

GRRM/AFIR 法によるキラルフェロセニルホスフィン-Au(I)錯体による イソシアノ酢酸エステル不斉アルドール反応機構の理論説明

(北大院・総合化学¹、北大院・理²) ○小池千明¹、前田理²、武次徹也²、澤村正也²

【序】

本研究では、キラルフェロセニルホスフィン-Au(I)錯体が触媒する高立体選択的アルドール反応について選択性に関する理論研究を行う。本反

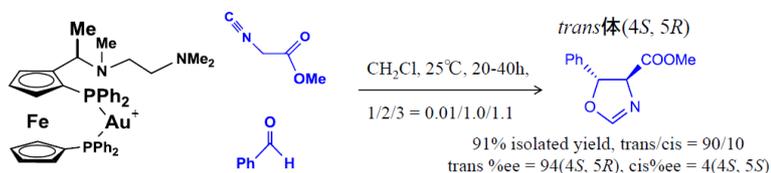


Fig. 1 高立体選択的アルドール反応[1]

応では、Fig. 1 のオキサゾリン *trans* 体(4*S*, 5*R*)が高選択的に生成する。

立体選択性は、関連する TS および中間体の配座を量子化学計算によって網羅探索することにより解析できる。本反応の場合、フェロセン骨格に導入された側鎖の揺らぎにより側鎖の向きやイソシアノアセテートの配向などが異なる非常に多数の配座が存在すると考えられる。そこで本研究では、当研究室の前田らにより開発された Artificial Force Induced Reaction (AFIR)法[2]を用いた反応経路サンプリングを実行し、高立体選択性の起源を理論説明する。

【方法】

イソシアノアセテートの金触媒への配位構造を探索後、全ての配位構造において側鎖のアミンへのプロトン移動経路を求め、得られたエノラートとアルデヒド分子を AFIR 法によって反応させた。反応機構の初期探索は PM6 法で行い、得られた AFIR 経路を ONIOM(M06L:PM6)法により再最適化後、経路に沿った TS を得た。これらの TS は最終的に M06L 法で再最適化する。

【結果】

触媒とエノラートの錯体構造を探索した結果、大別して三種類の安定配座が得られた。さらに、これらの構造に対してアルデヒドを反応させた結果、C-C 結合生成に関する TS 計 36 個、8 種類の中

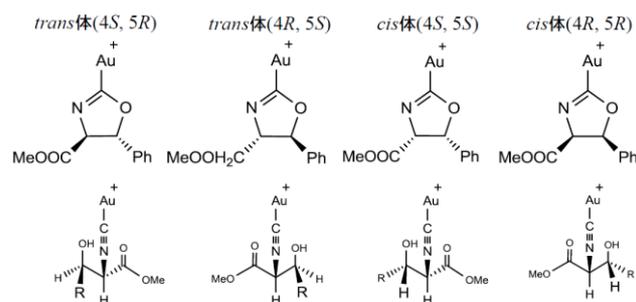


Fig. 2 AFIR 法で得られた 8 種類の中

間体(Fig. 2)が得られた。また、TS を比較すると、Fig. 2-下段は上段に比べエネルギー的に有利に生成することが分かった。この Fig. 2-下段の中間体を経る経路には、C-C 結合生成後に環化の反応ステップが存在し、その反応障壁について検討を進めている。当日はこれら全ての立体異性体への経路について、詳細に検討し立体選択性について議論する。

【参考文献】

[1] Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.

[2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102 (4 pages).