OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Asymmetric Hydrogenations Mediated by Cu(I)-Chiral Diphosphine Catalysts
Author(s)	清水, 英雄
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/54253
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	清水英雄（しみずひでお）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第　２３８９０　号
学位授与年月日	平成22年３月23日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Studies on Asymmetric Hydrogenations Mediated by Cu（Ⅰ）-Chiral Diphosphine Catalysts （銅（Ⅰ）－キラルジホスフィン触媒による不斉水素化反応の研究）
論文審査委員	（主査） 教授　真島　和志 （副査） 教授　直田　健　教授　戸部　義人　准教授　大嶋　孝志

論文内容の要旨

不斉水素化反応は、光学活性化合物を得るための最も有力な手段のひとつである。従来、本反応の触媒としては、キラルジホスフィン配位子に修飾された貴金属（ロジウム、ルテニウム、イリジウム）錯体がおもに用いられてきた。これに対し、第一遷移系列に属する金属（鉄、コバルト、ニッケル、銅等）の触媒を用いた不斉水素化反応は、その潜在的有用性にもかかわらず研究例が極めて少ないのが現状である。本研究において私は、触媒の中心金属として銅に注目して、銅(I)－キラルジホスフィン触媒による芳香族ケトン類、複素芳香族ケトン類およびエノン類の不斉水素化反応の開発を行った。これらの反応において、ジホスフィン配位子は特に重要な役割を果たし、不斉収率のみならず、触媒活性、化学選択性にも大きな影響を与えた。芳香族ケトン類、複素芳香族ケトン類を基質とした場合、キラルジホスフィン配位子としてアルキルリンカーを有するジホスフィン配位子であるBDPPを用いたとき、最高3000のターンオーバー数で、エナンチオ選択的に対応するアルコールを与えた。なかでも、オルト位に置換基を有する基質では最高92% eeのエナンチオ選択性を達成した。これに対し、非環状エノン類が基質の場合、不斉配位子としてビアリール骨格を有するジホスフィン配位子であるSEGPHOSを用いるとBDPPより高い不斉収率で、対応する不飽和アルコールを高化学選択的に与えた。一方、不斉配位子としてSEGPHOS類縁体のひとつでホスフィン上に嵩高い置換基を有するDTBM-SEGPHOSを用いたとき、化学選択性が逆転し、反応は1,4-選択的になった。この知見をもとに、環状エノン類の高1,4-、エナンチオ選択的不斉水素化反応を開発した。また、銅(I)－ジホスフィン触媒系の派生技術として、エナール類の高カルボニル選択的水素化反応およびイミン類の不斉ヒドロシリル化反応を開発した。

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、銅触媒による不斉水素化反応の研究についてまとめたものである。不斉水素化反応は活発に研究がなされてきた分野であるが、そのほとんどの研究例においてRh、Ir、Ru、Ptなどの貴金属触媒が用いられており、第一遷移系列に属する金属が触媒の中心金属として用いられた例は極めて少ない。本研究は、第一遷移系列に属する金属のうち、入手容易かつ安価な銅

に着目し、銅□キラルジホスフィンを触媒とする新規不斉水素化反応を開発している内容である。

銅触媒を用いた均一系水素化反応はこれまでに報告されていた。しかしながら、触媒活性が低いうえ、不斉水素化反応への展開は行われていなかった。本論文では、まず、銅前駆体、キラルジホスフィンを適宜組み合わせることにより、芳香族ケトン類の水素化反応が高い触媒活性で、かつエナンチオ選択的に進行することを見出した研究成果をまとめている。次に、これらの成果を発展させ、複素芳香族ケトン類およびエノン類に拡張し、特にエノン類の不斉水素化反応では化学選択性がキラルジホスフィン配位子に大きな影響を受けることを見出し、その知見をもとに環状エノン類の高1,4-選択的、高エナンチオ選択的不斉水素化反応を実現した。また、銅□ジホスフィン触媒を用いたエナール類の高カルボニル選択的水素化反応が達成された。

本研究は、第一遷移系列に属する金属である銅が不斉水素化反応触媒の中心金属として有用であることを示した最初の研究例であり、学術的に優れている。よって、本博士論文は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。