

21世紀 COE 講演会報告書

化学研究所 川端 猛夫

研究集会名：21世紀 COE 講演会

講演者： Prof. José L. Garcia-Ruano

Universidad Autónoma de Madrid, Spain

タイトル： Stereocontrolled Reactions Mediated by Remote Sulfoxides: Formation and Reactivity of Enantiomerically Pure Benzylic Centers

場所： 化学研究所 共同研究棟大セミナー室

日時： 2006年8月28日 15:30-17:00

参加者： 大学院学生、博士研究員、教員

参加者総数： 40名

講演内容

光学活性な *p*-トルエンスルフィン酸メンチルエステルとオルト位に置換基を有するフェニルマグネシウムブロミドとの Anderson 反応によりキラルなスルホキシドを持つトルエン誘導体が容易に合成できる。次いで本化合物を強塩基で処理すると、スルホキシドの酸素とのキレーションにより、オルトベンジル位にキラルなカルボアニオンが発生する。このキラルアニオン種とアルジミン、ケチミン、アルデヒドなどの求電子剤との反応により高い選択性で新たな不斉炭素を構築できる。このようにスルホキシドのキラリティーを利用した1,4-及び1,5-遠隔不斉誘導に関する内容であった。*N*-arylimine ($\text{ArCH}=\text{NAr}'$) 類との反応では *syn*体と *anti*体が生成するが、その選択性は Ar の電子密度によって大きく変化する。これらの実験事実から不斉発現のメカニズムはベンゼン環の炭素—炭素結合と硫黄—酸素—金属(リチウム)—ベンジル位炭素からなる六員環遷移状態がDFT計算をもとに提案された。この際、アニオン性炭素は sp^2 構造であるにもかかわらず、リチウムの配位によりキラルとなる点が興味深い。しかしアニオン種の機器による構造解析には至っていない。

講演後は、溶媒の配位能と選択性との相関、低温 NMR によるアニオン種の構造解析の可能性などの活発な質疑応答が行われ、理解をより一層深めることができた。

