

研究成果報告書

(国立情報学研究所民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		新全合成戦略の開発と高機能天然物の網羅的構築			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Unified Strategy for Total Syntheses of Highly Functional Natural Products			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓) イノウエ	名) マサユキ	研究期間 B	2007 ~ 2008 年
	漢字 CB	井 上	将 行	報告年度 Y	2009
	ローマ字 CZ	Inoue	Masayuki	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学大学院薬学系研究科・教授			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください) 我々は、強力な生物活性と機能を有する複雑天然物の網羅的構築を第一の研究目的としている。多くの極性官能基を含む複雑天然物の網羅的全合成には、いまだ大きな課題が存在する。既存の方法論では、極性官能基の異なる類縁体に対しては、まったく異なる合成方法論を開発する必要がある。また、極性官能基の空間的・量的集積に伴い、全合成に必要な工程数が飛躍的に増え、その天然物の実践的な供給・利用は困難になる。そこで本研究では、極性官能基が高度に多数密集した多環式化合物の全合成の効率化のための一般性の高い方法論の開発を目指した。まず、炭素—水素結合の直接酸化反応による極性官能基の直接導入反応の開発を行なった。その結果、トリフルオロメチルケトンを含むエーテル型高機能性保護基の開発に成功し、反応性の乏しい三級炭素—水素結合の選択的酸化を実現した。本方法論は、複雑天然物の網羅的全合成に適用可能である。次に、複雑天然物としてリアノジンおよびレジニフェラトキシンの全合成研究を遂行した。リアノジンの合成研究においては、分子の対称性を利用した 2 方向同時官能基化と効率的な脱対称化による新合成戦略に基づきリアノジンの 6 個の連続した四置換炭素とほぼ全ての炭素を有する重要中間体の合成に成功した。レジニフェラトキシンの合成研究においては、キノン誘導体と Rawal ジエンとの Diels-Alder 反応により、既知化合物からわずか 3 段階で 4 つの不斉点を有する中間体の合成に成功した。合成した中間体は、それぞれの天然物の全合成や類縁体の網羅的構築に利用可能である。					
キーワード FA	全合成	直接酸化反応	対称性	Diels-Alder 反応	

(以下は記入しないでください)

助成財団コード TA						研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC						シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい）									
雑誌	論文標題 GB	A Concise Route to the C ₂ -Symmetric Tricyclic Skeleton of Ryanodine							
	著者名GA	K. Hagiwara, M. Himuro, M. Hirama, M. Inoue	雑誌名GC	Tetrahedron Lett.					
	ページGF	1035~1037	発行年GE	2	0	0	9	巻号GD	50
雑誌	論文標題 GB	Direct Construction of 1,3-Diaxial Diol Derivatives by C-H Hydroxylation							
	著者名GA	S. Kasuya, S. Kamijo, M. Inoue	雑誌名GC	Org. Lett.					
	ページGF	3630~3632	発行年GE	2	0	0	9	巻号GD	11
雑誌	論文標題 GB	Total Syntheses of Sesquiterpenes from <i>Illicium</i> Species							
	著者名GA	D. Urabe, M. Inoue	雑誌名GC	Tetrahedron					
	ページGF	6271~6289	発行年GE	2	0	0	9	巻号GD	65
図書	著者名HA								
	書名HC								
	出版者HB		発行年HD					総ページHE	
図書	著者名HA								
	書名HC								
	出版者HB		発行年HD					総ページHE	

欧文概要EZ

The goal of our research program is efficient, practical and flexible syntheses of biologically important natural molecules.

1. Total synthesis of highly oxygenated natural products

Efficient assembly of densely oxygenated and highly fused natural products remains to be one of the most challenging tasks in organic synthesis. Our current program is focused on development of novel synthetic routes to the complex polycyclic natural products such as ryanodine and resiniferatoxin. We recently achieved the synthesis of the highly functionalized intermediates of these natural products.

2. Development of new synthetic methodologies

Direct hydroxylation of C-H bonds has attract intense attention from chemical community. However, C-H bond oxidations of multiply substituted carbocycles continue to be challenging in terms of yields and selectivities. We have achieved the intramolecular direct hydroxylation of tertiary C-H bonds for construction of 1,3-diaxial diols by devising a new detachable oxirane precursor containing a trifluoromethyl ketone moiety and ethylene tether.