

光学活性亜鉛錯体を用いるアルケンの分子間触媒的不斉ヨードエーテル化反応と機構解析

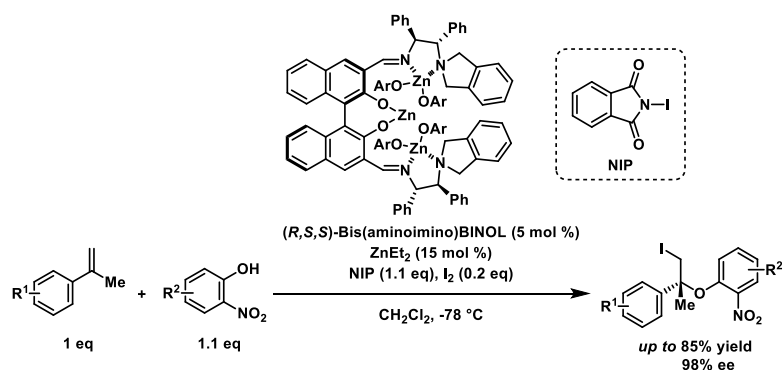
(千葉大院理) ○鈴木 拓海・荒井 孝義

Chiral multinuclear Zinc complex catalyzed intermolecular asymmetric iodoetherification of alkenes and mechanism analysis (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Takumi Suzuki, Takayoshi Arai

Intramolecular haloetherification of olefinic alcohols is a powerful reaction for generating halogenated cyclic ethers in a single reaction. For asymmetric version of this reaction, a number of catalytic systems have been well developed. However, asymmetric intermolecular haloetherification using unfunctionalized alkenes is still challenging. We have reported highly enantioselective asymmetric intermolecular iodoesterification using originally developed dinuclear Zn complex (**di-Zn**). The multinuclear Zn-catalyzed iodofunctionalization was expanded to the intermolecular asymmetric iodoetherification with simple alkenes and *o*-nitrophenols. The formation of trinuclear zinc-phenoxide complexes different from previous study is suggested by ESI-MS analysis. A useful transformation reaction from optically active iodoether was also succeeded. This is the first successful report on the catalytic asymmetric intermolecular iodoetherification of unfunctionalized alkenes.

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

不飽和アルコールを基質とした分子内ハロエーテル化は、ハロゲン化と環状エーテル骨格の形成を一挙に行うことのできる重要な反応であり、数多くの触媒的不斉合成の成功例が報告されている。一方、分子間での触媒的不斉ハロエーテル化は現在においても数例の報告に留まっており、特にヘテロ官能基を有していないアルケンを経験としたハロエーテル化は未だに報告例がない。当研究室では独自に開発した亜鉛二核錯体を用いた分子間ヨードエステル化を高収率、高立体選択的に達成している^[1]。本研究では、単純なアルケンと *o*-ニトロフェノールを経験とした分子間での不斉ヨードエーテル化に展開し、機構解析のため錯体構造の解析を行った(Scheme 1)。質量分析の結果、2 種類の亜鉛三核錯体の形成が優先して見られ、先行研究とは異なる活性種の存在が示唆された。また、光学活性ヨードエーテル体からの有用な変換反応の開発にも成功した。



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.