



Title	Additive Effects of Amines on Asymmetric Hydrogenation of 2-Substituted Quinoxalines Catalyzed by Chiral Iridium Dinuclear Complexes and Mechanistic Study
Author(s)	長野, 卓人
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59853
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について 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

【67】

氏 名	長 野 章 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 2 6 1 1 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 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	Additive Effects of Amines on Asymmetric Hydrogenation of 2-Substituted Quinoxalines Catalyzed by Chiral Iridium Dinuclear Complexes and Mechanistic Study (光学活性イリジウム二核錯体を用いた 2-位置換キノキサリン類の触媒 的不斉水素化反応におけるアミン添加効果とその反応機構解明)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 真島 和志 (副査) 教 授 戸部 義人 教 授 直田 健

論 文 内 容 の 要 旨

光学活性な環状アミンは医薬品や農薬など様々な生物活性化合物に広く含まれる基本的な構造であり、その効率的な合成は重要な課題である。その合成法の1つとして含窒素芳香族化合物の触媒的不斉水素化反応が挙げられる。水素化反応は実用的かつ環境調和性に優れた有用な反応であるが、含窒素芳香族化合物を水素化する場合には、芳香族性に由来する基質の安定性や生成物アミンの金属への配位による触媒の被毒のため、報告例は少ないものであった。近年になって、ハロゲン化合物や塩基など種々の添加剤を加えることでそれらの難点を克服した反応例が報告されている。申請者は、光学活性なハロゲン架橋イリジウム二核錯体を触媒として用いた、含窒素芳香族化合物の一種である

キノキサリン類の不斉水素化反応において、芳香族アミンである*N*-メチル-*p*-メトキシアニリンを添加することで反応性とエナンチオ選択性を大きく向上させ、種々の光学活性なテトラヒドロキノキサリンを得ることに成功した。さらにその反応機構について、触媒活性種や反応中間体の単離、およびその構造決定などの手法を用いて詳細な検討を行い、本触媒系では2つの異なる活性種が反応に関与していること、そして、アミン添加剤がプレnstेटド塩基とアミン/アミド配位子という2つの役割を担うことで触媒活性を向上させていることを明らかにした。また、その反応機構に基づいて研究を行うことで、より高活性かつ高エナンチオ選択的な不斉水素化触媒系を見出している。興味深いことに本触媒系では生成物がアミン添加剤と同様に芳香族アミンであり、それ自身が触媒の反応性とエナンチオ選択性を向上させる効果を持っている。そのためアミン添加剤を加えない条件では、反応の進行にともなって生成物が増加するにつれて反応速度とエナンチオ選択性が徐々に向上していく、生成物による正のフィードバック現象が観測されることが分かった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光学活性なイリジウム錯体を用いたキノキサリン類の触媒的不斉水素化反応において、アミンを添加することによる反応性とエナンチオ選択性の向上現象について、反応中間体の単離や触媒活性種の解析などの手法を用いて反応メカニズムの観点からその詳細について述べたものである。

2-位置換キノキサリンの不斉水素化反応は段階的に進行しており、初めにイリジウム二核錯体がキノキサリン類を一段階だけ還元することでジヒドロキノキサリン類へと変換する。ここで、アミン添加剤はプレnstेटド塩基として働いてジヒドロキノキサリンの非エナンチオ選択的な不均化反応を抑制するという役割と、アミン/アミド配位子として働いて協奏機能的な触媒活性種を生じさせるという役割をそれぞれ担っており、それら二つの効果が協働することで触媒活性を大きく向上させている。アミン添加剤が配位子となって生じる触媒活性種は、外圍機構によってジヒドロキノキサリンを高い反応性で還元し、高エナンチオ選択的に生成物であるテトラヒドロキノキサリンを与えることが出来る。本触媒系で生じる活性種は、従来の二座のアミン/アミド配位子を有する協奏機能触媒とは異なり、単座のアミン配位子を有するジヒドリド型の活性種であるために従来の触媒系とは反応性や選択性に違いが生じ、これまで成し得なかった基質の不斉水素化反応への応用が強く期待される。

また本研究では、生成物がアミン添加剤と類似の働きを持っているために、反応が進行するにつれて徐々に触媒活性が向上していく現象、すなわち生成物の正のフィードバック現象が起こるということも発見している。このような現象に関する過去の報告例は非常に限られており、本研究結果は当該分野における重要かつ新たな知見であると言える。

以上より、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。