



天然高分子担持ルテニウム触媒による炭素-水素結合の位置選択的ホウ素化

A Natural Polymer-Supported Ru Catalyst for Site-Selective C-H Bond Borylation

金田乃英瑠、前田優奈、村田美樹（北見工大院工）

遷移金属による不活性な炭素-水素結合の直截的ホウ素化は、有用なホウ素化合物のクリーンな合成手法として注目を集めており、その中でも配位性官能基近傍における位置選択的な炭素-水素結合のホウ素化反応の研究が近年盛んに行われている。当研究室においても、 $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ などの均一系 Ru 錯体触媒による窒素(sp^2)原子への配位を鍵とする位置選択的炭素(sp^2)-水素結合のホウ素化を報告している。⁽¹⁾ しかし、均一系 Ru 錯体触媒は空气中で不安定であるものが多く、操作性に問題があげられた。そこで、ユーザーフレンドリーに扱える不均一系 Ru 触媒を調整し、位置選択的な炭素-水素結合のホウ素化反応を検討することを着想した。本研究において用いた不均一系 Ru 触媒は、北海道オホーツク地域近郊で豊富に産出されるバイオマス資源の利活用を視野に入れ、カニやエビの甲羅の主成分である Chitin・Chitosan や、玉ねぎの皮の主成分である Cellulose などの天然高分子を触媒の担体として用いて、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と市販の天然高分子の担持触媒を調整した。それらの調整した触媒を、AAS・TEM・XPS によって分析し、ベンゾキノリンを基質とした炭素(sp^2)-水素結合の位置選択的ホウ素化反応の検討を行ったところ、Ru/Cellulose 触媒を用いた反応において、効率よく反応が進行し、TON1200 以上の高い触媒活性を示した(Scheme 1)。

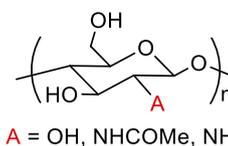
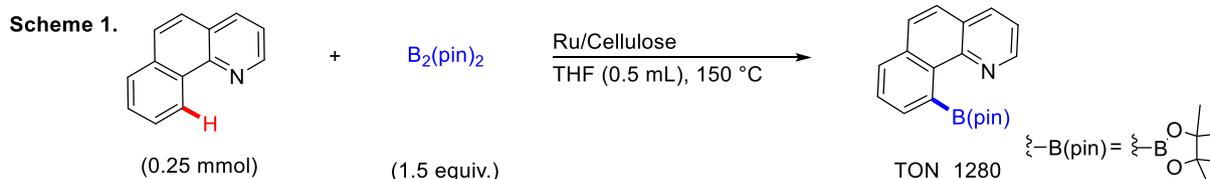
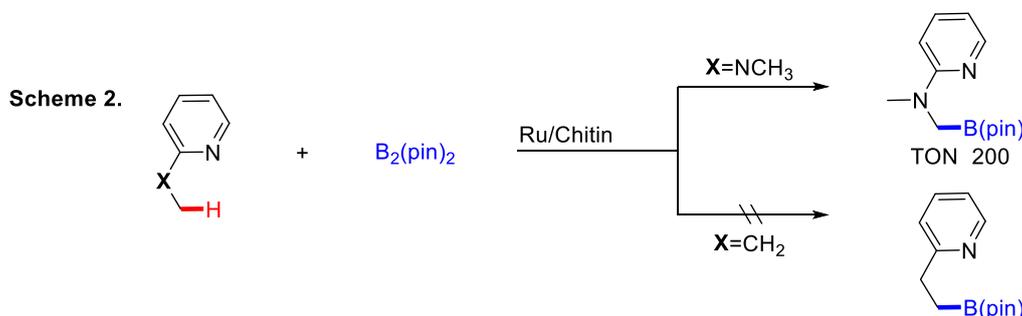


Figure 1. Structure of natural polymers



さらに、より嵩高く、ホウ素の導入が困難である炭素(sp^3)-水素結合のホウ素化についても検討した。その結果、2-ジメチルアミノピリジンを用いたホウ素化は良好に反応が進行したが、配位性官能基であるピリジン環中の窒素(sp^2)原子の近郊の β 位(X)に、ヘテロ原子が存在しないエチルピリジンを用いたホウ素化は反応が進行しなかった(Scheme 2)。当日の発表では、基質適応範囲の詳細に加え、触媒のキャラクタリゼーションについてもあわせて報告する。



<参考文献>

1) M. Murata et al. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1531.

発表者紹介

氏名 金田 乃英瑠 (かねだ のえる)

所属 北見工業大学大学院マテリアル工学専攻

学年 修士1年

研究室 分子変換化学研究室

