光学活性硫黄架橋二核ルテニウム触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応に関する量子化学的研究

（東邦大薬[1]・東大院工[2]）○坂田 健[1]・後藤 優衣[1]・吉川 武司[1]・西林 仁昭[2]

Quantum Chemical Study of Asymmetric Propargylic Substitution Reactions Catalyzed by Optically Active Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes

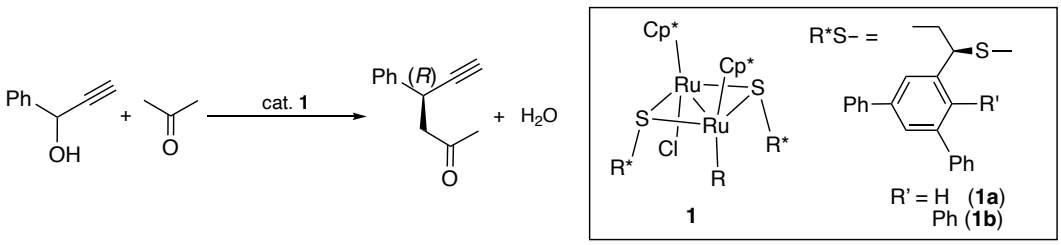
([1]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*, [2]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Ken Sakata,[1] Yui Goto,[1] Takeshi Yoshikawa,[1] Yoshiaki Nishibayashi[2]

The enantioselectivity in the propargylic substitution reactions of propargylic alcohols with acetone catalyzed by optically active thiolate-bridged diruthenium complexes was examined by using ωB97D-X level DFT calculations. Among the transition-state structures with lower energies, the number of structures leading to the major (*R*) product was found to be larger than that of structures leading to the minor (*S*) product, providing enantioselectivity in terms of probability distributions.

Keywords : DFT calculations; Asymmetric Propargylic Substitution Reactions; Diruthenium Complex

西林らは, 架橋硫黄上に光学活性な配位子を導入した硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いることで，プロパルギル位置換反応の不斉化に成功している [1]。そこで本研究では，光学活性硫黄架橋二核ルテニウム錯体 (**1**) を触媒として用いたプロパルギルアルコールとアセトンの不斉プロパルギル位アルキル化反応 [2] に注目し, 不斉発現のメカニズムに関して量子化学計算による検討をおこなった (**Scheme 1**)。先行研究 [3] に基づき，プロパルギルアルコールと **1a** から中間体として生成するアレニリデン錯体に対してエノールが求核攻撃する過程における様々な遷移状態構造を ωB97X-D レベルの DFT 計算によって探索した。プロパルギル位炭素原子の絶対配置が *R* の主生成物に至る遷移状態構造を 28 種類，および絶対配置が *S* の生成物に至る遷移状態構造 28 種類の計 56 個の遷移状態構造を見出した。それぞれの構造に対して得られたボルツマン分布をもとに，エナンチオマー過剰率は 27 % ee と見積もられた。得られた結果は，実験結果 (43 % ee) をよく再現していることがわかった。

Scheme 1



1) Nishibayashi, Y. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1282−1288.
2) Inada, Y.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7715−7717.
3) Sakata, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 81−88.
4) Sakata, K.; Goto, Y.; Yoshikawa, T.; Nishibayashi, Y. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 3760−3766.

© The Chemical Society of Japan