

氏名(本籍)	塩野尚三 (兵庫県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第290号
学位授与年月日	昭和60年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	化学研究科 化学専攻
学位論文題目	Stereochemical Studies on the Syntheses of Amino Acids and Their Related Compounds (アミノ酸及びその関連化合物の合成における立体化学的研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 原田馨
副査	筑波大学教授 理学博士 日高人 才
副査	筑波大学教授 理学博士 柿澤寛
副査	筑波大学助教授 理学博士 鹿島長次

論文の要旨

本論文は4章及び付録より成り、接触水素添加反応によるアミノ酸及びその関連物質合成の立体化学について研究したものである。

第1章においては光学活性ベンゾイオンオキシムのEおよびZ体を合成し、それぞれをパラジウム炭を用いて接触還元を行なったところ、何れも選択的に光学活性なエリスロ体が生成することを見出し、エリスロ体生成の立体化学について研究を行なった。すなわち各異性体の還元反応の経時変化、両異性体間の異性化反応及び還元生成物のガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーにより水素化反応の立体径路について考察した。その結果E-異性体の接触還元はE-ベンゾイオンオキシムが先づ触媒と5員環中間体を形成し、次で立体障害のより少ない側から水素化されるところ「キレーションメカニズム」により説明出来ることを示した。一方Z-ベンゾイオンオキシムの接触還元は分子内水素結合により安定化した6員環の基質がそのコンホーメーションを保ったままより立体障害の少ない側から水素化されてエリスロ体が生成することを示した。又同様な基質E-及びZ-2-ヒドロキシ-1-フェニル-1-プロパノンオキシムも接触還元により、エリスロ体が選択的に生成するが、この還元機構もベンゾイオンオキシムの場合と同様であることを結論した。

第二章において α -ケト酸エステルと脂肪族アミノ酸エステルから生成するシッフ塩基のパラジウム炭による不斉接触還元反応について研究した。基質に結合した種々の置換基の種類を変化させ、

不斉還元反応の温度効果及び溶媒効果を組織的に考察した結果、これらのシッフ塩基の水素添加反応は、基質が先づ触媒金属とリジッドな5員環中間体を形成し、次で立体障害のより少ない側から水素添加が進行するキレーションメカニズムでその不斉水素化反応の立体経路を説明することが出来た。

第三章はピルビン酸メチルエステルとアラニンアミドから生成するシッフ塩基の接触不斉還元立体化学を研究したものであり、二章におけるアラニンエステルの代わりにアラニンアミドを用いたものである。組織的に反応を行うことにより生成物の立体化学は第二章の研究と同様にキレーションメカニズムで説明出来ることが明らかになった。その立体選択性はアラニンアミドを利用した場合にはアラニンエステルを用いた場合より高いことが見出されたが、これはアラニンアミドの窒素と触媒との相互作用が強いためにより安定な基質-触媒中間体が生成するためであると考えられる。

第四章においては前章までの接触環元の立体化学と異なり、均一反応系における不斉合成を行った。すなわちN-アシル-L-アラニル-2-クロログリシンメチルエステルにマロン酸ジアルキルを付加させることにより立体選択的にアスパラギン酸を合成した。このアスパラギン酸の不斉合成反応には3段階の不斉誘導過程が考えられるが第1の縮合過程は不斉誘導にほとんど関係しないことが明らかにされ、第3のマロン酸ジエチルの付加過程が不斉誘導に大きく影響していることを示した。

審 査 の 要 旨

不斉合成は立体化学において近年急激に発展しつつある分野であるが、本研究は、比較的研究の少ない接触還元を利用する不斉合成について組織的に研究し、それらの反応が、「キレーションメカニズム」により進行することを明らかにした。又第四章における均一系における不斉合成も興味深い。これらの研究は不斉合成の分野の発展に重要な貢献をなすものであると判断される。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。