

# キラルポリウレタンの合成と構造

中野 環<sup>1,2</sup>・戴 河双<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>北海道大学 触媒科学研究所 〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目

<sup>2</sup>北海道大学大学院 総合化学院 〒001-0021 札幌市北区北 21 条西 10 丁目

## Synthesis and Structure of Chiral Polyurethanes

Tamaki Nakano<sup>1,2</sup> and Heshuang Dai<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Catalysis, Hokkaido University,  
N21W10, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,  
N21W10, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021, Japan

Polyaddition of 1,1'-bi(2-naphthol) (BINOL) having various enantiomeric excesses (e.e.'s) with 1,4-diisocyanatobenzene (DIB) as well as that of (*R*)-BINOL at 100% e.e. with 1,6-diisocyanatohexane (DIH) were investigated. Poly(BINOL-*alt*-DBI) prepared using (*R*)-BINOL at 100% e.e. has been reported to possess a preferred-handed helical conformation. In the BINOL-DIB systems, cyclic dimer consisting of two BINOL-based units and two DIB-based units was formed as well as linear polymer. A higher ratio of cyclic dimer to linear polymer was confirmed at a lower e.e. of BINOL monomer, suggesting that linear growing chain composed of single enantiomeric units is favored in propagation and that growing chain composed of randomly distributed (*R*)- and (*S*)-BINOL-based units is disfavored. The resulting linear polymer obtained from BINOL at an e.e. less than 100% is thus considered to contain both right- and left-handed helical segments built from corresponding the enantiomeric monomer units. E.e. of BINOL-based units in the dimer was higher and e.e. of BINOL-based units in the linear polymer was lower than e.e. of BINOL monomer used for the polymerization, suggesting that excess enantiomer was preferentially incorporated first to form the dimer, and the remaining monomer having lower e.e. than that before the start of reaction was then polymerized to lead to the linear polymer. Such differences between e.e. of monomeric unit in the products and that of the monomer in feed were not found in the BINOL-DIH systems. Helix formation of poly(BINOL-*alt*-DIB) may be responsible for these observations because no evidence was found to support any higher-order structure of poly(BINOL-*alt*-DIH) in solution. Poly(BINOL-*alt*-DIB) exhibited clear circular dichroism spectra in solution and in the form of solid film where spectral pattern remarkably differed between the two states. This polymer may have a helical conformation in the solid state whose structure is remarkably different from that in solution which has been already reported.

KEYWORDS: chirality, helix, circular dichroism, enantiomer, cyclic urethane (原則小文字で最大5つまで)

## 1. はじめに

ポリウレタンはジオール化合物とジイソシアナート化合物の重付加により簡便に得られる高分子であり、幅広い用途に応用されている。これまでに、広範な化

学構造を有するポリウレタンが合成され、構造と物性の相関が検討されている<sup>1-3</sup>。これに対して、ポリウレタン鎖の立体構造に着目した研究例は少なく、特に、キラル構造の構築と解析に関する報告例はほとんどない。このような背景のもとで、筆者らは、軸不斉構造を有する光学活性ジオールである (*R*)-1,1'-bi(2-naphthol) ((*R*)-BINOL) (光学純度(e.e.)

E-mail: tamaki.nakano@cat.hokudai.ac.jp

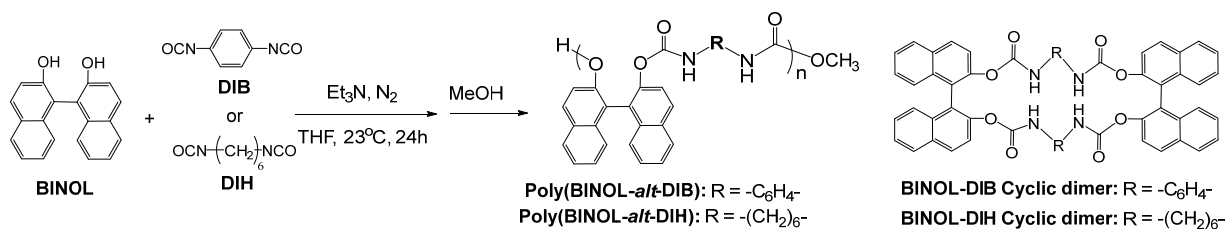


Fig. 1. Polyaddition of BINOL with DIB and DIH leading to chiral polyurethanes.

100%)と 1,4-diisocyanatobenzene (DIB)との重付加反応により光学活性なポリウレタンを合成し、このポリマーが(*R*)-BINOL のキラル構造に基づいて 2/1-らせん構造を有することを見出した<sup>1</sup>。このポリマーのらせん構造は主鎖を構成する芳香族基が重なり合った $\pi$ -スタック型構造に特徴づけられる。本研究では、キラルポリウレタンの合成、構造、物性についてさらに詳しい知見を得るため、種々の光学純度を有する BINOL と DIB との重付加を行い、重合反応挙動および生成物の構造を検討し、さらに、DIB に代えてより柔軟な構造を有する 1,6-diisocyanatohexane (DIH)を用いた重合も行った (図 1)<sup>4,5</sup>。

## 2. 結果と考察

2.1 種々の e. e. を有する BINOL と DIB の重付加  
テトラヒドロフラン(THF)-Et<sub>3</sub>N (0.48 M) 中 23°C での [BINOL] = [DIB] = 0.154 M での重合では、両モノマーがほとんど定量的に消費された。この共重合では環状 2 量体が直鎖高分子に併せて生成した。高分子が生成物全体に占める割合は、概ね BINOL の e.e. が高いほど高かった。この結果は、BINOL-DIB 重付加系においては、BINOL の一方の鏡像体由来するモノマー単

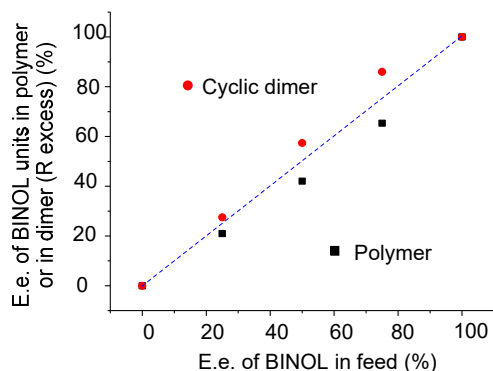


Fig. 2. Relation between e.e. of BINOL units in polymer and e.e. of BINOL monomer in feed.

位からなる連鎖の方が、R 体、S 体に基づくモノマー単位がランダムに配列した連鎖よりも成長しやすく、生成する直鎖高分子は互いに鏡像体からせんの関係にある (*R*)-BINOL 由来モノマー単位からなる連鎖と (*S*)-BINOL 由来モノマー単位からなる連鎖が繋がった構造を有する可能性が高い。

環状 2 量体は 3 種類の異性体 (2 つの BINOL 由来単位の絶対配置 : R-R, R-S, S-S) から成り、これらはキラル HPLC により分離することができた。3 つの異性体の比率は BINOL モノマーの e.e. に対してやや非線形ながら概ね単調に変化し、ラセミ体の BINOL モノマーを用いた場合には R-R 体および S-S 体がそれぞれ 20% を、R-S 体が 60% を占め、完全に統計的な分布 (R-R 体 25%、S-S 体 25%、R-S 体 50%) と比べて R-S 体が生成し易い事が明らかになった。また、R-S 環状二量体の構造を単結晶 X-線構造解析により明らかにした。

さらに、上記環状 2 量体の異性体の比率および環状 2 量体と直鎖高分子の比率より、高分子鎖中の (*R*)-および (*S*)-BINOL 由来のモノマー単位の e.e. を算出した。図 2 に環状二量体および高分子鎖中の BINOL 由来単位の e.e. を BINOL モノマーの e.e. に対してプロットしたグラフを示す。環状二量体中のモノマー単位の e.e. は仕込み BINOL モノマーの e.e. よりやや高く、直鎖高分子中のモノマー単位の e.e. は、モノマーの e.e. よりもやや低かった。この結果より、本重合系には、過剰に存在する BINOL モノマーは環状二量体に優先的に取り込まれ、残りのモノマーが高分子を形成する傾向があるものと考えられる。

異なる e.e. を有する BINOL から合成した直鎖 poly(BINOL-*alt*-DIB) は THF 溶液中で顕著な円偏光二色性 (CD) スペクトルを示した。CD スペクトルのパターンは仕込み BINOL の e.e. に依存せずほぼ一定であり、CD 強度は概ね鎖中の BINOL 単位の e.e. に比例した。これらの結果は、上述の、異なる e.e. の BINOL を用いて合成した直鎖高分子は左右らせん連鎖からなるものである可能性が高いとの結論

を支持する。左右らせん連鎖からなる直鎖高分子に対する左右らせんの過剰率は BINOL 由来モノマー単位の e.e. (本系では仕込み BINOL の e.e.に近い値)に比例し、CD 強度は左右らせんの過剰率に比例するはずであるので、CD 強度が仕込み BINOL の e.e.に比例することになる。この考察は実験事実と一致する。

また、(R)-および(S)-BINOL 由来モノマー単位がランダムに繋がった連鎖は(R)- BINOL 由来モノマー単位のみからなるらせん鎖とはジアステレオメリックな関係にあり、両者 CD スペクトルのパターンには明確な違いがあるはずであり、ランダム鎖が相当量存在すれば CD スペクトルパターンは仕込み BINOL の e.e.に依存して変化する可能性が高い。しかし実際には CD スペクトルパターンはほとんど変化しない。

Poly(BINOL-*alt*-DIB)は固体薄膜中でも顕著な CD スペクトルを示したが、スペクトル形状は溶液中とは大きく異なり、特に 300nm 付近に溶液中よりも強い CD 吸収がみられた。この辺りを含む波長帯には -CONH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NHCO-に基づくと考えられる吸収帯がみられ、この吸収帯はらせん構造形成を強く反映するものと考えられる。従って、poly(BINOL-*alt*-DIB)は固体中では溶液中とは異なる形のらせん構造を持つ可能性が高い。

## 2.2 BINOL と DIH の重付加

柔軟なメチレン鎖を有する DIH および 100%e.e.の (R)-BINOL との重付加共重合を行った。環状二量体の生成率は BINOL と DIB の重付加に比べて低く、環状二量体生成には DIB の剛直なベンゼン環が有利に働くことが示された。また、図 2 に見られた BINOL モノマーの仕込み e.e と鎖中の BINOL モノマー単位の e.e.とのずれはほとんどなく、ほぼ仕込み通りの割合で(R)-および(S)-体の BINOL が高分子鎖に取り込まれることが明らかになった。加えて、poly(BINOL-*alt*-DIH)の溶液中の CD スペクトルには主に BINOL モノマー単位のキラリティーに基づくと考えられる 250nm 以下の波長領域にのみ顕著な信号が観測され、らせん構造を示唆する情報は得られなかった。

## 3. まとめ

BINOL と 2 つのジイソシアナート DIB および DIH との重付加反応の挙動と生成した高分子の性質を調べた。BINOL-DIB 系では BINOL の仕込み e.e.と鎖中のモノマー単位の e.e.にはある程度の違いがみられた。これは、BINOL-DIB 系で生じる直鎖高分子及び環状二量体が剛直な構造を有し、この構造特徴に基づいてある程度のモノマー選択性が発現したことを示唆する結果であると考えられる。また、種々の e.e.を有する BINOL と DIB から得られた直鎖高分子は、BINOL 由来モノマーユニットの単一鏡像体がある程度の長さまで繋がって形成する左右のらせん連鎖を含むものであり、一本の鎖の中に BINOL 由来モノマーユニットの両鏡像体がランダムに存在する可能性は低い。さらに、poly(BINOL-*alt*-DIB)のらせん構造の形は溶液中と固体薄膜中で大きく異なることが示唆された。これは、この高分子を固体材料として分離や触媒等に応用する上で重要な知見であると考えられる。

また、BINOL-DIH 重付加系については、BINOL の仕込み e.e.と鎖中のモノマー単位の e.e.の違いはほとんど見られず、また、poly(BINOL-*alt*-DIH)については溶液中でらせん等の高次構造を示唆するスペクトル特徴等は確認されなかった。これらの結果より、BINOL-DIB 系の興味深い重合挙動および poly(BINOL-*alt*-DIB)の構造特徴の発現には、DIB 由来単位の剛直な構造が重要な役割を果たすものと考えられる。

## 文 献

- 1) P. G. Gudeangadi, T. Sakamoto, Y. Shichibu, K. Konishi and T. Nakano, *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*, 901-906.
- 2) Y. Chen and J.-J. Lin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2699-2707.
- 3) T. Kobayashi, M.-a. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym. J.* **1993**, *25*, 969-975.
- 4) H. Dai, Y. Wang, T. Nakano, 67<sup>th</sup> Annual Meeting of the Society of Polymer Science, Japan, poster presentation (2018).
- 5) H. Dai, Y. Shichibu, Y. Imai, N. Hara, K. Konishi, Y. Wang, Z. Song, T. Nakano, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1134-1144