

三中心四電子ハロゲン結合を活用するハロニウム錯体触媒の創成と高活性アニオン結合性触媒としての応用

(総研大¹・分子研²) ○大石 峻也^{1,2}・藤波 武²・榎山 儀恵^{1,2}

Development of Halonium Complex Catalyst with Three-Center-Four-Electron Halogen Bond and Its Application as Highly Active Anion-Binding Catalyst (¹SOKENDAI, ²Institute for Molecular Science) ○Shunya Oishi,^{1,2} Takeshi Fujinami,² Norie Momiyama^{1,2}

The halonium ions, X^+ , tend to form three-center-four-electron halogen bond. This bond shows distinct features such as high directionality and robustness, and has been widely utilized as halogenation reagents. On the other hand, it has never been applied for the design of organocatalyst. Focused on the interaction of halonium ions with Lewis bases, we decided to develop the halogen(I) complex as an anion binding catalyst. In this study, we found that halogen(I) complex with pyridyl ligands ($[N-X-N]Y$) showed highly catalytic activity in Mukaiyama Mannich-type reaction. Only 0.05 mol% loading of $[N-I-N]SbF_6$ gave the desired products in good yields and furnished a diverse array of dearomatized pyridine derivatives. Various optical techniques and control experiments suggest that halogen(I) uptakes chloride via three-center-four-electron halogen bond through the formation of $[Cl-X-Cl]^-$.

Keywords : Halogen Bond; Three-Center-Four-Electron Bond; Halonium(I) Complex; Anion-Binding Catalyst; Complex Catalyst

一価のハロニウム (X^+) は、明確な強度と方向依存性を有する三中心四電子ハロゲン結合を形成する。本相互作用は、有機合成化学の分野において、長年、ハロゲン化剤の開発に活用されてきた。一方で、触媒デザインへの展開は皆無である。我々は、ハロニウムが三中心四電子ハロゲン結合を介してルイス塩基と強く相互作用する性質に着目し、クロライドを捕捉するアニオン結合性触媒としての活用を検討した。

具体的には、ピリジル系配位子とハロニウムから構成される $[N-X-N]Y$ 錯体を、ピリジンに対する向山マンニヒ型反応に適用した。その結果、反応は円滑に進行し、良好な収率で目的生成物が得られた。特に、 $[N-I-N]SbF_6$ 錯体を触媒とした場合には、0.05mol%の触媒量でも十分な収率を与え、幅広い適用範囲を示した。分光学的手法や対照実験を通じた反応機構の解明に取り組み、アニオン性三中心四電子ハロゲン結合 $[Cl-X-Cl]^-$ の生成を鍵として、クロライドを迅速に捕捉していることを明らかにした。

