

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～令和 3 年度

分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

目次

・研

「異種相互作用の協働に基づく反応制御の解明と触媒開発」

立教大学理学部・教授
A02・山中正浩

「金属触媒と有機触媒の高度ハイブリッド化による C-H 官能基化の自在立体制御」

北海道大学大学院薬学研究員・准教授
A02・吉野達彦

・トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介



異種相互作用の協働に基づく反応制御の解明と触媒開発

立教大学理学部・教授

A02 山中正浩

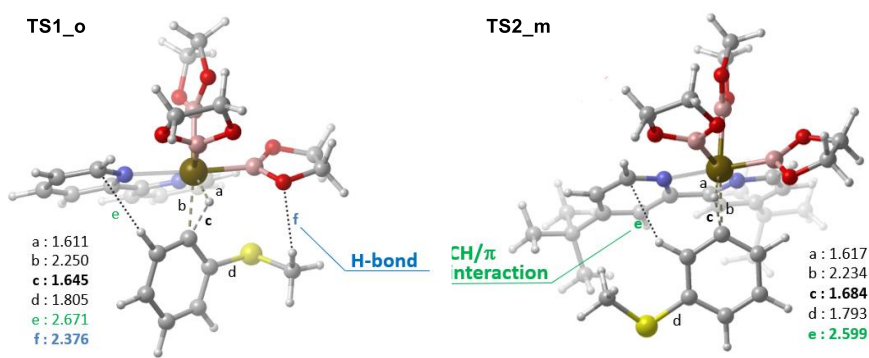
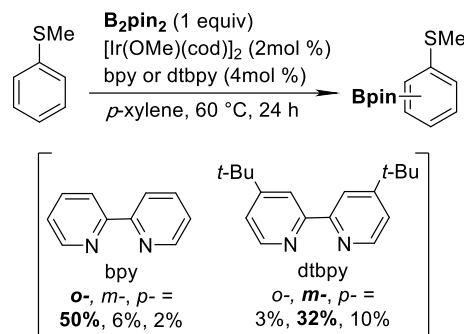
myamanak@rikkyo.ac.jp

1. はじめに

2000年のプロリン触媒の報告を契機として水素結合を駆動力とする様々な有機分子触媒が開発され、現在では π/π ・CH/ π 相互作用、ハロゲン結合などの分散力の重要性が指摘されるようになってきた。その一因として、計算機や計算手法の進展による反応性・選択性に関する理論的解析の進展が挙げられるであろう。ここでは、我々が異種相互作用による協働に注目して計算と実験のインタープレイのもとに実施した、C-H 活性化型ホウ素化における位置選択性スイッチングの解明¹⁾、分子認識型不斉ホウ素化触媒の開発²⁾について紹介する。

2. Ir 触媒による C-H 活性化型ホウ素化反応における位置選択性制御の解明

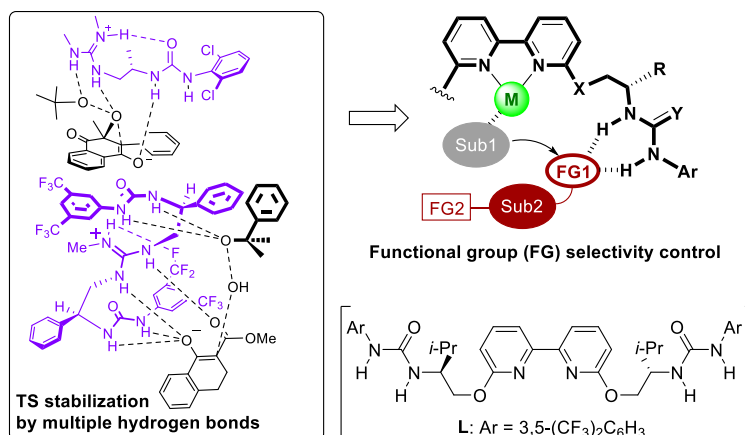
Ir 触媒による芳香族化合物の C-H 活性化型ホウ素化反応は、穏和な条件で進行する芳香族化合物の直接ホウ素化反応として有用である。近年では、特定の官能基を足掛かりとした位置選択的ホウ素化反応の研究が活発に行われている。國信 (A02 班) らは、芳香族硫黄化合物の C-H 活性化型ホウ素化反応においてビピリジン系配位子の置換基を bpy 配位子から dtbpy 配位子に変化させることで、ホウ素化の位置選択性がオルト位からメタ位へと劇的に変化することを見出した。位置選択性を決定する C-H 活性化の遷移状態 (TS) の詳細な理論的解析を行ったところ、bpy 配位子の場合には、チオメチル基とピナコールボラン部位の酸素原子との間の C-H \cdots O 水素結合相互作用によって、オルト位選択的な TS1_o がより安定となることを見出した。一方、dtbpy 配位子の場合には、*t*-Bu 基の導入がビピリジン部位の電子密度を増大させ、基質との CH/ π 相互作用を強めることが、メタ位選択的 TS2_m を安定化



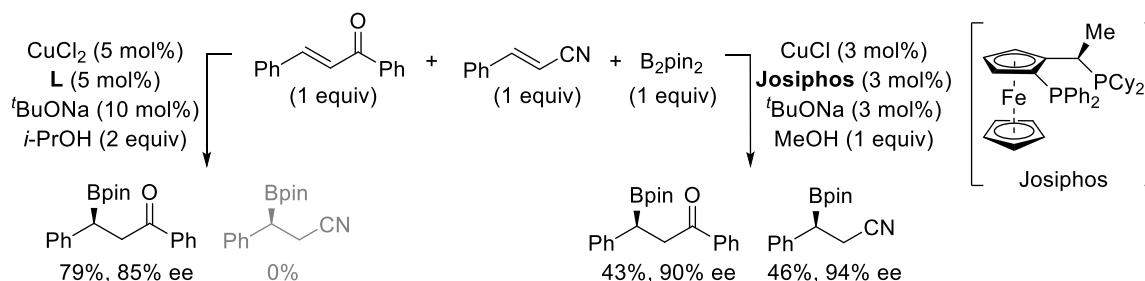
する鍵となっていることが分かった。このように、Ir の触媒作用に対して水素結合や分散力が協働することで、ホウ素化反応の位置選択性が制御されることを解明した。

3. 分子認識型ピピリジン-ウレア配位子を用いた α, β -不飽和ケトンの不斉ホウ素化反応

複雑化合物を合成する際には、合成後期段階になるほど複数の官能基や置換基が存在する中で望みの反応部位に対して立体選択的に反応させる必要がある。そのためには、多官能基質に潜在する数多くの TS の中から望みの化学変換をもたらす TS のみを安定化することが重要となる。我々はこれまでの理論的検討³⁾を通して、



柔軟な触媒骨格を持つ有機分子触媒が誘導適的に構造変化し、多点水素結合を介して特定の TS を安定化して高立体選択性を達成する立体制御機構を解明してきた。このような設計概念を遷移金属触媒反応に応用すべく、2,2'-ピピリジンに水素結合部位を有する柔軟なキラル側鎖を導入した分子認識型ピピリジン-ウレア配位子 (L) を開発し、 α, β -不飽和ケトンに対する不斉ホウ素化反応について検討を行った。最適な反応条件下、CuCl₂/L 触媒を用いると、カルコンの不斉ホウ素化反応が円滑に進行し、目的のホウ素化体が 91%、92% ee で再現性良く得られた。この Cu(II)/L 触媒系は、広範な α, β -不飽和ケトンに対して高エナンチオ選択性を達成するだけでなく、高い官能基選択性を示す。先駆的な Yun らの CuCl/Josiphos 触媒では、カルコンやシンナモニトリルのホウ素化反応に対して有効な不斉触媒として作用するが、2つの官能基を識別することはできない。一方、我々の開発した CuCl₂/L 触媒はカルコンを分子認識し、高い官能基選択性を示すことを見出した。



4. 参考文献

- (1) Jialin Zeng, J.; Naito, M.; Torigoe, T.; Yamanaka, M.; Kuninobu, Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3485.
- (2) Tsutsumi, R.; Taguchi, R.; Yamanaka, M. *ChemCatChem* **2021**, *in press*.
- (3) *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1909.; *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3075.; *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15232.など

 研究紹介金属触媒と有機触媒の高度ハイブリッド化によるC-H官能基化の自在立
体制御北海道大学大学院薬学研究院・准教授
A02 吉野 達彦Email: tyoshino@pharm.hokudai.ac.jp

1. はじめに

不活性な炭素-水素結合を遷移金属触媒で活性化し、望みの官能基へと変換する触媒的 C-H 官能基化反応は、原子効率の改善や合成工程数の削減という点で注目を集めており、盛んに研究がおこなわれてきた。シクロペンタジエニル型の配位子を持つ 3 価の第 9 族金属錯体 (Cp^*M^{III} , $M = Co, Rh, Ir$) は C-H 官能基化の優れた触媒であり、我々の研究グループでは、それらの錯体とキラルスルホン酸アニオンやキラルカルボン酸を組み合わせた触媒系を利用した、エナンチオ選択的な C-H 官能基化について研究しており、特にキラルカルボン酸を用いる触媒系は、様々なエナンチオトピックな C-H 結合の選択的切断に有効であることがわかってきた^[1]。以下では、最近の成果のうち、特に $C(sp^3)$ -H 結合のエナンチオ選択的な官能基化反応について紹介したい。

2. これまでの研究成果

キラル原料として比較的安価に入手できる (*S*)-BINOL を出発原料として Pd 触媒による CO 挿入反応、鈴木-宮浦クロスカップリング、C-H アリール化反応等を含む 5 工程で合成できるキラルカルボン酸 (図 1, **CCA1**) と $Cp^*Rh(III)$ 触媒の組み合わせを用いると、8-アルキルキノリン類のメチレン $C(sp^3)$ -H 結合のエナンチオ選択的な官能基化ができることがわかった (図 1)。反応剤として、ジオキサゾロンを用いるとアミド化反応が^[2]、エノンやアクロレインを用いるとアルキル化反応が^[3]、いずれも良好なエナンチオ選択性で進行した。

また新たなキラルカルボン酸として図 2 に示す擬 C_2 対称のキラルカルボン酸 (**CCA2**) を開発した^[4]。こちらも (*S*)-BINOL から比較的容易に合成可能であり、その対称性に加えて、導入した環構造によってビナフチル骨格の二面角の回転が抑制されるため、上記の **CCA1** と比べると配座自由度が大きく制限されるデザインとなっている。このキラルカルボン酸と、 $Cp^*Rh(III)$ 触媒または *t*Bu 基をひとつ導入したより嵩高い $Cp^*^{tBu}Rh(III)$ 触媒を組み合わせることで、図 2 に示す $C(sp^3)$ -H アミド化反応において高いエナンチオ選択性を達成した。本反応では、ピリジンのほか、ベンズイミダゾール、イソキノリン等の含窒素芳香環を配向基として利用することができた。

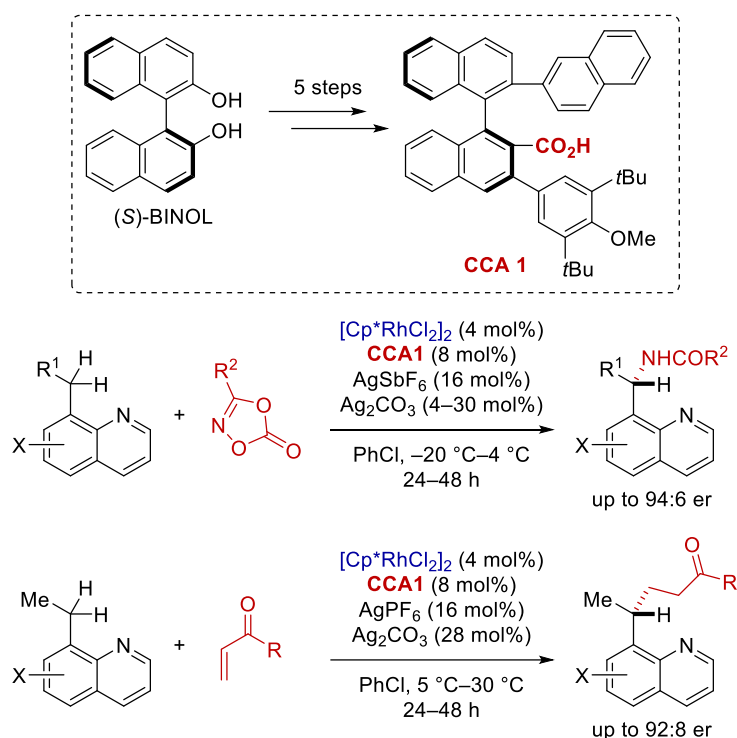


図 1. キラルピナフチルモノカルボン酸とロジウム触媒による 8-アルキルキノリン類の不斉 C(sp³)-H 官能基化反応^[2,3]

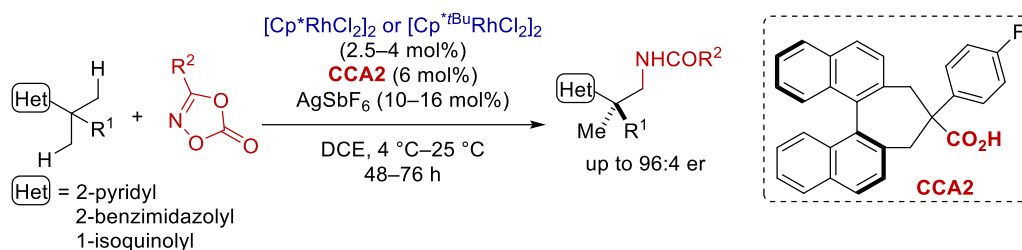


図 2. 擬 C₂ 対称のキラルカルボン酸とロジウム触媒による不斉 C(sp³)-H アミド化反応^[4]

以上のように、キラルカルボン酸類とロジウム触媒の組み合わせにより、比較的反応性が低く難易度が高い C(sp³)-H 結合のエナンチオ選択的な官能基化が可能となった。現在適用範囲拡大のほか、ロジウム触媒と他の有機触媒のハイブリッド化についても研究が進んでおり、近いうちに報告できる予定である。

3. 参考文献

- [1] Yoshino, T.; Matsunaga, S. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6455.
- [2] Fukagawa, S.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18154.
- [3] Huang, L.-T.; Fukagawa, S.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8256.
- [4] Kato, Y.; Lin, L.; Kojima, M.; Yoshino, T.; Matsunaga, S. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 427.



トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

【雑誌・二次媒体での紹介】

・ 侯召民 主任研究員 (A03・理研) らの研究 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26192) が [高分子科技](#)、[中国聚合物网](#)にて紹介されました。



中国聚合物网
www.polymer.cn

科学研究 | 首页 | 资讯中心 | 科学研究 | 精英聚首 | 会展信息 | 新闻 | 学术会议 | 学科简介 | 学者介绍 | 论文 | 专家学养 | 个人网站 | 研究成果

科学研究 搜索: 请输入关键字

当前位置: 首页 >> 科学研究 >> 科教新闻 >> 学术动态 >> 正文

日本理化学研究所侯召民教授课题组Angew: 在制备快速自愈合聚烯烃功能材料取得新进展

2021-11-11 来源: 高分子科技
关键词: 自愈合 聚烯烃 三元共聚

过渡金属催化乙烯与极性烯烃共聚反应是制备功能化烯烃材料、提高其物理化学性质最直接的途径。但两类烯烃单体反应性的巨大差异以及极性官能团对催化剂金属中心的毒化作用导致难以获得集高分子量、高极性单体插入率为一体的催化体系。其中, 对非极性乙烯与两种不同的极性烯烃进行可控三元共聚制备功能材料更是困难重重。

日本理化学研究所侯召民教授课题组长期致力于新颖有机稀土金属催化剂的开发及其在有机合成和聚合物合成方面的应用 (*Nature Chem.* 2010, *2*, 257; *Acc. Chem. Res.* 2015, *48*, 2209), 近年来, 基于稀土金属与杂原子之间独特的相互作用, 提出并利用“杂原子辅助的烯烃聚合”策略, 利用稀土催化剂首次实现了乙烯和极性 α -烯烃的高可控共聚, 成功实现了一系列含有杂原子 (氧、硫等) 的功能化 α -烯烃间规选择性聚合及与乙烯共聚、非共轭 α, ω -二烯高区域和立体选择性环化聚合及与乙烯共聚、苯甲醚取代丙烯与苯乙烯间规完美交替共聚等 (*Sci. Adv.* 2017, *3*, e1701011; *J. Am. Chem. Soc.*,

日本理化学研究所侯召民教授课题组Angew: 在制备快速自愈合聚烯烃功能材料取得新进展

原创 老酒高分子 高分子科技 2021-11-11 17:45

收录于话题

#聚烯烃 4 #催化剂 20 #三元无规共聚物 1 #弹性体 18 #自愈合 10

点击上方 蓝字 一键订阅

高分子材料先进测试分析仪器及设备

过渡金属催化乙烯与极性烯烃共聚反应是制备功能化烯烃材料、提高其物理化学性质最直接的途径。但两类烯烃单体反应性的巨大差异以及极性官能团对催化剂金属中心的毒化作用导致难以获得集高分子量、高极性单体插入率为一体的催化体系。其中, 对非极性乙烯与两种不同的极性烯烃进行可控三元共聚制备功能材料更是困难重重。

【プレスリリース】

・ 久保田浩司 准教授 (A02・北大 ICReDD) らの研究 (*Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6691.) がプレスリリースされました。

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20211118-2/pdf/20211118-2.pdf>

・ 侯召民 主任研究員 (A03・理研) らの研究 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26192) がプレスリリースされました。

https://www.riken.jp/press/2021/20211111_1/index.html

発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」<http://hybridcatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)