

イリジウム触媒によるウレア類のホルムアミドとアミンへの水素化分解における配位子の効果の解明

(東大工¹・東大院工²) ○内藤 直樹¹、柘植 一輝²、岩崎 孝紀²、野崎 京子²

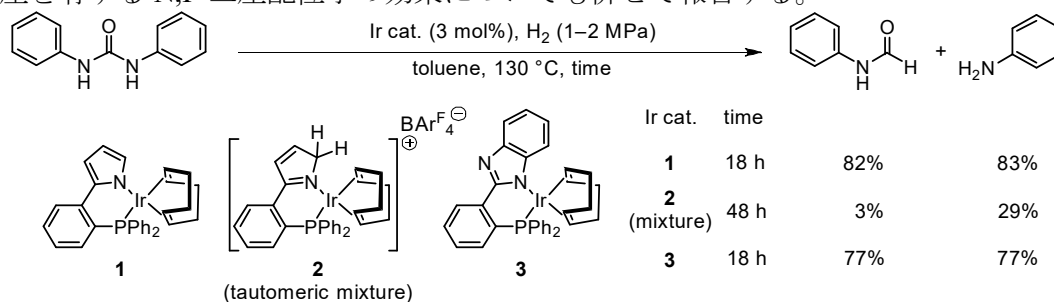
Elucidation of Ligand Effects on Iridium-catalyzed Hydrogenolysis of Urea Derivatives into Formamides and Amines (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Naoki Naito,¹ Kazuki Tsuge,² Takanori Iwasaki,² Kyoko Nozaki²

We reported the chemoselective hydrogenolysis of ureas, which are notoriously challenging to catalytically hydrogenate,¹ to formamides and amines using Ir complex **1** with phosphine-pyrrolido bidentate ligand.² The unique feature of this catalytic hydrogenolysis is the formation of formamide, which is generally more reactive than ureas, as product. In this study, we aimed to elucidate the reaction mechanism of the hydrogenolysis, including the origin of its unique chemoselectivity, and to improve the catalytic efficiency. To this end, we synthesized the corresponding cationic complex **2** and neutral Ir complexes with N,P-bidentate ligands with different nitrogen coordination sites. In hydrogenolysis of 1,3-diphenylurea, the cationic complex **2** showed low catalytic activity and chemoselectivity. When the pyrrolido moiety was replaced by benzimidazole (**3**), catalytic activity and chemoselectivity were comparable to complex **1**.

Keywords : Hydrogenolysis; Urea; Chemoselectivity; Catalytic Hydrogenation; Carbonyl Compounds

一般的に触媒的水素化分解の困難なウレア類¹について、我々はホスフィン-ピロリド二座配位子を有するイリジウム錯体 **1** を用いたホルムアミドとアミンへの化学選択的水素化分解反応を報告した²。この反応の特徴は、ジフェニルウレアの触媒的水素化分解反応により、ウレア類と比較して一般的に反応性に優れるホルムアミドが生成物として得られる点にある。本研究では、この特異な化学選択性の起源を含めた触媒反応の反応機構を解明して触媒活性を改善することを指向し、対応するカチオン性錯体および窒素配位座の異なる N,P-二座配位子を有するイリジウム錯体を合成し、それらの触媒活性を調査した。

ジフェニルウレアの水素化分解(Scheme 1)において、カチオン性錯体 **2** は中性錯体 **1** に比べて触媒活性・化学選択性ともに低下した。ピロリド部位をベンゾイミダゾールに変更した錯体 **3** では、**1** と同程度の触媒活性・化学選択性を示した。他の窒素配位座を有する N,P-二座配位子の効果についても併せて報告する。



Scheme 1. Ligand effects on Ir-catalyzed hydrogenolysis of urea to formamide and amine

1) Balaraman, E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11702–11705. 2) 柘植一輝, 岩崎孝紀, 野崎京子, 日本化学会第 102 春季年会(2022), D203-1vn-02.