

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14628

研究課題名(和文) 触媒的C(sp³)-H結合活性化を志向した新規LLX型ピンサー配位子の開発研究課題名(英文) Development of LLX-Type Pincer Ligands for Catalytic Functionalization of C(sp³)-H Bonds

研究代表者

鳥越 尊 (TORIGOE, Takeru)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号：80823129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：アルカンに代表される、単純な有機分子の炭素-水素結合を変換可能な遷移金属触媒のための配位子を開発した。遷移金属触媒においては、中心金属とともに配位子が重要なはたらきをもつ。従来の主流であった、二つの中性配位子(L型配位子)からなり、二点で中心金属に配位する二座配位子に、一つのアニオン性配位子(X型配位子)を導入した、LLX型三座配位子を設計・合成し、触媒反応を実施した。その結果、二つの窒素(N)と一つのケイ素(Si)からなるLLX型NNSi配位子と、リン(P)・窒素・ケイ素からなるPNSi配位子が、イリジウム触媒によるsp³炭素-水素結合のホウ素化に有効であることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素-水素結合の触媒的な直接変換反応は理想的な分子変換の一つといえるが、その難易度は高く、有効な触媒系の開拓が望まれていた。今回明らかとしたLLX型ピンサー配位子の有効性は、単に有効な配位子を見出したにとどまらず、新たな配位子設計指針となるものであることから、大きな波及効果が期待でき学術的意義は大きい。また、有機分子に普遍的に含まれる炭素-水素結合の触媒的変換は、合成の短工程化や炭化水素資源の有効利用等の実現に寄与するものであり、本研究成果は環境調和型の有機合成への転換を促すものといえる。

研究成果の概要(英文)：In this research, transition metal-catalyzed functionalization of C(sp³)-H bonds of simple molecules such as alkanes was investigated. LLX-type tridentate ligands composed of two neutral ligands (L-type ligands) and an anionic ligand (X-type ligand) were designed. As a model for this study, iridium-catalyzed C(sp³)-H borylation was chosen. Based on N,N-bidentate ligands which are known as typical ligands for the reaction, NNSi pincer ligands were developed and applied to C(sp³)-H borylation. As the result, Ir/NNSi catalyst efficiently promoted the reaction. PNsI pincer ligands were also developed, and Ir/PNsI-catalyzed C(sp³)-H borylation proceeded efficiently.

研究分野：有機合成化学

キーワード：炭素-水素結合官能基化 アルカン 有機ホウ素化合物 シリル配位子

1. 研究開始当初の背景

有機分子中に普遍的に含まれる炭素-水素結合 (C-H 結合) を、触媒を用いて変換する触媒的 C-H 官能基化は、合成の短工程化や廃棄物の削減、炭化水素資源の有効利用といった観点から、次世代型の有機合成手法として注目を集め、近年活発に研究が行われてきた。その結果、遷移金属触媒と配向基 (金属中心と相互作用可能な、反応基質中に含まれる配位性の官能基) との組み合わせが有効であることが明らかとされ、特に、ベンゼン環等の配向基のオルト位 C(sp²)-H 結合の変換反応は大きく発展を遂げた。一方で、アルカン等の、配向基をもたない単純な有機分子の C(sp³)-H 結合の変換反応は、二座窒素配位子を用いるイリジウム触媒による C(sp³)-H ボリル化や、PCP ピンサー配位子に代表される LXL 型ピンサー配位子を用いるイリジウム触媒による脱水素反応を代表例として挙げることができるが、未だ発展途上であるといえる。開発が大きく立ち遅れている、配向基に依らない触媒的 C(sp³)-H 官能基化の発展のために、新たな触媒設計指針の登場が切望されていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、開発が大きく遅れている配向基不要の C(sp³)-H 結合の変換反応に有効な遷移金属触媒系の開発を目的とした。特に、中心金属の選択とともに、触媒の機能を決定する配位子の設計を基盤とした研究を実施し、有効な触媒を得るための配位子設計指針の確立を目指した。具体的には、剛直な三座配位子が熱的に安定な錯体を与え、効率の良い触媒を与えるのではないかと仮説に基づき、従来の主流であった二座配位子に X 型配位子を導入した、LLX 型ピンサー配位子を提案し、これが遷移金属触媒を用いる C(sp³)-H 結合官能基化における配位子設計指針となり得るかどうかを明らかにすべく研究を実施した。

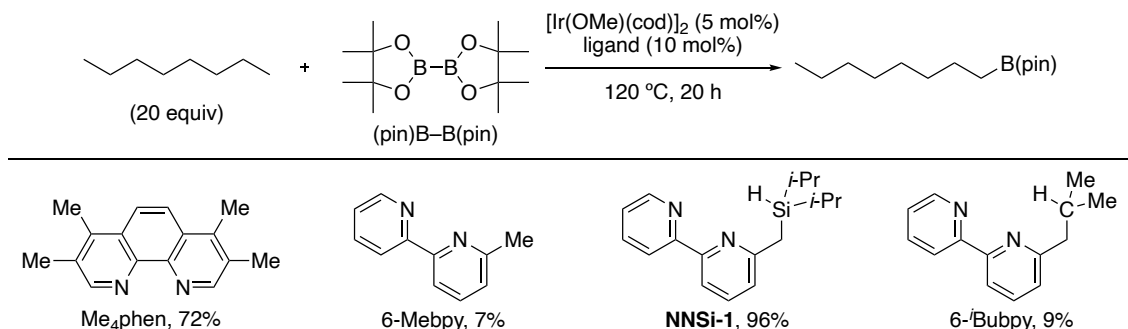
3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、モデル反応としてイリジウム触媒を用いる単純アルカンの C(sp³)-H ボリル化を取り上げた。背景に述べたとおり、この反応は、C(sp³)-H 結合を変換可能な代表的な触媒反応であるが、効率は不十分であり、新たな配位子設計指針の登場が望まれていた。二座窒素配位子の利用が主流であったのに対し、適した位置にシリル配位子を組み込んだ LLX 型 NNSi ピンサー配位子を設計・合成し、触媒反応の効率を評価した。さらに、リンを含む LLX 型 PNSi ピンサー配位子へと拡張し、LLX 型ピンサー配位子の配位子設計指針としての一般性を評価した。

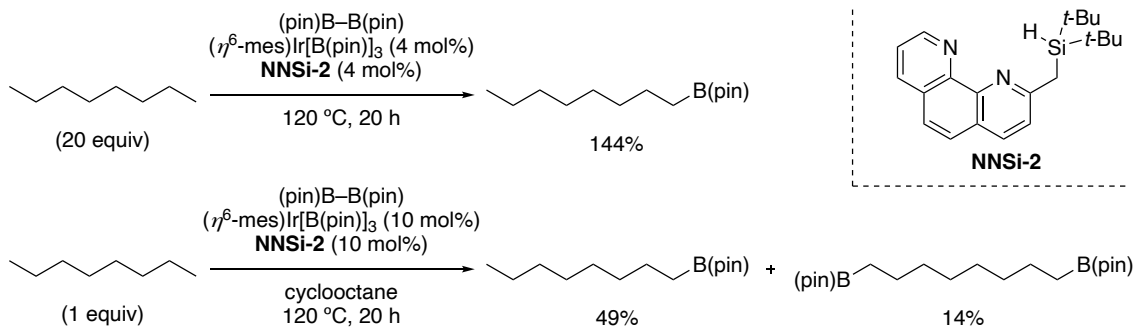
4. 研究成果

(1) NNSi ピンサー配位子を用いたイリジウム触媒による C(sp³)-H ボリル化

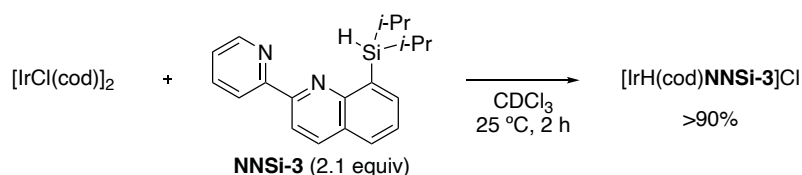
ビピリジン骨格の適した位置にヒドロシリル基を導入した NNSi ピンサー配位子を合成し、イリジウム触媒による *n*-オクタンの C(sp³)-H ボリル化を検討した。ビス (ピナコラート) ジボロン [(pin)B-B(pin)] に対して 20 当量のオクタンを用い、10 mol% の触媒の存在下、120 °C で反応を実施した。この反応条件下、従来の代表的な配位子である 3,4,7,8-テトラメチル-1,10-フェナントロリン (Me₄phen) を用いると、72% 収率で生成物が得られた。一方で、6-メチル-2,2'-ビピリジン (6-Mebpy) を用いた場合は反応はほとんど進行しなかった。これに対し、ジイソプロピルシリル基を導入した NNSi 配位子 (NNSi-1) を用いたところ 96% 収率で生成物が得られた。また、6-イソブチル-2,2'-ビピリジン (6-ⁱBubpy) では低収率にとどまったことから、立体的な嵩高さではなく、ヒドロシリル基が重要であることが示唆された。以上の結果より、配位子設計が妥当であったことを明らかとした。



さらに配位子構造を最適化した結果、1,10-フェナントロリン骨格をもつ NNSi-2 がより優れた配位子として機能することを明らかとし、触媒前駆体に (η^6 -mes)Ir[B(pin)]₃ を用いると反応効率が改善されることが明らかとなった。この触媒系を用いると、*n*-オクタンを溶媒量用いない場合でも中程度の効率で C(sp³)-H ボリル化が進行した。

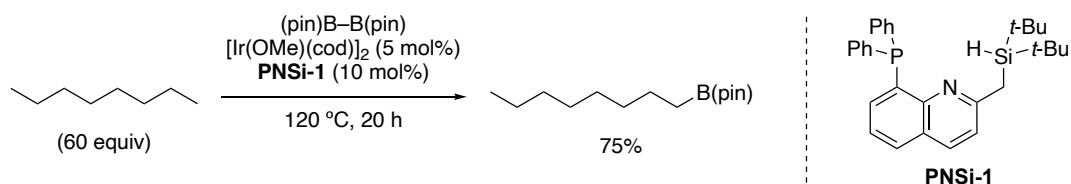


キノリン環を含みシリル配位子の位置が固定された **NNSi-3** と $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ を室温において重クロロホルム中で混合すると、**NNSi-3** の Si-H 結合が活性化された $[\text{IrH}(\text{cod})\text{NNSi-3}]\text{Cl}$ が速やかに生成した。また、得られた $[\text{IrH}(\text{cod})\text{NNSi-3}]\text{Cl}$ を触媒量用いた場合に *n*-オクタンの $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ボリル化が進行することを確認している。

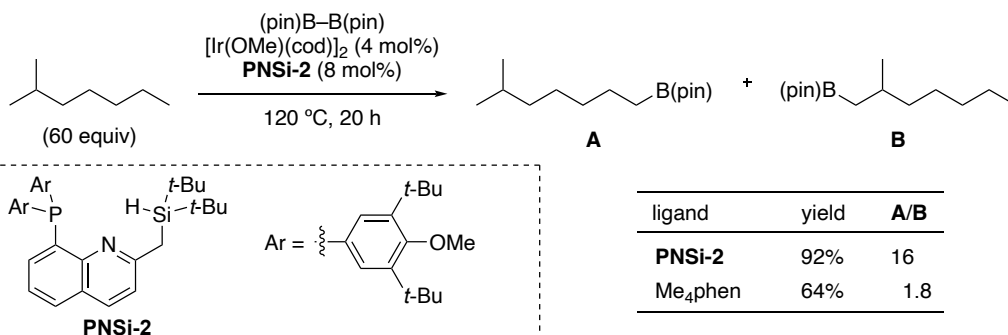


(2) PNSi ピンサー配位子を用いたイリジウム触媒による $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ボリル化

研究成果 1 の結果を受け、リンを含む LLX 型 PNSi ピンサー配位子へと研究を展開した。合成・取扱の容易さの観点から、キノリンを骨格とするトリアリールホスフィン型 PNSi 配位子を設計し、イリジウム触媒を用いる $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ボリル化を検討した。その結果、リン上にフェニル基をもつ **PNSi-1** を配位子に用いると *n*-オクタンのボリル化が 75%収率で進行した。なお、PN二座配位子では反応がほとんど進行しないことを確認している。



従来の、平面性が高い二座窒素配位子と比較し、PNSi ピンサー配位子は三次元的な広がりをもつリン配位子とシリル配位子からなることから、立体的に混み合った触媒活性種の生成が予想される。すなわち、立体障害に起因する位置選択的な $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ボリル化が進行すると期待できる。配位子構造の最適化ののち、2-メチルヘプタンの反応における選択性を評価した。その結果、リン上に 3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-メトキシフェニル基をもつ **PNSi-2** を用いると、反応は効率よく進行し、立体的に空いたメチル基で反応が進行した生成物 **A** を選択的に与えた。なお、**Me₄phen** を用いた場合では低い選択性であることを確認している。



以上、LLX 型ピンサー配位子を設計指針とし、イリジウム触媒を用いる $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ ボリル化で実績があった二座窒素配位子をベースとした NNSi ピンサー配位子を開発し、その有効性を明らかとした。また、リンを含む PNSi ピンサー配位子へと研究を展開し、LLX 型ピンサー配位子の配位子設計指針としての一般性を示した。これらの LLX 型ピンサー配位子は、活性や選択性の観点から特徴ある配位子であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawazu Ryohei, Torigoe Takeru, Kuninobu Yoichiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Iridium Catalyzed C(sp ³)-H Borylation Using Silyl Bipyridine Pincer Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202202327
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202202327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 峯 海史, 鳥越 尊, 國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型PNSiピンサー配位子を用いたイリジウム触媒によるC(sp ³)-Hボリル化
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥越 尊, 河津 稜平, 峯 海史, 國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型ピンサー配位子を用いるイリジウム触媒によるC(sp ³)-Hボリル化
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥越 尊
2. 発表標題 Iridium-Catalyzed C(sp ³)-H Borylation Using Silyl-Bipyridine Pincer Ligands
3. 学会等名 有機合成化学協会九州山口支部2022年度第2回有機合成化学講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河津 稜平、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型NNSi ピンサー配位子を用いたC(sp ³)-H結合ホウ素化
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河津 稜平、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 LLX型NNSi ピンサー配位子を有するイリジウム触媒を用いたC(sp ³)-Hポリル化
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河津 稜平、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ヒドロシリル基を有するピピリジン配位子を用いたイリジウム触媒によるC(sp ³)-Hポリル化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 峯 海史、鳥越 尊、國信 洋一郎
2. 発表標題 ヒドロシリル基を有するキノリン骨格トリアリールホスフィン配位子を用いたイリジウム触媒によるC-Hポリル化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------