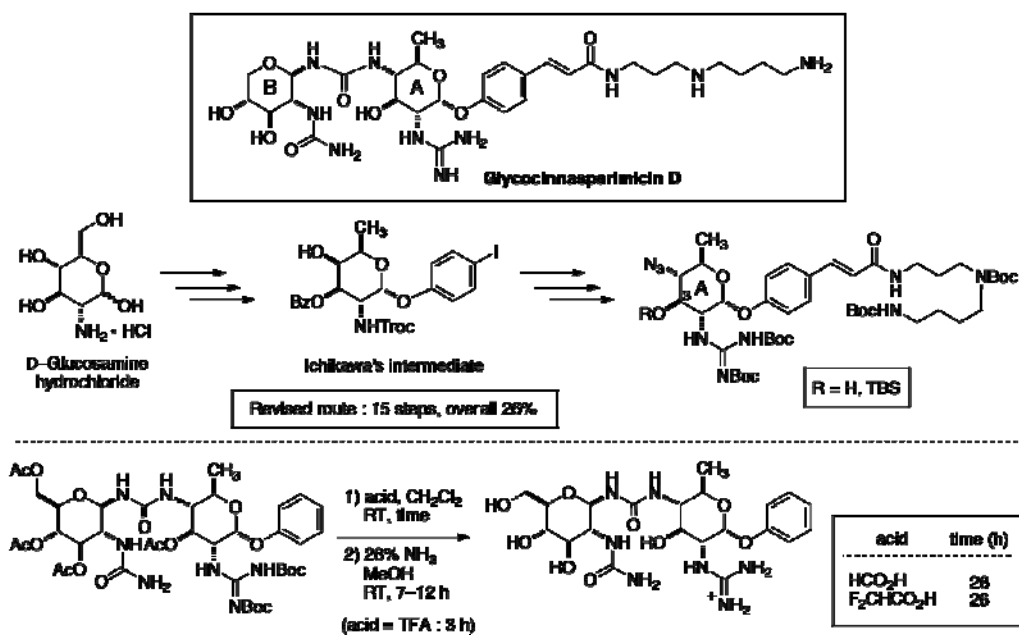


論文審査の結果の要旨

申請者氏名 楠本 善史

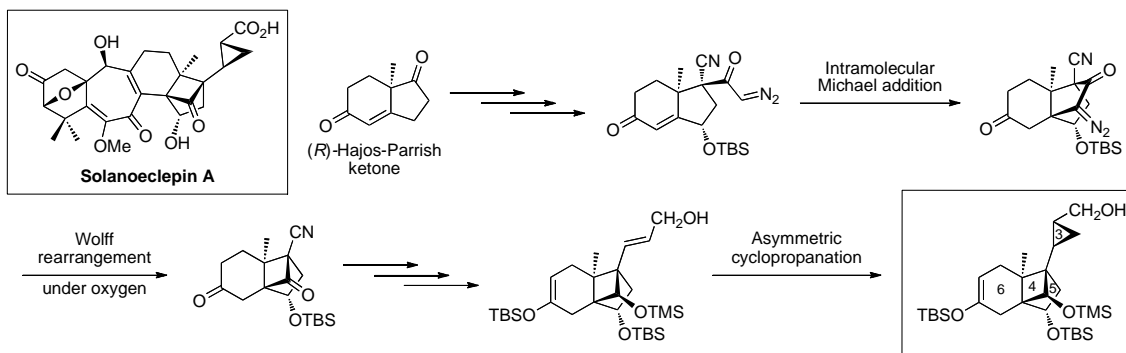
顕著な生理活性を示す有機化合物が天然から数多く単離されているが、これら生理活性天然物は微量にしか得られないことが多く、人工的な大量の試料供給が望まれる。近年の検索技術の進展により既存の反応を探することは容易になったが、これらの単純な組み合わせだけでは、十分に効率的な合成が達成されるとはいえない。高効率的な合成は、高収率の反応を短工程で組み合わせることが当然必要であるが、全体を見据えた合成経路のデザインも重要である。本論文では「効率的合成」を念頭に二つの天然物の合成研究を行っており、二部より構成されている。

第一部では、アミノ糖系抗生物質グリコシナスペリミシン D の合成研究を行い、市川らの合成の問題点を改善して、効率的な合成経路の確立を目的とした。D-グルコサミン塩酸塩を出発原料として、市川らが報告している中間体を合成し、総収率 26% と大幅な収率の改善に成功した。さらに数工程を経て、3 位に遊離の水酸基を有するアミノ糖 A と、3 位の水酸基が TBS 保護されたアミノ糖 A の合成にも成功した。また収率の悪かった Boc 基の除去に関して、ギ酸もしくはジフルオロ酢酸を用いると、トリフルオロ酢酸よりも穏和に Boc 基を除去できることを見出し、B 糖のウレアグリコシド部分の加水分解を抑制することにも成功した。



第二部では、ジャガイモシストセンチュウに対して孵化促進活性を有するソラノエクレピン A の合成研究を行った。Hajous-Parrish ケトンから数工程を経て、 α -ジアゾケトンへ誘

導し、鍵反応である分子内マイケル付加反応によりトリシクロウンデカン骨格の構築に成功した。続いて酸素雰囲気下で Wolff 転位反応を行うと、トリシクロデカン骨格の形成とシクロブタノン環への変換がワンポットで進行することを発見した。さらに数工程を経て、アリルアルコールへと誘導し、不斉シクロプロパン化反応を行い、3員環から6員環までの全ての炭素環を含むソラノエクレピン A の右側部分の合成に成功した。



以上本論文は、効率的合成を指向したグリコシナスペルミシン D とソラノエクレピン A の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。