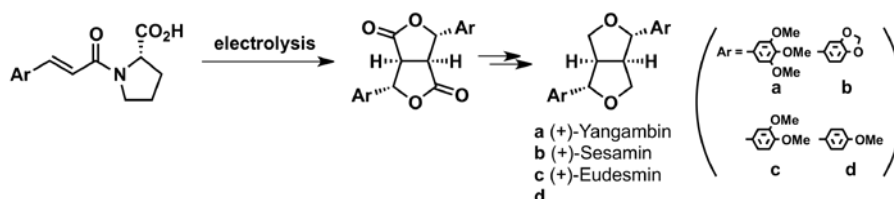


論文審査の結果の要旨

申請者氏名 古田 亜希子

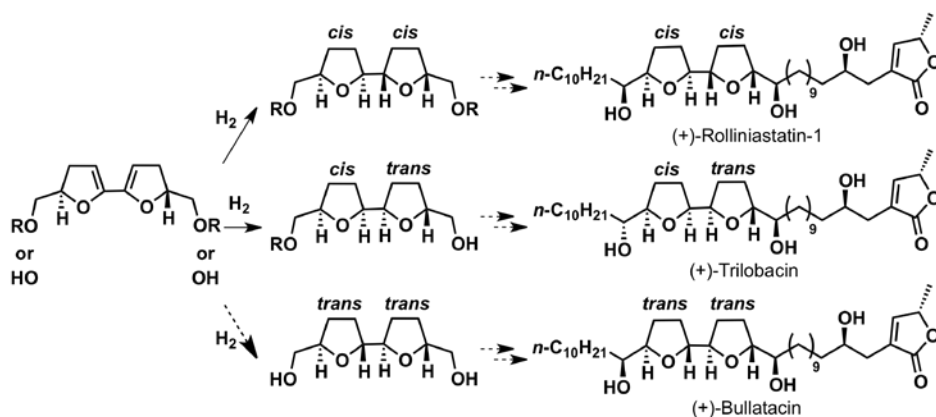
テトラヒドロフラン (THF) 環を有する天然有機化合物は、リグナンやアセトゲニンをはじめとして数多く存在する。これらは抗酸化、抗癌、抗菌など様々な生物活性を有するので、生物活性試験への試料供与を目的に合成研究が盛んに行われてきた。一方、天然有機化合物が有する不斉炭素の立体化学は生物活性に影響を与えることが多く、不斉点の立体制御は有機合成化学において非常に重要な意味を持つ。従って、上記の化合物群を天然物合成という観点からみると、立体選択的に配置された THF 環をいかに構築するかが重要な課題となる。本論文は、THF 環同士の結合様式に着目し、「縮環した二つの THF 環」および「直結した二つの THF 環」の立体選択的構築法の開発、ならびに各構造を有する天然有機化合物の新規合成法の確立に関するもので、二章より構成されている。

第一章では「縮環した二つの THF 環」に焦点を当て、電解酸化を用いたけい皮酸誘導体の不斉二量化反応によるフロフランリグナン類の新規合成法の開発を行なっている。申請者の研究室では二酸化鉛を用いたけい皮酸誘導体の不斉二量化反応を開発し、フロフランリグナンの全合成にも利用しているが、適用できる基質に制限がある点、二酸化鉛が有毒である点が問題であった。そこで、電解酸化を用いたけい皮酸誘導体の不斉二量化反応の開発を試みたところ、高い光学純度でビスラクトンを得ることに成功した。環境に対する負荷の少ない本手法は、種々の置換基を有するけい皮酸誘導体にも適用可能であった。この電解酸化で得られた種々のビスラクトンを用いて、「縮環した二つの THF 環」を有する(+)-yangambin, (+)-sesamin, (+)-eudesmin の合成を短工程で達成した。



第二章では「直結した二つの THF 環」に焦点を当て、アセトゲニン類における bis-THF 骨格の立体選択的新規構築法に関する研究を行っている。第一節では THF 環を有するカルボン酸に Kolbe 電解反応を適用することにより、これまでに例のない効率的な THF ユニットの立体選択的の二量化を試みた。しかし THF 環を有するカルボン酸においては Kolbe 電解が進行せず、望む THF 二量体は得られないことがわかった。そこで第二節では、側鎖に水酸基を有するジヒドロフラン二量体の立体選択的水素添加反応を用いて、同一前駆体から種々の立体化学を有する THF 二量体を得る新規手法の開発を試みた。種々の触媒を検討した結果、二つの水酸基を保護したジヒドロフラン二量体に対して Rh/Al₂O₃ を用いた水素添加を行うことにより、側鎖の立体障害を避ける方向から水素添

加が進行し、*cis, cis* 型 THF 二量体を選択的に得ることに成功した。これに対し、水酸基の一方のみを保護したモノオールに対して Crabtree 触媒を用いた水素添加を行うことにより、一方は側鎖の立体障害、一方は水酸基からの隣接機関与を受け、*cis, trans* 型 THF 二量体を選択的に得ることに成功した。*trans, trans* 型 THF 二量体の選択的合成に関しては検討中であるが、本手法により得られた各種 THF 二量体は「直結した二つの THF 環」を有する多くのアセトゲニン類の合成に適用可能である。



以上本論文は、二つの THF 環の結合様式に着目し、電解酸化を用いたけい皮酸誘導体の不斉二量化反応によるフロフランリグナン類の合成研究と、アセトゲニン類における bis-THF 骨格の立体選択的新規構築法に関する研究を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。