

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2025

Dec.

News Letter

26

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 研究紹介

スピロピリジンによる分子認識と光機能開拓

理化学研究所環境資源科学研究センター・上級研究員

A02班 浅子 壮美

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介



「スピロビピリジンによる分子認識と光機能開拓」

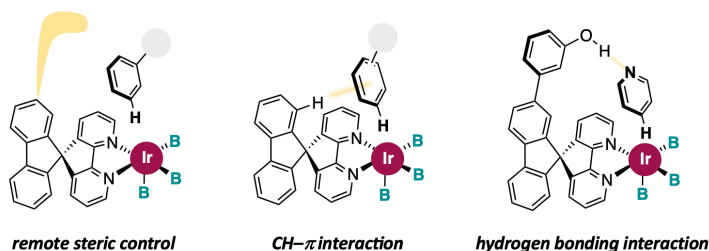
理化学研究所環境資源科学研究センター・上級研究員

A02 浅子 壮美

sobi.asako@riken.jp

1. はじめに

2,2'-ビピリジンは約 130 年前に発見されて以来、多様な誘導体が設計・合成され、その機能探索が精力的に進められてきた。とりわけ、光触媒やカップリング触媒、発光材料などに用いられる金属錯体の二座配位子として極めて重要な位置を占める。従来のビピリジン修飾法としては、ビピリジン平面の周縁に置換基を導入する手法や、 π 拡張する手法が一般的であった。これに対し我々は最近、平面的なビピリジンを三次元拡張したスピロビピリジン (SpiroBpy) 誘導体の機能開拓に着手し、遠隔位立体制御を可能にすることでその有用性の一端を示した。すなわち、スピロビピリジンに「屋根」となる Bpin 基を取り付けたループ配位子 (SpiroBpy-Bpin) を設計しイリジウム触媒と併せ用いることで、前例のないアルキルベンゼンを含む多様なアレーンの非配向メタ選択的ホウ素化を達成した^[1]。また、スピロビピリジンと基質の間に働く CH- π 相互作用が芳香族 C-H ホウ素化反応を加速することを見出している^[2]。これらの反応は、金属触媒反応においてスピロビピリジンを配位子として利用した初めての例でもあり、平面的なビピリジンを用いては達成不可能であった様々な課題の解決へ向けさらなる応用が期待される。本稿では、スピロビピリジンが示す非共有結合相互作用を通じた分子認識能に関する最近の研究成果として^[3]、水素結合により基質を認識するヒドロキシスピロビピリジンを用いたピリジン類の位置選択的ホウ素化反応について紹介したい^[4]。



2. これまでの研究成果

これまでに、分子の「形」や「 π 電子」を認識するスピロビピリジン配位子を開発してきたが、本研究ではこれらに続く第 3 の分子認識様式として「水素結合」に着目した。水素結合相互作用を活用した選択的 C-H ホウ素化の例は報告されているが、多くは尿素などからの二点水素結合によるアミド基質認識に限られていた^[5]。それに対し、我々は、ヒドロキシ (OH) 基を備えた SpiroBpy 配位子を 2 種類設計し、それらがピリジン



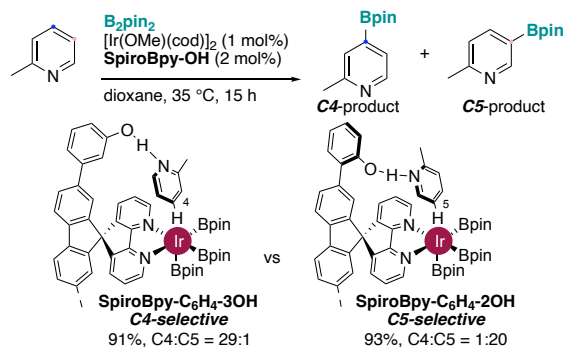
基質を単点水素結合により認識できることを見出した。2種類の配位子は、SpiroBpyにベンゼン環を介して導入したOH基の位置が異なり、その位置に応じてピリジンを異なる配向で認識するため、ピリジンの異なる位置に選択的にホウ素官能基を導入することができる。すなわち、SpiroBpy-C₆H₄-3OHを用いた場合にはピリジン誘導体の4位を、SpiroBpy-C₆H₄-2OHを用いた場合には5位を、それぞれ選択的に官能基化する。同様に、キノリン誘導体の4位または3位の官能基化を配位子を適切に選ぶことで切り替え可能である。さらに、本触媒系はユニークな基質特異性を示すこと

が明らかとなった。例えば、ピリジンと芳香族アミドを等量混合して反応させると、典型的な平面ビピリジンである dtbpy (4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridyl) では両基質が区別されず、ランダムかつ低位置選択的に反応が進行した。一方で、SpiroBpy-OH配位子とイリジウムが作り出す反応場はピリジンのみを特異的に識別することが可能であり、アミドのホウ素化を伴わずに、ピリジン環でのみ位置選択的に反応が進行した。スピロビピリジンの剛直な3次元構造により、中心金属への配位部位と遠隔位に配置した分子認識部位が空間的に分離されるため、高い反応性と選択性を両立させることが可能となった。現在、分子認識能を付与したスピロビピリジン誘導体を設計し、光駆動型触媒としての機能開拓を進めている。協創研究の枠組みも活用しつつ、エネルギー・電子移動の効率向上、CO₂等の基質分子の高効率捕捉、選択性や触媒耐久性向上などに焦点を当てて研究を展開しており、別の機会に進展について紹介したい。

3. 参考文献

- [1] Ramadoss, B.; Jin, Y.; Asako, S.; Ilies, L. *Science* **2022**, *375*, 658–663.
- [2] Jin, Y.; Ramadoss, B.; Asako, S.; Ilies, L. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2886.
- [3] (a) Asako, S.; Ilies, L. *Synlett* **2023**, *34*, 2110–2116. (b) Asako, S.; Ilies, L. *ACS Catal.* **2025**, *15*, 6372–6379. (c) Asako, S.; Ilies, L. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2025**, *83*, 100–107.
- [4] De, P. B.; Okamoto, K.; Sekar, J.; Asako, S.; Ilies, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202419144.
- [5] (a) Kuninobu, Y.; Ida, H.; Nishi, M.; Kanai, M. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 712–717. (b) Bai, S.-T.; Bheeter, C. B.; Reek, J. N. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 13039–13043. (c) Chang, W.; Chen, Y.; Lu, S.; Jiao, H.; Wang, Y.; Zheng, T.; Shi, Z.; Han, Y.; Lu, Y.; Wang, Y.; Pan, Y.; Yu, J.-Q.; Houk, K. N.; Liu, F.; Liang, Y. *Chem* **2022**, *8*, 1775–1788.

Regio-divergent borylation of pyridines with SpiroBpy-OH



Substrate specificity

