせんを形成するために生ずると考えられる。しかし、ポリクロラルは不溶不融なので、分子構造を直接調べるのは容易でない。そこで、クロラルの重合を天井温度付近で行うことにより、可溶性のオリゴマー 3, 4 を合成した。

$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi}$ による重合で得られた 3 を GPC 分取して 3~9 量体を単離したところ、いずれも単一のジアステレオマーであることがわかった。X 線解析によると、これらのオリゴマーはすべて、4/1 らせん構造のイソタックチック体である。つぎに、光学異性体分離カラムを用いて、それぞれを (R,R,...,R)-体と (S,S,...,S)-体に分割した。このうち、(-) の旋光性を示す 5 量体の単結晶について X 線の異常分散を測定した結果、その絶対構造は右巻らせんの (R,R,R,R,R)-体と決定された³⁾。

一方、(-) ボルネオールのリチウム塩を用いて得られた 4 では、末端基が不斉なために、(R,R,...,R)-体と (S,S,...,S)-体は互いにジアステレオマーになる。両者の比率を HPLC と X 線解析で調べると、(R,R,...,R)-体が優先的に生成していることがわかった⁴⁾。

イソタックチックなクロラルオリゴマーの 4/1 らせん構造は室温の溶液中でも安定で、重合度が 7 を超えると、右巻/左巻の反転がほとんど起こらなくなる⁵⁾。

図3 ブチルイソシアナート 12 量体の分子構造⁸⁾

3. イソシアナートのらせん状オリゴマー

ポリイソシアナートも、一方向巻らせんに基づく光学活性を示すポリマーであるが、ポリマー主鎖には不斉炭素が存在しない。最近、チタン系触媒によるイソシアナートのリビング重合が発見されて⁶⁾、オリゴマーの合成が容易になった。これを HPLC または SFC で分別すると、均一な 6~30 量体を単離できる⁷⁾。

ブチルイソシアナートの 12 量体から単結晶が得られた。この分子の主鎖は、二面角が $27^\circ \sim 48^\circ$ の *syn* 配座と $-150^\circ \sim -167^\circ$ の *anti* 配座のくりかえしによる 8/3 らせんを形成している (図 3)。ほぼ同様のらせん構造が、ポリマーの粉末 X 線解析でも確認されている。

問題は、このようなオリゴマーのらせん構造が溶液中でも安定に存在しうかどうかである。ヘキシルイソシアナートの 10~30 量体を (-)- β -ピネンに溶解させると、245~280 nm の波長領域に正の誘起 CD が観測された。この波長領域は、主鎖のアミド骨格による吸収領域と一致している。(-)- β -ピネン中で均一オリゴマーに誘起される旋光性は、重合度の増加とともに増大し、測定温度の上昇につれて減少した。以上のことから、ヘキシルイソシアナートのオリゴマーは溶液中でもらせん構造を保持しており、光学活性溶媒中では左右のらせんの平衡に偏りを生ずるものと考えられる⁸⁾。

文 献

- 1) K. Ute, T. Asada, Y. Nabeshima, K. Hatada: *Macromolecules*, **26**, 7086 (1993)
- 2) K. Ute, T. Asada, K. Hatada: *Macromolecules*, **29**, 1904 (1996)
- 3) K. Ute, K. Oka, Y. Okamoto, K. Hatada, F. Xi, O. Vogl: *Polym. J.*, **23**, 1419 (1991)
- 4) K. Ute, K. Oka, M. Kashiyama, K. Hatada, F. Xi, O. Vogl: *Makromol. Chem.*, **192**, 35 (1991)
- 5) K. Ute, K. Hirose, H. Kashimoto, H. Nakayama, K. Hatada, O. Vogl: *Polym. J.*, **25**, 1175 (1993)
- 6) T. E. Patten, B. M. Novak: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5065 (1991)
- 7) K. Ute, T. Asai, Y. Fukunishi, K. Hatada: *Polym. J.*, **27**, 445 (1995)
- 8) K. Ute, Y. Fukunishi, R. Niimi, T. Iwakura, K. Hatada: *Polym. Prepr. Jpn.*, **45**, 3284 (1996)

(大阪大学大学院基礎工学研究科・助教授, 工博, 専門=高分子合成, 高分子の NMR とクロマトグラフィー)