

遷移金属錯体触媒を用いる動的な不斉反応

(理研 CPR¹・理研 CSRS²) ○五月女 宜裕^{1,2}

Dynamic Asymmetric Catalysis Using Transition Metal Complex (¹*RIKEN Cluster for Pioneering Research*, ²*RIKEN Center for Sustainable Resource Science*) ○ Yoshihiro Sohtome^{1,2}

Asymmetric catalysis is one of the most powerful methodologies for engineering chiral molecules. However, the identification of the key parameters controlling the stereo-determining step in transition metal catalysis is still challenging. Since we reported the structural characterization of the distorted Ni(II)–diamine–acetate complex (CCDC 1482741),¹⁾ we were motivated to develop asymmetric Ni(II) catalysis to simultaneously gain insight into the mechanisms. Here, we present the development of the Ni(II)–diamine–acetate complex and its application to the dynamic asymmetric catalysis, from viewpoints of experimental and computational chemistry.^{1–5)}

Keywords: *Dynamic Catalysis; Asymmetric Catalysis; Cycloaddition; α -Keto Ester; Enolate*

微量の不斉分子触媒を用いて有用なキラル分子を供給する触媒的不斉反応は、キラル分子を効率的に供給するために、最も理想的な方法の一つである。立体選択性の発現機構についても体系的に理解することが古くから試みられてきた。近年では計算化学の助けを借りて遷移状態を効率的に算出することが可能となったものの、反応経路の設定や初期座標により結論が左右されることにも多々遭遇する。

これらの現状の打破を模索する中、我々は特異な歪みと金属中心キラリティーを有するニッケル錯体触媒 (CCDC 1482741)と出会った¹⁾。本発表では、この錯体触媒の発見経緯、動的立体制御への展開について、実験化学・計算化学の視点で議論する^{1–5)}。

- 1) Sohtome, Y.; Nakamura, G.; Muranaka, A.; Hashizume, D.; Lectard, S.; Tsuchimoto, T.; Uchiyama, M.; Sodeoka, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14875.
- 2) Bartlett, S. L.; Sohtome, Y.; Hashizume, D.; White, P. S.; Sawamura, M.; Johnson, J. S.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8661–8666.
- 3) Ezawa, T.; Sohtome, Y.; Hashizume, D.; Adachi, M.; Akakabe, M.; Koshino, H.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9094–9104.
- 4) Sohtome, Y.; Sodeoka, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2022**, *143*, 616–623.
- 5) Sohtome, Y.; Komagawa, S.; Nakamura, A.; Hashizume, D.; Lectard, S.; Akakabe, M.; Hamashima, Y.; Uchiyama, M.; Sodeoka, M. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 7764–7773.