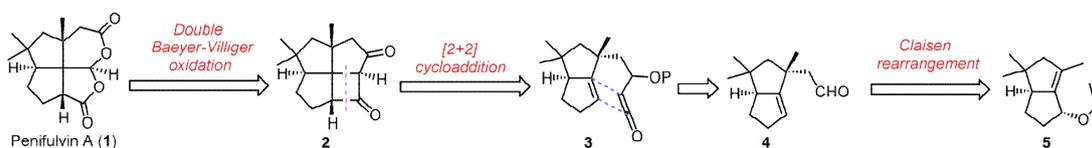


論文審査の結果の要旨

申請者氏名 深津 裕一

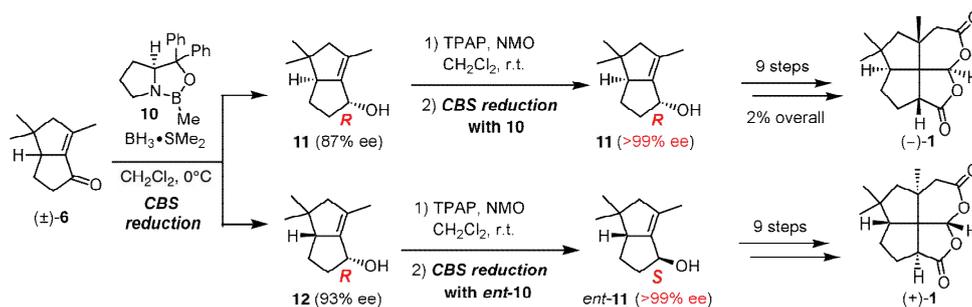
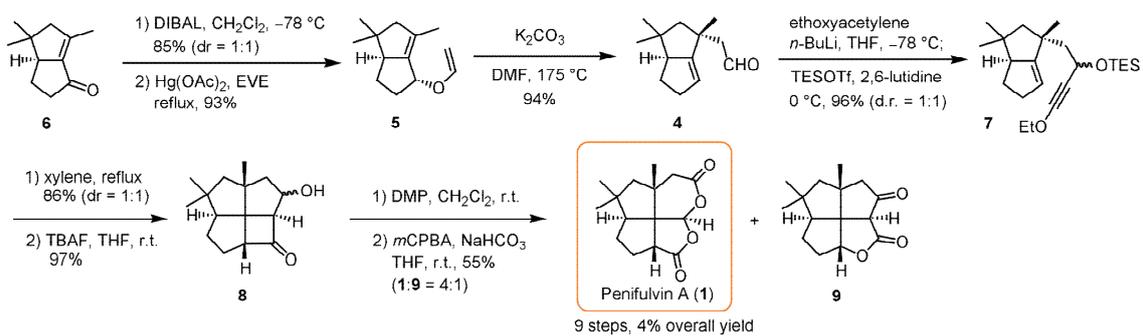
ツマジロクサヨトウ(*Spodoptera frugiperda*)の幼虫はトウモロコシをはじめとする 80 種以上の農作物を食害することが知られており、特に亜熱帯のアメリカ南部やブラジルで農作物の食害が問題となっている。2006 年に Gloer らによって真菌 *Penicillium griseofulvum* の二次代謝産物として単離構造決定されたペニフルビン A は、ツマジロクサヨトウに対して成長抑制活性を示すことが知られる。本化合物の構造的特徴としては、中心となる四級炭素原子が四つの環に共有されたジオキサ[5.5.5.6]フェネストラン骨格という新規骨格を有することや、五つの連続した不斉炭素を有することが挙げられ、またツマジロクサヨトウに対する成長制御剤を開発する上でのリード化合物として期待できる。本論文は、新規骨格を有するペニフルビン A の合成法の確立と、高純度の本化合物を活性試験へ供与することを目的として合成研究に取り組んだものであり、四章より構成されている。

第一章でペニフルビン A の特徴を概論した後、第二章では所属研究室における過去の研究結果をふまえた逆合成解析を立案した。ペニフルビン A (1)は、ジケトン 2 に対する Double Baeyer-Villiger 酸化により合成可能であると考え、2 はケテン 3 を用いる分子内[2+2]環化付加反応により導けると考えた。またケテン 3 は Claisen 転位と二炭素増炭を経て 5 から導けると考えた。



第三章では、合成経路確立を目的としたペニフルビン A のラセミ体合成について述べている。既知のケトン 6 に対して DIBAL 還元とビニルエーテル化により 5 を得た後、加熱条件での Claisen 転位を行い、アルデヒド 4 を得た。これに対してエトキシアセチリドの付加を経てケテン前駆体 7 へと導き、キシレン中での加熱による分子内[2+2]環化付加反応によって目的の四環性化合物 8 を高収率で得た。最後に保護基の除去と Double Baeyer-Villiger 酸化によって(±)-1 と 9 を合成し、再結晶で精製することにより、ペニフルビン A (1)のラセミ体全合成を達成した。

第四章では、確立した合成経路に基づく光学活性体合成について述べている。ケトン 6 に対する二度の Corey-Bakshi-Shibata 還元により 99% e.e.以上の光学活性アルコール 11 と ent-11 を得た。これらを出発原料として、ラセミ体合成の際と同様の工程を経て 11 から(-)-ペニフルビン A、ent-11 からは(+)-ペニフルビン A の合成を達成した。



以上本論文は、ペニフルビン A のラセミ体および両鏡像異性体合成に関するもので、アセタール性ビスラクTONの構築に用いた Double Baeyer-Villiger 酸化は過去に例がないなど、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。