

石橋 弘行 (Hiroyuki ISHIBASHI)

金沢大学医薬保健研究域薬学系

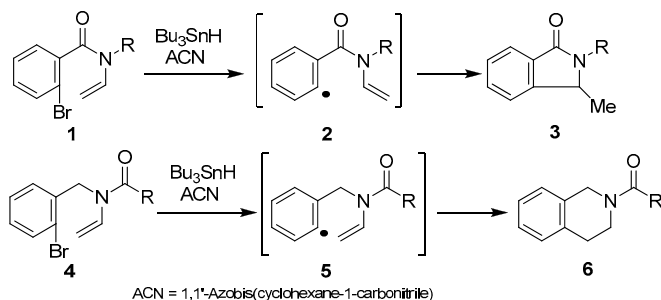
(School of Pharmaceutical Sciences, Institute of Medical, Pharmaceutical and Health Sciences, Kanazawa University)

ラジカルは、不対電子をもつ分子、原子、イオンの総称で、基礎化学的観点からだけではなく、有機合成、高分子合成、有機材料化学、電気化学、生命科学に密接に関連している重要な化学種である。

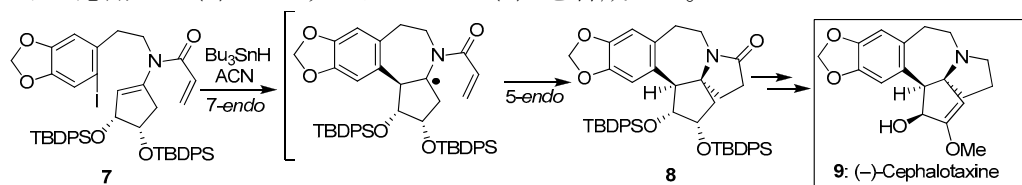
ラジカルと分子内に存在するC=C結合等不飽和基との反応による環形成反応を「ラジカル環化反応」と呼び、ラジカル環化反応を連続的に行って多環性化合物を一挙に構築する反応を「ラジカルカスケード」と呼ぶ(「タンデムラジカル環化反応」とも呼ぶ)。本講演では、主として、ラジカルカスケードによるアルカロイド合成について述べる。

1. (-)-セファロタキシンの合成

ラジカル環化反応で、エナミド **1** からは 5員環ラクタム **3** が、エナミド **4** からは 6員環化合物 **6** が得られることを明らかにした。このことは、似たようなエナミドでも、カルボニル基の位置が異なれば、異なる化合物を与えるということを示している。化合物 **3** はラジカル **2** を経て、化合物 **6** はラジカル **5** を経て生成したものと考えられる。すなわち、これらの結果は、カルボニル基とオレフィンとの立体電子的反撥によるものと考えられる。

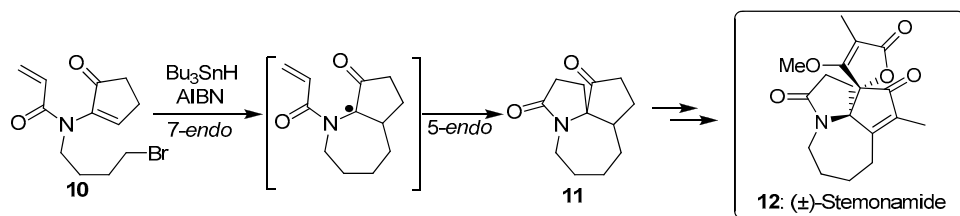


筆者は、後者のエンド (*endo*) 選択的環化反応を、光学活性な化合物 **7** の 7-*endo*/5-*endo* 型ラジカルカスケードに応用して(-)-セファロタキシシン (**9**) を合成した。



2. (±)-ステモナミドの合成

アリールラジカルの上記知見は、アルキルラジカルの反応にも適用できることがわかった。これを利用して、化合物 **10** の 7-*endo*/5-*endo* 型ラジカルカスケードによる (±)-ステモナミド (**12**) の合成を行った。



謝辞 本研究は金沢大学医薬保健研究域薬学系 機能性分子設計学研究室 (旧薬学部 薬品合成化学研究室) 並びに京都薬科大学 薬化学研究室で行われたものである。筆者と共に研究をして頂いた学生諸氏に厚く御礼申し上げます。