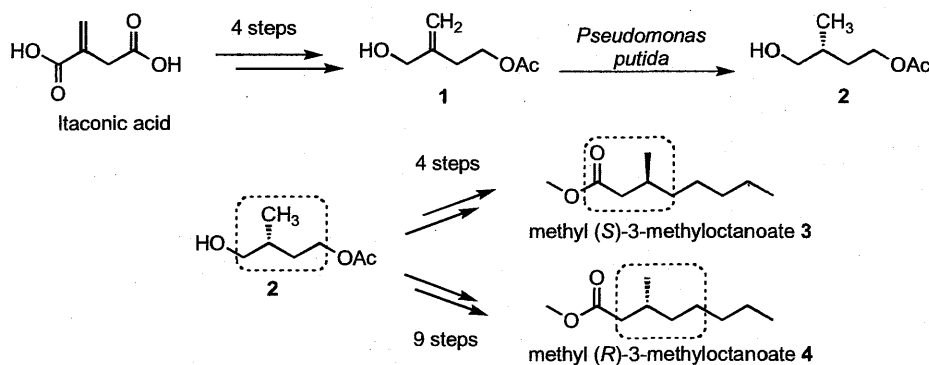


論文審査の結果の要旨

申請者氏名 金 英珠

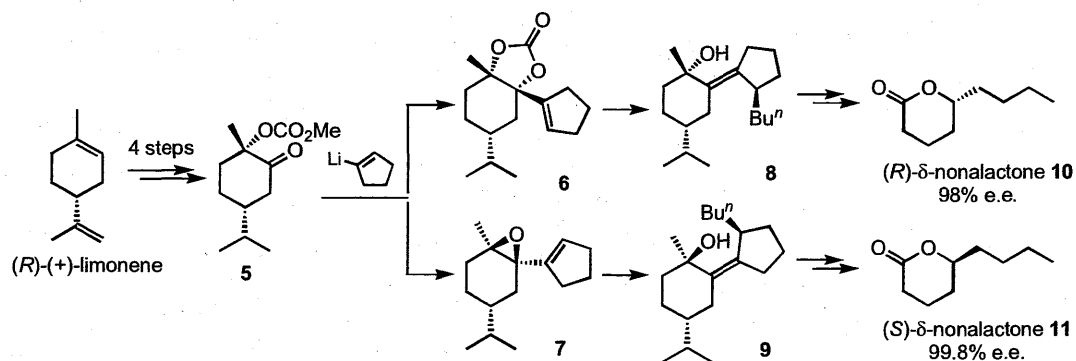
多くの天然有機化合物は不斉点を有しているが、各鏡像体は生体内で異なる作用を示すことから、これらを純粋に合成し利用することが必要である。本論文は微生物変換を用いたエナンチオ選択的還元と、 S_N2 反応を用いた不斉導入という二つの手法による光学活性香気成分合成法に関して論じたものであり、二章より構成されている。

第一章では微生物による立体選択的な還元反応を用いた光学活性アセテート **2** の調製と、これを用いた 3-メチルオクタン酸メチルの両鏡像体 (**3**, **4**) の合成について述べている。安価な原料であるイタコン酸より容易に合成できるアセテート **1** を基質として、光学活性な **2** へと選択的に還元する微生物を探索した結果、*Pseudomonas putida* を見出した。培養条件の最適化の結果、65%の収率と 98%以上の鏡像体過剰率で **1** から **2** へ変換することが出来た。アセテート **2** は種々の光学活性香気成分の合成へ汎用性の高い原料になり得ると考えられる。そこで微生物変換により得られた **2** を出発原料として、ランの香気成分として知られる 3-メチルオクタン酸メチルの両鏡像体 (**3**, **4**) の合成を短工程で達成し、アセテート **2** が光学活性原料として有用であることを示すことが出来た。



第二章では新規な立体選択的反応として、(*R*)-リモネンを不斉補助基として用いた S_N2 反応による不斉点の導入法を開発し、これを応用してココナッツやパイナップル様香気を有する δ -ノナラク톤の両鏡像体の合成を行なっている。(*R*)-リモネンから 4 工程で合成が可能なケトン **5** に対しシクロペンテニル基を導入し、環状カルボネート **6** およびエポキシド **7** を得た。両者を分離後、環状カルボネート **6** に対する立体選択的 S_N2 反応によりシクロペンタン環上に不斉点を導入した **8** とし、オゾン分解と Baeyer-Villiger 酸化を経て (*R*)- δ -ノナラク톤 (**10**) を合成することに成功している。一方、エポキシド **7** に対し同様の反応を適用することにより、鏡像体である (*S*)- δ -ノナラク톤 (**11**) の合成にも成功している。本合

成経路は共通の中間体から両鏡像体を合成することが可能であるという点で興味深く、立体選択的 S_N2' 反応を利用した香料成分の新規合成経路を確立した。



以上本論文は、微生物を用いた不斉還元反応および新規不斉 S_N2' 反応による光学活性香気成分の両鏡像体の合成に関する研究をまとめたものであり、学術上ならびに応用上貢献するところが少なくない。よって審査委員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値があると認めた。