

Title	不均一系ニッケル触媒によるエナンチオ面区別水素化反応機構の研究
Author(s)	尾崎, 宏
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/2325
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	尾崎宏
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 3549 号
学位授与の日付	昭和 51 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	不均一系ニッケル触媒によるエナンチオ面 区別水素化反応機構の研究
論文審査委員	(主査) 教授 泉 美治 (副査) 教授 萩原 信衛 教授 寺西士一郎

論 文 内 容 の 要 旨

修飾ラネーニッケル触媒は最も容易に調製し得る立体区別性をもつ触媒であり、この触媒が β -ケトエステル、 β -ジケトン類のエナンチオ面区別水素化においてすぐれた区別能力を示すことが知られている。本研究は、修飾ラネーニッケル触媒によるアセト酢酸エステルのエナンチオ面区別水素化において、区別反応過程そのものの本性を解明する目的でおこなった。

本研究を進めるにあたり、反応速度とエナンチオ面区別性の双方に対しすぐれた再現性を示す触媒の調製法を開発し、これを用いて次の知見を得た。

1) 反応は表面反応律速であり、みかけの活性化エネルギーは修飾剤および基質のエステル残基の種類によらず、 10.5 ± 0.5 (Kcal/mol) であった。

2) 反応速度は修飾剤の種類に関して次の順序で低下した。

オキシ酸 > モノアミノモノカルボン酸 > モノアミノジカルボン酸 > ジアミノモノカルボン酸

かつ、反応速度と単位触媒量当りの修飾剤の吸着量の間には直線関係がみられた。一方、光学収率は同じ反応速度を示す修飾ラネーニッケル触媒についても、用いる修飾剤の種類によって異なり、光学収率と反応速度の間に直接的な相関関係はみとめられなかった。

3) 基質エステル残基の種類によって、反応速度とエナンチオ面区別性は共に影響をうけるが、修飾剤を変えた場合と同様に、両者の間に直接的な相関関係はみとめられなかった。また、同族体で修飾した触媒では、反応速度は一定であった。

4) エナンチオ面区別性は反応温度によって影響をうける。一般に、区別方向の逆転する温度(T_0)が存在し、 T_0 は修飾剤の種類、基質エステル残基の種類、あるいは溶媒の種類によって異った。

5) 分解ニッケル触媒を用いて重水素化をおこなうと、修飾剤の有無によって生成物 3-オキシ酪酸メチルの重水素分布が異なり、修飾剤-基質間の相互作用が水素化とは独立して存在することがみとめられた。

上記の知見から、修飾剤は触媒の活性領域の広さを規定し、また触媒表面にキラルな環境を提供するという互いに独立した機能を果していることが明らかになった。かつ、反応速度は単位触媒表面あたりに存在する基質分子数によって規定されている。そして、エナンチオ面区別の機能は、修飾剤の立体障害効果と水素結合性によってもたらされていることを確認した。

一方、 T_0 の存在から、エナンチオ面区別に関与する要因が少なくとも二種以上存在し、しかもそれらは互いに逆方向の区別をする性質のものであることが示された。 T_0 および区別性の温度依存性は触媒の区別性を示す指標として重要なものである。したがって、反応温度を考慮せずに、得られた光学収率の比較から触媒の区別性の本質を論ずることは妥当なものでないことが示された。

さらに、これらの知見を総合し、基質のエナンチオ面区別は水素化過程に先行する基質の吸着過程においておこなわれているという推論が導びかれた。

論文の審査結果の要旨

尾崎宏君は反応速度、エナンチオ面区別性ともに再現性にすぐれた不斉修飾 *Raney* ニッケル触媒 (MRNi) の調製法を開発し、この触媒を用いて MRNi 研究上懸案となっていた反応速度と区別性との関係或は反応温度と区別性の関係を明らかにする途を開いた。

すなわちすべての種類の MRNi について反応の活性化エネルギーは同じであるが速度と区別性は変化し、その間に相互関係はなく、またアセト酢酸エステルのエステル残基を変えた場合にも同様な結果を得ている。さらに反応速度が MRNi 上に存在する修飾剤の量又はエステル残基を変えたときエステル残基の大きさによって一定の変化をすることを見出した。このような結果を総合的に考察し修飾剤と基質の相互作用と修飾剤が触媒の水素化活性に及ぼす役割りが互に独立であることを明らかにした。また水素化反応の特性と触媒の区別性を考察し区別と反応の律速段階が独立であることの結論に達している。

さらにまた、従来試薬や触媒の立体区別性が或る特定の反応条件下において求められた光学収率をもって示されていた不適切性を指摘し、新しい区別性の表示について示唆すること多い提案をしている。

以上同君は MRNi の区別性に関する基本的な諸問題を解決し、MRNi のみならず立体区別反応一般の今後の研究発展のために本研究を通じ多くの貢献したものと認められ理学博士の学位を与うるに十分な成果を挙げたものとする。