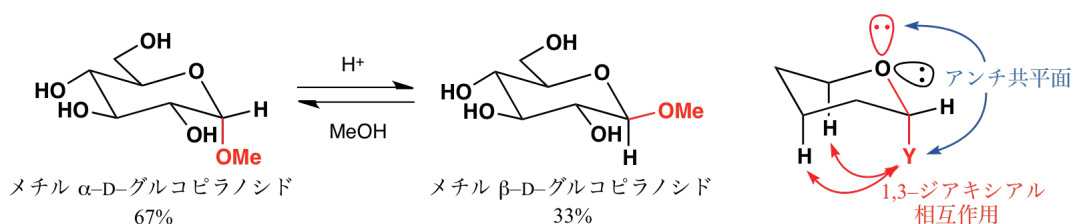


## ノート 23.2 アノマー効果

D-グルコースのアルコール溶液に酸触媒を加えると、グリコシドの二つのアノマーが得られるが、通常 $\alpha$ アノマーの方が $\beta$ アノマーよりも優勢になる。アキシアル位にアルコキシ基をもつ $\alpha$ アノマーがより多く生成することは、当初意外なことで受け取られた。いす形六員環のアキシアル置換基は一般に立体ひずみの原因になるからである(1,3-ジアキシアル相互作用)。このグリコシド結合がアキシアルになりやすい傾向をアノマー効果(anomeric effect)という。



$\alpha$ アノマーでは、平衡式の右に示すように、環内の酸素の非共有電子対の一つが電気陰性基Yとアンチ共平面になっている。そのために、非共有電子対とアキシアルC-Y結合の反結合性 $\sigma^*$ 軌道との相互作用(超共役)による安定化が可能になる(14.7.3項参照)。この効果はYの電気陰性度が大きく $\sigma^*$ 軌道のエネルギーが低いほど大きい(表1)。

表1 D-グルコピラノースのアキシアル異性体比率(%)と置換テトラヒドロピランおよびシクロヘキサンのエクアトリアル/アキシアル優先性<sup>a)</sup>

Y	アキシアル/%	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	
		テトラヒドロピラン	シクロヘキサン
CH <sub>3</sub>		12	7.3
OH	36%	-0.4	4
OMe	67%	-3.7	3
OAc	86%	-2.1	3
Cl	94%	-7.5	2.4

a)  $\Delta G^\circ$ は平衡のエネルギー変化であり、負の値はアキシアル異性体の方が優先されることを意味する。

表1には置換シクロヘキサンのエクアトリアル優先性を表すエネルギーも示している。これはアキシアル配座における立体効果を示しており、テトラヒドロピランのアキシアル体でもこれに匹敵する立体効果を受けているものと考えられる。したがって、エクアトリアルを有利にするアノマー効果はこの立体効果を凌駕していることになる。

この立体効果のエネルギーを考慮して補正した値がアノマー効果を示すエネルギーになる。D-グルコピラノース自体ではβ形の方が優勢であるが、これは水溶液中でOH基が水素結合で水和され、見かけ上非常に大きなグループとなっているためであろう。

アノマー効果と同じ理由で非環状化合物の立体配座が制御されている例もある。これはアセタールのように二つのヘテロ原子が一つの炭素に結合しているときに可能である。たとえば、ジメチルアセタール**1**においては、赤で示した酸素の非共有電子対と赤のC-O結合がアンチペリプラナーの関係にあるだけでなく、青で示した非共有電子対と青のC-O結合もアンチペリプラナーになっているので、二つのメチル基はO-C-Oのつくる面からは外れている。すなわち、非共有電子対のn軌道とC-O結合のσ\*軌道との間に相互作用により安定化されている。このようなσ非局在化あるいは超共役による立体化学の制御は一般的に**立体電子効果** (stereoelectronic effect) ともいわれる。これは、**2**のように共鳴で表現することもできる。



参考書：A.J. Kirby, “Stereoelectronic Effects”, Oxford Univ. Press, Oxford (1996) [鈴木啓介訳 “立体電子効果”, 化学同人 (1999)].