

Title	被毒ラネーニッケル触媒の不斉還元能力
Author(s)	辰巳, 進
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29289
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"〉 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

【 24 】

氏名・(本籍)	辰	巳	進
	たつ	み	すすむ
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	1098	号
学位授与の日付	昭和42年3月18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	被毒ラネーニッケル触媒の不斉還元能力		
論文審査委員	(主査)		
	教 授	金子	武夫
	(副査)		
	教 授	松島	祥夫
	教 授	村橋	俊介
	教 授	泉	美治
	教 授	中川	正澄

論 文 内 容 の 要 旨

接触還元反応を利用して、直接光学活性物質を選択的に不斉合成せんとする不斉接触還元反応は、古くから検討され種々の試みが提案されてきた。しかし、それらの方法の大部分は、被還元物質がすでにその分子の一部に不斉中心をもち、その影響下に通常の接触還元を行なって、同一分子内の他の部分に新たに安定な不斉中心を生成せしめる方法であって、接触還元触媒自体に不斉還元能力が附与された状態での反応は、わずかに、三例見られるにすぎず、しかも、そのいずれもが極めて不斉収率が悪いか、もしくは、触媒調製条件の複雑さのために反応の再現性に乏しい。

ところが、近年、泉教授らは光学活性物質でラネーニッケル触媒を被毒することにより、触媒自体に不斉還元能力を巧みに附与する事に成功し、非常に興味ある不斉還元法を提案した。しかしながら、この不斉還元反応に於いて、極めて重要な地位を占めている触媒の不斉能力と被毒物質の化学的及び立体化学的構造との関係や、或いは、不斉能力と触媒の調製条件との関係、及び、その安定性等については、未だ全く明らかにされていない。

著者は、アセト酢酸メチルを3-オキシ酪酸メチルに還元する反応に於いて、種々のオキシ酸で被毒したラネーニッケル触媒を用いて、この不斉還元反応を詳細に研究し数々の知見を得た。本論文に於いては、それらの知見をもとにして、(1)被毒ラネーニッケル触媒に於ける不斉能力の発現について、(2)不斉能力の不斉方向について、(3)触媒の被毒条件と不斉能力との関係について、(4)不斉能力の安定性について、並びに、(5)不斉能力と被毒物質の化学的及び立体化学的構造との関係について、それぞれ詳述した。

第1章に於いては、種々のオキシ酸の光学活性体、ラセミ体、メソ体、或いは、それらの誘導体及び置換体を被毒物質として用いることにより、触媒が不斉能力を有するためには、被毒物質は必ず光学活性体であるとともに、分子内に遊離の水酸基及びカルボキシル基をもち触媒に強く吸着する能力

を備えている必要のあることを明らかにするとともに、その理由につき考察した。

第2章に於いては、被毒物質の立体配置と触媒の不斉能力の方向との関係について記述し、 L_s -オキシ酸で被毒した触媒は L_s -3-オキシ酪酸メチルを、 D_s -オキシ酸で被毒したそれは D_s -3-オキシ酪酸メチルを、それぞれ生成物として過剰に与える能力をもつことを示した。また、互に対掌体である被毒物質でそれぞれ被毒した触媒の不斉能力は、その大きさは全く同じで、不斉方向のみが異なっていることを示すとともに、第1章と関連させて、ラセミ体による被毒では不斉能力が発現しない理由を明らかにした。更に、 α 位及び β 位に不斉中心をもつジオキシモノカルボン酸での被毒では、触媒の不斉方向は α 位の立体配置によって決定されることを明らかにした。

第3章に於いては、触媒の不斉能力に及ぼす被毒条件の影響について、被毒溶液のpH及び温度、被毒時間、及び、被毒溶液の濃度を中心に研究した。不斉能力は被毒溶液のpHによって大きく影響され、かつ、その影響は被毒物質としてオキシジカルボン酸を用いた場合と、オキシモノカルボン酸を用いた場合とでは、全く異なっていることを見出した。前者の場合に於いては、不斉能力は被毒溶液が中性付近で最大になり、pHが酸性側もしくはアルカリ性側に移行するに従って急激に低下した。これに反し、後者の場合に於いては、不斉能力の低下はアルカリ性側においてのみ認められた。これらの現象について検討を加え、両者の場合に共通するアルカリ性側での不斉能力の低下は、被毒物質の触媒からの脱離で起るものであることを明らかにし、また、酸性側での両者の差異については、 α -カルボキシル基以外の第二のカルボキシル基の存否によるものであることを指摘した。被毒溶液の温度の影響については、一般に温度の上昇とともに不斉能力の増大が認められること、また、被毒時間の影響については、極めて短時間で大きい不斉能力が得られ、被毒がさらに長時間にわたっても、もはや不斉能力の増大は認められないことを明らかにした。被毒溶液の濃度の影響については、極めて稀薄な濃度で非常に大きい不斉能力の得られること、及び、ある一定濃度以上では不斉能力の大きさは濃度とは無関係に一定になることを明らかにした。

第4章に於いては、触媒の不斉能力の安定性につき研究し、その極めて安定なることを見出し、同一触媒の不斉還元反応への反復使用の可能なることを指摘した。

第5章に於いては、触媒の不斉能力と被毒物質の化学的或いは立体化学的構造との関係につき詳述した。先ず、被毒物質の α -C-アルキル置換基の、触媒の不斉能力に及ぼす影響について研究し、当該基は不斉能力を低下させるように働くことを見出し、被毒物質の α 位不斉炭素は、水酸基、カルボキシル基、及び、 β 位炭素を含む主鎖の他に大きな置換基を有しない方が不斉能力に効果的であろうと推論した。第二に、被毒物質の β 位置換基とその立体配置の影響につき、酒石酸、リンゴ酸、並びに、前者のC-メチル誘導体、後者の3-C-メチル誘導体の各々スレオ及びエリスロ体の触媒に対する不斉効果を比較検討し、それらの β 位(α' 位)の水酸基やメチル基も、 α 位の水酸基と同様に、不斉効果において重要な役割を演じていること、及び、メチル基は水酸基よりも影響が小さいことを明らかにした。また、これら各物質の α 位及び β 位(α' 位)の各不斉中心の立体配置の、触媒の不斉能力に及ぼす影響に関し、酒石酸誘導体の場合については、二つの水酸基が、また、リンゴ酸誘導体については、 β 位メチル基と α 位水酸基とが、それぞれスレオ位に位置し、 α 位及び β 位(α' 位)の不斉中心が同じ立体配置にあることが不斉能力に効果的であり、それらが互にエリスロ位に位置し、反対

の立体配置にある場合は不斉能力を低下させることを明らかにした。第三に、C, C'-ジアルキル酒石酸の触媒に対する不斉効果について、2,3-ジメチル酒石酸及び1,2-ジオキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸を例にとりあげて研究した。2,3-ジメチル酒石酸の不斉効果は、酒石酸のそれと著しく類似しており、前項の結果と関連せしめて、 α 位及び β 位 (α' 位) のメチル基及び水酸基、並びに二つの不斉中心の立体効果のそれぞれの影響が総合されていることを知った。一方、1,2-ジオキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸の場合は、酒石酸やそのC, C'-ジメチル誘導体とは著しく異なった不斉効果の現われることを見出し、この現象につき若干考察を加えた。最後に、オキシジカルボン酸の β 位 (α' 位) カルボキシル基の、触媒の不斉能力に及ぼす影響について研究し、当該基は各種置換基の中で最も大きく不斉能力に影響を及ぼすことを見出した。更に、その触媒表面上での挙動について、主として、第3章の被毒溶液のpHの不斉能力に及ぼす影響と関連せしめ、また、オキシモノカルボン酸やオキシジカルボン酸モノエステルとの比較において考察した。また、この知見をもとに酒石酸及びその誘導体の触媒面での吸着姿勢について推論した。

論文の審査結果の要旨

辰巳君はまず種々の酒石酸およびこれと構造的に関連のある新しい誘導体を合成して、これらを光学分割して光学異性体を得たのち、それぞれの絶対構造を決定した。ついでこれらの化合物を被毒剤に用いてラネーニッケル触媒を不斉被毒したものを触媒としてアセト酢酸メチルエステルから光学活性3-オキシ酪酸メチルエステルへの不斉還元を詳しくしらべ、不斉還元力および不斉還元方向と被毒剤に用いた光学活性体の立体構造との関係を明らかにしている。なお同君は本研究において酒石酸型化合物における立体異性体の赤外線スペクトルによる立体構造の決定法を確立している。

不斉被毒ラネーニッケルは1962年泉らによって見出された不均一系不斉反応触媒であって、この系列の触媒の還元機構に関する系統的な解析は本研究以前に行なわれたことはなく、同君の研究は触媒に関する研究の未開拓分野を開拓したもので、不斉還元触媒研究における新しい一步を画したものである。

主論文の基礎になった12編の参考論文と合せ考え、以上の論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。