



Title	3-アシル-2-アリール-4-チアゾリジンカルボン酸誘導体の不斉を利用した光学分割および不斉プロトン化反応の研究
Author(s)	山本, 晃嗣
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35871
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

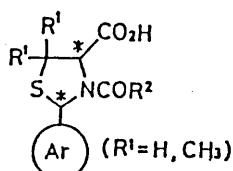
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

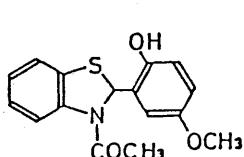
氏名・(本籍) 山本晃嗣
 学位の種類 理学博士
 学位記番号 第8036号
 学位授与の日付 昭和63年3月17日
 学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当
 学位論文題目 3-アシル-2-アリール-4-チアゾリジンカルボン酸誘導体の
 不斉を利用した光学分割および不斉プロトン化反応の研究
 論文審査委員 (主査)
 教授 芝哲夫
 (副査)
 教授 池中徳治 教授 植田育男 教授 小田雅司

論文内容の要旨

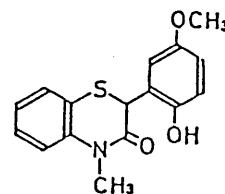
不斉誘導化反応に用いる新しい不斉源としてチアゾリジンカルボン酸誘導体(1)を用いることにより、①光学分割及び②不斉プロトン化反応において良好な結果を得た。 OCH_3



(1)



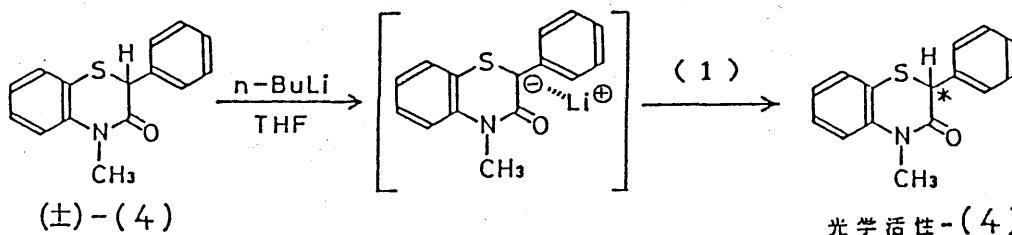
(2)



(3)

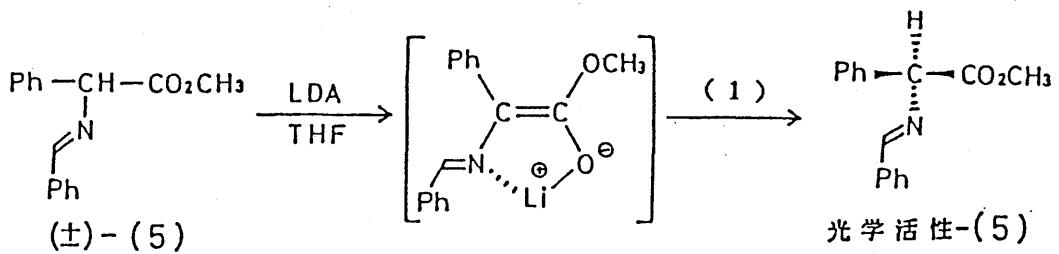
①光学分割への応用：ベンゾチアゾリン誘導体（2）及びベンゾチアジン誘導体（3）を化合物（1）を用いてエステル化しジアステレオマーへ導くことにより、きわめて分割困難であった両化合物をそれぞれ効率良く分割することに成功した。

②不斉プロトン化反応への応用：ベンゾチアジン誘導体（4）の不斉プロトン化反応において種々チアゾリジンカルボン酸誘導体（1）を不斉源として用い、50% ee 以上の不斉収率が得られた。



さらに、不斉源（1）の3位アシル基や2位芳香環上の置換基の構造変換を行ってゆく過程において、各置換基の置換基定数（パラメーター）と得られたeeとの相関関係を調べ、いくつかのパラメーターとeeとが相関していることを見い出した。この結果をもとに、さらに高いeeを与えると推察された置換基を有する化合物を合成して実験を行ったところ、予想どおりのeeを得ることができた。最終的に、実験条件の最適化を行って、最高63.1%eeが得られた。

次に、より一般性の高い基質としてアミノ酸誘導体の不斉プロトン化反応に応用した。すなわちフェニルグリシン誘導体（5）の不斉プロトン化反応における不斉源としてチアゾリジンカルボン酸誘導体（1）を用い、化合物（5）の不斉プロトン化反応としてこれまで報告されているeeの最高値とほぼ同等の値を得ることができた。



この結果、5員環上に2つの不斉炭素を有するチアゾリジンカルボン酸誘導体（1）は、強固な不斉の場を有する化合物であり、不斉プロトン化反応をはじめとする不斉誘導化反応における不斉源として有用であることが示された。

論文の審査結果の要旨

生物活性有機化合物は一定の不斉構造を要求する場合が多い。そのような不斉構造を誘導する方法に光学分割法や不斉プロトン化反応がある。山本君の本論文はそれらの不斉誘導反応の不斉源として3-アシル-2-アリール-4-チアゾリジンカルボン酸誘導体を用いた研究の結果をまとめたものである。

山本君はまずカルシウム拮抗作用を有するベンゾチアゾリンおよびベンゾチアジン誘導体の光学分割のために3-アシル-2-アリール-4-チアゾリジンカルボン酸誘導体を用い、種々のアシル基およびアリール置換基の差異の影響を詳細に調べて、より高い不斉収率を達成するための分子設計を行った。

つぎに山本君は同じ3-アシル-2-アリール-4-チアゾリジンカルボン酸誘導体を新しい不斉プロトン化反応試剤として用いることを着想した。その一例としてベンゾチアジン誘導体を基質としてその脱プロトン化されたアニオンに光学活性チアゾリジンカルボン酸誘導体を加えてその不斉プロトン化反応を検討し、最高63%の不斉収率eeを達成した。

以上のように山本君の研究は光学分割または不斉プロトン化が困難な基質を選んで、チアゾリジンカルボン酸誘導体の不斉構造を有効に利用する新しい立体化学的方法を開拓したもので博士論文として価値あるものと認められる。