

# 新規機能性高分子材料のモノマー設計 —スルホン基を有する光学活性ビニルモノマーの合成と 不斉重合配位子の設計—

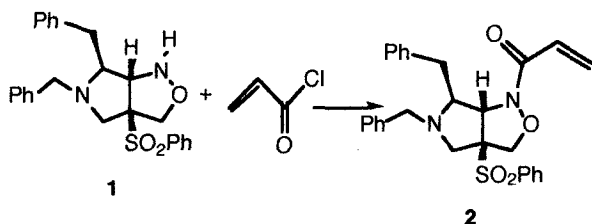
山本 巖、○藤本 哲也  
信州大学 繊維学部 機能高分子学科

## 1. 緒言

高分子材料のモノマーとして、アクリル酸エステル系、アミノ酸系、イミド系等数多く利用されているが、スルホン基を有するビニルモノマーは、ほとんどない。そこで、昨年度合成した光学活性イソオキサゾリジン縮合環を不斉補助基として用い、工学活性なビニルモノマーを合成し、ラジカル重合の原料として供給すると共に不斉重合触媒用配位子としての $\gamma$ -アミノアルコールの合成を目的として研究を行った。

## 2. 実験方法と結果

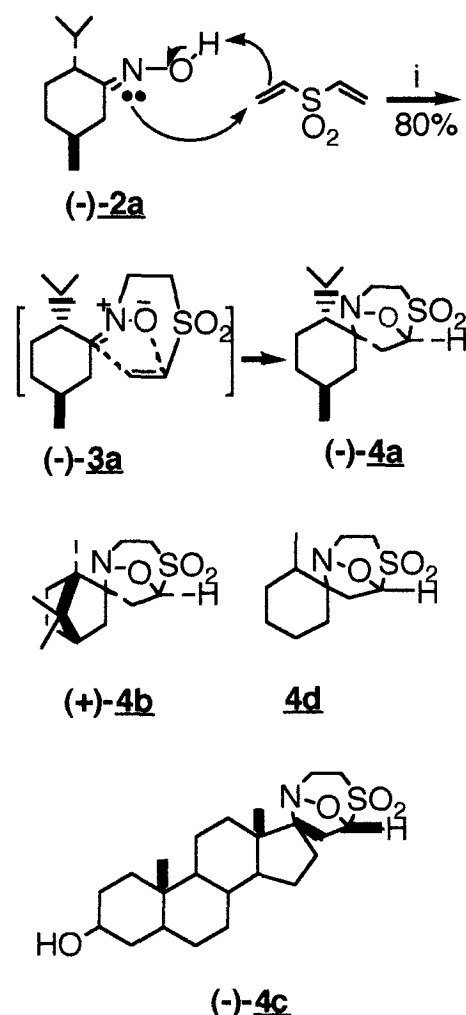
イソオキサゾリン誘導体 **1** とアクリロイルクロリドをピリジン存在化反応させることによりアクリルアミド誘導体 **2** を得た。



合成した **2** は他班に依頼してラジカル重合を行ったが、良い結果は得られなかった。

そこで、新しい不斉重合配位子めざして $\gamma$ -アミノアルコールの合成に着手した。例えば、1-メントンとヒドロキシルアミンの反応より得た **(-)-2a** とジビニルスルホンをつトルエン中加熱還流することによりスピロ化合物 **(-)-4a** を

単一のジアステレオマーとして 80% の収率で得た (Scheme 1)。同様にして、**4b-d** を高収率で合成した。(Table 1)。



**Scheme 1**

Reagents and Conditions :  
i) Toluene, reflux, 20-30h

これら生成物の構造は、各種スペクトルデータにより決定し、その立体構造は、NOESY スペクトル又は、X—線結晶構造解析により決定した。また、反応のジアステレオ選択性については、MOPAC AM1 により反応の遷移状態を計算し明らかにした。

**Table 1.** Diastereoselective synthesis of bridgehead type compounds **3**.

Product	Oximes	Yield (%)	$[\alpha]_D^{26}$	$de^a$ $c=1.0, CHCl_3$ (%)
(-)- <b>3a</b>	(-)- <b>1a</b>	80	-66.032	>96 <sup>b</sup>
(+)- <b>3b</b>	(+)- <b>1b</b>	74	+90.725 <sup>c</sup>	>96 <sup>b</sup>
(-)- <b>3c</b>	(-)- <b>1c</b>	67	-0.6934	>96 <sup>b</sup>
<b>3d</b>	<b>1d</b>	66	d	d

<sup>a</sup>The  $de$  values were determined by  $^1H$  NMR spectroscopy (Bruker DRX 400MHz spectrometer).

<sup>b</sup>In  $^1H$  NMR spectrum there were no peaks corresponding to the other isomers.

<sup>c</sup> Measured at 27°C. <sup>d</sup>The data was not determined.

次に得られた化合物の内 (-)-**4a** の還元的開環反応を行うことにより光学活性アミノアルコールの合成を検討した。しかし、Zn/AcOH 系、または Raney-Ni(W-2)/EtOH による還元反応では目的の生成物は得られなかった。そこで、次年度は、LiAlH<sub>4</sub> または Pd/C/H<sub>2</sub> の系での反応を検討する。

