

1P057

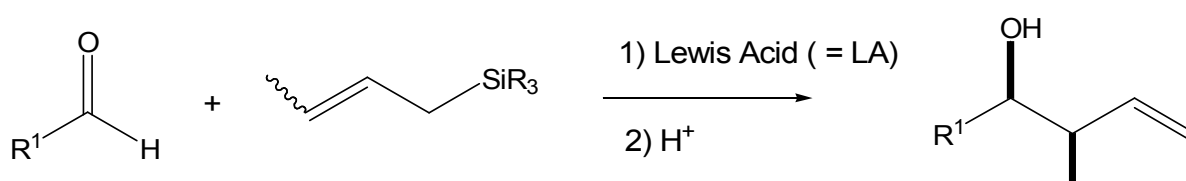
TiCl₄存在下アリルシランによるアルデヒドのアリル化反応に関する理論的研究

(茨城大学) ○林 輝一・森 聖治・岩浪 克之・折山 剛

アリルケイ素化合物はエステルやアミドとは反応せずに、選択的にアルデヒドやケトンと反応することが知られている。また中性で水や空気に対し安定で長期間保存可能であり、同族元素のスズを含むアリスズなどより毒性が低く安価なことから、広く反応剤として使用されている。

ルイス酸存在下で、このような特長を有するアリルシランを用いるアルデヒドのアリル化反応は細見-櫻井反応 (Scheme 1) と呼ばれる。

Scheme 1 細見-櫻井反応



この反応は重要な炭素-炭素結合生成反応のひとつであり、有機合成上、有用なホモアリルアルコールを得ることができるため、広く用いられる。

この反応で得られるホモアリルアルコールは高収率で*syn*選択性を示すことからその反応機構が長年議論されており、遷移状態においては非環状配座であるという見解が示されてきた。(Figure 1)

しかし、ルイス酸にTiCl₄、アリルトリメチルシラン、アセトアルデヒドの細見-櫻井反応の反応機構についてB3LYP, 6-31G*を用いた本研究によって、炭素-炭素結合生成の遷移状態においては環状に近い配座の方が非環状配座の構造よりエネルギー的に安定であることがわかり、これまで考えられていたものとは異なる結果となった。

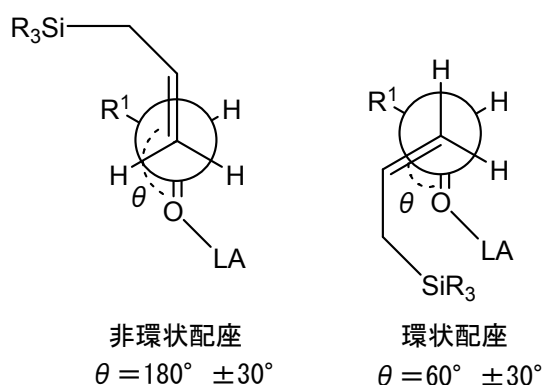


Figure 1

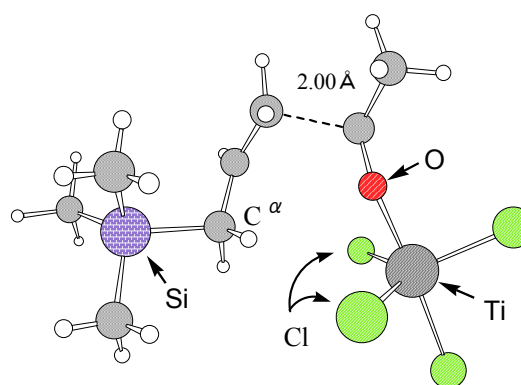


Figure 2 炭素-炭素結合生成時で予想される環状配座の遷移状態

この結果から炭素-炭素結合生成時の遷移状態において、長年考えられてきた非環状配座ではなく、環状配座で反応が進行すると考えられる。(Figure 2)

また、炭素-炭素結合が生成された後、ケイ素とC^αの結合解離と、塩素のケイ素への付加とが協奏的に起こることがわかった。

本研究の結果をもとに細見-櫻井反応機構は以下のように考察できる。(Figure 3)

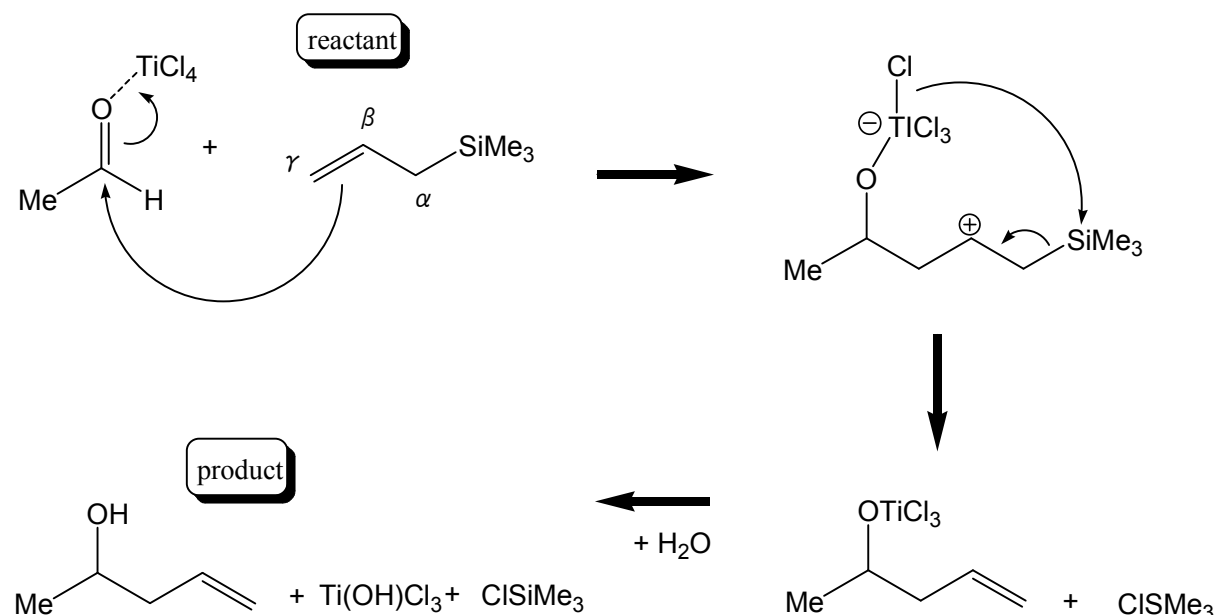


Figure 3 予想される反応機構

まず始めに、ルイス酸がカルボニル酸素に配位することで、カルボニル基の求電子性が高められる。求電子性が高められたカルボニル炭素は、アリル基のγ-位にのみ求電子攻撃を起こし、環状配座で遷移状態を経由した後、β-シリルカルボカチオンが生成する。

その後、ケイ素とα-炭素の結合解離およびアニオンのケイ素への付加が協奏的に起こり、金属アルコキシドが生成し、最終的に加水分解を行うことにより、目的のアリル化生成物が得られる。

炭素-炭素結合生成時において求電子攻撃がγ-位にのみ起こる特異性の理由としては、ケイ素とC^αのσ結合とC^β-C^γ炭素のπ軌道によるσ-π共役が遷移状態に大きく作用するためと考えられる。

参考文献

A. Bottoni, L. Costa, D. Tommaso, I. Rossi, E. Tagliavini, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12131-13135 (1997)