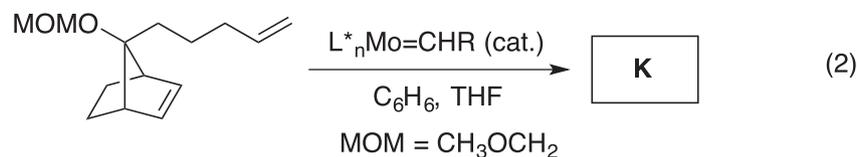
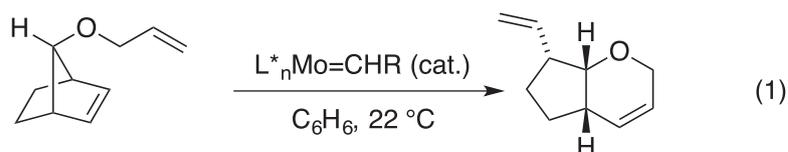


有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：キラルなモリブデンのカルベン錯体($L^*_n\text{Mo}=\text{CHR}$)を触媒として進行する式(1)の反応を参考にして、式(2)の化合物 K の構造式を立体化学がわかるように記せ。また、K が生成する反応機構を記せ。ただし、 $L^*_n\text{Mo}$ の部分を $[\text{Mo}]$ と表記してよい。



出典：G. S. Weatherhead, G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *PNAS*, **101**, 5805 (2004)

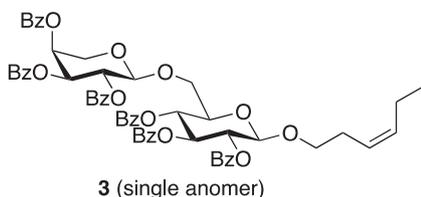
解答は次号および協会 HP に掲載

Vol. 75, No. 2 の解答

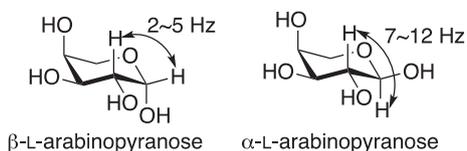
(1) 4.84(d, 1H, $J=6.1$ Hz) および 4.67(d, 1H, $J=7.8$ Hz)

アノマー位プロトンの典型的なケミカルシフトは、アノマー位がアセタール構造に相当するので、4–6 ppm であると予想される。アノマー位プロトンのみが doublet になることから注目すべきプロトンを選び出すことができる。

(2)



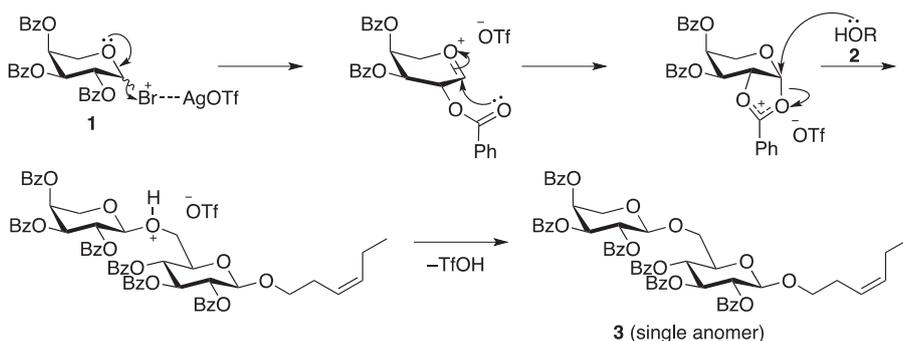
カップリング定数が立体化学の判断の鍵となる。ビシナルプロトンのカップリング定数は二面角に依存することを利用すると、カップリング定数からアノマー位の立体化学を推定できる。下図にはアラビノースにおける典型的なカップリング定数を示す。本問題では、4.84 ppm のプロトンのカップリング定数は 6.1 Hz とやや小さいが、反応機構とともに総合的に判断して、グリコシド結合は、エクアトリアル位に位置するであろうと判断される。



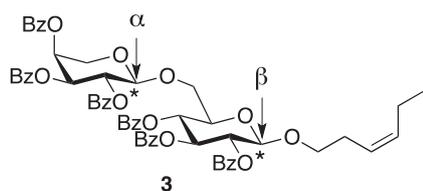
(3)

Koenigs-Knorr グリコシル化反応

ハロゲン化グリコシルを糖供与体とし、反応剤として銀塩や水銀塩を用いるグリコシル化反応である。銀塩により臭素原子が活性化され脱離した後、2位水酸基の保護基であるベンゾイル基の隣接基関与により生じる環状ジオキソカルベニウムイオンに対して、反対側からアルコールが求核攻撃することにより立体選択的にグリコシド **3** が得られる。なお、1,1,3,3-tetramethylurea (TMU) は酸捕捉剤として添加されている。



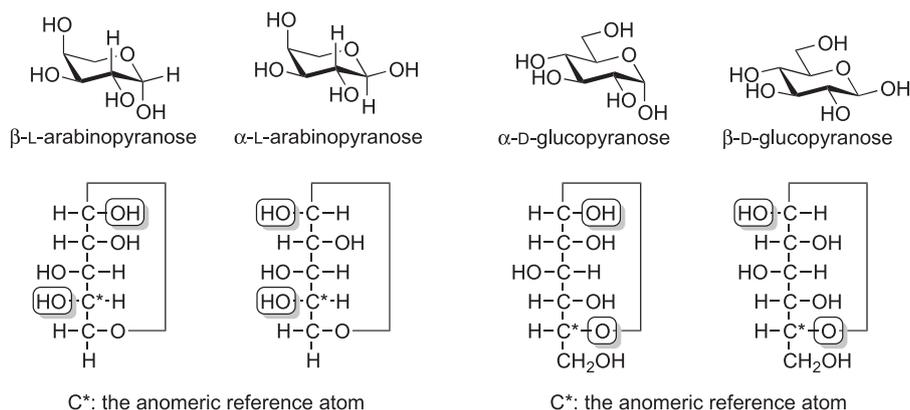
(4)



3では2カ所のアノマー炭素からともにエクアトリアル位に置換基が出ているものの、一方は α -配置(アラビノース骨格)、他方が β -配置(グルコース骨格)と命名される。

環状ヘミアセタール(単糖)のアノマー配置は、「Fischer 投影式で記述した際、アノマー炭素に結合するヘテロ原子(酸素原子)とアノマー参照原子に結合するヘテロ原子(酸素原子)がシスの場合は α -配置、トランスの場合は β -配置」と定義される。結果として、本問題のように、アラビノースとグルコースの場合では命名が“逆転”することに注意せよ。

IUPAC Gold Book (<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>)あるいはパイン有機化学(下;21章)などに定義が記載されているので参照されたい。アノマー参照原子についての厳密な定義はかなりややこしいが、通常の六炭糖(ヘキソース)においては、配置原子(D/Lを決定するための炭素)とアノマー参照原子は同一である。すなわち、「最も大きい番号の不斉炭素」あるいは「アノマー中心から最も遠い不斉炭素」と考えればよい。一方、炭素数のさらに多い糖(例えばシアル酸など)では、厳密な定義上、配置原子とアノマー参照原子は異なる。興味がある読者はIUPACのルールを読みこんでほしい。詳細は、<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/2carb/06n07.html>に掲載されている。



有機合成化学ではなく生物活性などに主眼の置かれた論文においては、本定義を無視して誤ったアノマー配置で命名されていること、あるいは、参考文献における α -配置/ β -配置という記述のみから誤った構造式を転記してしまっているケースなど、間違いが散見されるので注意が必要である。「文献の記述をもとにアラビノースの α 体」を合成したが狙った生物活性が出ない、なんてことのないように注意しよう。曖昧な知識を元に考え、文献の記述を鵜呑みにしていると思わぬ落とし穴にはまることもある、というのが本問題の出題意図である。

出典：M. Kishida, M. Fujii, Y. Ida, H. Akita, *Heterocycles*, **65**, 2127(2005)