

Title	Studies on Asymmetric Hydrogenations of Enones, Imines, and Quinolines Catalyzed by Rhodium and Iridium Complexes bearing Chiral Diphosphine and Halide Ligands
Author(s)	唯岡, 弘
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/54266">https://hdl.handle.net/11094/54266</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

【3】

氏名	唯 岡 弘
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 23305 号
学位授与年月日	平成 21 年 7 月 28 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 of Enones, Imines, and Quinolines Catalyzed by Rhodium and Iridium Complexes bearing Chiral Diphosphine and Halide Ligands (不斉ジホスフィンおよびハロゲン配位子を有するロジウム、イリジウム錯体によるエノン、イミン、キノリン類の触媒的不斉水素化反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真島 和志 (副査) 教授 直田 健 教授 實川浩一郎 准教授 大嶋 孝志

### 論文内容の要旨

本論文は、不斉ジホスフィン配位子およびハロゲン配位子を有するロジウム、イリジウム錯体によるエノン、イミン、キノリン類の触媒的不斉水素化反応の開発、および本触媒系を生物活性化合物合成の鍵反応へと応用した結果をまとめたものである。

第一章にこれまでに報告されている不斉ジホスフィン配位子を有する遷移金属錯体触媒を中心とした不斉水素化反応についてまとめ、現状の課題とその重要性および本論文の目的を示した。

第二章では、カチオン性ロジウム錯体、不斉ジホスフィン配位子、添加物として、ハロゲン有するホスホニウム塩を用いることによって、ピベリテノンおよびその類縁体を高い位置およびエナンチオ選択性で水素化することに成功した。配位子を最適化することで、ピベリテノンのs-トランスまたはs-シスC-C二重結合を選択的に水素化することに成功し、s-トランスC-C二重結合の選択的不斉水素化反応においては、最高98% eeで(+)-メントンを得た。さらに、本触媒系を鍵反応として、ピベリテノンを連続した三回の水素化反応で(-)-メントールを合成することに応用し、光学的に純粋なメントールを得ることに成功した。また本触媒系はより単純な3位に置換基を有する環状エノンの不斉水素化に対しても適用可能であることを示した。

第三章では、ハロゲン配位子と不斉ジホスフィン配位子を有するイリジウムカルボキシラト錯体および、カチオン性ハロゲン架橋イリジウム二核錯体を合成し、それらを触媒前駆体として用いた環状イミン、および2-フェニルキノリンの不斉水素化反応の結果を示している。環状イミンの不斉水素化反応において、カルボキシラト錯体のハロゲン配位子が塩素、臭素、ヨウ素となるにつれて、触媒活性が向上し最高で93% eeで、目的のアミンを得ることに達成した。

第四章では、カチオン性イリジウム二核錯体による、2-アリアルキノリンニウム塩の不斉水素化反応において優れた触媒を見出した結果を示している。本触媒系のハロゲン配位子は、2-アリアルキノリン類の不斉水素化反応において触媒活性、エナンチオ選択性に大きく影響を及ぼしており、塩素および臭素を有する錯体が優れていることを見出した。さらに、基質をハロゲン化水素の塩とすることによってエナンチオ選択性が向上し、最高95% eeで対応する2-アリアルテトラヒドロキノリンを得た。また、本触媒系を生物活性化化合物である2-アリアルテトラヒドロキノリン誘導体の鍵反応に応用した。

以上、本論文ではエノン、イミン、キノリンの不斉水素化反応において、ロジウムおよびイリジウム錯体のハロゲン配位子が触媒能に大きく影響していることを見出した。その結果、適当なハロゲン配位子とジホスフィン配位子を選択することによって、それぞれの反応において高いエナンチオ選択性を達成し、本触媒反応の有用性について示した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、不斉ジホスフィン配位子とハロゲン配位子を含有するロジウムおよびイリジウム錯体を触媒前駆体とするエノン類、イミン類、およびキノリン類の触媒的不斉水素化反応の開発研究をまとめたものである。

環状エノンのC-C二重結合選択的不斉水素化反応はこれまで、報告例が無く未開発な分野であった。唯岡君は、カチオン性ロジウム錯体とハロゲン化ホスホニウム塩を添加物とする触媒系を用いることにより、環状エノンであるピベリテノンのs-シスC-C二重結合を官能基および位置選択的に水素化し目的とする(R)-プレゴンを98% eeで得ることに成功した。この反応を鍵として、ピベリテノンを出発原料とした水素化反応のみによる(-)-メントールの合成ルートを完成させた。さらに、本触媒系を用いることにより3位に置換基を有する環状エノンの不斉水素化に対しても高いエナンチオ選択性が得られることを見いだした。

次に、唯岡君は、ハロゲン配位子と不斉ジホスフィン配位子を有するイリジウムカルボキシラト錯体およびカチオン性ハロゲン架橋イリジウム二核錯体の合成を系統的に行い、得られた錯体を触媒前駆体として用いて、環状イミンおよび2-フェニルキノリンの不斉水素化反応を行った。その結果、ハロゲン配位子が、触媒活性およびエナンチオ選択性に大きな影響を及ぼし、環状イミンの不斉水素化反応において、カルボキシラト錯体のハロゲン配位子が塩素、臭素、ヨウ素とするにつれて触媒活性が高くなることを見だし、最高93% eeで目的のアミンを得ることに成功した。

さらに、唯岡君は、カチオン性イリジウム二核錯体は2-アリアルキノリンニウム塩の不斉水素化反応において、塩素あるいは臭素をハロゲン配位子にもつイリジウム二核錯体が、ヨウ素を配位子として有するイリジウム錯体よりもエナンチオ選択性で優れていることを見出し、最高95% eeで対応する2-アリアルテトラヒドロキノリンを得ることに成功した。また、本触媒反応を鍵として用い、生物活性化化合物である2-アリアルテトラヒドロキノリン誘導体の合成ルートを確立した。

以上、本論文において、エノン、イミン、およびキノリンの不斉水素化反応において、ハロゲン配位子を有するロジウムおよびイリジウム錯体を触媒前駆体として用い、ハロゲン配位子の効果について系統的な研究を行い、その結果、ハロゲン配位子が位置選択性およびエナンチオ選択性に大きく影響を及ぼすことを見出した。さらに、生物活性化化合物の鍵反応へも応用しており、本触媒反応の開発研究は、学術的にも応用的にも高い内容であり、これらを総合的に審査した結果、本論文は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。