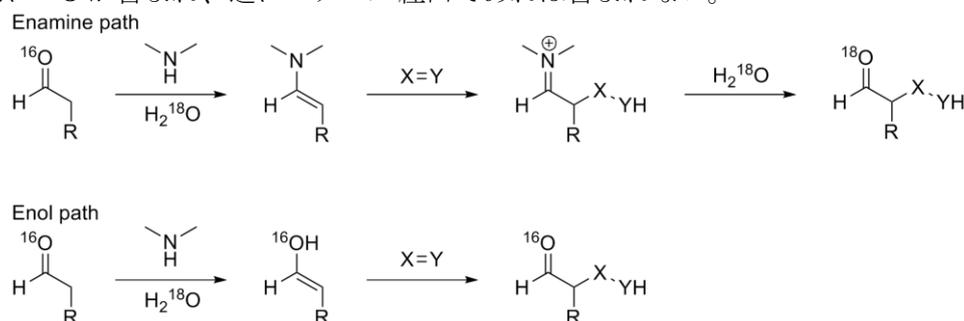


有機分子触媒を用いた不斉反応の機構解明に H_2^{18}O を用いることの危険性

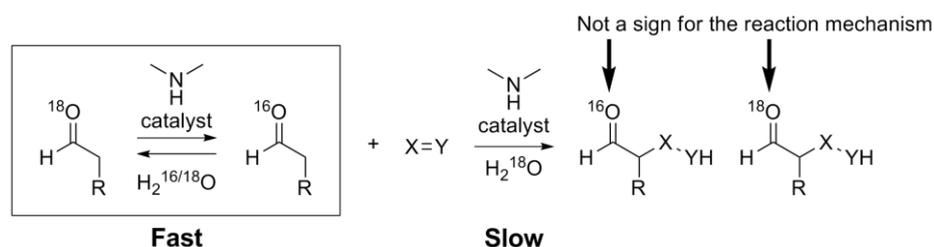
The risk of H_2^{18}O as an evaluation tool for the determination of reaction mechanism in the organocatalyzed asymmetric reactions

戸田駿介、向山貴祐、Meryem Benohoud、Nishant R. Gupta、小野剛、林雄二郎
(東北大院理)

アミン触媒を用いたアルデヒドやケトンを受核剤とする反応はアルドール、マンニッヒ、マイケル反応など数多く知られている。それらの反応機構として、エノール経由、エナミン経由の二種類の反応機構が提唱されている。これまでこれらの反応機構を調べるために数多くの研究が報告されている。そのうちのひとつとして、 H_2^{18}O を用いた実験が知られている。反応中に H_2^{18}O を添加した場合、反応がエナミン経由であれば、反応中間体のイミニウムカチオンに対し加水分解が起きるので、生成物に ^{18}O が含まれ、逆にエノール経由であれば含まれない。



この H_2^{18}O を用いた実験を行うことで、List、Tsogoeva、Alexakis らがアミン触媒を用いたアルドール、マンニッヒ、マイケル反応の反応機構の解明を試みた。しかし、今回我々は上記 3 人が行った実験を追試し、反応中の各化合物の分子量を時間毎に測定することで、原料のアルデヒドにおける酸素原子の交換がそれぞれの反応の進行に比べはるかに早く行われることを見出した。そのため H_2^{18}O を用いた実験は反応機構を解明するための実験として不適切であることを明らかにした。



<参考文献>

- 1) Y. Hayashi, T. Mukaiyama, M. Benohoud, N. R. Gupta, T. Ono, S. Toda, *Chem. Eur. J. ASAP*. DOI:10.1002/chem.201600280

発表者紹介

氏名 戸田 駿介 (とだ しゅんすけ)
所属 東北大学大学院理学研究科化学専攻
学年 博士課程前期 1 年
研究室 有機分析化学研究室

