

アルドールー連続環化反応による 立体選択的ヘキサヒドロアセナフタレン類の合成

～反応経路の特徴を活かした立体制御～

理学研究科 物質科学専攻

◎D1 みづかみよしひこ 水上佳彦、准教授 ふじたもりふみ 藤田守文、助教 しもがきみお 下垣実央

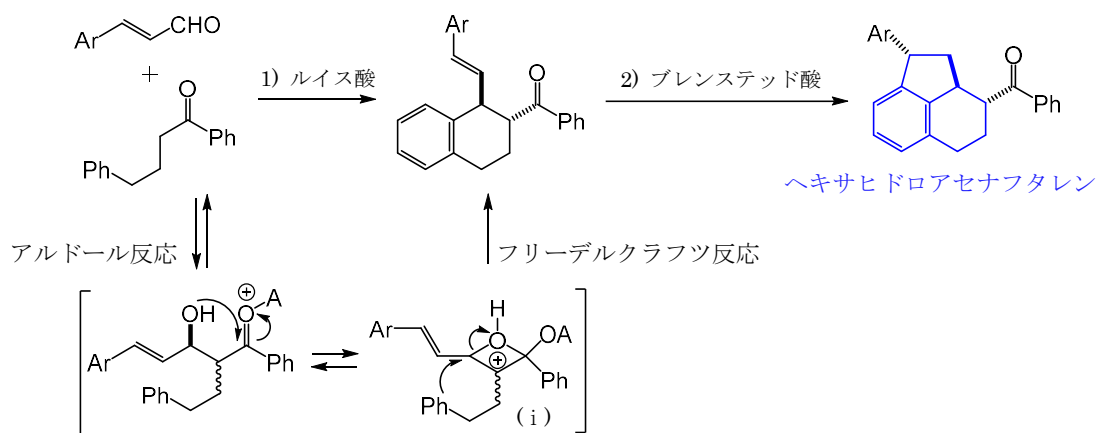
キーワード

有機合成、アルドール反応、オキセタン中間体、連続環化反応

研究概要

本研究では、生物活性天然物にも見られるヘキサヒドロアセナフタレン類を立体選択的かつ簡便に合成する反応を開発しました。これまで報告されていたヘキサヒドロアセナフタレン類の合成反応では、多段階反応により基質に必要となる炭素鎖を導入しておく、さらに、分子内での環化反応を行う必要がありました。これに対し、本研究では、単純な二つの出発物質から二分子間での環化反応を行うことで、より効率的にヘキサヒドロアセナフタレン類を与えます。本反応では、一段階目にルイス酸、二段階目にプレンステッド酸を用いる反応を一つの反応容器内で行う1ポット-2ステップ方式を採用することで、最も効率よく反応が進行することを見出しました。さらに、ケトン基質およびシナミルアルデヒドの芳香族部分に置換基を導入することで、反応の適用範囲と置換基の電子的効果を評価しました。

Scheme 1.



アピールポイント

本研究では、単純な二つの出発物質から二分子間での環化反応を行うことで、1ポット-2ステップ式の一段階反応でヘキサヒドロアセナフタレン類を与えます。また、二分子間での環化反応の場合、二つの出発物質に置換基を導入することで、様々な官能基を有する生成物が容易に得られるという観点からも、本反応が有用であると考えています。また、アルドール反応の後にオキセタン中間体を經由する反応は、これまでほとんど報告されていません。その中でも、オキセタン中間体における立体障害を活用した立体選択的な有機合成反応は報告例が無く、本反応は革新的な反応であると言えます。