オレフィン類と一酸化炭素の不斉交互共重合

野崎京子 京都大学大学院工学研究科
Kyoko NOZAKI

エチレンは一酸化炭素との交互共重合により、ポリケトン (*poly*-3-oxotrimethylene) を与える。最近、エチレンに代えて α オレフィンを用い、一酸化炭素との交互共重合を立体規則的に行う試みが注目を集めている。この場合には、完全な交互共重合が進行することに加え、(1) 位置選択性 (head-to-tail 選択性)、(2) タクチンチー選択性、および (3) イソタクチック体におけるエナンチオ選択性、の 3 つの制御が要求される。すなわち、シンジオタクチック体はいわば「メソ体」のポリマーであり、不斉炭素の順番が R, S, R, S でも、 S, R, S, R でもその光学的性質は変わらない。これに対し、イソタクチック体はいわば「DL 体」のポリマーであり、 R, R, R, R と S, S, S, S とでは互いにエナンチオマーとなり、まったく逆の旋光性を示す。

プロピレンをオレフィンとして用いる研究では、軸不斉をもつキラルなジアルキルモノアリアル型ビスホスフィン配位子 BICHEP (1)¹⁾ や DUPHOS (2)²⁾ の Pd(II) 錯体を用いて、ほぼ完全な head-to-tail かつイソタクチックなポリケトンの合成が報告されている。また、筆者らは、キラルな非対称型ホスフィンホスファイト配位子 (R, S)-BINAPHOS (3) を用い、これまでで最高分子量とモル旋光度を示すイソタクチックポリケトンを得た³⁾。主鎖中の不斉炭素の立体制御については、以下の結果が報告されている。Sen らは、DUPHOS (2) を用いて得たポリケトンについて、ユウロピウムシフト試薬を用いてポリケトンのカルボニル炭素を観察し、90% 以上

の鏡像体過剰率 (% *ee*) で一方の絶対構造に偏っていることを示した²⁾。また、われわれは重合反応のごく初期の段階を再現し、得られるポリケトン中の主鎖の不斉炭素が 95% *ee* 以上の選択性で絶対構造が制御されていることを証明した。同時に、不斉炭素の絶対構造も初めて決定した³⁾。

スチレン誘導体をオレフィンとする研究としては、キラルな窒素二座配位子としてキラルなビスオキサザリン 4 を用い、光学活性なイソタクチックポリケトンの合成が報告されている⁴⁾。(R, S)-BINAPHOS (3) はこの系にも有効であった³⁾。

精密に配位子を設計した錯体触媒が、低分子の反応の領域を出て、新しい高分子化合物創製にますます貢献していくだろう。

文 献

- 1) S. Bronco, G. Consiglio, R. Hutter, A. Batistini, U. W. Suter: *Macromolecules*, **27**, 4436 (1994)
- 2) Z. Jiang, A. Sen: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4455 (1995)
- 3) K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9911 (1995)
- 4) M. Bröckhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3641 (1994)

(京都大学大学院工学研究科・助手、工博、専門=有機合成化学)