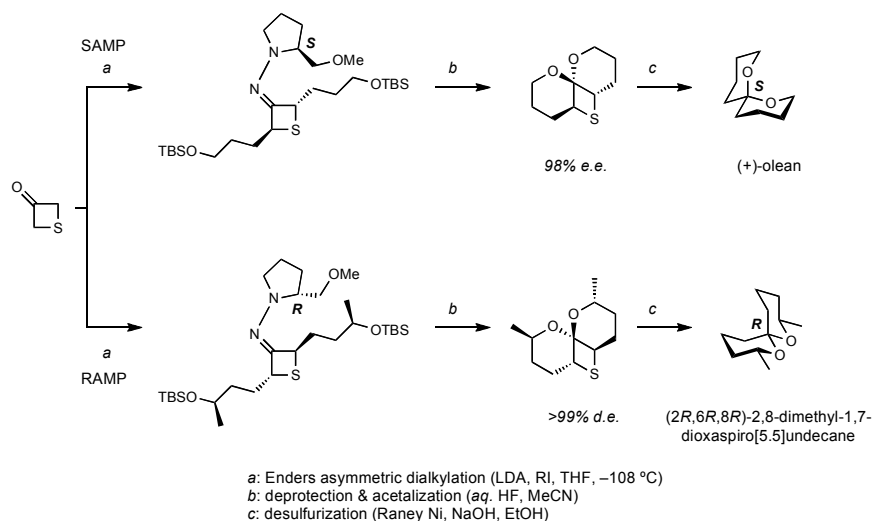


論文審査の結果の要旨

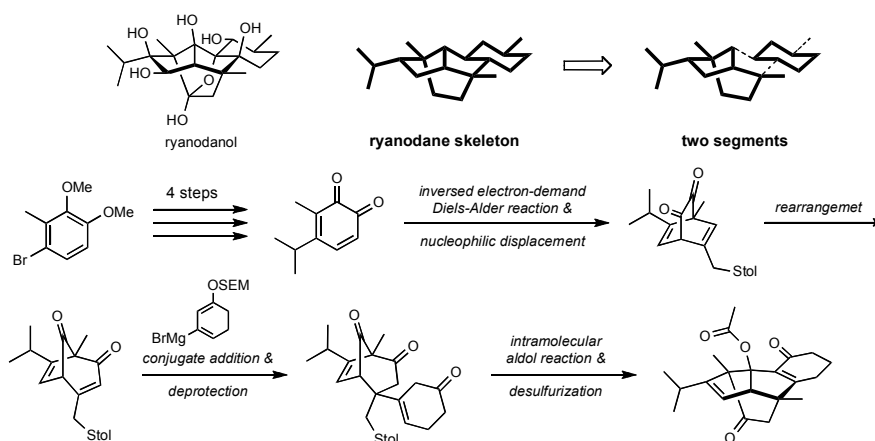
申請者氏名 若森 晋之介

生物活性物質とは「生体内で何らかの作用を持つ物質」のことであり、これらを上手く利用することで人類は発展を遂げてきた。以前は天然から単離できる成分をそのまま利用していたが、現在では天然からごく微量しか得られない物質の人為的な供給や、天然物より機能の高い物質の創出が可能となった。しかし構造的特徴により合成が困難な生物活性物質も少なくない。こうした生物活性物質の基礎研究や応用研究のためには、その特徴に的を絞った合成的手法の開発が望まれている。本論文は、特異な構造に着目した骨格構築法の開発により、生物活性物質の効率的合成研究に取り組んだものであり、二章より構成されている。

第一章では、スピロアセタール構造に焦点を当て、新規立体制御法の開発と応用を行った。従来のスピロアセタール構築法ではスピロ中心の立体選択的な構築に課題が多い。それはアノマー効果と置換基の立体化学が複雑に作用するため、目的の立体化学を有するスピロアセタールの選択的合成が困難となるからである。従来の手法の問題点を解決すべく、新規立体制御法の開発に取り組んだ。その結果、① (*S*)-1-amino-2-methoxymethylpyrrolidine (SAMP) もしくは (*R*)-1-amino-2-methoxymethylpyrrolidine (RAMP) を用いた Enders 不斉ジアリル化、② フッ化水素酸を用いた TBS 基およびヒドラジンの除去と続くアセタール化、③ Raney ニッケルを用いた塩基性条件下での脱硫を経る新規スピロアセタール立体制御法の開発に成功した。また本手法を昆虫フェロモンの合成に応用し、置換基のない(+)-olean の不斉合成を達成した。さらに従来法では合成が困難であった、二つのメチル基を有しアノマー効果のない(2*R*,6*R*,8*R*)-2,8-dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane についても初の不斉合成を達成し、本法の有用性と汎用性を示した。



第二章では、リアノダンジテルペン類に焦点を当て、効率的な炭素骨格構築に基づく合成研究を行った。リアノダンジテルペンは複雑な炭素骨格と多くの酸素官能基が存在するため、その全合成は困難を極めている。そのため本化合物群の合成には効率の良い炭素骨格構築が不可欠である。そこで、リアノダン骨格を二つのセグメントの結合により簡便に炭素骨格を構築した後に酸素官能基を順次導入する合成戦略を立案し、ryanodanol の合成研究を行った。既知のカテコール誘導体から 4 工程を経てキノンに導いた。続いて、逆電子要請型 Diels-Alder 反応、トルイルチオ基の導入、炭素転位反応を経て、セグメントの一方となるビスクロ[3.2.1]オクタンジオンの合成に成功した。さらに、他方のセグメントであるグリニャール試薬による共役付加反応と SEM 基の除去を行いトリオンに誘導した。最後に分子内アルドール反応と脱硫により、メチル基を除くリアノダンジテルペンの全炭素骨格の構築を全 11 工程で達成した。



以上本論文は、スピロアセタール類およびリアノダンジテルペン類に着目し、新規骨格構築法を指向した生物活性物質の効率的合成研究について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あるものと認めた。