光学活性ビスアミノイミノビナフトール亜鉛錯体を用いるα-メチルスチレンの分子間触媒的不斉ヨードエーテル化反応

（千葉大院理）〇鈴木 拓海・荒井 孝義

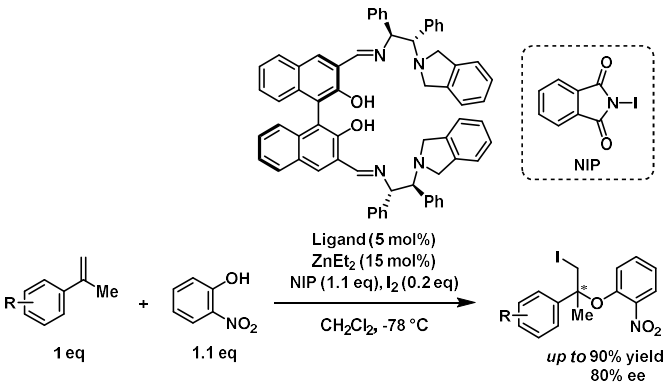
Catalytic asymmetric intermolecular iodoetherification of α-methylstyrenes using chiral bis(aminoimino)binaphthol-zinc complex

(*Graduate School of Science, Chiba University*)
〇Takumi Suzuki, Takayoshi Arai

Halofunctionalization of alkenes using heteroatom nucleophiles is important for accessing novel sp^3 stereogenic centers together with the introduction of halo- and hetero-atom functionalities in a single operation. There are few reports of asymmetric haloetherification both intramolecularly and intermolecularly, and there are no reports of intermolecular asymmetric iodoetherification. We have reported highly enantioselective asymmetric intermolecular iodoesterification using originally developed dinuclear Zn complex (**di-Zn**) prepared from chiral bis(aminoimino)binaphthol and zinc *p*-methoxybenzoate. Analysis of the transition state by DFT calculation suggested that π-π stacking contributed to the stereoselective iodoesterification on the **di-Zn** catalyst in addition to ionic bond, hydrogen bond, and halogen bond. Based on these studies, we developed asymmetric intermolecular iodoetherification of α-methylstyrenes with *o*-nitrophenol in good yield with high enantioselectivities.

Keywords : Iodoetherification; Asymmetric reaction; Catalyst; Iodine; Zinc

ヘテロ原子求核剤を用いるアルケンのハロ官能基化は、単一の操作でハロゲン原子とヘテロ原子の官能基を導入するとともに、新規の sp^3 立体中心を構築するために重要である。ハロエーテル化反応は分子内、分子間共に不斉反応の報告例が少なく、分子間での不斉ヨードエーテル化反応は未だに報告例がない。当研究室では光学活性ビスアミノイミノビナフトール配位子と *p*-メトキシ安息香酸亜鉛からなる亜鉛二核錯体を用いた分子間不斉ヨードエステル化反応を高収率、高立体選択的に達成している[1]。DFT 計算による遷移状態解析の結果、イオン結合と水素結合、ハロゲン結合に加えて π−π スタッキングも立体選択性の発現に寄与していることが明らかになっている。これらの知見を基に、本研究ではα-メチルスチレンと *o*-ニトロフェノールを基質とした分子間での不斉ヨードエーテル化反応に展開し、高収率、高立体選択的に目的物を得ることに成功した(Scheme 1)。



Scheme 1. Catalytic asymmetric intermolecular iodoetherification

[1] Arai, T.; Horigane, K.; Suzuki, T. K.; Itoh, R.; Yamanaka, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12680.

© The Chemical Society of Japan