

ピリジルハロニウム錯体触媒によるアニオン結合性触媒反応の適用調査と定量分析

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

Exploring Scope of Anion-Binding Catalysis by Pyridyl Halonium Complex and Its Quantitative Analysis (¹*SOKENDAI*, ²*Institute for Molecular Science*) ○Shunya Oishi,^{1,2} Takeshi Fujinami,² Naoya Ohtsuka,^{1,2} Norie Momiyama^{1,2}

The halonium ions, X^+ , form 3c-4e halogen bond. Although this interaction has a clear strength and directionality, examples of its use in the field of organic chemistry have been limited mainly to the development of halogenation reagents. We have been developing our research with the aim of applying the 3c-4e halogen bond to catalysis. At the last CSJ Annual Meeting, we reported that the halonium complex $[N-X-N]Y$ functions as an anion-binding catalyst. In this study, we have expanded the scope of $[N-X-N]Y$ and performed its quantitative evaluation by utilizing the Mayr reactivity parameters.

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^+)は電子豊富な二原子と三中心四電子ハロゲン結合を形成する。本相互作用は明確な強度と方向性を有するが、有機合成化学の分野における活用例は、主にハロゲン化試薬の開発等に限られてきた。我々はハロニウムの形成する三中心四電子ハロゲン結合を触媒機能へ繋げることを目的として研究を展開している。昨年の春季年会では、ハロニウム錯体 $[N-X-N]Y$ がアニオン結合性触媒として機能することを見出し、その機構解明結果について報告した。今回我々は開発した $[N-X-N]Y$ 触媒のさらなる深化に向けて、適用範囲の拡充とその定量評価を行ったので報告する。

検討は、アニオン結合性触媒反応で汎用されているイソキノリン類の求核的脱芳香族化反応において行った。特に、Mayrらの報告した反応性パラメータを活用し、 $[N-X-N]Y$ を用いた触媒反応領域を可視化することで、求核剤の適用範囲を定量評価した。その結果、 $[N-X-N]Y$ が報告されている触媒よりも広範に適用できることを見出した。

