

メソポーラス有機シリカ固定化イリジウム触媒による C-H ホウ素化反応の機構解明

Mechanistic Studies on Direct Borylation of Aryl Compounds Catalyzed by Iridium-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica

前川 佳史^a, 原 賢二^b, 石戸 信広^b, Pushkar Shejwalkar^b, 田 旺帝^c, 稲垣 伸二^a
Yoshifumi Maegawa^a, Kenji Hara^b, Nobuto Ishito^b, Pushkar Shejwalkar^b, Wang-Jae Chun^c, Shinji Inagaki^a

^a株式会社 豊田中央研究所, ^b北海道大学, ^c国際基督教大学

^aToyota Central R&D Laboratories., Inc., ^bHokkaido University, ^cInternational Christian University

ビピリジン基を細孔壁骨格に有するメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)を固体配位子に用いた、イリジウム-ビピリジンPMO錯体による芳香族化合物C-Hホウ素化反応の反応機構解明のため、触媒活性種ならびに不活性種をXAFS測定より構造解析を試みた。その結果、均一系触媒とは異なる反応活性種が系中で発生し、不活性種は金属凝集種であることが示唆された。

キーワード： イリジウム、C-Hホウ素化、XAFS、反応機構

背景と研究目的：

イリジウム-ビピリジン錯体による芳香族化合物の直接C-Hホウ素化反応は、液晶材料や医薬類の合成中間体となる有機ホウ素化合物を効率的に与える有用な触媒反応であり、従来の合成法と異なり廃棄物の副生が少ないため、環境低負荷型プロセスの一つとして注目されている(図1)[1]。

しかし、工業的に利用価値の高い固体触媒の創製は困難となっている[2]。その理由の一つに、所望の反応活性種を固体担体上で精密に構築できないことが挙げられる。我々は、独自に開発したビピリジン基を骨格に有するメソポーラス有機シリカ(PMO)を固定担体を用いると、均一系のC-Hホウ素化反応触媒と類似したイリジウム錯体を固体担体表面に精密に形成できることを見出した(図2)[3]。触媒活性だけでなく、回収・再利用時の空気安定性の向上など、優れた触媒種を調製できることがわかった。

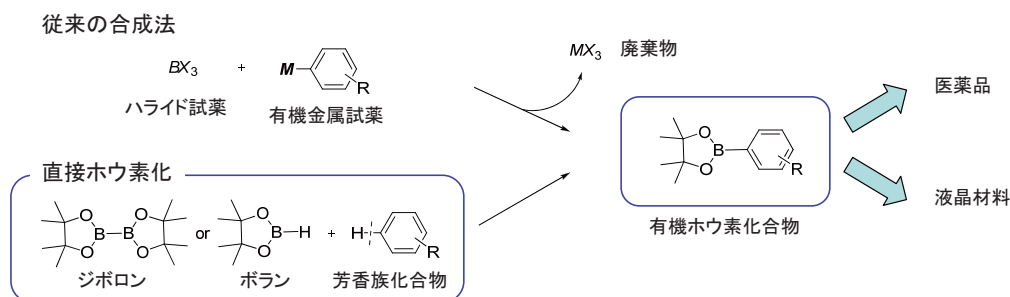


図1. 従来の合成法と直接C-Hホウ素化による有機ホウ素化合物の合成経路

これまでの研究で、反応前のイリジウムPMO錯体は均一系触媒と類似した化学的環境・電子状態を有することをXAFSおよびXPS解析により確認している。しかし、この錯体は前駆体であり、系中で発生するイリジウム-ボリル錯体が触媒活性種であると予想される。均一系反応では、イリジウム：ホウ素=1:3のボリル錯体が触媒活性種であると報告されている[4]。一方で、PMOに固定化したイリジウム錯体の場合、細孔表面との立体障害により、均一系触媒のような3つのボリル体が結合した錯体の形成は困難であると予想され、異なる触媒種の形成が示唆される。本触媒系で見出された特異な触媒機能は、既存の触媒系とは異なる触媒種が大きく関与している可能性が高い。また、PMO錯体は均一系触媒とは異なり、触媒の繰り返し利用が可能であるが、活性が徐々に低下する傾向があり、その活性低下機構についても、明らかにする必要があった。

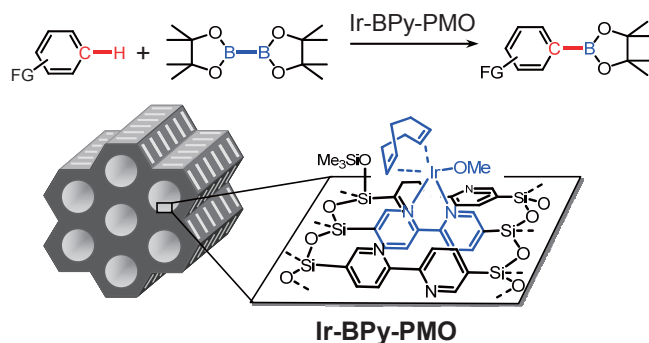


図 2. Ir-BPy-PMO による芳香族化合物の直接 C-H ホウ素化反応

本利用課題の目標は、本触媒系の反応機構を解明することにより、高機能・高耐久かつ汎用性のある固体触媒を創製することである。その第一の取り組みとして、反応中に形成されると予想される特異なイリジウム-ボリル錯体の形成の確認および反応前後の触媒種の構造変化を調べることを目的とした。今回、PMO 固定化イリジウム触媒に対し、実際の触媒反応条件における Ir L_{III} 吸収端の XAFS 測定を行った。

実験：

窒素雰囲気下、シュレンク管に用意したイリジウム固定化 PMO(Ir-BPy-PMO)とホウ素化剤(ピナコールボラン)をシクロヘキサン中 80°C で加熱反応させることによりイリジウム-ボリル PMO 錯体(Ir-Boryl-PMO)を調製して測定に用いた(図 3)。対応する均一系のイリジウム-ボリル錯体(図 4)も比較のために合成し、測定に用いた。



図 3. Ir-BPy-PMO の調製の様子

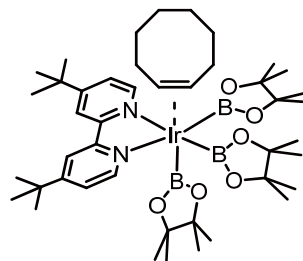


図 4. 均一系イリジウム-ボリル錯体

また、ベンゼンを基質に用いた C-H ホウ素化反応を 4 回繰り返すことにより触媒活性が低下した(消失した)後の触媒についても測定を行った。

測定では、BL14B2 でイオンチェンバーを用いた透過法(モノクロ結晶面方位 Si(311))によって Ir L_{III}-edge(11.2 keV)の XAFS スペクトルを得た。

結果および考察：

図 5 に示すように、Ir L_{III}-edge の XAFS 測定により、PMO 固定化イリジウム触媒がホウ素化剤との反応および繰り返し使用により、それぞれ顕著に異なる化学種に変換することが確認された。

ホウ素化剤との反応では、XANES スペクトルから判断して、イリジウムの価数の変化を伴うイリジウム：ホウ素=1:3 のボリル錯体の形成は進行していないと思われる(図 5a)。より詳細な構造の推定は、理論計算等を用いて実施中である。また、繰り返し触媒反応に利用した後の PMO 固定化イリジウム触媒は、フーリエ変換した EXAFS 振動に、Ir-Ir 結合に帰属可能なピークがあり、

固定化イリジウム種が Ir(0)種として凝集していることが示唆された(図 5b)。このように、今回の利用課題の遂行により、本触媒系の反応機構および失活機構の解明につながるイリジウム種の測定に成功した。引き続き、他の反応条件下における測定を行い、高機能・高耐久かつ汎用性のある固体触媒の創製へとつなげる予定である。

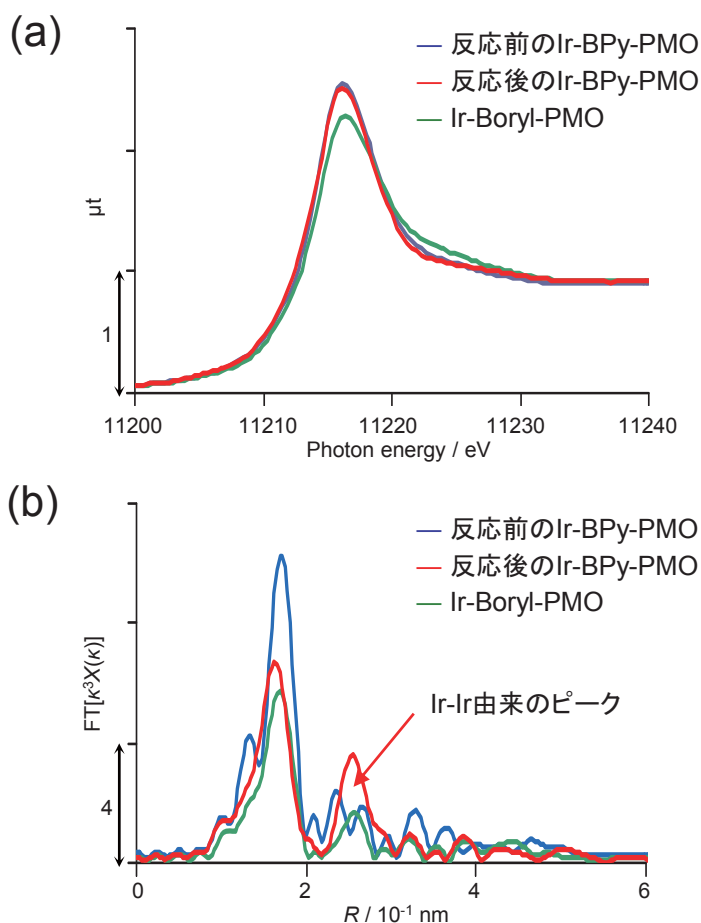


図 5. C-H ホウ素化反応前後の Ir-BPy-PMO および Ir-Boryl-PMO の (a)XANES スペクトルおよび(b)フーリエ変換後の EXAFS 振動スペクトル

参考文献：

- [1] For selected reviews on borylation of aromatic C-H bonds, see: a) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **680**, 3 (2003); b) I. A. I. Mkhaliid et al., *Chem. Rev.* **110**, 890 (2010); c) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **45**, 864 (2011).
- [2] a) T. Tagata, M. Nishida, A. Nishida, *Tetrahedron Lett.* **50**, 6176 (2009); b) T. Tagata, M. Nishida, A. Nishida, *Adv. Synth. Catal.* **352**, 1662 (2010); c) M. Nishida, T. Tagata, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **69**, 1212 (2011).
- [3] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).
- [4] T. M. Boller et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14263 (2005).