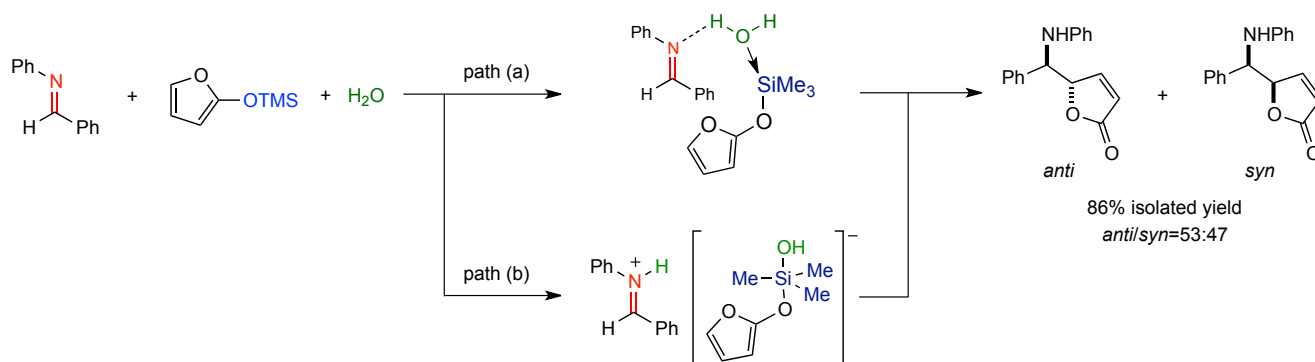


## 反応経路自動探索法の有機化学反応への応用：

### 2-シロキシフランを用いる vinylogous Mannich-type 反応

(北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>) ○植松遼平<sup>1</sup>・前田理<sup>2</sup>・武次徹也<sup>2</sup>

$\gamma$ -ブテノライドは様々な天然物に含まれる有用なビルディングブロックであり、多くの有機合成化学者が本骨格の効率的な構築法を報告している。最近、Levacher ら<sup>[1]</sup>は無溶媒下室温でアミン、アルデヒド、2-トリメチルシロキシフランを混合すると三成分が連結した  $\delta$ -アミノ- $\gamma$ -ブテノライドを高収率で合成できることを見出した。



反応機構に関しては、イミン形成の際にアルデヒドとアミンから生じる水分子が関与していることが明らかになった。このことから、水分子が 2-TMSO-フランのケイ素原子とイミンの窒素原子の双方を活性化しながら炭素—炭素結合形成が進行する path (a)と、水分子が電離することでイミニウム/シリケートイオン対中間体を生じた後に炭素—炭素結合形成が進行する path (b)の双方が考えられた。

そこで本研究では、前田・諸熊によって開発された反応経路自動探索法、Artificial Force Induced Reaction (AFIR)法を適用することで、反応機構の解明に着手した。まず、ONIOM(B3LYP/6-31G:PM6)により AFIR 計算を行った。このとき、Me 基と Ph 基を low level、それ以外を high level で計算した。その後、DFT 計算(M06-2X)で基底関数を Me 基と Ph 基は 6-31G\*、それ以外は 6-31+G\*\*として、より高精度なプロファイルを得た。

今回、我々は提唱された 2 つの反応機構の他に新たな反応経路を見出した。すなわち、系中で生じた水分子は 2-TMSO-フランを加水分解することで、TMSOH と 2-フラノールを与える。次いで、イミンと TMSOH と 2-フラノールが水素結合錯体を形成して、協奏的に新たな炭素—炭素結合が形成される。本反応経路に関与する遷移状態および中間体構造の相対エネルギー、および、提唱された他の反応経路とのエネルギー比較は当日ポスターで発表する。

