



Title	キラルなアミノホスフィンーロジウム錯体を用いる不斉水素化反応に関する研究
Author(s)	大沼, 健一
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33013
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、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)	大 沼 健 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 3 5 6 号
学位授与の日付	昭和 56 年 6 月 1 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	キラルなアミノホスフィン—ロジウム錯体を用いる不斉水素化反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 暢民 教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一

論文内容の要旨

本論文は、新規なキラルアミノホスフィンを開発し、そのロジウム錯体を用いる不斉水素化反応について検討した結果をまとめたものである。

第1章では、10個のアミノホスフィンを合成し、そのロジウム錯体を用いてアミノ酸の不斉合成を行い、(1R, 2R)-及び (1S, 2S)-1,2-ビス {(ジフェニルホスフィノ) アミノ} シクロヘキサンと (2S, 3S)-2,3-ビス {(ジフェニルホスフィノ) アミノ} ブタンが効果的な配位子であることを見いだしている。

第2章では、前章で見いだした三つの配位子のロジウム錯体を用い、反応条件の検討を行ない、反応溶媒、基質の構造、触媒濃度が触媒の立体選択性に影響を与えることを見だし、光学純度 92~94%という高い不斉収率を得ることに成功している。また、これらの配位子をその *N, N'*-ジメチル体と比較して、ロジウム錯体の立体選択性が逆転することを明かにし、両錯体の立体化学について考察を行ない、錯体中の四つのフェニル基のヘリシティーが基質のエナンチオ面を区別するとの考えを提案している。

第3章では、 α -アシルアミノケイ皮酸以外のオレフィンの不斉水素化を行ない、 β -カルボニル基を持つオレフィンでは高い反応率が得られることを明らかにしている。更にアクリル酸誘導体では顕著なトリエチルアミンの添加効果を見だし、その原因について説明を与えている。またケトン、オキシムの不斉水素化反応についても試みている。

第4章では、ペプチドの不斉合成について検討している。本反応では、錯体と基質の二つのキラリティーが反応に関与するが、不斉収率は錯体だけではなく基質中のアミノ酸部分の構造および絶対配

置によっても大きく影響を受ける事実を見いだしている。

第5章では、ロジウム錯体の結晶構造をX線回折で決定し、キレート七員環が舟型配置をとっていることを明らかにし、その原因について考察している。また、溶液中の錯体のIR, ^{31}P -NMR, ラマンスペクトルから、錯体は溶液中では舟型配置ではなく C_2 対称構造をとっていると推定している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、キラルなアミノホスフィンが容易にかつ光学純度の高いものが合成できる点に着目し、新規なキラルアミノホスフィンを開発、そのロジウム錯体を用いる不斉水素化反応について検討したものである。

その結果、次のような成果を得ている。

- (1) 合成したキラルなアミノホスフィンのうち (1R, 2R)-及び (1S, 2S)-1,2-ビス{(ジフェニルホスフィノ) アミノ}シクロヘキサンと (2S, 3S)-2,3-ビス{(ジフェニルホスフィノ) アミノ}ブタンが有効な配位子である。
- (2) これら配位子のロジウム錯体を用いる α -アシルアミノケイ皮酸誘導体の不斉水素化反応において、溶媒、基質の分子構造、錯体濃度が立体選択性に影響を及ぼすことを見だし、光学純度92%以上の不斉収率を達成することができた。
- (3) α -アシルアミノケイ皮酸誘導体以外の基質では、 β -カルボニル基をもつオレフィンの不斉水素化で高い反応率が得られ、アクリル酸誘導体ではトリエチルアミンの添加が効果的である。
- (4) 不斉水素化反応を *N*- α -アセチルアミノシンナモイルアミノ酸に適用し、ジペプチドの不斉合成を試み、不斉収率にはロジウム錯体のみならず基質中のアミノ酸部分の絶対構造が大きく影響することを見いだした。
- (5) ロジウム錯体の分子構造をX線結晶解析によって求め、キレート七員環が舟型配置をとっていることを明かにするとともに、分光学的研究から分子は溶液中では舟型ではなく C_2 対称になっていると推定している。

以上の結果はオレフィン、ケトン、オキシムなどの不斉水素化、ペプチドの不斉合成への新しい道を拓いたもので合成化学的に意義深く、工業的応用にも期待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。