

(±)-Aspidospermidineの全合成および -シリルケ トンを用いた新規反応

| | |
|---------|---|
| 著者 | 河野 瑞貴 |
| 著者別表示 | Kawano Mizuki |
| 雑誌名 | 博士論文要旨Abstractおよび要約Outline |
| 学位授与番号 | 13301甲第4061号 |
| 学位名 | 博士（薬学） |
| 学位授与年月日 | 2014-03-22 |
| URL | http://hdl.handle.net/2297/39011 |



学位論文概要

学位論文題名

(±)-Aspidospermidine の全合成およびβ-シリルケトンを用いた新規反応の開発

生命科学 専攻 生理活性物質科学 講座

氏 名 河野 瑞貴

主任指導教員氏名 松尾 淳一

学位論文概要

..... ヒドロカルバゾール骨格は、ストリキニーネなど生理活性を示す多くのアルカロイドに含まれる重要な骨格である。ヒドロカルバゾール類は、インドールとジエンとの Diels-Alder 反応によって構築することができるが、極めて電子不足型のジエンを用いる必要があることや高温条件が必要であるなど、反応条件において制限がある。したがって、効率的なヒドロカルバゾール骨格の合成法の開発は、現在もなお重要な課題と言える。著者は、所属研究室が報告しているルイス酸を用いた各種不飽和結合とシクロブタノンとの[4+2]環化付加反応をインドールに適用することによって、ヒドロカルバゾール骨格の新たな構築法を開発した。さらに、本反応を用いて天然物である(±)-aspidospermidine の全合成を行った。

..... 有機ケイ素化合物は、ケイ素の電子効果や立体効果に基づいた特徴的な反応性を示すことから、多彩な有機合成反応に利用されてきた。その一方で、β-シリルケトンの利用法は玉尾・フレミング酸化によるβ-ヒドロキシケトンへの変換やα,β-不飽和ケトンの保護基などに限られる。β-シリルケトンは、α,β-不飽和ケトンに対しシリル基の共役付加反応を行うことにより、簡便に得ることができる。そのため、著者はβ-シリルケトンの新たな反応性を見つけるべく研究を開始した。その結果、18-crown-6 エーテル存在下、KHMDS を用いてβ-シリルケトン进行处理し、アルデヒドと反応させることにより、通常予想されるアルドール体ではなく、β,γ-不飽和ケトンを得た。種々の検討結果から、本反応は骨格転位を伴っており、新たなβ-シリルケトンの反応であることを明らかにした。