

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナフトスピロノンAの合成研究
Title(English)	
著者(和文)	坂田樹理
Author(English)	Juri Sakata
出典(和文)	学位:博士（理学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9953号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木 啓介,大森 建,岩澤 伸治,後藤 敬,工藤 史貴
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9953号, Conferred date:2015/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		坂田樹理	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	鈴木啓介		教授		工藤史貴	准教授
	審査員	大森 建		准教授	審査員		
		岩澤伸治		教授			
		後藤 敬		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「ナフトスピロノン A の合成研究」と題し、序論および本論 4 章、結語から構成されている。序論では、ナフトスピロノン A の生理活性や構造的特徴について述べ、合成化学的観点から研究の背景を概説している。

第 1 章は「スピロビシクロ[3.2.1]オクテン骨格の構築①」と題し、全合成における最重要課題がスピロラクトンの結合した特徴的なビシクロ骨格の構築にあると指摘し、それに対して分子内アルドール反応を鍵としたアプローチを立案したと述べている。それにもとづき、6 位を修飾したジオキシノン誘導体を β -ケトラクトンの等価体として用い、モデル実験を行ったが、予期せぬ骨格転位に阻まれ、目的は達成できなかった。一方、より単純化したモデル基質を用いた検討では、塩基として 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) を用いると速やかに目的の反応が進行することを見出し、標的天然物の中心骨格に相当するビシクロ化合物を高収率で合成することに成功したと述べている。

第 2 章は「C19 位への炭素鎖の導入に関する検討」と題し、ビシクロ骨格に縮環したラクトンの合成計画を立て、その足がかりとなるアルキル鎖の導入法について述べている。すなわち、カルボニル基の β 位を修飾した様々な基質に対し、グリニャール反応剤等を作用させた結果、所望の位置選択性が得られず、期待した位置でない箇所での反応が優先した。一方、 α, β -不飽和ケトンを経験として反応を試みた結果、付加は望みの位置で選択的に進行したと述べている。主生成物は目的物とは逆の立体異性体であったが、塩基性条件下、反応の可逆性を利用して目的物へと異性化させることに成功している。

第 3 章は、「スピロビシクロ[3.2.1]オクテン骨格の構築②」と題し、あらかじめアルキル鎖を導入したモデル基質での環化反応に関する検討結果を述べている。まず、アリルビニルケトンを経験基質とした場合、DBU を塩基として用いるとオレフィンの共役化が起こるのみであった。一方、1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) を用いると異性化の後、アルドール反応が進行し、ビシクロ化合物が収率よく得られることを見出している。この結果は TBD が水素結合を形成し、反応性の低下した共役カルボニル基を活性化したためであると推論している。次に、側鎖上にアセタールを有するモデル基質を合成し、検討に供している。この場合、アセタール酸素がカルボニル基の β 位に位置するため、TBD を用いると、反応は進行したもの、目的物の収率は低く、 β 脱離が進行したと述べている。一方、DBU を反応させると、この β 脱離を回避できることを見出し、アルドール生成物を高収率で得ることに成功している。さらに、この反応は高立体選択的に進行し、スペクトルデータの詳細な解析により所望の立体化学を有することを明らかにしている。以上、すべての第四級不斉炭素を制御し、天然物のビシクロ骨格を構築することに成功している。

第 4 章は「スピロエーテル環の酸化に関するモデル実験」について述べている。冒頭では、不活性なアルキル基の直接的官能基化の難しさについて、具体例をあげ論じている。この問題に対し、モデル基質を用いた検討の結果、酸化部位近傍の水酸基を活用し、望むエーテル酸素原子の隣接位を酸化できることを明らかにしている。すなわち、モデル基質とヨウ素、超原子価ヨウ素酸化剤との混合物に光照射すると、アルコキシラジカルの発生と 1,5-水素引き抜きを契機とした反応が進行することを明らかにし、エーテル酸素の隣接位を選択的に酸化できる可能性を見出している。

結語では、本研究を総括するとともに、その有機合成化学分野における意義を述べている。

以上要するに、本論文はナフトスピロノン A の合成研究について述べたものであり、これらの成果は理化学上、貢献するところが大きい。よって本論文は、博士（理学）論文として十分価値のあるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。