

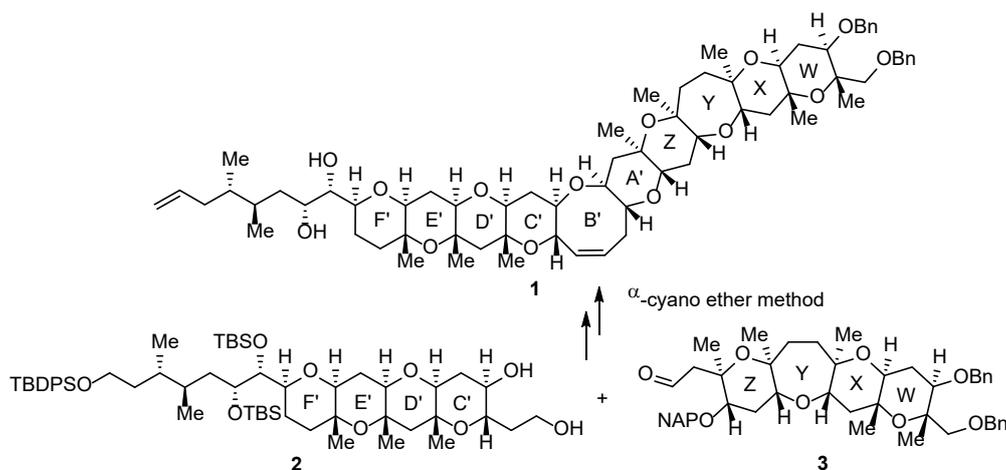


マイトトキシンの WXYZA'B'C'D'E'F'環部の収束的合成 Convergent Synthesis of the WXYZA'B'C'D'E'F' Ring Segment of Maitotoxin

梅野圭太郎¹, 尾上久晃¹, 此木敬一², 鳥飼浩平¹, 保野陽子¹, 佐竹真幸³,
大石 徹¹ (¹九大院理, ²東北大院農, ³東大院理)

マイトトキシシン (MTX) は、渦鞭毛藻 *Gambierdiscus toxicus* から単離された天然物であり、これまでに報告されている梯子状ポリエーテルの中で最大の分子量 (MW 3422) を有する。MTX は強力な Ca^{2+} 流入活性を示すが、天然から超微量しか得られないため、MTX の作用機構および標的タンパク質は未解明である。これまでに、MTX の部分構造の合成研究は多数報告されているが、側鎖を含む WXYZA'B'C'D'E'F'環部の合成ははまだ達成されていない。この部分は、三つの核間メチル基が連続した部分と八員環エーテルを含んだ構造を有しているため、合成上多くの困難が予想される。

本研究では、当研究室で独自に開発した二環構築型収束的合成法である α -シアノエーテル法¹⁾ を応用することで、側鎖を含む WXYZA'B'C'D'E'F'環部 **1** の合成を検討した。2-デオキシ-D-リボースから合成した C'D'E'F'環部ジオール **2**²⁾ と WXYZ 環部アルデヒド **3**³⁾ をアセタール化によって連結し、B'環部を閉環メタセシスにより構築した。A'環部の構築には困難を伴ったが、O,S-アセタールのラジカル還元を経由することで目的の WXYZA'B'C'D'E'F'環部 **1** を合成することに成功した⁴⁾。合成した WXYZA'B'C'D'E'F'環部 **1** と天然物の NMR を比較したところ、天然物と構造の異なる W 環部周辺以外は、化学シフトが一致することを確認した。



<参考文献>

- 1) T. Oishi, K. Watanabe, M. Murata, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7315.
- 2) M. Kunitake, T. Oshima, K. Konoki, M. Ebine, K. Torikai, M. Murata, T. Oishi, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4948.
- 3) T. Oishi, F. Hasegawa, K. Torikai, K. Konoki, N. Matsumori, M. Murata, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3599.
- 4) K. Umeno, H. Onoue, K. Konoki, K. Torikai, Y. Yasuno, M. Satake, T. Oishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 325.

発表者紹介

氏名 梅野圭太郎 (うめのけいたろう)
所属 九州大学大学院
理学府化学専攻
学年 博士後期課程 3 年
研究室 生物有機化学研究室

