

論文審査の結果の要旨

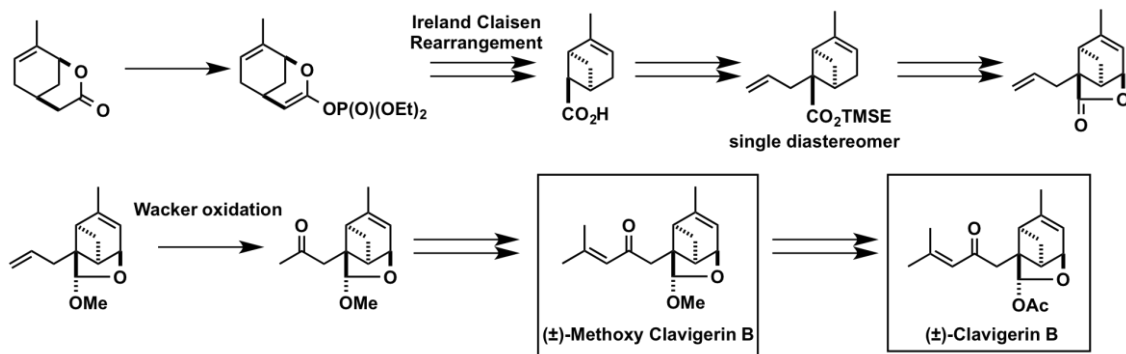
申請者氏名 柿本 望

昆虫摂食阻害物質とは「昆虫を直接殺すわけではないが昆虫の摂食を阻害することで、結果的に飢餓から死に至らしめる物質の総称」である。すなわち昆虫は、その物質に触れた時即座に死に至るわけではなく、周囲に餌がありながらそれを摂取することができずに餓死に至る。この点は伝統的に用いられてきた農薬であるピレスロイド系、塩素系、有機リン系殺虫剤とは作用機構に関して大きく異なる。

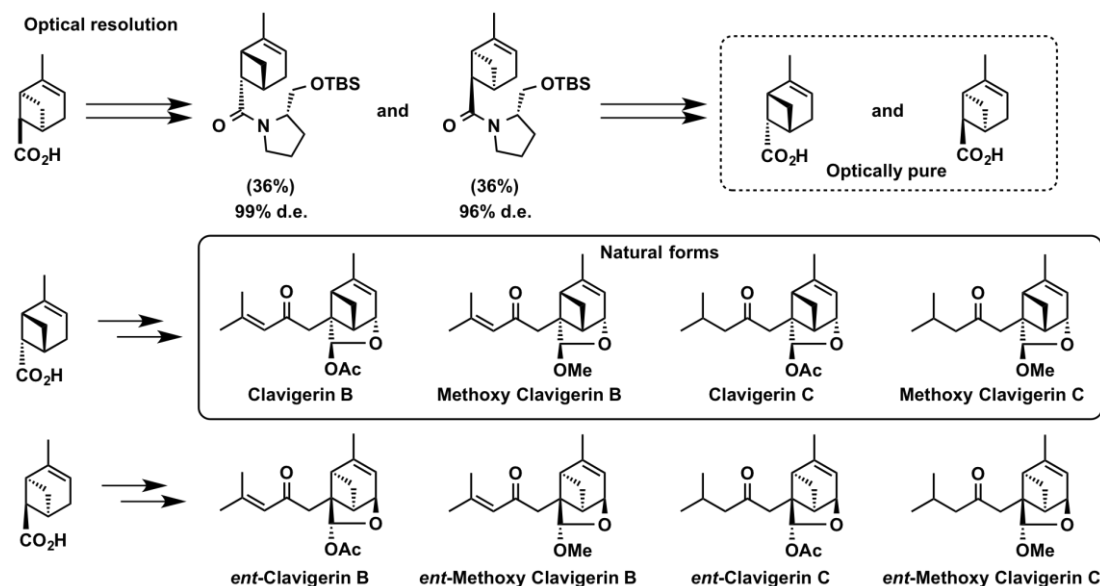
ニュージーランド産の苔類である *Lepidolaena clavigera* より単離・構造決定された Clavigerin 類は、衣類害虫であるコイガやカツオブシムシの幼虫に対して摂食阻害活性を有することが知られ、新たな農薬のシーズとして期待される。本論文は、摂食阻害物質である Clavigerin 類に着目し、合成法の確立と、未決定であった絶対立体配置の決定を行ったものであり、序論・三章からなる本論・結論より構成されている。

序論に続く本論第一章では、これまでの研究背景として、Clavigerin 類の単離・構造決定について紹介されるとともに、本化合物群が有するシクロブタン骨格の従来の合成法などが示されている。

第二章では、Clavigerin 類のラセミ体合成研究について述べている。初めに Clavigerin 類に特徴的なビスクロ[3.1.1]ヘプテン骨格の新規構築法の開発に取り組んだ。その結果、エノールホスフェートを用いた Ireland Claisen 転位反応によるビスクロ[3.1.1]ヘプテン骨格の新たな構築法の開発に成功した。続いてエステル化、臭化アリルとのアルキル化反応を行い、望むエキソアリル体を単一のジアステレオマーとして得ることに成功した。次に位置選択的なアリル位酸化と分子内縮合反応を行いラクトンとした後、DIBAL 還元とメチル化により Clavigerin 類の三環性骨格の構築を完了した。最後に Wacker 酸化と続くアセトンとのアルドール縮合により側鎖のエノンを構築し、Methoxy Clavigerin B、Clavigerin B のラセミ体合成を達成し、Clavigerin 類の合成経路を確立した。



第三章では、第二章で確立した合成経路を Clavigerin 類光学活性体の合成に応用している。転位体に対する L-プロリノールを分割剤として用いたジアステレオマー法による光学分割法を見出し、高ジアステレオマー過剰率を有するアミドを得た。次にヨウドラクトン化反応を用いて分割剤を除去した後、ヨウ素の還元的脱離を行い光学的に純粋なビスクロ[3.1.1]ヘプテン骨格中間体の両鏡像体の調製に成功している。これらを出発原料とし、四種類の Clavigerin 類の両鏡像体の不斉合成を達成するとともに、未決定であった絶対立体配置の決定に成功した。



以上本論文は、摂食阻害物質 Clavigerin 類の合成研究に関するもので、新規骨格構築法の開発とそれに基づく光学活性体合成、天然物の絶対立体配置の決定に成功しており、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あるものと認めた。