ルイス酸性弱配位アニオンの開発および位置選択的 C-H 官能基化への応用

（東大院工）〇萬代 遼、岩﨑 孝紀、野崎 京子

Development of Lewis Acidic Weakly Coordinating Anions and their Application to Catalytic Regioselective C-H Functionalization (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*)

〇Ryo Mandai, Takanori Iwasaki, Kyoko Nozaki

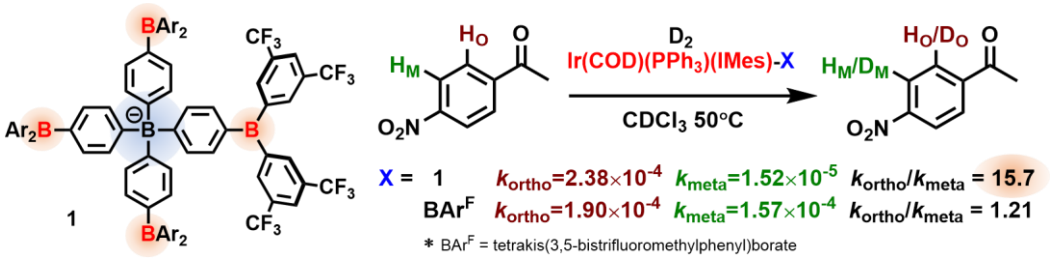
In the design of transition metal catalysts, metal centers and the structure of supporting ligands are mainly considered. On the other hand, counter anions, coexisting with cationic transition metal complexes, are rarely focused as the catalyst component. In this study, we developed novel weakly coordinating anions (WCAs) endowed with Lewis acidic property expecting that such counter anions play a role of substrates recognition in catalysis.

We synthesized tetraarylborate **1** bearing Lewis acidic boryl groups as Lewis acidic sites. Borate **1** was employed as the counter anion to the Ir-catalyzed hydrogen isotope exchange of *p*-nitroacetophenone and observed significantly high regioselective of k_{ortho}/k_{meta} = 15.7. This regioselectivity was not achieved by a commonly employed WCA, tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate under the same condition (k_{ortho}/k_{meta} = 1.21)[1], which demonstrated the concept of Lewis acidic WCA to realize a regioselective C-H activation.

Keywords : Cationic Complexes, Counter Anion, Catalytic C-H Activation, Borates, Hydrogen Isotope Exchange Reaction

遷移金属触媒の設計では金属元素と支持配位子の構造が重視される。一方、カチオン性遷移金属触媒の対アニオンに注目した研究は少ない。本研究ではルイス酸性を示す弱配位アニオンを新たに設計し、遷移金属上の配位座を確保するとともに基質の認識サイトとして機能する対アニオン用いる新たな活性化機構を実現した。

ルイス酸性のホウ素官能基をテトラアリルボラートに導入することでアニオン性でありながらルイス酸性を示す新規分子 **1** を合成した。このボラート **1** を Ir 触媒による *p*-ニトロアセトフェノンの水素同位体交換反応に用いたところ、オルト位の H 原子が選択的(k_{ortho}/k_{meta} = 15.7)に交換されることを見出した。 一般的な弱配位アニオン BAr^F を用いたところ、同条件において顕著な選択性は見られない(k_{ortho}/k_{meta} = 1.21 [1])ことから、新たに開発した弱配位アニオンを基質の認識サイトとして活用することで位置選択的な C-H 結合活性化が実現できることを明らかにした(**Scheme 1**)。



Scheme 1. Structure of borate **1** and results of H-D exchange catalyzed by Ir complex bearing **1**

[1] G. N. Nilsson *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 7249 (2020)

© The Chemical Society of Japan