一酸化炭素とオレフィンの立体選択的交互共重合

野 崎 京 子*・檜 山 爲次郎*

Stereoselective Alternating Copolymerization of Carbon Monoxide with Olefins

Kyoko Nozaki* and Tamejiro HiYAMA*

Completely alternating copolymerization of carbon monoxide with α -olefins proceeds in a highly enantioselective manner using chiral Pd(II) complexes. Here we review the recent development in this area. The completely alternating feature of this copolymerization has been studied by kinetics and theoretical calculations. In order to control the regio- and enantioselectivity of olefin insertion, three kinds of chiral bidentate ligands have been reported: bis(dialkylarylphosphine), bisoxazoline, and phosphine-phosphite. The last one is applicable to the reaction of a wide range of α -olefins, such as aliphatic 1-alkenes and styrene derivatives, affording completely alternating copolymers with almost complete head-to-tail regioselectivity, isotacticity, and enantioselectivity. α , ω -Dienes and allenes also give alternating copolymers. Characteristic features of the chiral phosphine-phosphite-Pd(II) system are discussed in relation to the reaction mechanism and the enantiofacial-discriminating step.

Key words: Alternating copolymerization, Carbon monoxide, Olefin, Regioselective, Isotactic, Enantioselective, Palladium, Chiral, Phosphine-phosphite

はじめに

蛋白質や糖、核酸などの生体高分子はいくつもの光学活性中心を持つ。これらの化合物においてはそれぞれの光学活性中心の立体化学が正確に決定されている。このように高度に立体配置が規制された結果、生体高分子は精緻な高次構造を示し、組織体として種々の機能を果たす。この生体高分子に見られる高い立体制御と比較すると、人工高分子ははるかに立ち遅れているといえよう。ところで、生体高分子は光学活性であり、この特性は光学活性なモノマーの重合により発現している。これに対し、人工高分子では鎖成長過程において次々に新しいキラル中心を、配置を決めながら産み出していく不斉重合が可能である¹⁾。すなわち、触媒分子のみがキラリティという情報をもっていれば、その情報が高分子のユニットの中に一つずつ転写されて、ユニットの繰り返し数だけのキラル中心に不斉を誘起することができる。他方、

生体高分子の高い機能の原因は、そこに含まれる多くの官能基がなす高次構造に由来する。筆者らは、不斉リビング重合によって、官能基を含む高分子をキラリティならびに分子量を精密に制御しながら合成することを目的とし、オレフィン類と一酸化炭素の交互共重合を検討してきた。本稿では、この分野の最近の研究成果を取り上げ、主鎖にキラリティをもつ人工高分子の不斉合成の一例として解説する。

1. エチレンと一酸化炭素の完全交互共重合

エチレンは一酸化炭素との交互共重合により、 γ ポリケトン(*poly*-(1-oxo-trimethylene))を与える²⁾。この高分子は、熱可塑性のエンジニアリングプラスチックとしての特性を示し、結晶性が高く、機械的強度や耐薬品性に優れ、主鎖のカルボニル基の化学変換が可能であるなどの特長をもつ。はじめはラジカル開始剤や γ 線によって開始されるラジカル反応が利用されていたが、1940年代末にニッケル³⁾についてパラジウム⁴⁾を触媒とする合成法が発見された。さらに、(1)非配位性陰イオンを対イオンとするカチオン性パラジウム錯体の利用、(2)シス二座配位子の利用などの新触媒の開発により、触媒活性および得られる高分子の分子量に飛躍的な向上が報告され

* 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

()

* Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University ()

()

ている。

ラジカル重合で合成すると、生じるポリマーに含まれるエチレン/一酸化炭素比は1よりも大きい。これに対し、遷移金属を用いる場合には完全交互共重合が進行し、エチレン/一酸化炭素比は1となる。この重合の規則性については、最近、詳細な速度論的および熱力学的考察⁵⁾、ならびに分子軌道計算による理論的アプローチ⁶⁾が相次いで報告されている。いずれの場合にも、アルキル錯体への挿入はカルボニルの方がオレフィンよりも有利であり、また、アシル錯体への挿入はオレフィンの方がカルボニルよりも有利であると結論している。

Scheme 1

2. α オレフィンと一酸化炭素の交互共重合における選択性

エチレンに代え、 α オレフィンを一酸化炭素と立体規則的に交互共重合させる試みが、ここ数年注目を集めている。この場合、両モノマーが完全に交互に共重合することに加え、以下の三つの選択性を制御することが必要となる。(1)位置選択性：ポリマー鎖に α オレフィンが挿入する際の位置選択性により、head-to-tail, head-to-head, tail-to tail の三つの単位構造がありうる。常に同じ位置選択性で鎖が成長すれば、ポリマーはhead-to-tail 構造をとる。(2)タクチンチー選択性：head-to-tail 体は主鎖に不斉炭素を有する。シンジオタクチック

Fig. 1

体では R,S,R,S と互いに逆の絶対構造の不斉炭素が交互に並ぶのに対し、イソタクチック体では R,R,R,R または S,S,S,S と同じ絶対構造のものが続く。(3)エナンチオ選択性：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、全く逆の旋光性を示す。本稿では、以下、特に head-to-tail 構造をもつイソタクチックなポリ(α オレフィン—一酸化炭素)のエナンチオ選択的合成法に焦点を絞る。

3. プロピレンと一酸化炭素の不斉交互共重合

プロピレンと一酸化炭素の交互共重合の最初の例は、1985年、Shellの特許に報告されている⁷⁾。ShellのDrentらは、エチレン/CO共重合に有効であった L_2PdX_2 (L_2 =シス二座配位ホスフィン、 X =非配位性陰イオン)型のパラジウム二価錯体を触媒として用い、プロピレンと一酸化炭素の完全交互共重合体を数平均分子量約3万で得ている。この際、ポリケトン分子内には、3種類の位置異性体が混在していた。Consiglioらは、配位子を、ジアリールモノアルキルホスフィン型の $dppp$ [1,3-(diphenylphosphino)propane] をトリアルキル型の $dippp$ [1,3-(diisopropylphosphino)propane] に替えることによって、head-to-tail 選択性を99%以上にまで改善した⁸⁾。

1994年、Consiglioらは軸不斉をもつキラルジアリルモノアリール型のビスホスフィン配位子 BICHEP(1)を用いて重合を行い、イソタクチックなポリケトンを得た⁹⁾。1995年、Senらも、類似のキラルビスホスフィン配位子 DUPHOS(2)を用いて、ほぼ完全に head-to-tail かつイソタクチックなポリケトンを合成している¹⁰⁾。同じころ、筆者らは、オレフィン類の不斉ヒドロホルミル化で高いエナンチオ選択性を達成した、キラルホスフィンホスファイト配位子 (R,S)-BINAPHOS {=(R)-2-diphenylphosphino-1,1'-bi-

Scheme 2

$$\text{HO}^- \curvearrowright \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \curvearrowright \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO}-\text{C}_1\text{H}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}-\text{OH} \quad (1)$$

4. スチレン誘導体と一酸化炭素の不斉交互共重合

芳香族基がオレフィン結合と共役しているスチレンおよびその誘導体は、上記のプロピレンをはじめとする1-アルケンとは異なった重合挙動を示す。DrentらおよびConsiglioらは、プロピレンの場合の二座配位ビスホスフィン錯体に代えて窒素二座配位子である2,2'-bipyridineや1,10-phenanthrolineなどを用い、完全なhead-to-tail構造をもつ完全交互共重合体を得た¹³⁾。この場合のタクチシチーは、90%以上シンジオタクチック構造が観測されている。すなわち、触媒は挿入してくるスチレンの両エナンチオ面を交互に選んでいることになる。これは、挿入するスチレンが一つ前のスチレンから生じた不斉炭素によって制御されている、つまりchain-end controlの結果である。この現象は、プロピレンを基質として同じくアキラルな配位子(プロピレンの場合にはホスフィン系)を用いた場合にはイソタクチック構造がシンジオタクチック構造よりも多く見られることと対照的である。

Brookhartらは、キラルな窒素二座配位子としてキラルビスオキサゾリン4を用い、イソタクチックなポリケトンを合成した¹⁴⁾。モノマーの反応性と生じるポリケトンの溶解性を向上させるため、パラ位に*tert*-Bu基をもつスチレン誘導体を用いられている。我々も、先の(*R,S*)-BINAPHOS-Pd(II)錯体を用い、4-*tert*-butylstyreneとCOを共重合させてイソタクチックなポリケトンを得た¹²⁾。これまでは、芳香族ビニル化合物をモノマーとする場合には窒素配位子が有効であると考えられており、それ以外の配位子でも実現できた点は注目に値する。先述のように、スチレン/CO系ではアキラルな触媒

でシンジオタクチックなポリケトンができやすいことを考慮すると、キラルな触媒を用いたこの場合のイソタクチック構造は触媒がスチレン誘導体の同じエナンチオ面を選びながら鎖が成長した、すなわちcatalyst-controlの結果であると解釈できる。従って、このポリケトンの主鎖の不斉炭素も、高い鏡像体過剰率で立体制御されていると推測できる。

5. 他のオレフィン類の利用

一般に、配位性官能基はカチオン性パラジウムに配位し、交互共重合の活性を低下させる。これに対しSenらは、[Pd(ligand 2)(MeCN)₂](BF₄)₂を触媒として用い、分子内に水酸基やカルボキシル基をもつ末端オレフィンと一酸化炭素の完全交互共重合を効率よく行った¹⁵⁾。2がかさ高い配位子として働き、官能基がパラジウムに配位するのを妨げたことと解釈されている。

また、アレンも一酸化炭素と完全交互共重合する¹⁶⁾。パラジウム錯体を用いる研究では、Senらが、[Pd(PPh₃)₂(MeCN)₂](BF₄)₂を用い、1,1-dimethyl-1,2-propadieneと一酸化炭素の完全交互共重合させている。一方、小坂田、山本らはアリールアレンについて、ロジウム錯体を用いる一酸化炭素との完全交互共重合を報告した¹⁷⁾。ロジウムがこのような重合活性を示すことは、新しい触媒設計の観点から大変興味深い。

さらに、 α,ω -ジエンと一酸化炭素からは、環化を伴う交互共重合が進行する。筆者らは、(*R,S*)-BINAPHOS-

Pd 触媒を用いて、1,4-ペンタジエンから主鎖にシクロペンタノン骨格をもつポリケトンを合成した¹⁸⁾。Waymouth らもアキラな触媒系で、1,5-ヘキサジエンと一酸化炭素の環化交互共重合により主鎖にシクロヘキサノン骨格をもつポリケトンを得ている¹⁹⁾。いずれの例においても、重合反応で得られるポリマーでは、主鎖に含まれるシクロアルカノン上の二つの置換基がシスのものとトランスのものが1:1-2程度の比率で混じっている。

6. 交互共重合反応の機構⁹⁾

通常、一種類のモノマーが重合する場合には、触媒にモノマーを加えた段階で重合反応が開始して即座にポリマーが生じてしまう。たとえば、エチレンを重合させてポリエチレンを作る反応では、触媒にエチレンを接触させた瞬間にポリエチレンができ始める。これをある段階で止めるのは難しい。これに対し、オレフィン/CO 交互共重合反応ではオレフィンと CO の両者が共存しないと反応は進行しない。すなわち、どちらか一方のモノマーのみでは反応は一段階しか進まず、他方のモノマーを待っている状態で止まっている。従って、反応の進行の様子を段階的に観測することが可能である。

筆者らは、非等価型キラル二座配位子(*R,S*)-BINAP-

HOS(3)を触媒とするプロピレンと一酸化炭素の重合反応進行の様子を、低温 NMR の測定により観察した。その結果、出発物質であるカチオン性メチル錯体 5、このメチル錯体 5 に一酸化炭素の挿入したアシル錯体 6、さらにプロピレンの挿入したアルキル錯体 7 のいずれにおいても、主生成物の炭素置換基(アルキル基またはアシル基)は常にホスフィンのトランス位に位置していることがわかった。さらにポリマー鎖の伸びた、アシルパラジウム 8、アルキルパラジウム 9 でも同様の傾向が見られた。5 員環状のアルキルパラジウム錯体の主生成物 7a については、単結晶 X 線構造解析によっても構造を確認した。これらの観測された錯体の構造に基づき、本触媒系の非等価な二座配位子をもつという特長と得られた高分子量と高い立体規則性の関連についても考察した^{12,20)}。詳細は参考文献を参照されたい。

おわりに

1995 年 Sen らは、プロピレンと CO を不斉交互共重合させて光学活性なポリケトンを合成し、その光学純度

Fig. 3 An ortep drawing of 7a (stereoview).

Scheme 3

と物性の関係を調べた。彼らは、プラス体またはマイナス体のポリマーが単独で存在する場合に比べ、両者を等量ずつ混合したラセミ体の混合物がはるかに高い融点を示すことを報告している²¹⁾。両エナンチオマーは、通常の物理的および化学的性質が全く同じであるため、異なったポリマーどうしを混合する場合に比べ任意の混合比率で均一に混じる可能性が高い。混合比率によって、融点を自由に制御することも可能だろう。

現段階では、主鎖に不斉炭素をもつ高分子が光学的に純粋な形で合成されることのメリットはまだあまり知られていない。その理由は、これまで高度に構造を制御された高分子が存在しなかったからであると考えている。新しい触媒の開発が、新しい高分子の分野の開拓につながることを期待する。

謝 辞 本研究は1995年急逝された故高谷秀正先生とともに始めた研究に端を発している。先生に深く感謝し、ご冥福をお祈りする。また、佐藤直正(現三菱化学)君を始め、以下の参考文献に記載した学生諸氏にも心より感謝する。

(平成10年4月20日受理)

文 献

- 1) 不斉重合一般に関する総説: Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.*, **94**, 349 (1994)
- 2) オレフィンと一酸化炭素の交互共重合に関する総説: E. Drent, P.H.M. Budzelaar, *Chem. Rev.*, **96**, 663 (1996); A. Sen, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 303 (1993)
- 3) With Ni: W. Reppe, A. Magin, U.S. Patent 2,577,208 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 16143 (1952)
- 4) With Pd: A. Gough, British Pat., 1,081,304 (1967); *Chem. Abstr.*, **67**, 100569 (1967)
- 5) F.C. Rix, M. Brookhart, P.S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4746 (1996)
- 6) Pd-imine: M. Svensson, T. Matsubara, K. Morokuma, *Organometallics*, **15**, 5568 (1996). Pd-phosphine: P. Margl, T. Ziegler, *Organometallics*, **15**, 5519 (1996)
- 7) E. Drent, R.L. Wife, Eur. Pat. Appl. 181,014
- 8) A. Batistini, G. Consiglio, U.W. Suster, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **104**, 306 (1992)
- 9) S. Bronco, G. Consiglio, R. Hutter, A. Batistini, U.W. Suter, *Macromolecules*, **27**, 4436 (1994)
- 10) Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4455 (1995)
- 11) K. Nozaki, N. Sato, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9911 (1995)
- 12) K. Nozaki, N. Sato, Y. Tonomura, M. Yasutomi, H. Takaya, T. Hiyama, T. Matsubara, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12779 (1997)
- 13) (a) E. Drent, Eur. Pat. Appl., 229,408 (1986); (b) M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci, U.W. Suter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **103**, 992 (1991)
- 14) M. Brookhart, M.I. Wagner, G.G.A. Balavoine, H.A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3641 (1994)
- 15) S. Kacker, Z. Jian, A. Sen, *Macromolecules*, **29**, 5852 (1996)
- 16) S. Kacker, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10028 (1997)
- 17) K. Osakada, J.-c. Choi, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12390 (1997)
- 18) K. Nozaki, N. Sato, K. Nakamoto, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2043 (1997)
- 19) S.L. Borkowsky, R.W. Waymouth, *Macromolecules*, **29**, 6377 (1996)
- 20) アキラルな系では同様の段階的観測が、Brookhartらによっても報告されている。M. Brookhart, F.C. Rix, J.M. DeSimone, J.C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5894 (1992) および ref 5.
- 21) Z. Jiang, M.T. Boyer, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7037 (1995)