

# 目 次

まえがき ..... 泉 美 治... i

## 1 立体区別性と不斉反応 ..... 中崎 昌雄... 1

<p>1 はじめに ..... 1</p> <p>2 立体選択性と立体特異性 ..... 2</p> <p>3 物の形とキラリティー ..... 4</p> <p>4 対称性——回転軸と回映軸 ..... 5              回転軸/対称面/対称心/回映軸</p> <p>5 キラリティーの発生と回映軸 ..... 8</p> <p>6 分子の形と点群 ..... 9</p> <p>6.1 キラルな点群 ..... 9              <math>C_n</math> 点群/<math>D_n</math> 点群</p> <p>6.2 アキラルな点群 ..... 10              <math>C_s, C_i, S_n</math> 点群/<math>C_{nh}, C_{nv}</math> 点群/<math>D_{nd}, D_{nh}</math> 点群/連続群/多面体群/axial と non-axial</p> <p>7 キラリティーとその表示法 ..... 11</p> <p>7.1 <math>\alpha</math>-オキシ酸, 糖, <math>\alpha</math>-アミノ酸の DL 表示法 ..... 11</p> <p>7.2 RS 表示法 ..... 12</p> <p>7.2.1 中心性キラリティーの RS 表示法 ..... 12</p> <p>7.2.2 軸性キラリティーの表示法 ..... 13</p> <p>7.2.3 面性キラリティーの表示法 ..... 14</p> <p>7.2.4 ヘリシティーの表示法 ..... 15</p> <p>8 分子の部分の間の立体関係 ..... 15</p> <p>8.1 ホモトピックな関係 ..... 15</p>	<p>8.2 エナンチオトピックな関係 ..... 16</p> <p>8.2.1 エナンチオ場 ..... 16              対称心/対称面/<math>S_4</math> 軸</p> <p>8.2.2 エナンチオ面 ..... 17</p> <p>8.3 ジアステレオトピックな関係 ..... 18</p> <p>8.3.1 ジアステレオ場 ..... 18</p> <p>8.3.2 ジアステレオ面 ..... 18</p> <p>9 分子内の立体関係の表示法 ..... 19</p> <p>9.1 プロキラリティー ..... 20</p> <p>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</p> <p>9.3 擬似不斉の介在する場合 ..... 21</p> <p>9.4 軸性プロキラリティーの場合 ..... 22</p> <p>9.5 面の区別とその表示法——<i>re/si</i> 表示 ..... 22</p> <p>10 立体区別性と不斉反応 ..... 23</p> <p>10.1 “物”と“物”の部分の区別 ..... 23</p> <p>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</p> <p>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</p> <p>文 献 ..... 31</p>
--	---

## 2 化学的不斉合成 ..... 井上 雄三... 33

<p>1 化学的不斉合成の沿革 ..... 33</p> <p>2 不斉合成の基礎理論と不斉合成に影響する因子 ..... 37</p>	<p>3 立体化学モデル ..... 40</p> <p>4 不斉合成の数学的取り扱い ..... 43</p> <p>文 献 ..... 48</p>
--	--



<b>6 絶対不斉合成と呼ばれる反応</b> .....	田井 晰, 今泉 真	179
1 はじめに .....		179
2 鏡像体区別反応 .....		179
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 付加重合および開環重合反応における 立体区別反応.....		192
2.1 エナンチオ面区別重合反応.....		192
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
2.1.2 分子不斉による反応.....		195
2.2 鏡像体区別重合反応.....		196
2.3 ジアステロ面区別重合反応.....		199
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 酵素的な不斉合成</b> .....	坪山 セイ, 坪山 薫	203
1 はじめに .....		203
2 ジアステロ区別反応 .....		204
2.1 ジアステロ面区別反応.....		204
2.1.1 キシルロス リダクターゼ .....		204
2.1.2 オキシステロイド デヒドロゲナ ーゼ.....		205
2.1.3 イノシトール デヒドロゲナーゼ .....		205
2.2 ジアステロ場区別反応.....		205
2.2.1 プロパンジオール デヒドラター ゼ.....		205
2.2.2 プロリンのヒドロキシ化反応.....		208
2.2.3 ステロイドのヒドロキシ化反応.....		208
2.2.4 L-フェニルアラニン アンモニア リアーゼ.....		208
2.3 ジアステロマー区別反応.....		209
2.3.1 糖のエピメラーゼ.....		209
2.3.2 ジアミノピメレート エピメラー ゼ.....		210
2.3.3 グルコース オキシダーゼ .....		210
3 エナンチオ区別反応 .....		210
3.1 エナンチオ面区別反応.....		210
3.1.1 フマラーゼおよび類似区別反応酵 素.....		210
(a) フマラーゼ .....		210
(b) アスパルターゼおよび他のアンモ ニアリアーゼ .....		213
(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
3.1.2 アルコール デヒドロゲナーゼ .....		215
3.1.3 オキシニトリル リアーゼ .....		215
3.1.4 シトレート シンターゼ .....		216
3.1.5 オレイン酸水和反応.....		217
3.1.6 スクワレンの生合成.....		217
3.1.7 スクワレン類似天然物の生合成.....		221
3.1.8 スクワレンの酸化的閉環における 区別反応.....		221
3.1.9 立体区別性の悪い例.....		222
3.2 エナンチオ場区別反応.....		222
3.2.1 アルコール デヒドロゲナーゼ .....		222
(a) アルコール デヒドロゲナーゼの NADHに関するエナンチオ場区別 水素移動 .....		222
(b) アルコールに関するエナンチオ場 区別脱水素反応 .....		223
(c) グリセリンに関するエナンチオ場 区別脱水素反応 .....		224
3.2.2 アコニターゼ.....		224
3.2.3 イソシトレート デヒドロゲナー ゼ.....		224
3.2.4 イソシトレート リアーゼ .....		225
3.2.5 セリン ヒドロキシメチラーゼ .....		226
3.2.6 飽和脂肪酸のエナンチオ場区別水 酸化反応.....		226

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	コレステロール側鎖の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
9 光学分割およびラセミ化 .....			3.3	鏡像体区別反応.....	229
1	光学分割とは.....	233	文 献.....		230
1.1	光学分割の必要性.....	234	千畑 一郎, 戸井 滋二, 山田 茂樹.....233		
1.2	光学分割の定義.....	234	(c) アシル-DL-アミノ酸の加水分解 .....	245	
1.3	光学分割の種類.....	235	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		
2	ラセミ体の性質——ラセミ混合物とラ セミ化合物.....	235	3.3.3	その他の酵素反応を利用する方法.....	249
3	光学分割法.....	237	3.4	生物の鏡像体区別性を利用する光学分 割法.....	250
3.1	結晶化を利用する光学分割法.....	237	3.5	その他の光学分割法.....	250
3.1.1	機械的選別法.....	237	3.5.1	クロマトグラフィーによる方法.....	250
3.1.2	優先晶出法.....	237	3.5.2	キラルな溶媒での再結晶法.....	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	3.5.3	包接化合物による方法.....	251
3.2.1	塩の形成による方法.....	241	3.5.4	拡散分離による方法.....	251
3.2.2	誘導体による方法.....	242	3.5.5	結晶転移による方法.....	252
3.2.3	分子化合物による方法.....	242	3.5.6	静電氣を利用する方法.....	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	ラセミ化法.....	252
3.3.1	合成反応を利用する方法.....	243	4.1	化学的方法.....	252
3.3.2	加水分解反応を利用する方法.....	244	4.2	触媒を用いる方法.....	253
(a)	DL-アミノ酸エステルの加水分解 .....	244	4.3	酵素および微生物を用いる方法.....	254
(b)	DL-アミノ酸アミドの加水分解 .....	245	4.4	熱による方法.....	255
ABSTRACTS.....			文 献.....		256
			.....262		