

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナフトキノンの光酸化還元反応を鍵とする γ -ルプロマイシンの全合成研究
Title(English)	
著者(和文)	脇田 文博
Author(English)	Humihiro Wakita
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10931号, 授与年月日:2018年9月20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,江口 正
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10931号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

本博士論文は「ナフトキノンの光酸化還元反応を鍵とする γ -ルブロマイシンの全合成研究」と題し、光学活性な 5,6-スピロアセタール構造を持つ γ -ルブロマイシンの全合成研究について述べたものである。

γ -ルブロマイシンは放線菌 *Streptomyces collinus* の培養液から単離されたポリケチド型天然物であり、その特徴はナフトザリンとイソクマリンが 5,6-スピロアセタールを介して繋がった構造を有する点にある。また γ -ルブロマイシンは 5,6-スピロアセタール上に置換基が存在しないため、スピロ中心が唯一の不斉炭素原子であり、その立体制御は容易ではない。

この特徴的な構造に対しこれまで様々なグループによって全合成研究が報告されている。すなわち、酸性条件下でのスピロアセタール化、段階的なアセタール化、および環化付加反応による合成が報告されている。しかし、いずれの合成手法も、現状では、不斉合成への展開は困難であるため、新たな手法の開発が求められる。本論文では、新規のスピロアセタール合成法としてナフトキノンの光酸化還元反応の開発を行い、 γ -ルブロマイシンの不斉合成へ応用したことを述べている。

当研究室では過去に、1,4-ナフトキノンの分子内光酸化還元反応を見出しており、光学活性な原料を用いれば、立体特異的に反応が進行することが分っている。そこで、この光反応を γ -ルブロマイシンの不斉全合成へ応用することを考えた。

まず、1,4-ナフトキノンの構造異性体である 1,2-ナフトキノンの光酸化還元反応の開発を行ったところ、同様に反応が進行することが分った。

次に、 γ -ルブロマイシンの持つ 5,6-スピロアセタールの構築法の開発を行った結果、モデル化合物の合成に成功した。さらに、光学活性な原料を用いると、立体保持で反応は進行し、5,6-スピロアセタールの不斉合成にも成功した。

最後に、天然物へと変換可能な基質への合成経路を開拓し、複雑に官能基されたナフトキノンの対して光照射したところ、光学活性な 5,6-スピロアセタールを得ることができ、 γ -ルブロマイシンを合成することができた。