

ニトロソアミン部位を有するキラルハロニウム塩触媒の開発とその応用

(千葉大院工) ○青 達也・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Development and Application of Chiral Halonium Salts Catalyst with Nitrosamine Moiety
(Graduate School of Engineering, Chiba University) ○ Tatsuya Ao, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

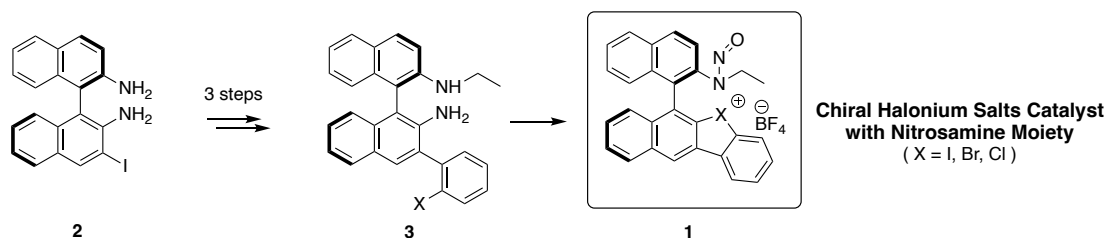
Halogen bond (XB) is a non-covalent interaction with soft Lewis acidic and highly directional character, and has been used in crystal engineering and biopolymer chemistry. In recent years, XB has been widely applied to organic synthesis as the alternative to hydrogen bond (HB). XB has also recently been applied to asymmetric catalysis with limited examples. We have developed chiral halonium salt catalysts with amide moieties and applied them to several reactions as a catalyst.¹⁾ In this study, we designed and developed chiral halonium salt catalysts with nitrosamine moieties and applied them to enantioselective reactions.

The chiral halonium salts with nitrosamine moieties **1** were synthesized from the chiral iodoarene **2** via the key intermediate **3**. In this presentation, we would like to discuss about their applications in enantioselective reactions as chiral halogen-bonding catalysts.

Keywords : Organocatalyst, Halogen Bond, Asymmetric Catalysis, Halonium Salts, Nitrosamine

ハロゲン結合はソフトな Lewis 酸性と高い指向性を特徴とした非共有結合性相互作用であり、従来より結晶工学や生体高分子化学等で利用されてきた。近年では水素結合に変わる新たな分子間相互作用として、有機合成化学への応用が盛んである。最近では不斉触媒分野への応用も行われているものの、その例は限られている。当研究室ではこれまでアミド部位を有するキラルハロニウム塩を開発し、その不斉ハロゲン結合触媒への応用を行ってきた¹⁾。今回我々はニトロソアミン部位を有したキラルハロニウム塩触媒 **1** を設計、合成し不斉反応への応用を試みた。

ニトロソアミン部位を有するキラルハロニウム塩 **1** は、(*R*)-BINAM 誘導体 **2** から鍵中間体 **3** を合成した後、そのアミノ基のジアゾ化と分子内ハロゲン原子による環化反応を経て合成した。本講演では、得られた触媒の不斉反応への応用についても報告したい。



- 1) (a) Y. Yoshida *et al.* *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 2519; (b) Y. Yoshida *et al.* *ACS Catal.*, **2021**, 11, 13028.