OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	STUDIES ON KINETIC RESOLUTION AND ASYMMETRIC HYDROGENATION BY CHIRAL TRANSITION METAL COMPLEXES
Author(s)	Yoshinaga, Kohji
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27764
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【75】

氏名・（本籍）	吉永耕二（よしながこうじ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第6750号
学位授与の日付	昭和60年3月4日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	キラル遷移金属錯体による動力学分割および不斉水素化反応に関する研究
論文審査委員	（主査）教授 園田 昇 教授 松田 治和　教授 大平 愛信　教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一　教授 笠井 暢民

論文内容の要旨

本論文は，キラルルテニウムおよびロジウム錯体を触媒とする動力学分割により光学活性アルコールを得ること，およびプロキラルオレフィンあるいはケトンの不斉水素化反応における新しいプロセスならびに実用的触媒を開発することを目的として行なわれた研究の結果をまとめたものであり，緒論以下第1編（5章），第2編（4章），および総括からなっている。

緒論では，本研究の目的と意義を述べている。

第1章では，ルテニウム(II)キラルモノホスフィン錯体がラセミ体第二アルコールの鏡像体区別脱水素反応を触媒的に生起させることを見出し，その反応の解析結果を述べている。

第2章では，二核ルテニウム(II)キラルジホスフィン錯体の鏡像体区別反応での触媒特性を検討した結果を述べ，この触媒がかさばりの大きい基質での反応に対して有効であることを示している。

第3章では，ロジウム(I)キラルホスフィン錯体が同反応において触媒能を示すことを述べ，またこの反応系とルテニウム錯体による反応系との相違点を明らかにしている。

第4章では，ルテニウム(II)およびロジウム(I)錯体によるラセミ体1－ブテン－3－オールの鏡像体区別分子内水素移動反応において，キラルジホスフィンが有効な配位子であることを示している。

第5章では，ロジウム(III)キラルホスフィン錯体がラセミ体1，3－ブタンジオールの鏡像体区別脱水反応を触媒的に生起させることを見出し，その検討結果を示している。

第6章では，ルテニウム(II)キラルジホスフィン錯体によるアルコールを水素源としたプロキラルオレフィンの不斉還元において，生成物の光学純度は基質の構造およびアルコールのキラリティに依存することを明らかにしている。

第７章では，この反応の速度論的研究による反応機構についての考察結果について述べ，また重水素化アルコールを用いた反応結果より不斉選択機構について考察している。

第８章では，ロジウム(I)キラルホスフィン錯体によるケトンの不斉水素化反応において，生成物の光学純度は均一系ではキラルホスフィン／Rh モル比に，また不均一系では担体ポリスチレンの構造および水素圧に依存することを明らかにしている。

第９章では，コバルト(II)およびニッケル(II)キラルホスフィン錯体の不斉水素化能について検討し，反応系へのアミン添加が反応速度および不斉選択性の向上をもたらすことを明らかにしている。

総括では，以上の結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，キラル金属錯体を触媒とするラセミ体の動力学的分割により光学活性アルコールを得る方法を確立すること，およびプロキラルオレフィンまたはカルボニル化合物の不斉水素化の有効なプロセスを開発することを目的としておこなわれた一連の研究結果をまとめたもので，主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) ルテニウム(II)キラルホスフィン錯体およびロジウム(I)キラルホスフィン錯体が，オレフィン共存下でラセミ体第二アルコールの鏡像体区別脱水素反応を生起させる触媒となることを見出し，またこれらの触媒は（Ｒ，Ｓ）－１－ブテン－３－オールの鏡像体区別分子内水素移動反応の触媒となることを明らかにしている。

(2) ルテニウム(II)およびロジウム(I)キラルホスフィン錯体の触媒特性を検討し，鏡像体区別反応の不斉選択性は基質の大きさ，キラルホスフィン配位子およびオレフィンの構造に依存することを明らかにしている。

(3) ロジウム(III)キラルホスフィン錯体は，（Ｒ，Ｓ）－１，３－ブタンジオールの鏡像体区別脱水反応を触媒的に生起させることを見出している。

(4) ルテニウム(II)キラルジホスフィン錯体を触媒とすることにより，アルコールを水素源としたプロキラルオレフィンの不斉還元反応が生起することを見出し，生成物の光学純度は基質の構造，およびアルコールのキラリティに依存することを明らかにしている。

(5) ロジウム(I)キラルホスフィン錯体を触媒とするケトンの不斉水素化反応において，生成物の光学純度は均一系ではキラルホスフィン／Rh モル比に，また不均一系では担体の種類と構造に依存することを明らかにしている。

(6) コバルト(II)およびニッケル(II)キラルホスフィン錯体を触媒とするプロキラルオレフィンの不斉水素化反応において，アミンの添加が不斉選択性の向上と反応速度の増大をもたらすことを見出し，この効果が系中で生成するアミン錯体の作用に基づくことを明らかにしている。

以上のように，本論文はラセミ体の動力学分割ならびにプロキラル不飽和化合物の不斉水素化に関し，

多くの重要な知見を与えるものであり，触媒化学および有機合成化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。