

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 06522212
氏名 閻 培



(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

Precise Control during Oxidative Cross-Coupling Reaction and Polymerization with Lewis Acid Catalyst

(ルイス酸触媒による酸化クロスカップリング反応および重合の精密制御)

第一章では、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。

不斉酸化カップリング反応は、不斉合成、光学分割等に幅広く用いられている 1,1'-ビ-2-ナフトール骨格を容易に合成する手法として知られ、これまでに数多くの研究が成されてきている。しかし、様々な触媒によるホモカップリング反応については数多く報告されているものの、2 種類の 2-ナフトール間での選択的なクロスカップリング反応を触媒的に達成した例はほとんど知られていない。一方、近年、ラジカル反応の制御が、有機化学、高分子化学の分野で注目され、数多くの研究がなされてきている。その中でも、ルイス酸触媒を用いた制御法は、その代表的な手法であるといえる。例えば、ルイス酸として希土類トリフラートをを用いた N-イソプロピルアクリルアミド、メタクリルアミドの立体特異性ラジカル重合については、ルイス酸を用いない通常の重合では、アタクチックあるいは、シンジオタクチックなポリマーがそれぞれ得られるのに対して、触媒量のイットリビウムトリフラートを添加すると、いずれの場合にもイソタクチシチーに富むポリマーが得られることが報告されてきている。

以上の点をふまえ、本研究では、銅触媒とルイス酸触媒を組み合わせたこの新規な混合触媒系が 2 種類の 2-ナフトール間のクロスカップリング反応におけるクロスカップリング選択性、立体選択性などに与える影響について検討し、さらに本反応系を重合へと応用した結果をまとめた。

第二章では、2-ナフトール誘導体と 3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸誘導体のクロスカップリング反応を Cu(I)錯体およびルイス酸を用いて行うことにより、ルイス酸が本酸化カップリングに及ぼす効果について検討を行った。触媒量のルイス酸 Yb(OTf)₃ を添加して反応および重合を行なうことにより、銅触媒の種類に関わらず、クロスカップリング選択性は著しく向上し、ルイス酸の添加がその制御において極めて効果的であることが明らかになった。

第三章では、銅(I)-ビスオキサゾリン触媒を用い、二種類の対称型モノマーの不斉酸化カップリング共重合を行い、得られるポリマーのクロスカップリング選択性および立体選択性について検討を

行った。なお、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ を添加して重合を行うことにより、クロスカップリング選択性は、いずれの場合にも無添加での重合に比べ著しく増大し、同時に、モノマーユニット比がほぼ50:50からなるポリマーが得られた。特に $\text{CuCl}-(S)\text{Phbox}$ を用いた $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 存在下での共重合では、クロスカップリングユニット比99%、モノマーユニット比50:50からなるほぼ完全に交互共重合構造を有するポリマーが効率よく得られた。 $\text{CuCl}-(+)\text{PMP}$ を触媒として用いた場合、6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビナフタレンモノマーのユニットを多く含んだものであったが、触媒量のルイス酸 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ を添加して重合を行うことにより、交互共重合構造を有するポリマーが得られた。

また、非対称ナビナフトール構造を有するモノマーを合成し、酸化カップリング重合を行うことにより得られるポリマーのクロスカップリング選択性およびその立体選択性について検討を行った。この重合においても、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ を添加することにより、クロスカップリング選択性はさらに向上し、ほぼクロスカップリングユニットのみからなるポリマーが選択的に得られた。

第四章では、3,7-ジヒドロキシナフタレン誘導体の重合について検討を行った。この重合ではこれまで、 $\text{CuCl}-(S)\text{Phbox}$ 錯体を触媒として用いても、必ずしも十分なクロスカップリング制御は達成されておらず、また、モデル反応からの類推より、立体選択性(エナンチオマー過剰率)についても2%eeと、ほとんど効果が認められないことが示唆されている。そこで、重合におけるルイス酸触媒の添加効果について検討した。生成ポリマーのユニット比(クロスカップリング選択性)については、 ^{13}C NMR スペクトルにおけるヒドロキシル基の付け根の炭素の吸収強度比から求めることが可能であることが新たに明らかとなった。触媒量の $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ を添加して重合を行ったところ、銅触媒の種類によらず、また、いずれの場合にもルイス酸無添加での重合に比べより短時間で、メタノール不溶のポリマーが高収率で得られた。したがって、本重合系においては、ルイス酸触媒が重合を著しく促進させることがわかった。 (S) -Phboxを触媒として用いた場合、クロスカップリング反応における立体選択性はモデル反応からの類推より、およそ19%(S)で進行していることが明らかになった。

(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 工学専攻 生物有機化学 講座

学生番号 06522212

氏名 閻 培



論文題目 Precise Control during Oxidative Cross-Coupling Reaction and Polymerization with Lewis Acid Catalyst

The contents of this thesis are summarized as follows:

Chapter 1. Introduction of this thesis.

The precise control of radical reactions has been an attractive topic in the fields of synthetic organic and polymer chemistry over the past decade. A Lewis acid catalyst is often used as a powerful tool for controlling their selectivity, etc. For instance, during the radical polymerization of acrylamides and methacrylamides, a catalytic amount of the Lewis acid, such as the trifluoromethanesulfonate salts of ytterbium and yttrium [$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ and $\text{Y}(\text{OTf})_3$], significantly increased the isotacticity of the obtained polymer. The asymmetric oxidative coupling reaction of 2-naphthol derivatives with copper catalysts, which contains a radical coupling process, was then examined in the presence of the Lewis acid to obtain products with the simultaneously controlled cross-coupling and enantio-selectivities.

Chapter 2. The asymmetric oxidative cross-coupling reaction between two differently substituted 2-naphthol derivatives with the copper(I)-bisoxazoline catalysts in the presence of Lewis acid was accomplished. A catalytic amount of the Lewis acid, such as $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, can control the oxidative cross-coupling reaction between 2-naphthol and 3-hydroxy-2-naphthoic acid derivatives with the copper catalyst to selectively produce a C_1 symmetrical BINOL, that is, the radical coupling reaction is effectively controlled by the Lewis acid catalyst. The yields of the cross-coupling products, cross-coupling and enantio-selectivities were significantly affected by the structures of both the copper catalyst and Lewis acid.

Chapter 3. The oxidative coupling copolymerization of two differently substituted 6,6'-dihydroxy-2,2'-binaphthalene derivatives with the binary catalyst system at room temperature under an O_2 atmosphere proceeded in a highly cross-coupling selective manner (99%) to produce an alternating-type copolymer. The catalytic asymmetric oxidative coupling with a high cross-coupling selectivity was also attained during the polymerization of the

unsymmetric 6,6'-bi-2-naphthol derivative using the copper(I)-bisoxazoline catalysts in the presence of Lewis acid. The cross-coupling selectivity reached 99% when CuCl-(*S*)Phbox was used as the catalyst.

Chapter 4. An asymmetric oxidative cross-coupling polymerization of methyl 3,7-dihydroxynaphthalene-2-carboxylate with a binary catalyst system of an achiral or chiral copper complex and a Lewis acid was investigated. Both the copper and Lewis acid catalysts significantly affected the catalyst activity, cross-coupling and stereoselectivities during the polymerization. The polymerization using CuCl-(*S*)Phbox at room temperature under an O₂ atmosphere in the presence of Yb(OTf)₃ proceeded with a cross-coupling selectivity of 97%.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

別紙

専攻名	物質生産工学 専攻	氏名	閻 培
学位論文の審査結果の要旨			
<p>不斉カップリング反応によって不斉合成や光学分割等に幅広く用いられている 1,1'-ビ-2-ナフトール骨格が合成されている。様々な触媒の検討がなされているが、ホモカップリング反応が大半であり、2種類の異なった 2-ナフトール間での選択的なクロスカップリング反応を触媒的に達成した例はほとんど知られていない。</p> <p>本論文では、銅触媒とラジカル反応の制御を可能とするルイス酸触媒を組み合わせた新規な触媒系を用い、2-ナフトール間のクロスカップリング反応におけるクロスカップリング選択性、立体選択性への効果を明らかにし、さらに反応系の重合への応用を検討している。</p> <p>第1章は序論であり、研究の背景、不斉合成反応の現状と課題、ルイス酸を用いたラジカル反応の制御法、本論文の目的および論文の概要について述べている。</p> <p>第2章では、銅(I)錯体を用いた 2-ナフトール誘導体と 3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸誘導体のクロスカップリング反応について様々なルイス酸触媒の添加効果を検討し、$\text{Yb}(\text{OTf})_3$触媒が銅触媒の種類に関わらずクロスカップリング選択性に効果的であることを見出した結果について述べている。</p> <p>第3章では、銅-ビスオキサゾリン触媒を用いて二種類の対称型モノマーの不斉酸化カップリング共重合を行い、得られるポリマーのクロスカップリング選択性および立体選択性を明らかにし、さらにルイス酸である $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ の添加効果を明らかにしている。重合性の向上が確認され、モノマーユニット比がほぼ 50:50 からなるポリマーが得られている。また非対称ビナフトール構造を有するモノマーを合成し、その酸化カップリング重合反応で明らかになった添加物の効果や得られたポリマーの特性について述べている。</p> <p>第4章では、銅触媒だけでは十分なクロスカップリング制御が達成されていない 3,7-ジヒドロキシナフタレン誘導体の重合反応について、ルイス酸触媒の添加で達成された新規な合成反応系の適用について述べられている。触媒量の $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ の添加によって短時間の反応でポリマーが高収率で得られるなど、重合反応が著しく促進され、また配位子の選択により、高い立体選択性が達成されることが述べられている。</p> <p>最後に総括で、本研究の有用性が述べられている。</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多く含んでいる。欧文誌で2報、和文誌で1報に主著者として掲載済みであり、主著者ではないが他に2件の発表論文があるほか、国際学会でも主著者として3件の発表を行っている。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>			