

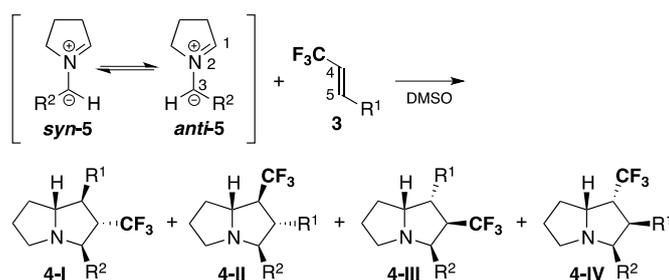
## 新規有機反応における立体・位置選択性の理論的解明

(琉大理) 東 雅大

higashi@sci.u-ryukyu.ac.jp

一般的に多くの有機反応は、反応基質からイオン性の反応活性種を生成させ、その反対の電荷を持つ反応種との反応で達成される。その活性パターンは反応基質の電氣的また構造的な特性により限られているために、必然的にその反応形式も限りがあるのが現状である。しかし、実際には反応機構は複雑で不明なものが多く、思いもよらない生成物も一般的には良く見受けられる現象である。そのような新規有機反応を理解し証明するためには、理論計算による反応機構の解明と実験との協奏的研究が不可欠である。これまで我々は、このような現状を打開すべく、有機合成化学を専門とする実験研究者と共同で様々な新規有機合成反応の機構解明や実験的検証に取り組んできた。

例えば、下記に示す 1,3-双極子付加環化反応によるピロリジン骨格合成における立体・位置選択性を密度汎関数法により明らかにした[1]。



この反応は単純に考えると 8 種類の生成物が考えられるが、実際には 2 種類の生成物 4-I (副生成物) と 4-II (主生成物) のみが選択的に生成される。この実験結果を理論計算により解析し、立体・位置選択性がアゾメチンイリド 5 の HOMO の安定化および環化反応における基質間の立体障害と静電相互作用によるものと明らかにした。さらに、基質の違いによる主生成物と副生成物の生成比も、基質間の静電相互作用の違いに由来することも明らかにした。

また、本講演ではシンコナアルカロイド触媒を用いた  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドのフッ素化反応における立体選択性の解析や、 $\gamma$ -エノール化する  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドの新規極性転換反応に関する解析についても議論する予定である。

[1] Y. Toma, M. Kunigami, K. Watanabe, M. Higashi, and S. Arimitsu, *J. Fluor. Chem.* **2016**, 189, 22-32.