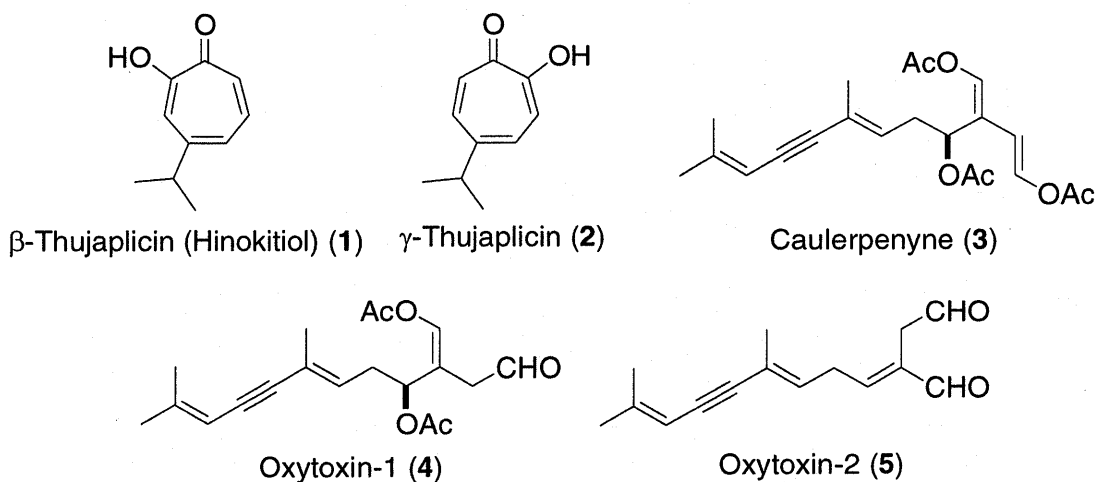


[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

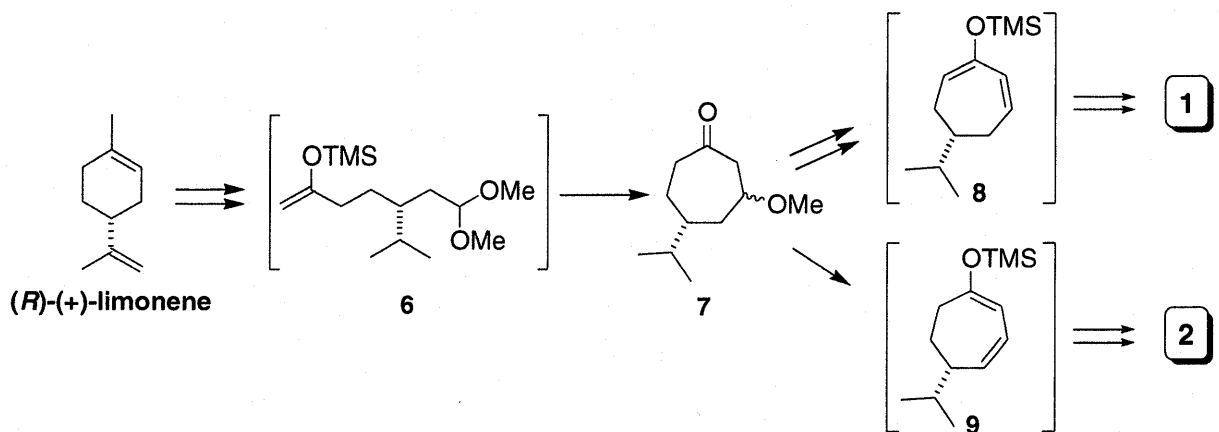
申請者氏名 成 敏 圭

本論文は天然系に多く存在している生理活性テルペノイド類の合成に関するもので二章よりなる。著者は、モノテルペノイドとして天然から初めて単離、構造決定された非ベンゼン系芳香モノテルペン thujaplicin 類またセスキテルペンとして化学的自己防御活性を示す海産毒素の一種である caulerpenyne 及びその関連二次代謝産物に興味を持ってそれらの合成研究を行った。

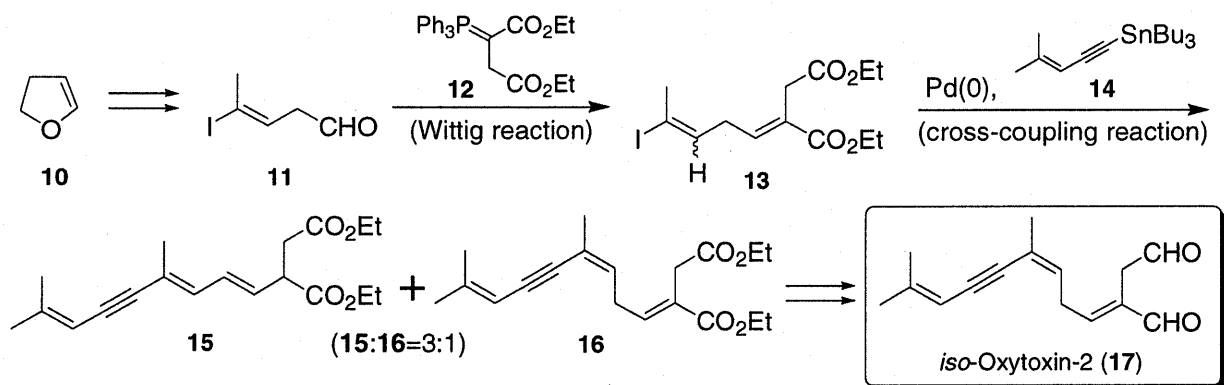


まず序論で研究の背景と意義を論じた後、第一章ではモノテルペノイドとして thujaplicin 類に関する位置選択的合成の結果について述べている。合成計画として既存とは全く異なるアプローチを用いて研究を行った。共通の中間体である七員環ケトン **7** はリモネンを出発原料として用い、末端のオレフィン部位を選択的に還元し、続くオゾン酸化によりジアセタールとした後、速度論的安定なシリルエノラート **8** を經由、ルイス酸存在下、分子内向山アルドール反応をさせることにより効率的に調製した。その後に、鍵反応である共役ジエニルシリルエーテル **9** および **10** に変換、続くこれらの位置選択的な酸化、 α -ブロモ化、続く脱ブロモ化による芳香化を経て目的化合物である **1** と **2** をそれぞれ位置選択的に合成することに成功した。

第二章ではセスキテルペノイドとして化学的自己防御活性を示す海産毒素 caulerpenyne 関連二次代謝産物に関する合成研究の結果について述べている。



先に、著者はそれらの中で比較的単純な構造である oxytoxin-2 **5** の合成研究を行った。**5** の構造的特徴である (*E*)-三置換オレフィンおよび共役 enynene 骨格を構築すべく、それらの効率的な合成法について検討した。まず、2,3-dihydrofuran **10** から数工程を経て良い収率で得られるホモアリルアルデヒド **11** と安定なイリド **12** を Wittig 反応させた後、3,3-dimethylacrolein から容易に調製可能な stannylenyne **14** と Pd(0)触媒存在下、クロスカップリング反応させたところ一部異性化した共役 enynene **15** と **16** を 3 : 1 の比で得た。得られた混合物をそれぞれ LiAlH₄ 還元および Dess-Martin 酸化させて異性体である *iso*-oxytoxin-2 **17** を合成した。その結果、共役 enynene 骨格が異性化されやすくまた大変不安定であることが明らかになった。現在、caulerpenyne **3** から oxytoxin-2 **5** への生合成的経路を応用し、それらの全合成を目指して不斉 Evans aldol 反応などの反応条件を検討している。



以上本論文は、抗菌活性を有するモノテルペノイドとして thujaplicin 類、またセスキテルペンとして化学的自己防御活性を示す海産毒素らに関する合成を独創的な有機化学的アプローチで研究を行った成果をまとめたものであり、学術上、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のあるものであると認めた。