

# CDスペクトルで決定されていた Verticillol の絶対配置が X線解析で逆となった事実は CD スペクトルの信頼性を失わせる結果をもたらしたか

(分析化学) ○通 元夫

Verticillol (**1**)の絶対配置は, Karlsson<sup>1</sup>らにより, 天然物のノルジエポキシドケトン**2**に対する CD スペクトルの解析から決定されていた[(θ)292 nm +5240]. しかしながら, Coates<sup>2</sup>らは最近, 天然物の *p*-ヨードベンゾエート**3**の X線解析の結果から, これまでのものと逆の絶対配置であると報告した. これにより, これまで報告されてきたいくつかの天然物<sup>3</sup>の絶対配置の変更を余儀なくされた.

Coates<sup>2</sup>の論文では, 原報<sup>1</sup>が何故誤った結論を導いたかについては, 「不明」としつつも, 立体配座の問題と CD におけるエポキシド酸素の  $n \rightarrow \pi^*$ への影響の可能性を指摘している.

本ポスター発表では, verticillol (**1**)あるいはノルケトン**2**そのものの立体配座を

CONFLEX による計算で解析することにより, この疑問を解明しようとした結果を示す.

そうでなければ, 一般に6員環に対する CD スペクトルでさえ, 信頼性を欠くこととなり, 天然物化学者が安心して応用できなくなる懸念があるからである.

結論は, 化合物の立体配座を確実にすることである. 本例のように大環状で配座を推定することが難しい場合は要注意であり, フロントオクタントの可能性を指摘したい.

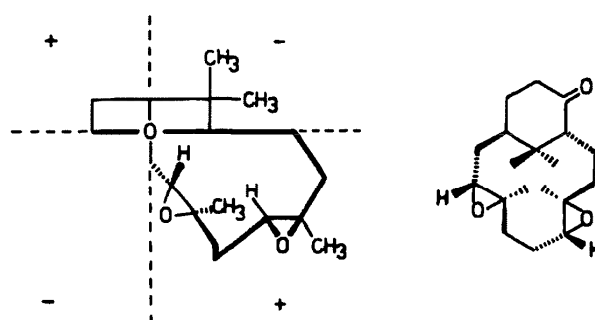
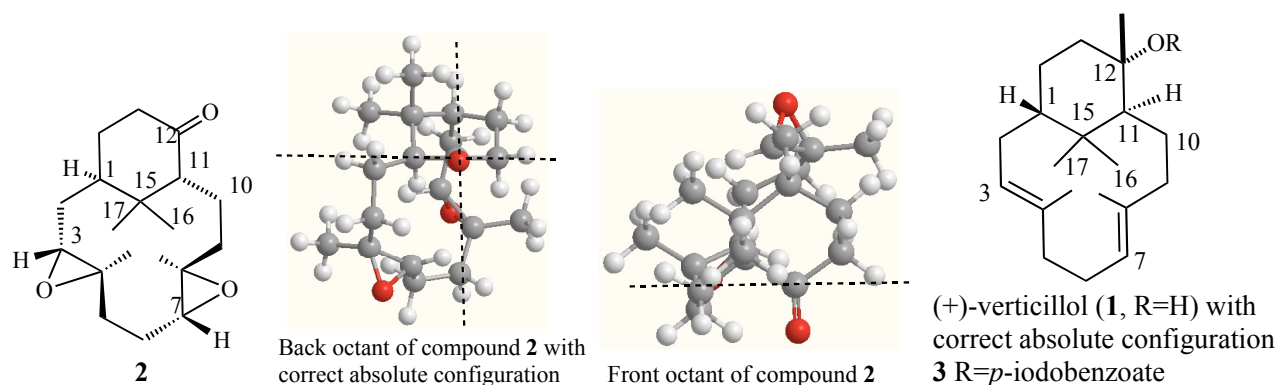


Fig. 5. Octant diagram of verticillol norketodiepoide **6a**.



1. Karlsson, B.; Pilotti, A.-M.; Soderholm, A.-C.; Norin, T.; Sundin, S.; Sumimoto, M. *Tetrahedron*, **1978**, *54*, 2349-2354.

2. Jin, Y.; Williams, D. C.; Croteau, R.; Coates, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7834-7842.

3. ex) Nagashima, F.; Tamada, A.; Fujii, N.; Asakawa, Y. *Phytochemistry*, **1997**, *46*, 1203-1208.

本発表にあたり貴重な情報を提供していただいた薬化学教室長島史裕博士に深謝します。