

東京工業大学理学院・助教 安藤 吉勇氏

Yoshio Ando



(業績)「有機分子の潜在的反応性を活用した高次構造天然物の全合成研究」

有機合成化学は、「ものづくり」を通して生命科学や材料科学などへの物質供給を担う、中核的な学問分野である。合成手法や戦略が長足の発展を遂げた現代においても、合成困難な構造は依然として存在しており、その発展は常に求められている。安藤氏は、そのような有機合成化学の先鋭的発展なくしては取り扱うことが困難な天然有機化合物を標的として合成研究を行ってきた。そして、その途上で新規反応を見出し、独創性の高い全合成を達成した。以下に代表的な業績の概要について示す。

1. アントロンを基盤としたモジュール型合成法によるサブトマイシンBの全合成

サブトマイシンBは抗腫瘍性抗生物質プルラマイシン類の1つであり、アントラピラン骨格上に希少アミノ糖であるバンコサミンとアンゴロサミンがC-グリコシル化された特徴的な構造を持つ。その合成化学上の課題は、いかにしてC-グリコシル化とアグリコン合成との調和をとりつつ、光や酸素に不安定な天然物へと導くかにある。安藤氏は、三環性のアントロンが、ビス-C-グリコシル化に対して特異な反応性を示すことを発見し、これに側鎖導入も可能とすることによって、収束的合成法を開発した。これにより、サブトマイシンBの初の全合成を達成し、不明であった側鎖の絶対配置を決定することにも成功した。

2. ナフトキノンの光酸化還元反応の開発とスピロキシニンCの全合成

キノン類は、色素や生物活性分子の部分骨格として広く自然界に分布している化合物群である。そのなかには、光照射下において特異な反応性を示すものがある。同氏はサブトマイシンBの合成研究の途上、ナフトキノンの新奇光化学反応に遭遇した。この反応は、穏和な室内光下で進行する分子内酸化還元反応であり、酸性や塩基性条件下には不安定で合成困難な構造の構築が可能である。さらに、反応点に不斉中心を持つ基質については、その不斉情報を失うことなく立体特異的に反応が進行することを明らかとした。この光反応を基盤としてナフトキノニ二量体天然物スピロキシニンCの合成へと展開した。この化合物は、ナフトキノンのスピロアセタール構造とスピロエ

ーテル構造からなる歪んだビスクロ骨格を介して二量化した複雑な構造を持つ天然物である。これまでその全合成はラセミ合成の一例のみであり、不斉合成は未到達であった。鍵となる立体特異的な光酸化還元反応は、多官能基化された光学活性ナフトキノンにおいても円滑に進行し、その不斉情報を鍵となる第四級炭素中心へと転写することに成功した。これにより、スピロキシニンCの初の不斉全合成を達成した。

3. 有機硫黄化合物の性質を活用した還元的環化反応の開発とエンゲルハーキノンの全合成

二量体化は天然物の構造多様性を生み出す源の1つである。なかでも、エンゲルハーキノンのように単量体が2つの炭素-炭素結合を介して連結したナフトキノニ二量体天然物は、複雑なビスクロ[3.2.1]オクタジエノン構造を有しており、合成化学的に魅力的である。しかし、これまでその全合成はおろか、合成研究すら報告がなされていなかった。この問題に対して同氏は、ナフトキノニアセタールの二量体に対してチオラートを作用させると、還元的に環化反応が進行し、望むビスクロ構造が得られることを見出した。さらに、不斉宮浦-林反応によって調製した光学活性なケトエノンに対して、開発した条件を適用することによって、ビスクロ構造の不斉合成も可能であることを明らかとした。これら知見を総合し、エンゲルハーキノンの合成に取り組み、その初の不斉全合成を達成した。

以上のように安藤氏は、従来困難とされてきた標的分子の合成に果敢に挑戦し、斬新な発想で自ら開発した新たな合成法を駆使して全合成を達成している。開発した手法について関連した類似研究の報告はなく、その独自性は特筆すべきものである。これらの成果は、有機合成化学の発展に貢献するものであり、国内外から高い評価を受けている。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

[略歴] 平成19年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程 修了

現在 東京工業大学理学院 助教