ヒドロシリル基を有するビ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 ボリル化

（九大先導研 [1]・九大院総理工 [2]）○河津稜平 [2]・鳥越尊 [1,2]・國信洋一郎 [1,2]

Iridium-catalyzed C(sp^3)–H Borylation Using Bipyridine Ligands Bearing a Hydrosilyl Group

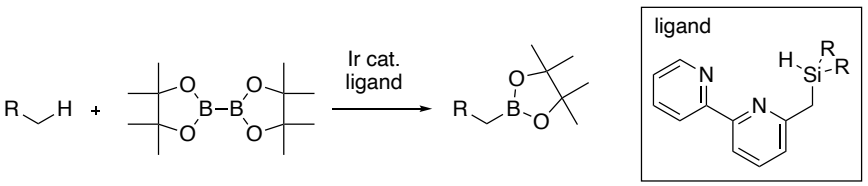
([1]Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, [2]Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu University) ○Ryohei Kawazu,[2] Takeru Torigoe,[1,2] Yoichiro Kuninobu[2]

Transition metal-catalyzed C(sp^3)–H borylation of alkanes is still developing compared to the great success of C(sp^2)–H borylation of aromatic compounds. Since the development of iridium-catalyzed C(sp^3)–H borylation using 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, several works on the reaction have been reported.[1-4] However, suitable ligands are still limited, and therefore, the development of new ligand structures is highly desirable. We envisioned that thermally stable tridentate ligands would work as suitable ligands for the iridium-catalyzed C(sp^3)–H borylation. We report herein iridium-catalyzed C(sp^3)–H borylation of simple aliphatic hydrocarbons using bipyridine ligands bearing a hydrosilyl group.

Keywords : C(sp^3)–H Bond Activation; Pincer Ligand; Iridium; Borylation; Silyl Ligand

遷移金属触媒を用いた C–H ボリル化は、単純な出発物質から有用な合成中間体である有機ホウ素化合物を与える。芳香環の C(sp^2)–H ボリル化が大きく発展したのに対し、アルカンの官能基化を実現する C(sp^3)–H ボリル化は未だ発展途上である。2012 年の 3,4,7,8-テトラメチル-1,10-フェナントロリン（Me$_4$phen）を配位子とするイリジウム触媒による C(sp^3)–H ボリル化の報告以降、いくつかの研究がなされてきたが有効な配位子は多くなく新たな配位子設計指針が求められてきた[1-4]。本研究では、熱的安定性が高い三座配位子が有効であると考え、ビピリジン骨格にヒドロシリル基を導入した三座配位子を用いた、イリジウム触媒による C(sp^3)–H ボリル化を検討した。

溶媒量のオクタンを用い、ビス（ピナコラート）ジボロンを用いたイリジウム触媒による C(sp^3)–H ボリル化における配位子の検討を行った。その結果、三座配位子が Me$_4$phen を凌ぐ効率でボリル化生成物を与えることを見出した。



1) C. W. Liskey, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12422. 2) T. Ohmura, T. Torigoe, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17416. 3) M. R. Jones, C. D. Fast, N. D. Schley, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6488. 4) R. Oeschger, B. Su, I. Yu, C. Ehinger, E. Romero, S. He, J. Hartwig, *Science* **2020**, *368*, 736.

© The Chemical Society of Japan