

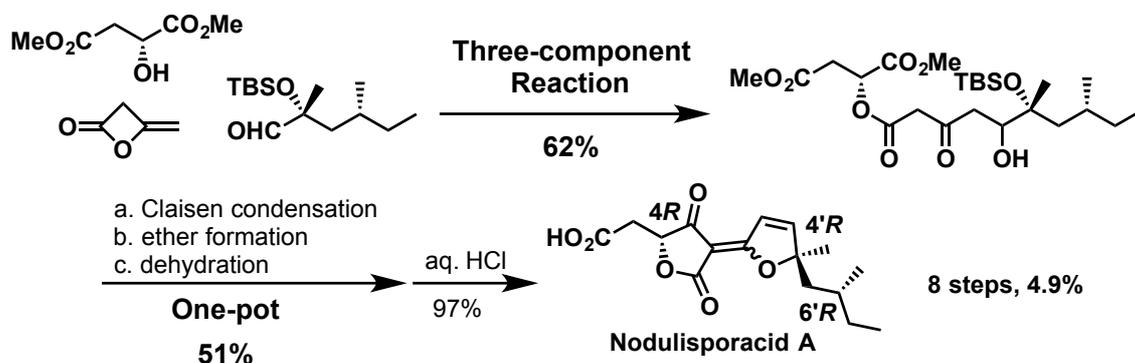
審査の結果の要旨

氏名 角谷 龍展

天然有機化合物は多種多様な構造を有しており、その全合成を行う際には数多くのアプローチが考えられる。現在では複雑な化合物も比較的容易に合成することが可能となってきたが、最適な合成経路を選択し、合成効率を高めることが重要となる。本論文は、5員環エーテルを有する天然有機化合物の効率的な全合成について述べたもので、序論と2章からなる本論ならびに総括より構成されている。

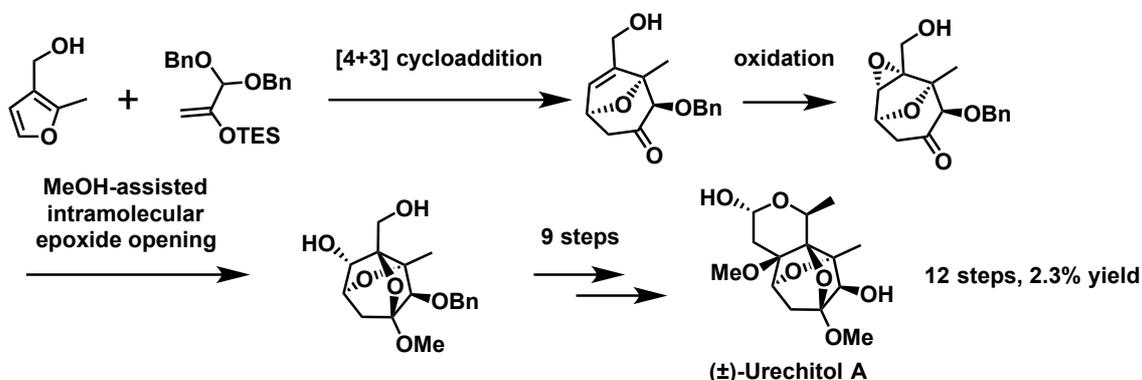
序論で全合成研究に関する背景について説明した後、本論第一章では、生合成仮説に準じた合成経路を用いた Nodulisporacid A の合成研究について述べている。Nodulisporacid A は、抗マラリア活性を有するテトロン酸系化合物であるが、*E/Z* = 1:1 の平衡混合物として存在することが報告されており、相対および絶対立体配置は未解明であった。そこで、Nodulisporacid A の生合成仮説に準じた各立体異性体の簡便な合成経路の確立、および絶対立体配置の決定に向けた合成研究を行っている。

Nodulisporacid A はポリケチドでエステル化されたリンゴ酸誘導体が分子内 Claisen 縮合によりアシルテトロン酸となった後に、分子内でエノールエーテルを形成することで生合成されていると仮定し、それに準じた合成計画を立案している。まず、キラルなアルデヒド、ジケテン、リンゴ酸ジメチルを、四塩化チタン存在下三成分反応で連結させ、分子内環化反応前駆体を一挙に構築している。続く Claisen 縮合、エーテル環化、脱水は one-pot 反応として連続的に行い、Nodulisporacid A の立体選択的合成を達成した。さらにこの効率的合成経路を他の立体異性体の合成にも応用し、ジアステレオマー法による NMR の比較などから、天然 Nodulisporacid A の絶対立体配置を *4R*, *4'R*, *6'R* であると決定している。



第二章では、標的分子の構造に即した効率的官能基化により全合成を達成した Urechitol A の全合成について述べている。Urechitol A は、2つの架橋エーテルを含む高度に官能基化された7員環と6員環へミアセタールが縮環した特異な構造を有している。本化合物に対し、フランとオキシアリルカチオンの[4+3]付加環化反応を用いる合成計画を立案した。

シリルエノールエーテルから四塩化チタン存在下発生させたオキシアリルカチオンとフランとの[4+3]付加環化反応は速やかに進行し、得られた架橋エーテルを酸化すると単一のジアステレオマーとして望むエポキシドを与えた。これをメタノール中酸処理すると、ケトン部位のアセタール化に続き、エポキシドの開環を伴う架橋エーテル化が一挙に進行し、三環性骨格の効率的な構築に成功している。最後に6員環へミアセタール部分を導入し、Urechitol A の全合成を達成している。



最後に総括では、本研究をまとめるとともに、目的分子の構造に即したアプローチの重要性を述べている。

以上本論文は、5員環エーテルを有する2種類の天然有機化合物の合成について述べているが、目的化合物の構造に即して効率的に全合成を行うアプローチは、学術上応用上寄与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。