

氏 名	大 橋 準 一 おお はし じゅん いち
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 291 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 11 月 24 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	SYNTHESIS OF β-HYDROXY α-AMINO ACIDS FROM N-SALICYLIDENEGLYCINATOACUOCOPPER (II) AND GLYCIDIC ACIDS (N-Salicylideneglycinatoaquocopper(II) 及び glycidic acids から β -hydroxy α -amino acids の合成) (主 査) 教 授 中 島 稔 教 授 三 井 哲 夫 教 授 深 海 浩
論 文 調 査 委 員	

論 文 内 容 の 要 旨

タンパク質構成のアミノ酸として広く認められている約23種のアミノ酸中に β -hydroxy α -amino acids に属するものは serine と threonine であり、これらのアミノ酸は生体内において重要な生化学的役割を演じている。しかしその他の β -hydroxy α -amino acid については研究も少なく、生化学的性質や物理化学的性質も不明な点が多い。

著者は各種の β -hydroxy α -amino acid 類をN-salicylideneglycinatoaquocopper (II) および glycidic acid から合成する方法を開発した。

まずpyridoxal amino-metal complexのbenzene analogとして、4種類の N-salicylideneglycinatoaquocopper (II) を合成し、これらの化合物は1モルの salicylaldehyde, 1モルの glycine, 1原子の銅および数モルの水分子から構成されていることを明らかにした。ついでこれらの N-salicylideneglycinatoaquocopper (II) と各種のカルボニル化合物とを水溶液中で、中性または微アルカリ性で反応させ、ラセミ型の threonine,allothreonine; threo-,erythro- β -hydroxyaspartic acid; threo-, erythro- β -hydroxyphenyl-serine および serine の合成に成功した。

つぎにこれまで加水分解されやすく不安定と考えられていた glycidic acid 類の光学分割をおこない、得られた光学活性の glycidic acid を用いて、光学活性の β -hydroxy α -amino acid類の合成に成功した。すなわち、(±)-trans-2, 3-epoxybutyric acidをbrucine で光学分割をおこなった後 benzylamine でアミノ化して(+) -allothreonine を合成した。また trans- (±) -2, 3-epoxy-succinic acid を L-ephedrine で光学分割した後 benzylamine で処理して新化合物(-) -erythro- β -hydroxyaspartic acid を合成した。その他 sodium β , β -dimethyl glycidate からN-benzoyl-hydroxyvalineを合成し、これを(-) -methylbenzylamine で光学分割して新化合物(-) - β -hydroxy-valineを合成し、 α -炭素の立体配置は D 配置であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

Serineやthreonine はタンパク質構成のアミノ酸として生化学的に重要であることはよく知られているが、その他の β -hydroxy α -amino acid については研究が少なく生化学的性質はもちろん、物理化学的性質も不明な点が多い。しかしながら、 β -hydroxy α -amino acid は各種アミノ酸の antagonist としての作用を有することが認められ、酵素反応の作用機構の研究上注目されている。また近年ペプチド抗生物質の構成成分として、 β -hydroxyvaline や β -hydroxyaspartic acid がその加水分解物中から単離された。

著者はこのように生化学的に興味ある β -hydroxy α -amino acid の合成法について詳細な研究をおこない、N-salicylideneglycinatoaquocopper (II) から serine, allothreonine をはじめ β -hydroxyaspartic acid や β -hydroxyphenylserine の threo体ならびにerythro体を合成した。この反応は非酵素系において pyridoxal と金属イオンとにより β -hydroxy α -amino acid を可逆的に生成する反応と類似したものであり甚だ興味深い。

著者はまたこれまで不安定と考えられていた glycidic acid 類の光学分割に成功し、これより各種の光学活性の β -hydroxy α amino acid 類の合成にも成功した。

このように本研究は今後生化学的な重要性を増すと考えられる β -hydroxy α -amino acid の合成法を開発し、合成化学上興味ある数多くの知見を得たものであって有機化学、生化学の分野に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。