

専攻		学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	軽部 昭夫				

論文要旨

論文題目	サントニン還元生成物の立体構造 ならびにその機器分析に関する研究
------	-------------------------------------

(要旨 1,200字以内)

サントニン[1]の還元生成物については古くから研究されている。しかし、立体構造と機器分析の関係については報告が非常に少ないので、それらの立体構造には疑問が残されている。本研究の目的は[1]の還元生成物を合成し、それらの立体構造と機器分析の関係を詳細に検討することである。また、分子力学(MM2)によるconformationの解析から還元機構を検討することも目的とした。

還元生成物の合成経路を図1に示す。4種類のtetrahydrosantonin(THS), と7種類のhexahydrosantonin(HHS)を合成した。[5]は3-OHと4-CH₃の結合がaxial-axialの新化合物である。[4], [5]および[14]の3-OHの立体配置は機器分析の結果から図のように訂正した。[14]から[15]の合成は酸化方法を改良することにより収率を大幅に増大した。[1]のアルカリ性還元はアルカリ濃度を増すことにより、通常のヒドロキシカルボン酸[9]の他に新規カルボン酸[13]を分離した。[13]の構造式は化学反応と機器分析とにより図のように決定した。

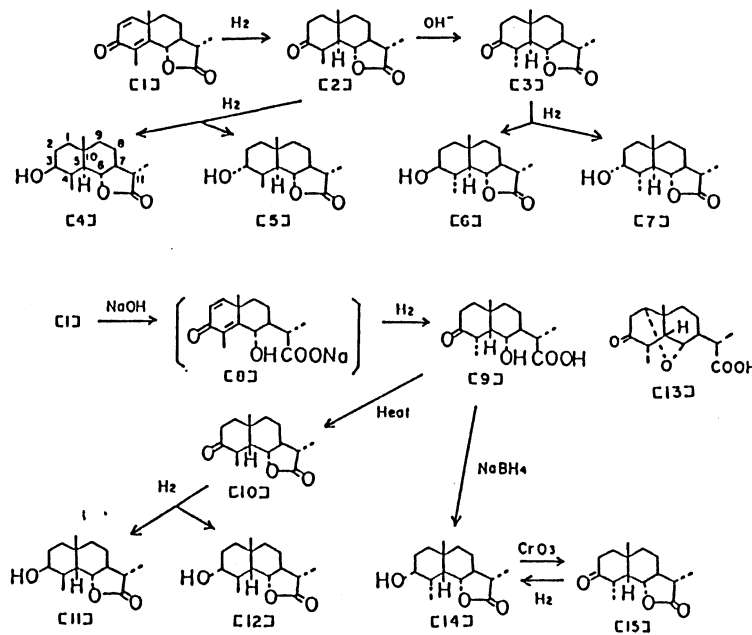


Fig.1 Reaction scheme

これらの還元生成物について各種機器分析による検討を行った。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルではHHS類とそれらのアセテート類について3-Hの半値幅から3-OHの立体配置を推定した。6-HのケミカルシフトはA/B環がcis結合で低磁場にシフトすること、3種の CH_3 基のケミカルシフトと立体構造の関係などを明かにした。

合成した全化合物について $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを測定し、ほぼ全炭素を帰属させることができた。各炭素のケミカルシフト測定値を報告されている置換基効果から求めた計算値と比較した。その結果、図のように立体構造を決定した。

3-OHの立体構造を確定する目的で各HHSのR-およびS- α -methoxy- α -trifluorophenylacetate (MTPA ester) を合成し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。それらのスペクトルのR-esterおよびS-esterの4- CH_3 のケミカルシフトを比較し、Mosherの方法によりC-3の立体構造を決定し、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルと同様の結果を得た。

ついで、MTPA esterにランタノイドシフト試薬 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ を加えて $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、methoxyl基のLISを求め山口の方法を適用した。しかし[7]、[11]のMTPA esterにおいては山口の方法と一致せず、HHS類にこの方法を適用することは不適當であることが分かった。

MSスペクトルはTHS、HHS、アセテートおよび2種の酸について測定し、高質量部の脱離機構を推定した。

THS類のUV、RDおよびCDスペクトルからは立体構造との関係を検討した。しかし、HHS類のIRスペクトルおよび旋光度の測定結果からは立体構造と明確な関係は得られなかった。

最後に還元生成物のconformation解析を分子力学(MM2)の計算によって行った。[1]のアルカリ性還元についてはMM2の計算によるconformation解析から新規カルボン酸[13]の生成機構を解明し、この機構は合成によっても証明された。