

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	架橋型ナフトキノン二量体構造を有する天然物の合成研究
Title(English)	
著者(和文)	深澤拓海
Author(English)	Takumi Fukazawa
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10584号, 授与年月日:2017年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木 啓介,大森 建,岩澤 伸治,鷹谷 絢,豊田 真司
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10584号, Conferred date:2017/6/30, 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		深澤拓海	
		氏名		職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	鈴木啓介		教授		豊田真司	教授
	審査員	大森 建		准教授	審査員		
		岩澤伸治		教授			
		鷹谷 絢		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「架橋型ナフトキノ二量体構造を有する天然物の合成研究」と題し、序論、本論 3 章、結語から構成されている。

序論では、ピラノナフトキノ系天然物の生理活性、構造的特徴および構造多様性について述べ、標的化合物群の全合成における問題点と解決策を示している。すなわち、ピラノナフトキノ系天然物はグラム陽性菌やウイルス等に対して活性を有するが、単量体と二量体では物性および生理活性が異なることを指摘し、さらに後者の入手は前者に比べ困難であることから合成的アプローチによる供給が望まれていることを述べている。さらにそれに向けた合成研究例を挙げている。ナフトサイクリノン類はピラノナフトキノ二量体構造を有する天然物群であり、他に類を見ないビシクロ[3.2.1]オクタジエノン骨格を有するため、生化学および構造化学的にも注目されているが、構造が複雑であるため、未だ全合成例がないと述べている。そして、その合成上の主な問題として、(1) 位置選択的二量化によるビシクロ骨格の構築、(2) 立体選択的なビシクロ骨格の構築、(3) 前二つの課題と整合性を保ちつつ実践可能な単量体の不斉合成法の確立、の三つを挙げている。このうち、(1) については既に著者の先行研究において解決されているため、本研究では残る二つの課題の解決を図ったと述べている。

第一章は「エンゲルハーキノンの不斉全合成研究」と題し、課題 (2) の解決に向けたモデル化合物として、類似したビシクロ骨格を有する天然物であるエンゲルハーキノンの不斉全合成について述べている。その不斉全合成において、(1) 複数の酸素官能基を有する基質を用いた不斉共役付加反応、(2) チオラートを用いた還元的環化反応、の二つの反応を用いることにより、ビシクロ骨格の不斉合成に成功したと述べている。すなわち、エノンと求核成分の酸素官能基の保護の有無により、共役付加反応の収率に変化があることを見出している。さらに、キラルなジエン配位子と予め錯化させたロジウム触媒を用いることにより高収率・高エナンチオ選択的に付加体を得ることに成功している。続いて、付加体から誘導化したケトエノンを、チオラートを用いた還元的環化反応の条件に付すことにより、鍵となるビシクロ体の不斉合成に成功したと述べている。さらに、得られたビシクロ化合物を用い最終的にエンゲルハーキノおよびエンゲルハーキノエポキシドの初の全合成に成功した。また、合成品と報告値の比旋光度の符号を比較することにより、不明であった天然物の絶対立体化学を決定したと述べている。

第二章は「β-ナフトサイクリノンの合成研究」と題し、課題 (3) のβ-ナフトサイクリノンの単量体の不斉合成について述べている。まず、天然物がピラノナフトキノの二量体であることから、共通中間体としてピラノナフトレンを設定し、共役付加反応に適したエノンおよび求核成分の収束的な合成計画を立案している。その合成計画に基づき、(1) アシル基転位反応、(2) 環状スルファイトに対するシアン化物イオンの S_N2 反応、(3) 立体選択的なアリル化、の 3 つの反応を用いる、共通中間体の効率的な合成法を開発している。次に、共通中間体からエノンおよび求核成分の合成経路を開拓した。さらに、それらを用いた共役付加反応によりβ-ナフトサイクリノンの全炭素数を有する付加体の合成にも成功し、今後不斉全合成を行う上での重要な知見を得ることができたと述べている。

第三章は「還元的環化反応の基質一般性」と題し、還元的環化反応を用いたジベンゾビシクロ[3.2.1]オクタジエノン骨格構築法の一般性について検討した結果を述べている。具体的には、本法がベンゾビシクロ[3.2.1]オクテン骨格やベンゾビシクロ[2.2.2]オクテン骨格の構築にも適用可能であることを示している。また、それらビシクロ骨格の合成を行う中で、一部 Baylis-Hillman 反応が進行することにより生成したと考えられるエノンが検出されたと述べている。この結果より、本還元的環化反応は、チオラートの共役付加を契機として進行していると結論づけている。

結語では本博士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、本論文は架橋型ナフトキノ二量体構造を有する天然物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。