中性-カチオン性ョウ素ハイブリッド型ハロゲン結合供与体触媒の 創成とイソキノリンおよびキノリンの向山マンニッヒ型反応への 応用

(分子研¹・総研大²) ○加藤 雅之¹²・藤波 武¹・椴山 儀恵¹²
Development of Neutral-Cationic Iodine Hybrid-type Halogen Bond Donor Catalysts and Its Application to Mukaiyama Mannich-type Reactions of Isoquinolines and Quinolines (¹Institute for Molecular Science, ²SOKENDAI) ○Masayuki KATO¹², Takeshi FUJINAMI¹, Norie MOMIYAMA¹²

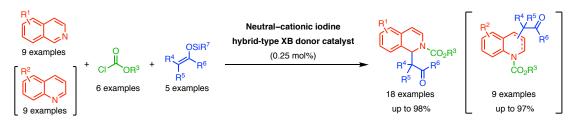
Halogen bond (XB) has been attracting attentions in the field of organocatalyst in recent years. Several organoiodine compounds were found to be XB donor catalysts over these decade. However, the research of XB donor catalyst is in transition to realize efficiency, versatility, and selectivity; therefore, new catalyst skeleton is highly demanded.

We recently designed 2-(2-iodoperfluorophenylethynyl)pyridine as a new mother skeleton of XB donor catalyst and reported it in the 100th spring meeting. Herein, we report the development of neutral-cationic iodine hybrid-type XB donor catalysts with two kinds of XB donor sites using our newly developed catalyst structure. The catalyst of 0.25 mol% efficiently promoted Mukaiyama Mannich-type reactions of isoquinolines and quinolines, which showed broad substrate generality.

Keywords: Halogen Bond; Iodonium(I); Perfluoroiodobenzene; Hybrid-type Catalyst; Complex Catalyst

近年、有機分子触媒分野においてハロゲン結合(XB)への関心が高まっており、この 10 年程の間に、様々な有機ヨウ素化合物がハロゲン結合供与体触媒として見出されてきた。一方で、ハロゲン結合供与体触媒の研究開発は、触媒反応における効率性、汎用性、選択性の実現に向けて過渡期にあり、新たな触媒骨格のデザインが求められている。

我々は、ハロゲン結合供与体触媒の新たな母骨格として、2-(2-ヨードペルフルオロフェニルエチニル)ピリジンを合成し、第 100 回春季年会において報告した ¹。今回我々は、開発した母骨格を用い、2 種類のハロゲン結合供与部位を有する中性-カチオン性ヨウ素ハイブリッド型ハロゲン結合供与体触媒を開発した。本触媒は、イソキノリンおよびキノリンの向山マンニッヒ型反応を効率良く促進し、広範な基質一般性を示した。



[1] 加藤雅之、藤波武、椴山儀恵、第 100 春季年会 3F5-17