

# Preparatory Problems IChO 2012

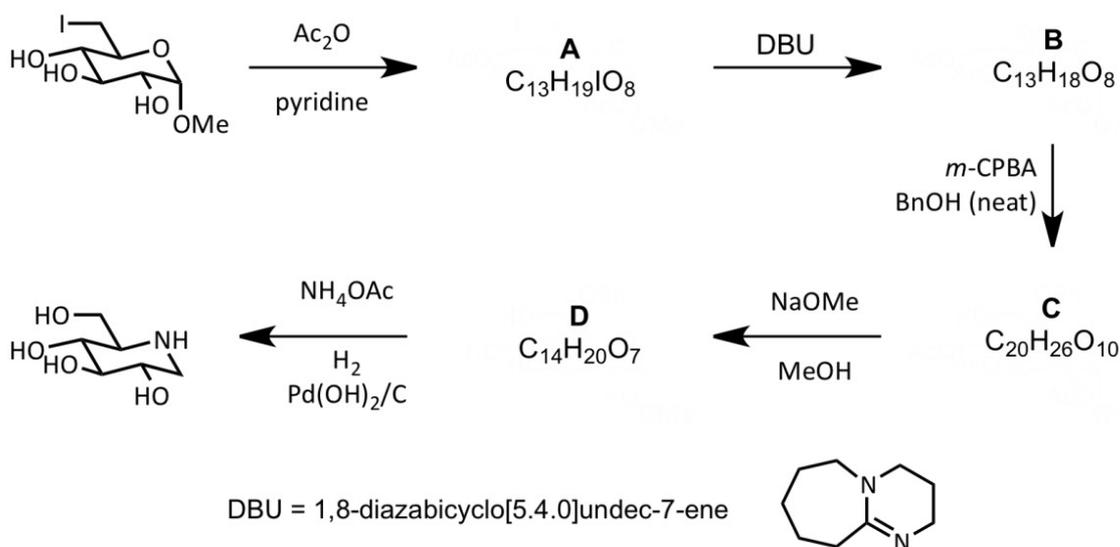
## Theoretical Problems



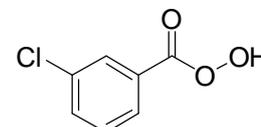
### 問題27. 抗ウイルス薬の合成

イミノ糖は天然物と合成物の両方から構成される重要な分子である。イミノ糖は糖質ではないものの、糖と同様に多くの酵素の阻害剤として働く。そのため、抗ウイルス薬として、また、ゴーシェ病のような遺伝子疾患の治療に非常に有効であることが知られている。非常に有用であるため、多くの有機合成化学者がイミノ糖の合成を行っている。グルコース模倣体であるDNJの二通りの合成法を考えてみましょう。

a) 合成ルートに従い、**A-D**の中間生成物の構造を記せ。

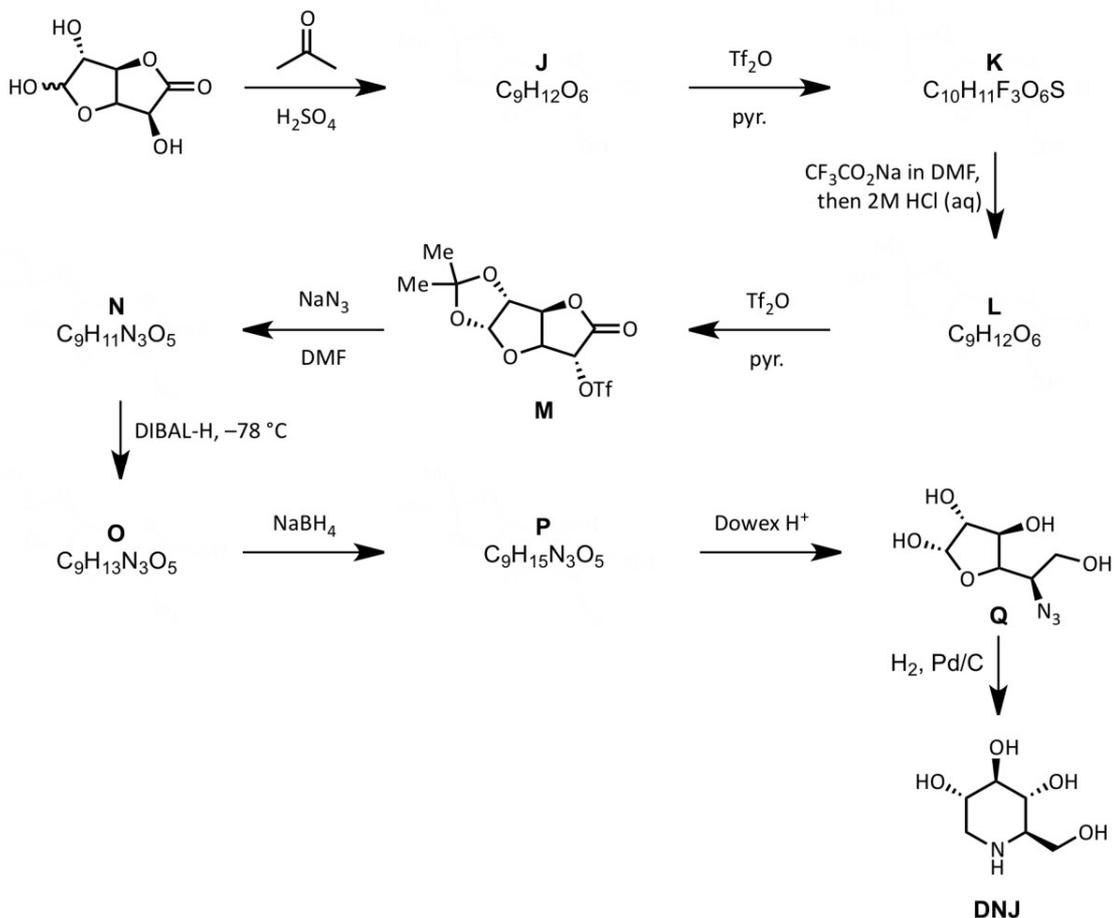


[訳者注]: *m*-CPBA(*m*-chloroperbenzoic acid)の構造は以下の通りである。

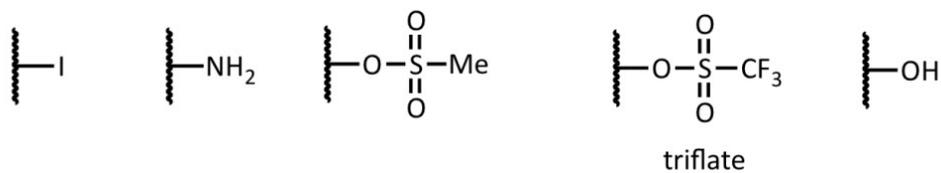


b) i. 合成における中間生成物**J-P**の構造を記せ。

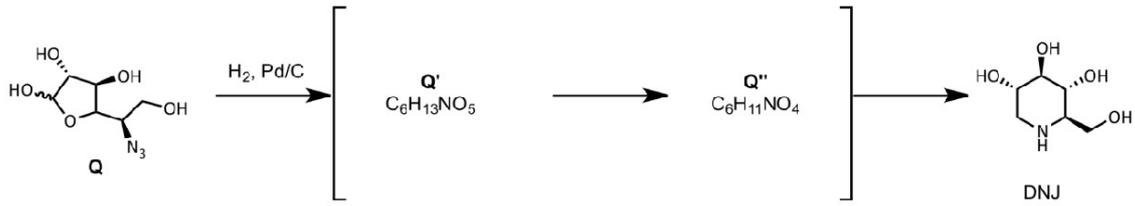
(訳者追加) ①**K**の分子式 $C_{10}H_{11}F_3O_6S$ に訂正、②下図の分子**Q**の構造は厳密には正しくなく、次ページiii)の上図の出発物質**Q**の構造が正しい。へミアセタール部位はエピメリ化している)



ii. トリフラート基(Tf)はヒドロキシ基を良い脱離基に変換する。次に示す官能基を脱離能の大きい順に1から5の数字を振れ。



iii. **Q**から**DNJ**に変換される反応は1つのフラスコ内で起こるが、3つの異なる反応が起きていると考えられる。反応進行中に生成する2つの中間体**Q'**および**Q''**の構造を記せ。



c) DNJ の2つの合成法では有機溶媒を必要とするが、フラノース模倣体であるイミノ糖の合成では溶媒として水しか用いないため、合成が安価で環境に優しい。単一の生成物として単離できる中間生成物 **X** および **Y** の構造を記せ。さらに、(単離できない) 中間体である **Z** の構造を記せ。

ヒント：タングステン触媒は残存するオレフィンを(*S,S*)エポキシドに選択的に変換する。

