

氏名	満 倉 浩 一
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	工 学
学位授与番号	博甲第 2044 号
学位授与の日付	平成12年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on the Synthesis of Highly Functionalized Molecules through Chemo-Enzymatic Methodology (化学反応と酵素反応の組み合わせによる機能性分子の合成研究)
論文審査委員	教授 宇根山健治 教授 宇高 正徳 教授 高井 和彦

学位論文内容の要旨

酵素反応と通常の有機合成化学反応の両者を組み合わせて機能性分子を合成するという方法論について二つの観点から研究を行った。第1章では、チアクラウンエーテルの微量の添加でリパーゼの反応制御を実現した結果を述べた。基質分子について 5mol% のチアクラウンエーテルを加えてリパーゼによるエステル加水分解を行うと反応速度が向上し、特に 3-ヒドロキシペンタンニトリルではエナンチオ選択性も大きく向上することを明らかにした。さらに、チアクラウンエーテルの添加でリパーゼ加水分解が緩衝液不要で進むことを見いだした。次に、ヒドロキシペンタンニトリルをモデルにリパーゼ加水分解におけるチアクラウンエーテルの添加効果の速度論ならびにジアステレオ選択性に及ぼす効果を検討した。この結果によりチアクラウンエーテルのリパーゼへの作用メカニズムを議論した。

第2章ではリパーゼ反応を鍵にフッ素を持つ新しい機能性分子であるキラルジフルオロシクロプロパンの創製研究について述べた。新しいキラルな含フッ素機能性分子としてシクロプロパン環に2個のフッ素を置換したジフルオロシクロプロパンを設定し、そのキラル合成ブロックとして 1,2-ビスヒドロキシメチル-3,3-ジフルオロシクロプロパンのトランス体、シス体をリパーゼ反応を用いて光学的に純粋に合成した。さらに、トランス、トランス-2,2,5,5-テトラフルオロ-1,6-ビスヒドロキシメチルビシクロプロパンならびにシス、シス体の合成法を開発した。得られたトランス、トランス-ビスジフルオロシクロプロパンをリパーゼ加水分解で不斉合成し、その立体配置を X 線結晶解析と CD スペクトルのコットン効果で決定した。さらに、オリゴジフルオロシクロプロパン合成のためにルテニウム触媒を用いるオレフィンメタセシス反応を検討し、種々のオリゴジフルオロシクロプロパンの合成を達成した。

論文審査結果の要旨

本論文は酵素反応と通常の有機合成化学反応の両者を組み合わせて、機能性分子を合成するという方法論に基づいて新規含フッ素化合物の合成研究を行っている。第1章では、チアクラウンエーテルの微量の添加でリパーゼの反応制御を実現した結果を述べている。すなわち、基質分子に対し5mol%のチアクラウンエーテルの添加でリパーゼによるエステル加水分解の反応速度が向上し、特に3-ヒドロキシペンタンニトリルではエナンチオ選択性も大きく向上することを明らかにしている。次に、ヒドロキシペンタンニトリルをモデルにリパーゼ加水分解におけるチアクラウンエーテルの添加効果の速度論ならびにジアステレオ選択性に及ぼす効果を検討し、チアクラウンエーテルのリパーゼへの作用メカニズムを議論している。

第2章ではリパーゼ反応を鍵にフッ素を持つ新しい機能性分子であるキラルジフルオロシクロプロパンの創成研究について述べている。新しいキラルな含フッ素機能性分子としてシクロプロパン環に2個のフッ素を置換したジフルオロシクロプロパンを設定し、そのキラル合成ブロックとして1,2-ビスヒドロキシメチル-3,3-ジフルオロシクロプロパンのトランス体、シス体をリパーゼ反応を用いて光学的に純粋に合成し、さらに、トランス、トランス-2,2,5,5-テトラフルオロ-1,6-ビスヒドロキシメチルビシクロプロパンならびにシス、シス体の合成法を開発している。さらに、オリゴジフルオロシクロプロパン合成のためにルテニウム触媒を用いるオレフィンメタセシス反応を検討し、種々のオリゴジフルオロシクロプロパンの合成を達成している。

上記の如く、本研究の内容は、新しい機能発現の可能性のある構造を持つ光学活性な含フッ素化合物の合成を確立したものとして学術的に価値があり、博士(工学)に値すると認める。