

# 目 次

まえがき .....	.....	泉 美治 i
<b>1 立体区別性と不斉反応 .....</b>	.....	中崎 昌雄 1
1はじめ .....	1	
2立体選択性と立体特異性 .....	2	
3物の形とキラリティー .....	4	
4対称性——回転軸と回映軸 .....	5	
回転軸／対称面／対称心／回映軸		
5キラリティーの発生と回映軸 .....	8	
6分子の形と点群 .....	9	
6.1 キラルな点群 .....	9	
$C_n$ 点群/ $D_n$ 点群		
6.2 アキラルな点群 .....	10	
$C_s, C_i, S_n$ 点群/ $C_{nh}$ , $C_{nv}$ 点群/ $D_{nd}$ , $D_{nh}$ 点群／連続群／多面体群／axial と non-axial		
7キラリティーとその表示法 .....	11	
7.1 $\alpha$ -オキシ酸, 糖, $\alpha$ -アミノ酸の DL 表 示法 .....	11	
7.2 RS 表示法 .....	12	
7.2.1 中心性キラリティーの RS 表示法 .....	12	
7.2.2 軸性キラリティーの表示法 .....	13	
7.2.3 面性キラリティーの表示法 .....	14	
7.2.4 ヘリシティーの表示法 .....	15	
8分子の部分の間の立体関係 .....	15	
8.1 ホモトピックな関係 .....	15	
8.2 エナンチオトピックな関係 .....	16	
8.2.1 エナンチオ場 .....	16	
対称心／対称面／ $S_4$ 軸		
8.2.2 エナンチオ面 .....	17	
8.3 ジアステレオトピックな関係 .....	18	
8.3.1 ジアステレオ場 .....	18	
8.3.2 ジアステレオ面 .....	18	
9分子内の立体関係の表示法 .....	19	
9.1 プロキラリティー .....	20	
9.2 プロキラリティー中心のまわりのリガ ンドの表示法 .....	20	
9.3 擬似不斉の介在する場合 .....	21	
9.4 軸性プロキラリティーの場合 .....	22	
9.5 面の区別とその表示法——re/si 表示 .....	22	
10立体区別性と不斉反応 .....	23	
10.1 “物”と“物”的部分の区別 .....	23	
10.2 ジアステレオ区別反応 .....	23	
ジアステレオマー区別反応／ジアス テレオ場区別反応／ジアステレオ面 区別反応／Cram 則／Prelog 則		
10.3 エナンチオ区別反応 .....	28	
鏡像体区別反応／エナンチオ場区別 反応／エナンチオ面区別反応		
文 献 .....	31	
<b>2 化学的不斉合成 .....</b>	.....	井上 雄三 33
1 化学的不斉合成の沿革 .....	33	
2 不斉合成の基礎理論と不斉合成に影響 する因子 .....	37	
3 立体化学モデル .....	40	
4 不斉合成の数学的とり扱い .....	43	
文 献 .....	48	

3 ジアステレオ面および場区別反応	井上 雄三	51
1 はじめに		51
2 ジアステレオ面区別反応		51
2.1 C=O を含むジアステレオ面区別反応		52
2.1.1 Grignard 試薬および金属アルキルの付加反応		52
2.1.2 還元剤および触媒による還元反応		57
2.1.3 Diels-Alder 反応		60
2.2 C≡N 結合を含むジアステレオ面区別反応		62
2.2.1 還元剤および触媒による水素化反		62
3 ジアステレオ面区別反応		62
2.2.2 シアン化水素の付加反応		70
2.2.3 アルキル金属の付加反応		71
2.3 C=C を含むジアステレオ面区別反応		72
2.3.1 還元剤および触媒による水素化反応		72
2.3.2 エナミンおよびエナミンへの反応		72
2.3.3 その他の付加反応		74
3 ジアステレオ場区別反応		78
文 献		83

4 エナンチオ面および場区別反応 ..... 泉 美治, 田井 晴

広田 和弘, 原田 忠夫... 85

1 はじめに	85
2 エナンチオ面区別反応	85
2.1 キラルな試薬を用いる反応	86
2.1.1 Grignard 試薬による還元反応	86
2.1.2 金属アルコシドによる還元反応	92
2.1.3 アルキルボランによる反応	94
(a) アルケンのホウ水素化	94
(b) カルボニルおよびイミノ化合物の還元	97
2.1.4 金属水素化物による反応	99
2.1.5 有機過酸による反応	101
2.1.6 その他の試薬による付加反応	102
(a) アミン、アルコールによる反応	102
(b) $\alpha$ -ハロエステルによる反応	104
(c) S-イリドによる反応	104
2.2 キラルな触媒を用いる反応	105
2.2.1 錯体および錯塩触媒の反応	105
2.2.2 不均一系触媒の反応	113
Silk-Pd 型触媒/MRNi 型触媒	
(a) 不斉修飾剤の構造と触媒の区別性の関係	117
(b) 触媒の区別性と基質の構造の関係	119
(c) 反応機構	121
2.2.3 その他の触媒反応	123
2.3 キラルな媒質の存在下での反応	131
3 エナンチオ場区別反応	141
文 献	146

5 ジアステレオマー区別反応および鏡像体区別反応……………今 泉 真一 153

1 ジアステレオマー区別反応	153	2.1.6 その他の試薬による方法	170
2 鏡像体区別反応	156	2.2 キラルな触媒による反応	171
2.1 キラルな試薬による方法	156	2.2.1 酸触媒による方法	171
2.1.1 アミンを用いる方法	156	2.2.2 キラルな金属錯体および錯塩触媒 による方法	172
2.1.2 アルコールまたは酸誘導体を用い る方法	162	2.2.3 その他の触媒による方法	174
2.1.3 過酸を用いる方法	164	2.3 キラルな媒質の存在下での反応	174
2.1.4 還元試薬を用いる方法	165		
2.1.5 ジボランを用いる方法	167		
文 献			176

<b>6 絶対不斉合成と呼ばれる反応</b>	田井 嘸, 今泉 真	179	
1 はじめに	179	4 エナンチオ面区別反応	185
2 鏡像体区別反応	179	文 献	187
3 立体配座性鏡像体区別反応	181		
<b>7 合成高分子化学における不斉反応</b>	泉 美治, 小国 信樹, 竹本 喜一	189	
1 はじめに	189	2.1.2 分子不斉による反応	195
2 付加重合および閉環重合反応における 立体区別反応	192	2.2 鏡像体区別重合反応	196
2.1 エナンチオ面区別重合反応	192	2.3 ジアステレオ面区別重合反応	199
2.1.1 高分子成長末端および触媒中の不 斉中心による反応	192	3 重縮合および重付加反応における立体 区別反応	200
文 献	201		
<b>8 酵素的不斉合成</b>	坪山 セイ, 坪山 薫	203	
1 はじめに	203	(c) アルギニノスクシナーゼおよびア デニロスクシナーゼ	214
2 ジアステレオ区別反応	204	3.1.2 アルコール デヒドログナーゼ	215
2.1 ジアステレオ面区別反応	204	3.1.3 オキシニトリル リアーゼ	215
2.1.1 キシリロース リダクターゼ	204	3.1.4 シトレート シンターゼ	216
2.1.2 オキシステロイド デヒドログナ ーゼ	205	3.1.5 オレイン酸水和反応	217
2.1.3 イノシトール デヒドログナーゼ	205	3.1.6 スクワレンの生合成	217
2.2 ジアステレオ場区別反応	205	3.1.7 スクワレン類似天然物の生合成	221
2.2.1 プロパンジオール デヒドラター ゼ	205	3.1.8 スクワレンの酸化的閉環における 区別反応	221
2.2.2 プロリンのヒドロキシ化反応	208	3.1.9 立体区別性の悪い例	222
2.2.3 ステロイドのヒドロキシ化反応	208	3.2 エナンチオ場区別反応	222
2.2.4 L-フェニルアラニン アンモニア リアーゼ	208	3.2.1 アルコール デヒドログナーゼ	222
2.3 ジアステレオマー区別反応	209	(a) アルコール デヒドログナーゼの NADHに関するエナンチオ場区別 水素移動	222
2.3.1 糖のエピメラーゼ	209	(b) アルコールに関するエナンチオ場 区別脱水素反応	223
2.3.2 ジアミノピメラート エピメラ ーゼ	210	(c) グリセリンに関するエナンチオ場 区別脱水素反応	224
2.3.3 ゲルコース オキシダーゼ	210	3.2.2 アコニターゼ	224
3 エナンチオ区別反応	210	3.2.3 イソシトレート デヒドログナ ーゼ	224
3.1 エナンチオ面区別反応	210	3.2.4 イソシトレート リアーゼ	225
3.1.1 フマラーゼおよび類似区別反応酵 素	210	3.2.5 セリン ヒドロキシメチラーゼ	226
(a) フマラーゼ	210	3.2.6 飽和脂肪酸のエナンチオ場区別水 酸化反応	226
(b) アスパルターゼおよび他のアンモ ニアーゼ	213		

3.2.7 プロピオニル-CoA カルボキシラーゼ.....	227	3.2.9 ヘム生合成におけるビニル基生成反応.....	228
3.2.8 コステロール側鎖の2つのメチル基に対するエナンチオ場区別酸化.....	227	3.2.10 メチルアスパルテート・ムターゼ .....	228
		3.3 鏡像体区別反応.....	229
		文 献.....	230
<b>9 光学分割およびラセミ化 .....</b>		<b>千畠 一郎, 戸井 法二, 山田 茂樹 .....</b>	<b>233</b>
<b>1 光学分割とは .....</b>	<b>233</b>	(c) アジル-DL-アミノ酸の加水分解 .....	245
1.1 光学分割の必要性.....	234	ブタ腎臓アミノアシラーゼ／糸状菌 アミノアシラーゼ／固定化アミノアシラーゼ .....	
1.2 光学分割の定義.....	234	3.3.3 その他の酵素反応を利用する方法 .....	249
1.3 光学分割の種類.....	235	3.4 生物の鏡像体区別性を利用する光学分 割法.....	250
2 ラセミ体の性質——ラセミ混合物とラ セミ化合物 .....	235	3.5 その他の光学分割法 .....	250
3 光学分割法 .....	237	3.5.1 クロマトグラフィーによる方法 .....	250
3.1 結晶化を利用する光学分割法 .....	237	3.5.2 キラルな溶媒での再結晶法 .....	251
3.1.1 機械的選別法 .....	237	3.5.3 包接化合物による方法 .....	251
3.1.2 優先晶出法 .....	237	3.5.4 拡散分離による方法 .....	251
3.2 ジアステレオマーの物理的性質の差を 利用する光学分割法 .....	240	3.5.5 結晶転移による方法 .....	252
3.2.1 塩の形成による方法 .....	241	3.5.6 静電気を利用する方法 .....	252
3.2.2 誘導体による方法 .....	242	4 ラセミ化法 .....	252
3.2.3 分子化合物による方法 .....	242	4.1 化学的方法 .....	252
3.3 酵素の鏡像体区別反応を利用する光学 分割法 .....	243	4.2 触媒を用いる方法 .....	253
3.3.1 合成反応を利用する方法 .....	243	4.3 酵素および微生物を用いる方法 .....	254
3.3.2 加水分解反応を利用する方法 .....	244	4.4 熱による方法 .....	255
(a) DL-アミノ酸エステルの加水分解 .....	244	文 献 .....	256
(b) DL-アミノ酸アミドの加水分解 .....	245		
<b>ABSTRACTS .....</b>			<b>262</b>