

有機分子触媒ジフェニルプロリノールシリルエーテルを用いる不斉反応における

ケイ素原子上置換基の置換基効果：計算化学的解析と実験結果の比較検討

○内丸忠文¹・都築誠二¹・岡村大地^{2,3}・山崎達哉³・飴田康人³・五東弘昭³・林雄二郎^{2,3}

(産総研¹・東北大院理²・東理大工³)

【緒言】我々の研究グループでは、独自にプロリン型有機分子触媒ジフェニルプロリノールシリルエーテルを開発し、同触媒がマイケル型付加反応や付加環化反応など様々な炭素-炭素結合生成反応において優れた不斉触媒であることを報告している¹⁾。これまでの実験事実から、ジフェニルプロリノールシリルエーテル触媒のケイ素原子上の置換基によって、触媒の反応性や不斉識別能が変化することが明らかになってきた。こうした実験事実に対する理論的な裏付けを与えるべく、同触媒反応の反応中間体であるイミニウムイオンあるいはエナミンの構造に関して、計算化学的解析を行った。

【計算方法】ジフェニルプロリノールシリルエーテル触媒 **1** と **2** から誘導されるイミニウムイオン **3** と **4**、ならびにエナミン **5** について、MMFF94s 力場計算により反応中間体の構造を網羅的に探索して存在比の大きな構造を選び出し、次いで密度汎関数計算 B3LYP/6-31G(d) と M06-2X/6-311+G(2df,2p) で構造最適化とエネルギー評価を行った。

【結果】計算結果は、室温付近において考慮すべきイミニウムイオン **3** と **4** の構造が、二重結合についていずれも *E* 配置 ($E_{C=N}$, $E_{C=C}$)、C-C 単結合について *s-trans* 配座の構造であることを示唆した。一方、エナミン **5** に関しては、*s-trans* 配座、*E* 配置の構造が示唆された。ピロリジン環については *up* と *down* の配座のうち、イミニウムイオン、エナミンのいずれについても *down* の配座が優先されることが示された。図 1 にイミニウムイオン、エナミンの最安定構造を示す。

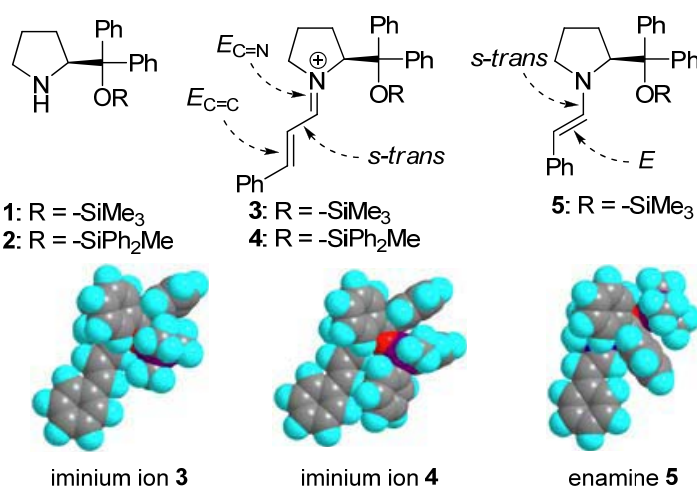


図 1. イミニウムイオン、エナミンの最安定構造

ン、エナミンの最安定構造を示す。ジフェニルプロリノールシリルエーテルを触媒として用いる不斉反応では、反応系中でこのような構造をとる反応中間体イミニウムイオン **3** と **4** あるいはエナミン **5** に対して、試薬がピロリジン環上の置換基の逆側から選択的に攻撃することにより、不斉識別がなされるものと解釈できる。イミニウムイオン **3** と **4** およびエナミン **5** の構造を比較すると、ピロリジン環上の置換基による反応点の蔽われ方などに差異が認められる。触媒のケイ素上の置換基の大小が触媒の反応性や不斉識別能に及ぼす効果に着目すると、ジフェニルプロリノールシリルエーテルを触媒とする不斉反応は、3つの反応タイプに分類して考えるのが適当であることが分かった²⁾。

1) 例えば、Y. Hayashi et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4212.

2) Y. Hayashi, T. Uchimaru et al. *Chem. Eur. J.* in press.