

Title	リパーゼを用いた光学活性フェロセン誘導体の合成
Author(s)	西村, 崇
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2611
Rights	
Description	Supervisor:横山 憲二, 材料科学研究科, 修士

リパーゼを用いた光学活性フェロセン誘導体の合成

西村 崇 (横山研究室)

【目的】

リパーゼのエナンチオ選択性を用いたキラル化合物の合成が、盛んに行われている。本研究では、種々の由来の異なるリパーゼを用いて、1-フェロセニルエタノールと種々のアシルドナーを反応させ、有機溶媒中でフェロセニルエステルの合成を行った。特に転化率を比較、検討し、この反応系に適したリパーゼを探索した。また、生成物の光学活性を評価した。一方、1-フェロセニルエタノールやそのエステルは、酸性条件下では不安定であり、分離条件によっては、二量体生成など、他の化合物へと変化する可能性があることがわかった。そこで、分離条件や、二量体生成反応について検討した。

【実験】

1-フェロセニルエタノールと種々のアシルドナーを、種々の由来の異なるリパーゼ (*Candida rugosa* (CRL)、ブタ膵臓 (PPL)、*Pseudomonas cepacia* (PCL)) を用いて、40 °C で3日間トルエン中で反応させた。生成物の確認は質量分析 (MS) を用い、光学分割カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により、その転化率を測定した。分離溶媒はアセトニトリル-pH7.5 リン酸緩衝液 (4:1) を用いた。また、反応時間と転化率から、この反応系に適したリパーゼの検討を行った。リパーゼに CRL、アシルドナーに酢酸ビニルを用いて反応させた混合物を、シリカゲル、逆相、活性アルミナ (中性) カラムを用いた分取用液体クロマトグラフィーで分離した。分離溶媒は、シリカゲルと活性アルミナには、ヘキサン-酢酸エチル (4:1)、逆相には、アセトニトリル-pH7.5 リン酸緩衝液 (4:1) を用いた。それぞれの化合物の構造決定は MS で行った。また、得られたフェロセニルエステルを、旋光度計を用いて光学活性を調べた。

【結果、考察】

種々の由来の異なるリパーゼを用いてエステル交換反応を行った結果、CRL の触媒活性が一番高く、直鎖カルボン酸ビニルでは約 50% と高い転化率が得られた。PPL および PCL の転化率は低く、用いるアシルドナーにより、その値にばらつきがあった。このことから、この反応系に適したリパーゼは CRL であることが示唆された。酢酸ビニル、CRL を用いて反応させた混合物を、シリカゲル、逆相、アルミナカラムで分離し、構造決定を行った結果、シリカゲルと逆相カラムで、生成物であるフェロセニルエステルは、二量体や 1-フェロセニルエタノールへと変化していた。これに対し、アルミナカラムでは他の化合物へと変化せず、生成物と反応物がそれぞれ分取できた。このシリカゲルカラムを用いた場合のフェロセンの二量化は、シリカゲルのシラノール基のプロトンが酸触媒となると考えられる。逆相カラムの場合は、溶媒に用いる水由来のプロトンが酸触媒となると考えられる。また、旋光度計を用いて、得られたエステルを測定したところ、正の旋光性を示した。

図は 平成 10 年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

リパーゼ、フェロセン誘導体、キラル合成