

位置選択的反応の開発及び新規不斉反応の開発

京都大学 化学研究所 精密有機合成 森崎 一宏

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、当研究室で見出している不斉記憶型 **enantiodivergent** 環化の反応機構解析を行った。

当研究室で見出されている不斉記憶型 **enantiodivergent** 環化(*JACS* **2006**, *128*, 15394)は天然に豊富に存在する L-アミノ酸の誘導体から、医薬化学において重要な不斉四置換炭素含有環状アミノ酸の両エナンチオマーを、外部不斉源を用いることなく条件を変えるのみで合成可能である。しかし、その特異な立体選択性発現機構は不明瞭であったため、計算化学による反応機構解析を行った。

立体選択性発現段階である α 位脱プロトンの遷移状態を網羅的に探索した。立体保持の環化体を与える条件である **KHMDS/DMF** の条件では、**K** カチオンが **DMF** で溶媒和された **separated ion pair** による脱プロトンが進行すること、立体反転の環化体を与える条件である **LiTMP/THF** の条件では基質の窒素上カルボニルのみが **Li** に配位した遷移状態から脱プロトンが進行することが示唆された。

発表論文(謝辞あり)

発表論文(謝辞なし)