

DFT 計算による銅触媒シクロプロパノール開環不斉アリル化反応の機構解析

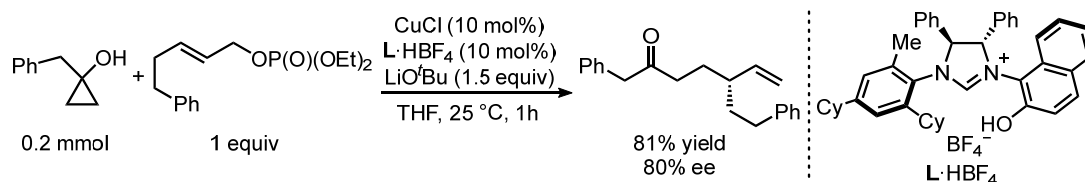
(北大 WPI-ICReDD¹・北大院理²・北大理³) ○北林 亮人³・水島 祥²・安田 優人²・東田 皓介^{1,2}・清水 洋平^{1,2}・澤村 正也^{1,2}

DFT-based Mechanistic Analysis for Copper-Catalyzed Asymmetric Ring-opening Allylation Cyclopropanols (¹WPI-ICReDD, *Hokkaido University*, ²Faculty of Science, *Hokkaido University*, ³School of Science, *Hokkaido University*) ○Akito Kitabayashi,³ Shou Mizushima,² Yuto Yasuda,² Kosuke Higashida,^{1,2} Yohei Shimizu,^{1,2} Masaya Sawamura^{1,2}

Copper-catalyzed asymmetric allylic alkylation (AAA) is a powerful strategy for constructing allylic stereogenic carbon centers.^{1,2} While we have been working on the development of an AAA of homoenolates derived from cyclopropanols with NHC-copper catalysts, Yin and co-workers reported a reaction that proceeded under virtually the same reaction conditions.³ However, the detailed mechanistic insights have not been elucidated. In this contribution, we will discuss the mechanism of this reaction based on the results of our DFT calculations. We conducted non-covalent interaction (NCI) analysis for enantioselectivity-determining oxidative addition of the allyl phosphate toward a Cu(I)-homoenolate complex, revealing that C–H··· π interactions between the chiral NHC ligand and the allyl phosphate are crucial for enantioselection by the catalyst.

Keywords : DFT Calculations; Chiral Copper Catalyst; N-Heterocyclic Carbene; Asymmetric Allylic Alkylation

銅触媒不斉アリル位アルキル化反応は、アリル位不斉炭素構築の強力な手法である^{1,2)}。我々は、不斉 NHC 銅触媒によるシクロプロパノール開環反応により銅ホモエノラート錯体が生成し、不斉アリル位アルキル化が進行することを見出している。2021 年に Yin らによって、ほぼ同一条件での反応が報告されたが³⁾、反応機構とエナンチオ選択性への配位子効果の詳細は示されていない。我々は、DFT 計算による反応経路探索を行った。シクロプロパノールは塩基によってシクロプロポキシドとなった後、一価の NHC 銅錯体によって容易にホモエノラート錯体を形成する。エナンチオ選択性決定段階と考えられるリン酸アリルの銅ホモエノラート錯体への酸化的付加段階における非共有結合性相互作用を NCI Plot により可視化し、配位子—基質間の C–H··· π 相互作用が不斉制御に重要であることを明らかにした。



- 1) Harada, A.; Makida, Y.; Sato, T.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13932.
- 2) Hojoh, K.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2184.
- 3) Zhang, Q.; Zhou, S.-W.; Shi, C.-Y.; Yin, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 26351.