

Title	不斉修飾ラネーニッケルによるメチルアルキルケトン (2-アルカノン) のエナンチオ面区別水素化
Author(s)	大澤, 力
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34602
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

【 3 】

氏名・(本籍)	おお 大	さわ 澤	つとむ 力
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6 7 7 0	号
学位授与の日付	昭 和 60 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	不斉修飾ラネーニッケルによるメチルアルキルケトン (2-アルカ ノン) のエナンチオ面区別水素化		
論文審査委員	(主査) 教 授	泉	美治
	(副査) 教 授	花房	昭静

論 文 内 容 の 要 旨

現在の有機合成化学において、光学的に純粋な化合物を簡単にそして効率よく得ることは重要な課題の一つである。

本研究は、不均一系触媒である修飾ラネーニッケル触媒による、メチルアルキルケトン (2-アルカノン) のエナンチオ面区別水素化に関するものである。これは光学活性 2 級アルコールの実用的合成法の開発のみならず、従来解析が困難であると考えられてきた触媒表面上での疎水性基間の識別に関する基礎研究でもある。

修飾ラネーニッケルを用いたメチルアルキルケトンのエナンチオ面区別水素化で、修飾条件及び反応条件を詳細に検討した。その結果、メチルアルキルケトンのエナンチオ面区別水素化触媒として最も高い区別能力をもつ触媒は、 β -ケトエステル或は β -ジケトンなどのエナンチオ面区別水素化の場合と同じく酒石酸-NaBr-修飾ラネーニッケルであった。しかしメチルアルキルケトンのエナンチオ面区別水素化では、 β -ケトエステル類のそれと異なり、高い光学収率を得るためには多量のカルボン酸、すなわち基質 1 モルに対し 2 モル以上のカルボン酸を反応系に添加することが必要であった。また反応系に添加されたカルボン酸の構造が光学収率に比較的大きな影響を与え、 α -位の炭素で枝分れをもつカルボン酸の添加が最もすぐれた結果を与えた。

水素化温度については、アセト酢酸メチルのエナンチオ面区別水素化の場合、60~120℃の間で光学収率はほとんど変化しないのに対し、メチルアルキルケトンの場合は水素化温度 50℃で最高の光学収率が得られ、水素化温度の上昇と共に光学収率の低下が見られた。50~60℃で水素化を行なうことにより、メチルアルキルケトンの構造に関係なく、約 80% の光学収率が得られ、光学活性アルコールを得るため

に実用し得る結果が得られた。

一方メチルアルキルケトンのエナンチオ面区別水素化で高い光学収率を得るのに不可欠である反応系に添加されたカルボン酸の働きを、エナンチオ面区別水素化の結果（光学収率，反応速度）の解析だけでなく，ケトンとカルボン酸の混合溶液の ^{13}C -NMR，触媒より反応溶液中に溶出した微量成分の分析などの手段を用い検討した。その結果，(1)添加されたカルボン酸は基質と水素結合を形成することによりエナンチオ面区別に関与していること，(2)カルボン酸は修飾剤である酒石酸のカルボキシル基およびヒドロキシル基の近傍に存在し，メチルアルキルケトンのエナンチオ面区別に酒石酸とともに関与していること，(3)カルボン酸はニッケル表面から大部分のナトリウムイオンを反応溶液中に溶出し，この溶出されたナトリウムイオンがケトンの水素化を促進し，また光学収率の向上に不可欠であること，が明らかとなった。

以上本研究を通じ，メチルアルキルケトンの酒石酸-NaBr-修飾ラネーニッケルによるエナンチオ面区別水素化の最適条件を決定した。また，反応系に加えられたカルボン酸のエナンチオ面区別水素化において果たす役割について考察を行なった。

論文の審査結果の要旨

大澤力君は修飾ラネーニッケル (MRNi) を用いてメチルアルキルケトンを水素化し，光学分割によって得ることの極めて困難な，光学活性二級アルコールを得ることを試みている。詳細に触媒調製条件及び水素化条件を検討し，酒石酸・臭化ナトリウム修飾ラネーニッケル (TA-NaBr-MRNi) 触媒により，基質に対し2モルのピバリン酸の存在下にメチルアルキルケトンを水素化し，約80%の光学収率で対応する光学活性二級アルコールを得ることに成功した。この結果は他のエナンチオ面区別触媒，或はエナンチオ面区別試薬によって得られた光学収率の約2倍にも及ぶ成果である。

同君はさらに反応系に加えられたピバリン酸のエナンチオ面区別における役割りについて，詳細に検討している。すなわちメチルアルキルケトンの各種有機酸存在下における ^{13}C -NMR，或はメチルアルキルケトンのTA-NaBr-MRNiによる水素化で，反応系に加えられた各種有機酸の構造と光学収率との相関々係を調べ，ピバリン酸はメチルアルキルケトンと水素結合し，この水素結合物がエナンチオ面区別に寄与していることを推論している。一方，種々の修飾剤を合成或は光学分割し，その構造とそれによって修飾されたMRNiの区別能力との関係を，ピバリン酸存在下における2-オクタノンの水素化で調べ，メチルアルキルケトンとピバリン酸の水素結合物が，エナンチオ面区別の対象になっていることを認めている。また高いエナンチオ面区別性を酒石酸が発揮する為には，2つのカルボン酸と2つの水酸基が必須であることも認めている。さらに同君は反応系に加えられたピバリン酸が触媒に存在する微量のナトリウムイオンを溶出し，このナトリウムイオンが水素化反応速度を促進するとともに，光学収率を向上させる結果を与えるという微妙な新しい知見を得ている。

以上同君は本研究で至難とされていたメチルアルキルケトンのエナンチオ面区別水素化において，実用

し得るに足る光学収率を挙げる触媒と反応条件を明らかにした。また反応系に加えられたピバリン酸のエナント面区別における役割を詳細に検討し、アルキル-アルキル残基の認識によって行なわれるエナント面区別触媒反応の設計の基礎を築いた。

以上の通り同君の挙げた研究成果は大きく、理学博士の学位を与えるに十分なものと認める。