



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | DL-アミノ酸の優先晶出光学分割法に関する研究   |
| Author(s)    | 本郷, 主税  |
| Citation     | 大阪大学, 1982, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/33075">https://hdl.handle.net/11094/33075</a>   |
| 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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">&lt;/a&gt;</a> 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)    | ほん 郷 主 税                   |
| 学 位 の 種 類   | 理 学 博 士                    |
| 学 位 記 番 号   | 第 5 5 6 0 号                |
| 学位授与の日付     | 昭和 57 年 3 月 16 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 | DL-アミノ酸の優先晶出光学分割法に関する研究    |
| 論文審査委員      | (主査)<br>教 授 泉 美治           |
|             | (副査)<br>教 授 池中 徳治 教 授 芝 哲夫 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

DL-アミノ酸の光学分割法としての優先晶出法は、DL体の過飽和溶液に一方の鏡像体結晶を接種し、その鏡像体のみを優先的に晶出させる方法であって、工業的に最も有利な方法と考えられている。しかし、この方法には未解決な三つの問題点がある。第一に、この方法を適用することができるのはDL体結晶がラセミ混合物を形成する場合に限られること、第二に、接種されていない方の鏡像体が過飽和状態で安定に存在する間に析出晶を分離しなければならないため過飽和安定性の定量的評価が必要なこと、第三に、光学分割して得られる同量のD体とL体の需要はかならずしも等しくないため経済的には不要な方の鏡像体を何らかの方法で処置しなければならないことである。著者は本研究において、これらの問題点を解決するための基礎的研究をおこない、更にその知見をもとにより有利な新しい優先晶出法を確立するための検討をおこなった。

第1の問題点に対しては、プロリンについて簡単なN-アシル誘導体の化学構造と分割可否の関係をしらべた。その結果、N-アセチル体、N-クロロアセチル体、およびN-ブチリル体がラセミ混合物を形成し優先晶出光学分割が可能であった。ラセミ体の化学構造と分割可否との間に規則性を見出すことができなかったが、アミノ酸それ自身または簡単な塩ではラセミ化合物を形成し優先晶出法を適用することができないアミノ酸に対しても、簡単なN-アシル誘導体とすれば光学分割可能なものを容易に見出せることがわかった。

第二の問題点に対しては、DL-セリン・m-キシレン-4-スルホン酸塩の分割過程について接種されていない方の鏡像体の過飽和安定性をしらべた。その結果、過飽和準安定領域を第一および第二準安定領域に分け、それぞれを定量的に評価することができた。またその結果を用いて実際の分割過程

を予測した。これによって優先晶出光学分割の条件設定を容易におこなうことができるようになった。

第三の問題点に対しては、接種された方の鏡像体の優先晶出と接種されていない方の鏡像体のラセミ化を同一系内で同時におこなう不斉転換方法について研究した。無水酢酸をラセミ化触媒として用いるN-アセチルロイシン、N-ブチリルプロリン、およびN-ベンゾイルフェニルグリシンの場合にその可能性を見出した。この方法は新しい型式の不斉転換といえる。これによって不要な方の鏡像体の処置に関する問題点を一挙に解決することができた。更にN-アセチルロイシンについて詳細に検討し、経済性の高い新しい優先晶出法を確立することができた。

### 論文の審査結果の要旨

光学分割法は不斉合成法とともに、光学活性物質の生産には最も重要な方法である。特に光学活性アミノ酸の製造において、光学分割法は最も有効な手段である。本郷主税君は優先晶析法とラセミ化を組み合わせる連続的に光学活性なアミノ酸を得るための基礎的な研究をおこなっている。同君は既に知られているアシルアミノ酸が、無水酸の存在下に容易にラセミ化するという事実に着目し、アシルアミノ酸の優先晶析法による光学分割について検討し、優先晶析法がアシル基と条件の選択によって、広く光学分割に適用し得ることを確めている。次に基礎研究のなかった優先晶析法の物理化学的研究をおこない、過飽和安定性について詳細な研究をおこない、自然起晶を正確に予測する方法と理論を確立した。さらに上記の知見を基礎に、アシルアミノ酸を無水酢酸と酢酸の混合液中からラセミ化をさせながら、光学活性アミノ酸の優先晶析をおこない、単一操作で光学分割とラセミ化を同時におこなうことに成功した。すなわち、N-n-ブチリル-DL-プロリン及びN-アセチル-DL-ロイシンにこの方法を適用し、連続的にラセミ混合物を光学活性な相当するアシルアミノ酸に変換する方法を開発した。

上記研究は光学活性アミノ酸製法に関する最も基本的且つ実用的な研究であり、その価値と意義は大きいものと認められ、理学博士の学位を授くるに充分なものとする。