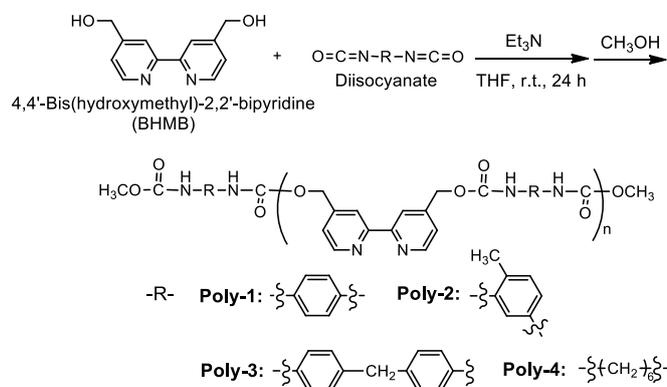


芳香族直接ホウ素化のための高分子配位子の合成と性質 Synthesis and Properties of Polymer Ligands for Direct Borylation of Aromatic Compounds

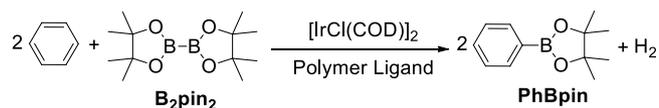
木村 彰宏、中野 環 (北海道大学 触媒科学研究所・総合化学院)

[緒言] 高分子配位子と触媒活性金属種からなる高分子触媒には、一般に、貴重な金属種及び反応生成物を容易に回収できる利点が期待される。加えて、高分子配位子は対応する低分子型配位子とは異なる触媒活性・選択性を示す可能性があり、高分子の配位子機能は高分子応用の一環として重要である。本研究では、2,2'-ビピリジン(bpy)配位子を高分子化する目的で(4,4'-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2'-ビピリジン(BHMB)と種々のジイソシアナートからポリウレタン(poly-1~4)を(スキーム 1)、イリジウム触媒による芳香族の直接ホウ素化¹⁾に使い、選択性と反応性について検討した(スキーム 2)。



Scheme 1. Polymerization of polyurethane.

[結果・考察] 重付加により poly-1 (DP 29)、poly-2 (DP 8)、poly-3 (DP 2)、および poly-4 (DP 11)を得た。ベンゼンのホウ素化反応においては、配位子を用いず [IrCl(COD)]₂ のみでは反応はほとんど進行しなかったが、poly-4 存



Scheme 2. Direct borylation of benzene.

在下 80°C での 4 時間の反応では触媒回転数(TON) 53 で生成物が得られた(B₂pin₂ (185 mM)、benzene (11 M)、1/2[IrCl(COD)]₂ (5.47 mM, 3 mol %)、[polymer (BHMB residue)]/[Ir] = 1/1)。bpy およびポリマーの低分子モデルとしての BHMB を用いた同様の条件下での反応での TON はそれぞれ 62 および 59 であり、poly-4 は低分子系配位子と同程度の触媒活性を示すことが明らかになった。一方、poly-1~poly-3 を配位子用いた反応での TON は極めて低く(<1)、ポリウレタン型配位子の性能は bpy 残基を繋ぐ部分の化学構造の影響を強く受け、この反応にはヘキサン-1,6-ジイル基が芳香族基よりも適していることが分かった。加えて、トルエンおよびトリフルオロメチルベンゼンのホウ素化に置いても poly-4 が他の高分子より高い活性を示したが、アニソールのホウ素化に置いても poly-4 は極めて低い TON(<1)を与えたのに対し、芳香族基を有する poly-1~3 はより高い TON(4~10)を与えた(いずれも反応時間 24 h)。加えて、高分子配位子-Ir 錯体調製のための反応時間が触媒効率に影響することも見出した

<参考文献>

1) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391.

発表者紹介

氏名 きむら あきひろ
所属 触媒科学研究所
総合化学院分子化学コース
学年 修士 1 年
研究室 高分子機能科学研究室

