

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ベニバナの赤色素カルタミンの合成研究
Title(English)	
著者(和文)	林大貴
Author(English)	Taiki Hayashi
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10404号, 授与年月日:2017年3月26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:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10404号, Conferred date:2017/3/26, 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

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	林 大貴	
論文審査 審査員		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		
		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、「ベニバナの赤色色素カルタミンの合成研究」と題し、序論、本論 2 章、結語から構成されている。

序論では、標題化合物カルタミンの構造決定の歴史および構造的特徴について述べ、その全合成における問題点を挙げている。すなわち、本化合物はベニバナから単離される赤色色素であり、単離から既に百有余年が経過しているが、その化学構造は類縁体からの推測にとどまっておき、全合成による化学構造の決定が望まれていることを指摘している。本化合物の構造的特徴は (1) グルコースとキノールから構成される特異な C-グリコシド構造、(2) 第 3 級アルコール部の不斉中心、(3) C-グリコシドの 1 炭素を介した 2 量化構造などにあることに触れ、言い換えれば、これらの構造をいかに構築するかが合成的な課題であると述べている。このうち、(1) キノール C-グリコシド構造の構築、(2) 第 3 級アルコール部の立体制御の 2 つを特に挙げ、それぞれに対するアプローチの開拓ならびに、カルタミンの合成研究を行ったと述べている。

第 1 章は「酸化的脱芳香化を用いたキノール C-グリコシド骨格の構築法の開発」と題し、キノール C-グリコシド構造の構築およびキノカルコン誘導体の E/Z 光異性化について述べている。キノール C-グリコシド構造の構築には超原子価ヨウ素反応剤を用いた C-グリコシルフェノール誘導体の酸化的脱芳香化を利用している。その成否は、糖の 2 位の保護基の違いが決定的に影響することを見出している。すなわち、ベンジル保護基を用いた場合は、糖部分の分解反応が進行し、グリコシド結合が開裂する。一方、電子求引性のアセチル保護基を用いた場合は、この副反応を抑制することができ、キノール C-グリコシド誘導体を収率よく与えることを見出している。さらに、本手法を標的化合物の構造により近いカルコン誘導体に適用し、はじめて C-グリコシルキノカルコン誘導体を収率よく得ている。これらは立体異性体の混合物として得られたが、主生成物を結晶性の良好な化合物に誘導し、X 線結晶構造解析を行うことにより、その立体化学が標的化合物と逆の立体配置を有することを決定した。なお、一連の変換において、キノカルコン誘導体は化学構造の違いにより、オレフィンの二重結合の E/Z 異性の安定性が大きく異なるという知見を得ている。すなわち、トリケトン構造のエノールがメチル基で保護された誘導体は容易に光異性化 (E→Z) を起こすのに対し、分子内水素結合を有するトリケトン誘導体は照射しても全く Z 体が検出されないことを見出している。この実験事実は、合成過程で観察される二重結合の異性化が起きたとしても、適切な段階にて分子内水素結合を有する構造に導けば、E 体の立体化学を確保できることを意味する、と結論づけている。

第 2 章は「対称化/非対称化アプローチに基づいた立体選択的キノカルコン骨格構築法の開発」と題し、キノカルコン誘導体の第 3 級アルコール部の立体化学の制御について述べている。第 1 章で述べたように、シンナモイル側鎖を持つフェノールの酸化的脱芳香化によるアプローチでは、標的化合物と逆の立体化学を持つ立体異性体が主生成物として得られた。そこで、新しいアプローチではこの側鎖を持たない中間体を想定することにより、脱芳香化と立体制御の段階を分けたことを説明している。すなわち、C-グリコシルフェノール誘導体の脱芳香化により擬 Cs 対称なキノール誘導体を得たのち、このキノイド構造の 2 つのオレフィンのうちの一方にグループ選択的に側鎖を導入して、非対称化を施し、第 3 級アルコール部に立体化学を誘起するというものである。このグループ選択的な変換においては、糖の不斉情報を有効に伝達するため、架橋鎖により糖部分の配座を固定したと述べている。実際、Boc 基で糖部分を保護したフェノール誘導体の脱芳香化を行うと、隣接基関与に続くイソブテンの脱離により環状炭酸エステル部を構築することにより、糖の配座が固定されたキノール誘導体を得て、そのグループ選択的なプロモアセトキシ化反応により高選択的な非対称化を達成している。この立体選択性については quadrant モデルを用い、説明している。このプロモ基を足がかりに側鎖を伸張し、はじめて立体化学を制御して、C-グリコシルキノカルコン骨格の構築に成功したと述べている。

結語では本研究を総括するとともに、その有機合成化学的な意義を述べている。

以上要するに、本論文はカルタミンの合成研究について述べたものであり、その成果は理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。