

水素結合を利用するC–H ボリル化反応における基質特異性の発現

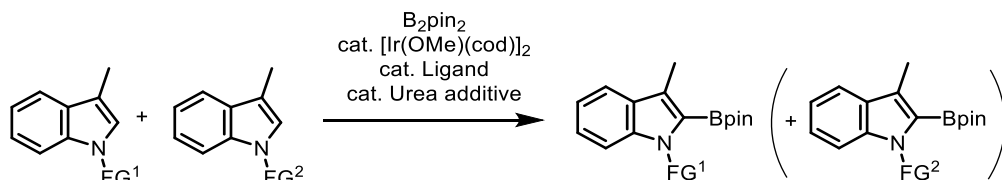
(¹ 九大先導研・² 九大院総理工) 呉 賽²・閔 俊傑²・國信 洋一郎^{1,2}

Expression of substrate specificity in C–H borylation utilizing hydrogen bond (¹*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) Sai WU,² Jinjie MIN,² Yoichiro KUNINOBU^{1,2}

Our lab previously reported a *meta*-selective C–H borylation of aromatic compounds using an iridium/bipyridine catalyst with a urea moiety.¹ The high site-selective was achieved by hydrogen bond between the urea moiety of the ligand and the substrate. The catalytic system exhibited substrate and functional group specificities.² In this catalytic system, the catalytic active site and the substrate recognition site exist in the same catalyst. In this study, we are interested in whether substrate and functional group specificities are expressed in a catalyst system in which the catalytic active site and the substrate recognition site are separated and mixed. We found that the addition of a urea derivative (hydrogen bond donor) did not improve the yield of indole derivatives without a hydrogen bond acceptor, whereas the yields were improved in the case of indole derivatives with a functional group that can form a hydrogen bond. In the competition reactions, in which the two substrates were mixed 1:1, the use of the urea additive was found to improve the selectivity.

Keywords: Hydrogen Bond; Substrate Specificity; C-H Borylation; Catalytic Active Site; Substrate Recognition Site

我々の研究室では、尿素部位を有するイリジウム/ビピリジン触媒を用いた芳香族化合物のメタ位選択的なC–H ボリル化を報告している¹⁾。この高い位置選択性は、配位子の尿素部位と基質との間で形成される水素結合によって実現されている。この触媒系を利用することで、基質特異性や官能基特異性が発現することも見出している²⁾。この触媒系では、触媒活性部位と基質認識部位は同一の触媒内に存在する。本研究では、触媒活性部位と基質認識部位を切り離し、それらを混合した触媒系でも基質特異性および官能基特異性が発現するかに興味を持ち、検討を行った。その結果、尿素誘導体（水素結合供与体）を添加することで、水素結合受容部位をもたないインドール誘導体では収率の向上は見られなかったのに対し、水素結合を形成できる官能基を有するインドール誘導体では収率が向上した。また、2つの基質を1:1で混合して行った競争反応では、尿素添加剤を使用することにより選択性の向上が確認された。



Expression of Substrate and functional group specificities
Ligand and Urea are add separately

1) Kuninobu, Y.; Ida, H.; Nishi, M.; Kanai, M. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 712-717.

2) Lu, X.; Yoshigoe, Y.; Ida, H.; Nishi, M.; Kanai, M.; Kuninobu, Y. *ACS Catal.* **2019**, 9, 1705-1709.