

カチオン性ハロゲン結合供与体への官能基導入法の開発

(千葉工大院工) ○早川 峻輔・原口 亮介

Postmodification Approach to Functionalized Cationic Halogen Bonding Donors (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Shunsuke Hayakawa, Ryosuke Haraguchi

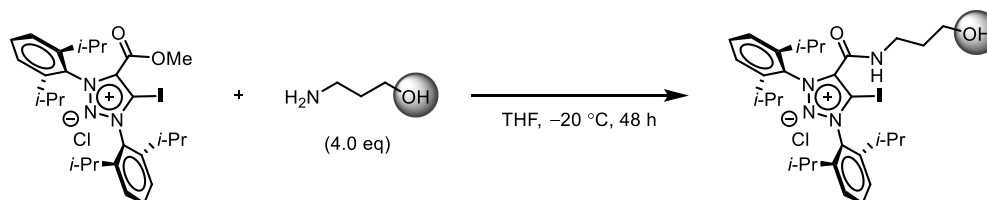
Halogen-bonding (XB) is a non-covalent interaction between Lewis bases and XB-donors with electrophilic halogen atoms. The interaction has found application in the fields of organocatalysis and supramolecular chemistry because of high directionality and comparable strength to that of hydrogen-bonding. Among various XB-donors developed so far, halogenated azolium salts have attracted great attention as the most promising XB-donors because they can interact with Lewis bases more strongly than neutral XB-donors. However, the conventional synthetic methods of such haloazolium salts suffered from low functional group tolerance due to the use of strong bases or strong electrophiles. Thus, the synthesis of highly functionalized haloazolium salts remains challenging.

In this research, we have developed a novel postmodification approach that introduces functional groups after synthesis of cationic XB-donors. The amidation reaction efficiently proceeded under mild conditions without any catalysts to afford iodotriazolium salts with various functional groups.

Keywords : Halogen Bonding; Iodotriazolium Salt; Amidation

ハロゲン結合（以下 XB と略す）は電子不足なハロゲン原子を有する XB 供与体とルイス塩基との間に働く非共有結合性相互作用である。XB は水素結合と同程度の強さを有しながらも高い直線性を示すことから、有機分子触媒や超分子化学の分野での利用が近年盛んに研究されている。これまで様々な XB 供与体が開発されてきたが、カチオン性 XB 供与体であるハロゲン化アゾリウム塩は、中性の XB 供与体と比べ強力にルイス塩基と相互作用できるため、最も有望な XB 供与体として注目を集めている¹⁾。しかし、ハロゲン化アゾリウム塩の既存の合成法は、強塩基や強力な求電子剤を必要とするため官能基許容性が低く、高度に官能基化されたカチオン性 XB 供与体の合成は困難であった。

今回我々は、カチオン性 XB 供与体を合成した後に官能基を導入する新規アミド化反応を開発した。本反応は無触媒かつ温和な条件下で効率的に進行し、多彩な官能基を有する新規ヨードトリアゾリウム塩の合成を達成した。



1) R. L. Sutar, S. M. Huber, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9622.