



Title	修飾ラネーニッケル触媒による不斉還元機構の研究 : 基質の構造と触媒の不斉活性の関係
Author(s)	田邊, 忠
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30239
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本 籍)	た 田	なべ 邊	ただし 忠
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	第	2 2 1 2	号
学位授与の日付	昭 和 46 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	修飾ラネーニッケル触媒による不斉還元機構の研究—— 基質の構造と触媒の不斉活性の関係——		
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 泉 美治 (副査) 教 授 萩原 信衛 教 授 中川 正澄 教 授 松島 祥夫		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアミノ酸あるいはオキシ酸で修飾した修飾ラネーニッケル触媒の不斉還元機構の解明に関するものである。還元されるカルボニル化合物、特に β -ケトカルボニル化合物の構造と触媒の不斉活性および、基質と修飾触媒との相互作用から、修飾ラネーニッケル触媒の不斉還元機作について検討した。この触媒はカルボニル化合物のうち、 β -ケトカルボニル化合物のみに高い不斉選択性を有し、 β 位のカルボニル基が触媒による不斉選択に重要な働きをしていることを明かにした。 β -ケトカルボニル化合物は他のカルボニル化合物にくらべて、かなりエノール化しておりキレート形成能を持っているが、基質のエノール化が触媒の高い不斉活性を得るためのもっとも重要な要因ではないことおよび基質の各置換基の立体障害効果も触媒の不斉活性に関与していることを明かにした。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

田邊君は不斉修飾ラネーニッケル触媒の不斉機構の研究において基質の構造と触媒の不斉還元活性の関係を本論文において明らかにしている。

過去における不斉修飾ラネーニッケル触媒に関する研究は主として修飾剤の構造と触媒の不斉還元活性の関係に関する実験則を求めるためになされてきた。したがって基質の構造がどのように触媒の不斉還元能率に影響するかについてはほとんど研究されていなかった。

同君は諸種の β -ジケトン及び β -ケトエステルを合成しその構造が触媒の不斉還元能率に及ぼす影響をしらべ $R-CO-CH_2-CO-R'$ の一般式においてRはなるべく大きいアルキル基がR'はなるべく小さいアルキル基が望ましいことを明らかにした。 β -ジケトン或は β -ケトエステルのエノール化の難易と触媒の不斉還元能率に及ぼす影響の間には直接的な関係はないが、エノール化する基質は触媒面上の不斉中心によって基質が姿勢制御をうける際に、エノール化した構造に近い構造が関与していると考えている。また基質は還元をうけるカルボニル基から β -位にあるカルボニル基と修飾剤のカルボ

ニル基の静電的な斥力とRの立体障害効果によっておこることを推論している。

なお他に同君は不斉修飾ラネーニッケルに関する研究で多くの研究成果を挙げており理学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。