

## 減速型触媒原理の構築に基づく不斉ハロゲン化法の開発

代表研究者 浅野 圭佑  
北海道大学 触媒科学研究所 准教授

### 研究要旨

本研究では、バックグラウンド反応を抑制する減速型触媒と不斉触媒の協働系により、従来、不斉触媒化学は展開不可能と考えられていた高速反応において触媒的不斉誘導を実現する原理と技術を創出した。すなわち、独自に開発したバックグラウンド反応を抑制するトランスシクロオクテン (TCO) 触媒と不斉誘導を行うキラルハロゲン化触媒を複合的に利用した協働触媒系の創出により高速反応の触媒的不斉誘導原理を構築し、触媒的不斉ハロゲン化反応を開発した。複数のハロ環化反応において、独自に開発した TCO 触媒の優れたバックグラウンド反応抑制機能を見いだした。反応溶液の各種 NMR 解析やラマン分光測定、また様々な対照実験から情報を得て、臭素化剤 NBS から系内で微量生じる  $\text{Br}_2$  がバックグラウンド反応の原因になっていることを明らかにした。また、減速型 TCO 触媒が反応して  $\text{Br}_2$  の反応性を失活させることでバックグラウンド反応を抑制していることも明らかにした。このバックグラウンド反応は  $\text{Br}_2$  が関与する連鎖機構で起こるため、化学量論以下の減速型 TCO 触媒で完全に停止できたことは注目に値する。さらに、TCO が  $\text{Br}_2$  と反応して形成する鍵化学種は GPC 精製により単離することができ、これにより同化学種の反応性調査や構造決定ができた。これらの知見を基盤に、減速型 TCO 触媒とキラルハロゲン化触媒による協働触媒系を開発した。この反応系では、協働触媒条件においてエナンチオ選択性が向上し、反応速度は適切に緩和された。また上記の研究を経て、減速型 TCO 触媒がバックグラウンド反応経路だけではなく、 $\text{Br}_2$  が関与する触媒反応経路の抑制にも寄与できることに着想した。そこで、ハロゲン化反応の機構に  $\text{Br}_2$  が関与しているかどうかを調査するための指示薬として減速型 TCO 触媒が利用できると考え、 $\text{Br}_2$  が触媒反応経路に関与していることが報告されていた不斉触媒反応において試したところ、減速型 TCO 触媒の添加により不斉触媒反応が完全に停止することを見いだした。すなわち、ラジカル反応における TEMPO のように、ハロゲン化反応の機構研究に利用できる指示薬としての減速型 TCO 触媒の機能を新たに開拓した。