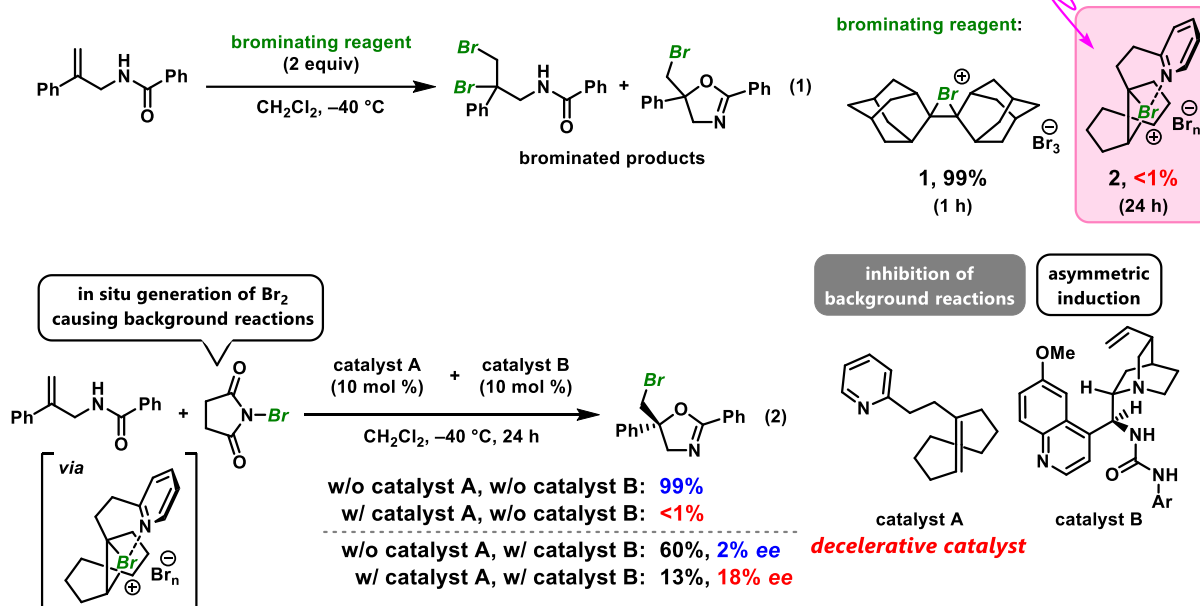




トランスシクロオクテン-ブロモニウム錯体の単離と有機合成への利用 Isolation of *trans*-Cyclooctene-Bromonium Ions and Their Use for Organic Synthesis

村田竜一^{1,2}、下道謙太¹、平松将嗣¹、松原誠二郎¹、浅野圭佑²、浦口大輔²
(京大院工¹、北大触媒研²)

三員環ブロモニウムイオンはアルケンのブロモ化反応の中間体として古くから提唱された化学種だが¹、反応性が高いため単離は難しく、嵩高い置換基により分解を防ぐことで1969年に達成された**1**に報告例に限られる²。今回我々は新たに、トランスシクロオクテン-ブロモニウム錯体**2**の単離を実現した。また分光学的分析により、側鎖のピリジル基が臭素原子に配位することで室温でも単離可能な安定性を生み出したことを明らかにした。これらのブロモニウム錯体の臭素移動反応性を比較すると、**1**とは対照的に**2**は臭素原子を強く捕捉し、反応性が低いことが分かった(式1)。この知見をもとにブロモ環化反応において、反応剤 NBS から微量発生する Br₂ が原因になり、ラセミ体を連鎖的に与えるバックグラウンド反応を抑制する減速型触媒を開発した。またこれを利用することで、不斉ブロモ環化反応のエナンチオ選択性が向上した(式2)。本手法は、バックグラウンド反応を低温条件などで抑制する古典的手法とは一線を画す、新たな不斉触媒原理を提案するものである。



<参考文献>

- 1) Roberts, I.; Kimball, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 947.
- 2) a) Observation by NMR: Olah, G. A.; Bollinger, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4744. b) Isolation: Strating, J.; Wieringa, J. H.; Wynberg, H. *J. Chem. Soc. D.* **1969**, 907. c) X-ray structure analysis: Slebocka-Tilk, H.; Ball, R. G.; Brown, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4504.

発表者紹介

氏名 村田竜一 (むらたりゅういち)
所属 京都大学工学研究科材料化学専攻
兼 北海道大学触媒科学研究所
学年 博士課程 2年
研究室 松原研究室 兼 浦口研究室

