

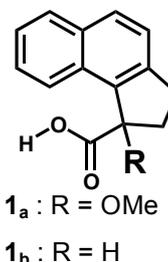
2A3b

金属キレートによる不斉補助試薬の配座制御を利用した二級アルコールの絶対配置決定

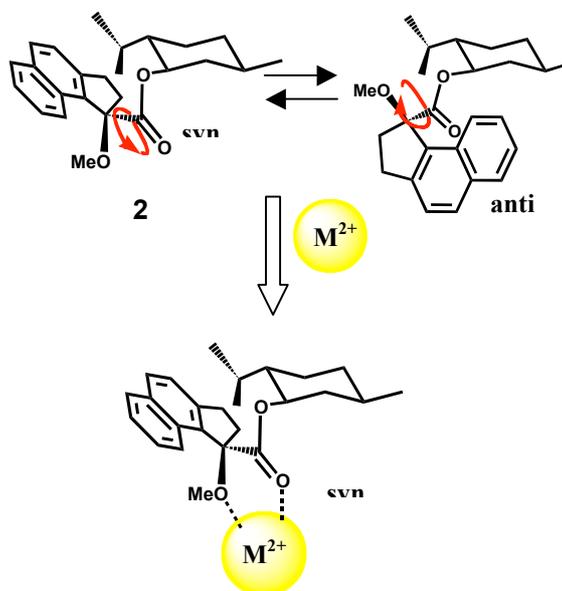
(広大院理)

○三木 絵梨子・小林 憂佳・岩本 啓・灰野 岳晴・深澤 義正

絶対配置の決定は天然有機化合物や生理活性物質を扱う上で大変重要である。キラル化合物の絶対配置を決定する手法の一つに Mosher 法がある。この方法は π 電子の遮蔽効果を利用し、ジアステレオマーの NMR シグナルに差を生じさせ、その差から絶対配置を決定する手法である。当研究室ではこの Mosher 法を応用し、不斉補助試薬と分子動力学計算、および化学シフト計算法を組み合わせた二級アルコールの絶対配置決定法を開発してきた。本手法では磁気異方性効果の大きいナフタレン骨格を持つ不斉補助試薬を二級アルコールに導入することで生じる化学シフト変化量と、化学シフト計算法により得られた計算値を比較することによって、二級アルコールの絶対配置を決定する。



これまで不斉補助試薬として 1_a , 1_b を開発してきた。様々な二級アルコールへ 1_a , 1_b を導入し、生じる化学シフト変化量と、化学シフト計算法により得られた計算値を比較すると良い相関が見られた。しかし、一部の二級アルコールにおいてはあまり相関が見られない系もあった。この原因としては不斉補助試薬のカルボニルの α 位の回転運動が分子動力学計算で正確に考慮されていないことが考えられる。この配座を固定することができれば運動性を考慮せずに化学シフトを計算する事が可能となる。



そこで今回、金属イオンの配位によりカルボニルの α 位の二面角をシン配座に制御し、化学シフト計算法による絶対配置の決定を試みた。2 に Ba(II) イオンを添加したところ、化学シフトの実測値と化学シフト計算法により算出されたシン配座の計算値との間にたいへん良い相関が得られた。この結果、金属イオンを不斉補助試薬に配位させ、配座を固定することで、不斉補助試薬の運動性を考慮せずに化学シフト計算法が適用できることが明らかになった。