

論文内容要旨 (和文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 生物有機化学 講座

学生番号 06522207

氏名 村上 総一郎



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 Development of Novel Catalyst Systems for Highly Selective Oxidative Coupling Polymerization

(新規な高選択的酸化カップリング重合触媒の開発)

酸化カップリング重合は、フェノール類等の触媒的な重合法として知られており、非常に温和な条件下で効率よく反応が進行し、水のみが副生成物として排出される優れた重合系である。しかしその反面、ラジカル種を活性種とするため構造制御が極めて困難であり、応用範囲は限られていた。これに対して近年、金属触媒のデザインにより、こうした問題点が克服されつつある。

本研究では、重合系のより高度な設計に基づく、フェノール類及び、カテコール・ヒドロキノン類の酸化カップリング重合による簡便かつ精密な新規共役系高分子材料の構築及び、その応用について検討を行った。

はじめに、序論として本研究の背景と意義について述べた。

第一章では、新規な二核型の銅錯体を触媒として用いた 2,3-ジヒドロキシナフタレン(2,3-DHN)の酸化カップリング重合について検討を行った。塩化銅(II)-N,N'-ビス(2-モルフォリノエチル)-*p*-キシリレンジアミン触媒を用いた重合は、収率 63% でメタノール不溶のポリマーを与え、その数平均分子量(M_n)は 4.4×10^3 であった。テトラアミン配位子及び、モノマーの構造、銅(II)塩のカウンターアニオンの種類が触媒活性に大きな影響を与えることが明らかとなった。従って、触媒系のデザインにより、ポリマーの精密な構造制御が可能であることが示唆された。

第二章では、モノマー設計による、より高度に立体制御された構造からなるポリ(2,3-ジヒドロキシ-1,4-ナフチレン)誘導体の構築の可能性について検討を行った。新規モノマーとして、クワテルナフチル誘導体を合成し、塩化銅(I)-ビスオキサゾリン触媒を用いて重合を行った。例えば、CuCl(*S*)-2,2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン) [CuCl(*S*)Phbox]触媒を用いた(*S,S,S*)-3',3'''-ジヒドロキシ-2,2',3',2'',3''2'''-ヘキサメトキシ-1,1':4'',1'''-クワテルナフチルの重合では、モノマーユニット間の結合の立体選択性は、 $S:R=42:58$ と見積もられ、従って、ポリマー鎖全体では $S:R=88:12$ の立体構造からなるポリマーが構築された。また、本重合系の特徴として、カップリング反応はほぼ完全なリガンドコントロールで進行することが明らかとなった。

第三章では、2,3-DHN をモノマーとして用い、様々な光学活性オキソバナジウム(IV)錯体による不斉酸化カップリング重合について検討を行った。不斉酸化カップリング反応の効果的な触媒として知られて

いる、種々の α -アミノ酸から調製した光学活性なオキソバナジウム(IV)錯体を触媒として用いて重合を行ったところ、ほぼ定量的にポリマーを与えたが、立体制御効果は非常に小さいか、あるいはほとんど示さないことがわかった。これに対して、不斉有機合成反応の触媒として全く新規なオキソバナジウム-ビスオキサゾリン触媒[VOSO₄-(R)Phbox]が収率よくポリマーを与え、さらに、重合初期に得られた二量体の分析より、反応は80% ee (S)の立体選択性で重合が進行していることが明らかとなった。なお、本触媒系は他の不斉酸化カップリング反応の触媒としてこれまでに報告されている光学活性オキソバナジウム触媒と異なり、反応直前に単に、バナジウム塩と配位子を混ぜることにより調製可能であることから新規性と簡便性を兼ねそろえた触媒系であるといえる。

第四章では、さらに、オキソバナジウム触媒を用いた不斉酸化カップリング重合について詳細な検討を行った。その結果ステアリン酸酸化バナジウム[VO(stearate)₂]と種々の光学活性な酒石酸塩類 [L(or D)TAM (M = Na, Li)] を組み合わせた新規な触媒系が極めて高い立体制御効果を有することを見出した。VO(stearate)₂-DTANa を触媒として用いた THF 溶媒中での重合では、収率40%でポリマーが得られ、その比旋光度 ($[\alpha]_D = -223$) は、2,3-DHN の酸化カップリング重合において、これまでで最も大きな値を示し、CD スペクトルの吸収パターンからは、このポリマーが S-構造に富むことが明らかとなった。また重合初期に得られた二量体の分析により、この反応は約88% ee (S)の立体選択性で進行していることが明らかとなった。このことから新規触媒の開発がポリマーの立体制御において、極めて有効な手段であり、バナジウム触媒が不斉酸化カップリング重合に効果的であることが実証された。

第五章では、この重合系における新規触媒のさらなる探索検討として、コバルト-サレン型の触媒を用いた2,3-DHNの不斉酸化カップリング重合について検討を行った。光学活性 R,R-Co-salen を触媒として用いた48時間での重合では高収率でポリマーを得ることができたが、そのほとんどがクロロホルムやTHF等の溶媒に不溶であった。そこでより短時間で重合を行った結果、24時間の重合の場合にはほとんど変化は見られなかったが、0.5時間の重合では20%の収率で数平均分子量5500程度のポリマーが得られ、また、その比旋光度は+165であった。この値はCuCl-PhboxあるいはVOSO₄-Phbox触媒を用いることにより得られたポリマーに比べ、同等あるいはより大きなものである。

第六章では、種々の p-置換フェノールの酸化カップリング重合について検討を行った。通常、フェノール類の酸化カップリング重合では、活性種であるフェノキシラジカルの制御が極めて困難であり、C-O および C-C カップリング反応のいずれもが進行し、これを制御することは出来ない。この位置選択性制御の問題について、Mn(acac)₂ にジアミン配位子を添加し、これを触媒として用いて重合を行った。その結果、Mn(acac)₂ に対して、N,N'-diethylethylenediamine [DEBDA]を添加し重合を行ったところ、得られたポリマーの CC:CO ユニット比は9:1と見積もられた。したがって、Mn(acac)₂-DEBDA 触媒が、CC 選択的な結合生成において、極めて効果的であることが明らかとなった。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学工学専攻 生物有機化学講座

学生番号 06522207

氏 名 村上 総一郎



論文題目 Development of Novel Catalyst Systems for Highly Selective Oxidative Coupling Polymerization

The contents of this thesis are summarized as follows:

Chapter 1. Novel dinuclear-type copper(II) catalysts for the oxidative coupling polymerization of 2,3-dihydroxynaphthalene were developed. The catalyst activity was significantly influenced by the structures of the tetraamine ligand, the monomer, and the counter anion of the copper(II) salt. Further design of the ligand structure should provide a catalyst system able to significantly control the stereochemistry and produce a polymer with novel functions.

Chapter 2. The oxidative coupling polymerization of the optically active quaternaphthyl derivatives with the chiral copper(I)-bisoxazoline (CuCl-(S)Phbox) catalyst produced a polybinaphthol derivatives with a stereochemistry of up to 88% ee. The coupling reaction proceeded in a ligand controlled fashion, and this polymerization system should be valuable for producing a controlled polybinaphthol skeleton.

Chapter 3. Novel oxovanadium(IV)-bisoxazoline catalysts for the asymmetric oxidative coupling polymerization of 2,3-dihydroxynaphthalene were developed. The enantioselectivity in oxidative coupling polymerization of an achiral monomer attained for this catalyst was much higher than those observed for any other previously reported catalysts. In addition, the present V(IV) catalyst is easy to handle, in which the vanadyl salt and bisoxazoline are mixed just before polymerization, and has never been known as an asymmetric catalyst for organic synthetic reactions.

Chapter 4. Novel VO(stearate)₂-L(or D)TAM (M = Na, Li) catalysts for the AOCPP were developed. The polymerization proceeded under mild conditions, and the obtained polymer showed the highest stereoselectivity among the polymers obtained using the previously reported CuCl- or VOSO₄-bisoxazoline catalyst system. The catalyst activity and stereocontrol ability were significantly affected by the monomer and catalyst structures, and the reaction conditions. It is noteworthy that this catalyst system does not only possess novelty, but also cheapness and convenience, that is, the catalyst can be simply prepared by mixing VO(stearate)₂ with the tartaric acid salt without isolation just before the polymerization.

Chapter 5. A novel catalyst system for the oxidative coupling polymerization, the cobalt-salen complexes, was developed. The enantioselectivity during the polymerization with the chiral salen complexes was significantly affected by the structure of the monomer and polymerization conditions, such as the polymerization time, and the result nearly reached that for the previously reported VOSO₄-Phbox catalyst, as well as the CuCl-Phbox system.

Chapter 6. The OCP with Mn(acac)₂-ethylenediamine catalyst systems, that regioselectively produces a polymer with the poly(*m*-phenylene) backbone, was developed. The catalytic activity and regioselectivity during the polymerization were significantly affected by the monomer and catalyst structures, and polymerization conditions. Especially, the Mn(acac)₂-DEEDA catalyst showed a high regiocontrol ability. The catalyst can be readily and simply prepared by mixing of the commercially available Mn(acac)₂ and DEEDA.

別紙

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	村上 総一郎
学位論文の審査結果の要旨			
<p>酸化カップリング重合は、フェノール類等の触媒的な重合法であり、非常に温和な条件下で効率よく反応が進行し、水のみが副生成物として排出される優れた重合系である。しかしラジカル種を活性種とするため構造制御が極めて困難で応用範囲は限られていた。本研究では、金属触媒のデザインにより、こうした問題点を克服しつつ、より高度な設計に基づく酸化カップリング重合による簡便かつ精密な新規共役系高分子材料の構築及びその応用について検討を行っている。</p> <p>はじめに、序論として本研究の背景と意義が述べられている。</p> <p>第一章では、新規な二核型の銅錯体を触媒として用いた酸化カップリング重合について述べられている。テトラアミン配位子及び、モノマーの構造、銅(II)塩のカウンターアニオンの種類が触媒活性に大きな影響を与えることが明らかとなり、触媒系のデザインにより、ポリマーの精密な構造制御が可能であることが示唆されている。</p> <p>第二章では、モノマー設計による、より高度に立体制御されたポリマー構築の可能性について検討を行っている。カップリング反応はほぼ完全なリガンドコントロールで進行することが明らかとなった事が述べられている。</p> <p>第三章では、2,3-DHN をモノマーとして使い、様々なバナジウム錯体による不斉酸化カップリング重合について検討を行ったところ、立体選択的な重合の進行が確認され、新規性と簡便性を兼ねそろえた触媒系であることが述べられている。</p> <p>第四章では、さらに、オキソバナジウム触媒を用いた不斉酸化カップリング重合について詳細な検討結果を行い、酸化バナジウムと種々の光学活性な酒石酸塩類を組み合わせた新規な触媒系が有する極めて高い立体制御効果について述べられている。</p> <p>第五章では、コバルト-サレン型の触媒を用いた 2,3-DHN の不斉酸化カップリング重合について、光学活性な配位子を用いた重合反応で高収率でポリマーを得られたことが、述べられている。</p> <p>第六章では、種々の <i>p</i>-置換フェノールの酸化カップリング重合について述べられており、通常、フェノール類の酸化カップリング重合では、活性種であるフェノキシラジカルの制御が極めて困難で、C-O および C-C カップリング反応の制御は出来ないが、Mn(acac)₂ にジアミン配位子を添加することで、C-C 選択的な結合生成が可能であることを明らかにしている。</p> <p>以上のように、本論文では立体制御を可能とする酸化カップリング重合における新規な触媒開発に関する結果が述べられており、学術的に有意義な知見を含み、欧文誌で1件が主著者として掲載済みであり、主著者ではないが他に4件の発表論文があるほか、国内外で7件の学会発表と2件の特許がある。以上のことから、本論文は学術的にも工学的にも価値があるものと認め、博士(工学)学位論文として合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、学位論文を中心とした40分の口頭発表、ならびに関連ある科目も含めて30分程度の口頭による質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容、ならびに関連科目に関する理解度は十分にあり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。</p>			