

Title	N-シアンエチルアミノ酸-N-カルボン酸無水物の合成と重合反応に関する研究
Author(s)	岩本, 英次
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28700
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 4 】

氏名・(本籍)	岩 本 英 次 いわもと えいじ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 0 7 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 12 月 14 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	N-シアンエチルアミノ酸-N-カルボン酸無水物の 合成と重合反応に関する研究 (主査) (副査)
論文審査委員	教授 村橋 俊介 教授 松島 祥夫 教授 金子 武夫 教授 中川 正澄 教授 萩原 信衛

論 文 内 容 の 要 旨

グリシン, DL-アラニンおよび L-ロイシンをシアンエチル化して得られる N-シアンエチルグリシン, N-シアンエチル-DL-アラニンおよび N-シアンエチル-L-ロイシンよりこれらの N-カルボベンゾキシ誘導体を経てそれぞれの N-カルボン酸無水物を合成した。

これらの N-シアンエチルアミノ酸無水物の構造を元素分析, 誘導体の合成ならびに赤外吸収スペクトルによって確認した。

これらの N-シアンエチルアミノ酸無水物は全て第一, 第二および第三アミンと反応する事が明らかとなった。

N-シアンエチルグリシン-N-カルボン酸無水物についてシクロヘキシルアミン, ジエチルアミン, トリエチルアミン, N-シアンエチルグリシン-シクロヘキシルアミドおよびN-シアンエチルグリシンジエチルアミドを開始剤として重合反応を行なった。溶媒としてジオキサソランとジメチルホルムアミドを使用し, 50°C に於ける各開始剤による重合反応をナトリウムメトキシドによる滴定法を利用して, その反応速度を測定した。

上記二種類の溶媒中での反応速度はトリエチルアミン > シクロヘキシルアミン, ジエチルアミン ≧ N-シアンエチルグリシンシクロヘキシルアミド, N-シアンエチルグリシンジエチルアミドの順である。

第一, 第二アミンおよびアミドによる重合反応のジオキサソラン中の速度はジメチルホルムアミド中の速度より大きい, 第三アミンによる重合反応では逆にジメチルホルムアミド中の速度がジオキサソラン中の速度より大である。これらの開始剤による重合反応の反応速度式および速度定数を算出した。

第一, 第二アミンによる初期反応速度は無水物濃度および開始剤初濃度のそれぞれの一次に比例する。生長反応の速度はトリエチルアミンによる重合反応以外は無水物濃度の一次に比例し, 開始剤初

濃度に関しては一次以下であった。

トリエチルアミンの場合には無水物濃度に関しては一次以上で見掛上二次に比例した。

上記五種類の開始剤による同一条件下の重合反応を行ない、その生成物を二次元薄層クロマトグラフィーによって分析した。分析の結果は、重合体と同時に全ての試料中に N, N'-ジシアンエチルジケトピペラジンの存在が確認された。更にジメチルホルムアミド中トリエチルアミンによる重合反応の生成物は分析の結果比較的分子量であることが明らかとなった。

以上の結果を考慮して、第一、第二および第三アミンによる N-シアンエチルグリシン-N-カルボン酸無水物の重合機構を提案した。

さらに、ジメチルホルムアミド中トリエチルアミンによる重合反応の際、反応液に顕著な色調の変化が見られた。この現象を可視部吸収スペクトルの測定により吸収の時間的変化を追跡した。

論文の審査結果の要旨

α -アミノ酸の N-カルボン酸無水物 (NCA) の重合反応はポリペプチド合成の重要な道である。岩本君の論文は N-シアンエチルグリシン, DL-アラニンおよび L-ロイシンを合成し、これを N-カルボン酸無水物に誘導し、それらの化学的諸性質および重合反応について詳細な検討を行なったものである。第 1~4 編よりなっており第 1 編においては N-シアンエチルグリシンの N-カルボン酸無物をグリシンのアクリロニトリルによるシアノエチル化、およびこのカルボベンゾキシ化とホスホゲンの作用によって合成したことにつき述べ、生成物の性質、第 1, 第 2, 第 3 アミンに対する反応について明らかにした。第 2~3 編においては L-ロイシン, DL-アラニンについて同様の研究を行ない対応する N-カルボン酸の無水物の性質を明らかにしている。第 4 編においては、これら酸無水物の重合性、重合生成物について詳細な研究を行なっている。シアノエチルアミノ酸 N-カルボン酸無水物は通常の α -アミノ酸 N-カルボン酸無水物と異なり重合速度緩慢であり (これをシアノエチル基の立体障害とシアノエチル基の N-カルボン酸の N に対する CN 基の inductive effect と考えている。) 従って反応の追跡をソジウムアルコレートによる滴定で行ない、また生成物に関しては薄層クロマトグラフィーによる比較分析によっている。

重合反応はジオキサン溶液中、またはジメチルホルムアミド溶液中で行ない開始剤としてシクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのアミン類、N-シアンエチルグリシンのアミド、同ジエチルアミド、シクロヘキシルアミドを用いてそれぞれの開始剤としての有効性、動力学的研究を行なっている。

これらの結果から重合反応の機構を考察し、且つ重合における停止反応としてジケトピペラチン型化合物生成による停止反応も重要であることを指摘している。薄層クロマトによる解析により本重合反応が重合物のほか複雑な低分子反応物を与えることも明らかとなった。

またジメチルホルムアミド中のトリエチルアミンによる重合反応では生成物は他のいずれの開始剤を用いる反応に比べ低分子量物質であり反応の初期におこる青紫色呈色が注目された (スペクトル)。

以上岩本君の研究は、N-シアノエチルアミノ酸 N-カルボン酸無水物の合成および重合反応について詳細にしたものでポリペプチド化学の知見に寄与するところ大きく、同君の参考論文5編を併せて考えるとき、博士学位論文として十分価値あるものと認める。