

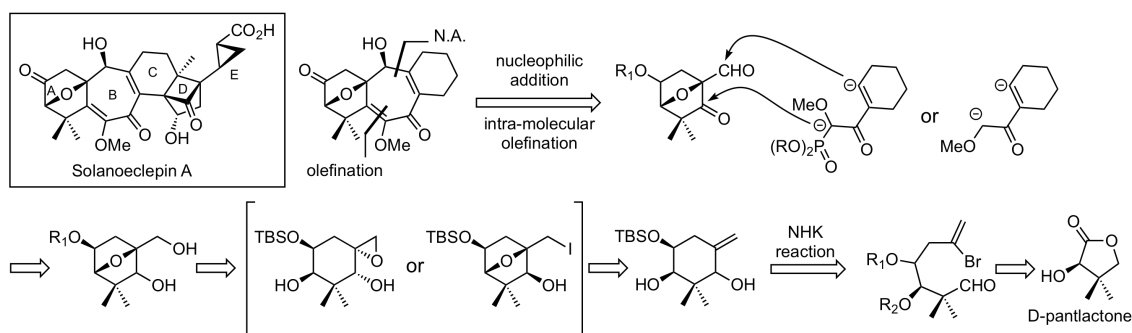
論文審査の結果の要旨

申請者氏名 今岡 忠

ジャガイモシストセンチュウは、ジャガイモ、トマト、ナスを加害作物とし宿主の根に寄生して栄養水分の吸収を妨げる病害虫として知られている。日本には昭和 40 年代に持ち込まれジャガイモの収穫に多大な影響を及ぼしており、ジャガイモシストセンチュウの早期発見と伝播の予防は急務である。しかしジャガイモシストセンチュウの雌はシストと呼ばれる褐色の殻に卵を内包して越冬するため、防除が困難であり被害が拡大している。1993 年にジャガイモの水耕培養液から単離・構造決定されたソラノエクレピン A はジャガイモシストセンチュウに対する孵化促進活性を有すると報告されており、生態的農薬としての可能性が期待される。ソラノエクレピン A は架橋エーテル環を含む A 環、高度に酸化を受けた B 環、3 連続 4 級不斉中心と歪んだシクロブタノン環を有する CD 環、側鎖上の 3 員環を有しており、構造的にも興味深い化合物である。本論文では、ソラノエクレピン A の農学的に有用な活性と有機合成化学的に興味深い構造の合成方法確立という点に着目し、合成研究に取り組んだものであり、序論・八節からなる本論・総括より構成されている。

序論に続く本論第一節ではジャガイモの疫病やシストセンチュウに関する背景、第二節ではソラノエクレピン A の他グループにおける合成研究例が紹介されるとともに、所属研究室での CD 環と 3 員環側鎖を含むソラノエクレピン A 右側部分の合成研究も紹介されている。

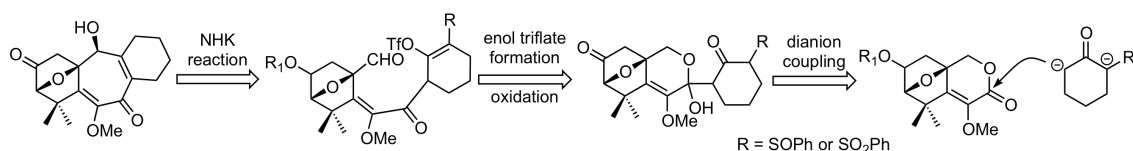
第三節では、ソラノエクレピン A 左側部分の合成と右側部分との連結に焦点を当てた逆合成解析がなされている。右側部分をモデル化した化合物を設定し、B 環の 7 員環を合成の最終段階で構築する収束的な逆合成解析を行っている。7 員環構築に関しては、右側部分に相当するホスホネートやメトキシケトンを設定し、左側部分のアルデヒドへの求核付加とケトンへの分子内オレフィン形成反応による閉環を計画している。左側部分の合成に関しては、架橋エーテルを有するケトアルデヒドを設定し、パントラクトンを原料に NHK 反応による 6 員環形成と、エポキシ化もしくはヨードエーテル化による架橋エーテル形成を鍵反応とした合成を計画している。



第四節では、合成計画に基づき、左側部分となるケトアルデヒドを合成している。D-パントラクトンから 8 工程で得られる環化前駆体に対して分子内 NHK 反応で 6 員環を閉環し、*exo*-オレフィンのエポキシ化を経由した架橋エーテル形成を行い、目的のケトアルデヒド合成を達成した。しかし架橋エーテル形成における収率が 40%程度であるなど問題点が残った。

これに対し、第五節では、ヨードエーテル化を鍵反応としたケトアルデヒド合成を行った。NHK 反応成績体に対するヨードエーテル化は速やかに進行し、収率を大幅に改善して左側部分となるケトアルデヒドの合成に成功している。さらにこのケトアルデヒドを用いて、第三節で計画したホスホネートやメトキシケトンなどの右側部分との 7 員環形成反応を検討したが不成功に終わり、7 員環の構築方法の見直しを決断している。

第六節および第七節では、分子内 NHK 反応を鍵とする新たな 7 員環構築法を立案するとともに合成研究を行っている。左側部分の合成中間体から収率良く不飽和ラクトンへと導き、右側部分のモデル化合物であるスルホンやスルホキシドのジアニオン付加反応を検討した。スルホンを用いた場合に付加反応は進行したが、続くエノールトリフラート化が進行せず、本法は困難であると判断している。



第八節では、これまでの結果を踏まえ、7 員環構築に関する新たな方法の提案を行い、続く総括では、本研究のまとめと今後の展望などについて述べている。

以上本論文は、ジャガイモシストセンチュウに対する孵化促進活性を有し生態的農薬としての可能性が期待されるソラノエクレピン A の合成研究に関するもので、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。