

# 新規機能性高分子材料のモノマー設計 —スルホニル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

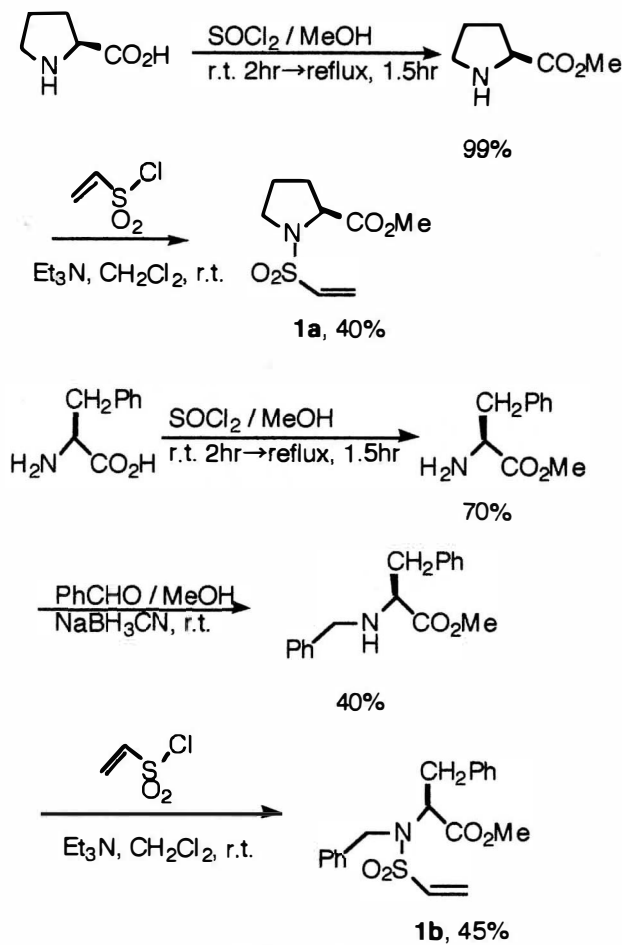
## 1. 緒言

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、スルホニル基を有するビニルモノマーは、ほとんどない。しかし、高分子材料のモノマーとして供するためには、合成が容易で、単段階であることが筆数であると考えられる。そこで天然のアミノ酸より出発し、ビニルスルホニル基を有する工学活性なビニルモノマーを2種合成し、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γ-アミノアルコールの合成を目的として研究を行った。

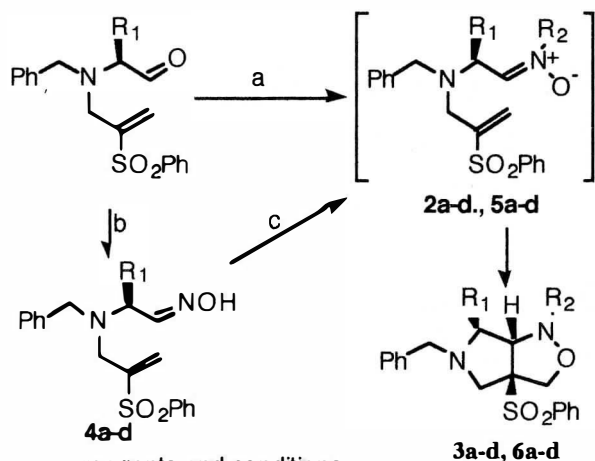
## 2. 実験方法と結果

### N-ビニルスルホニルアミノ酸の合成

L-アミノ酸をエステル化した後、先に合成したビニルスルホニルクロリドとトリエチルアミン存在か室温で反応させることにより、光学活性なビニルモノマー（N-ビニルスルホニルアミノ酸誘導）を2種合成し、ラジカル重合の原料として供給した。以下にその合成経路を Scheme 1 に示す。しかし、化合物 **1a** のラジカル重合反応では重合度があがらず、オリゴマーを生成したのみであった。



一方、不斉重合触媒用配位子としてのγ-アミノアルコールの合成は、スルホニル基を有するビニル化合物をニトロに変換した後、分子内1,3-双極子付加をすることにより、高収率で複素環縮合イソオキサゾリジンを得た。結果を Scheme 2 並びに Table に示す。

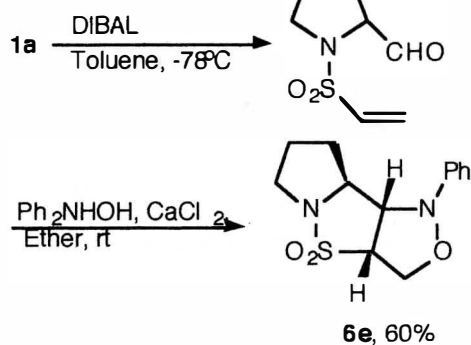


reagents and conditions:

a.  $\text{Ph}_2\text{NHOH}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , Ether, rt

b.  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , aq. ethanol, NaOH, rt.

c.  $\text{ZnCl}_2$ , benzene, reflux

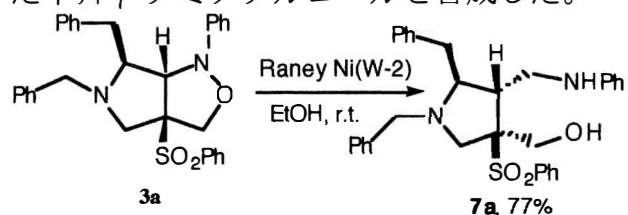


Scheme 2

Synthesis of the bicyclic isoxazolidine derivatives.

Product	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Yield (%)	[α] <sub>D</sub>
<b>3a</b>	Bn	Ph	77	+176.2
<b>3b</b>	Me	Ph	63	+158.9
<b>3c</b>	<i>i</i> -Pr	Ph	40	+230.7
<b>3d</b>	<i>i</i> -Bu	Ph	97	+148.0
<b>6a</b>	Bn	H	60	+156.9
<b>6b</b>	Me	H	50	+137.6
<b>6c</b>	<i>i</i> -Pr	H	60	+238.9
<b>6d</b>	<i>i</i> -Bu	H	45	+101.9

更に、化合物 **3a** をラネーNi (W-2) で還元することにより高収率で特殊な構造をした不斉  $\gamma$ -アミノアルコールを合成した。



### 3. 結論

光学活性ビニルモノマーの合成には成功したが、そのラジカル重合では、オリゴマーしか生成しなかった。これは、置換基の立体障害がその原因の1つに考えられるので、今後分子設計を工夫したい。また、不斉アミノアルコールの合成に成功し今後チタン系ルイス酸との錯体形成を検討する。