

## 大環状配位子内に構築した二核ニッケルおよび銅中心を用いた触媒的 C-H 水酸化反応

(阪大院理) ○西村環・山中慶太・落合建太・畑中翼・船橋靖博

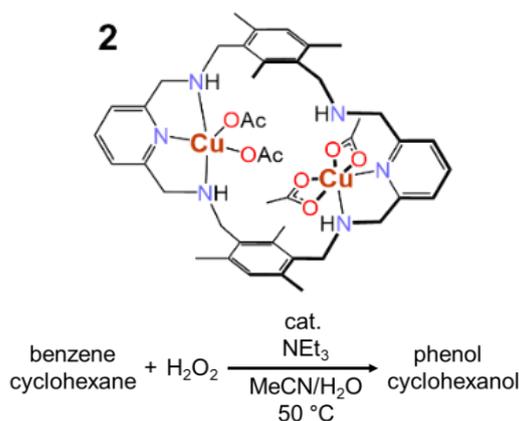
Catalytic C-H Hydroxylation by Dinickel and Dicopper Centers supported by a Macrocyclic Ligand (*Osaka Univ.*) ○ Tamaki Nishimura, Keita Yamanaka, Kenta Ochiai, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi

To achieve more efficient and selective hydroxylation of hydrocarbon, we performed synthesis and reaction of dinickel and dicopper complexes having a macrocyclic ligand. The macrocyclic ligand has two bis(aminomethyl)pyridine moieties, and thus is capable of retaining dinuclear metal centers. Reaction of the ligand with nickel salts or copper salts provided desired complexes **1-3**, confirmed by X-ray diffraction, respectively. The complexes **1-3** were found to promote hydroxylation of benzene and cyclohexane in the presence of hydrogen peroxide as an oxidant, and to be highly durable in comparison with the reported catalysts.

**Keywords** : Catalytic Hydroxylation; Dinuclear Complexes; Macrocyclic Ligands; Multidentate Ligands; Hydrogen Peroxide

ベンゼンやアルカンの直接的な水酸化反応は、それらが持つ大きな結合解離エネルギーにより困難であり、温和な条件で高効率で駆動する触媒開発が課題となっている。本研究では、より高効率で高選択的な触媒的 C-H 水酸化を目指して、大環状配位子を用いて二核ニッケルおよび銅錯体を合成し、反応を検討した。用いた大環状配位子はビス(アミノメチル)ピリジン部位を2つ有しており、二核構造をそれぞれ三座で外側から保持するため、結果として反応に関与する配位座が向かい合い、また立体的に空いた状態となることが特徴である。

目的とする二核ニッケルおよび二核銅錯体 **1-3** は、大環状配位子に酢酸ニッケル(II)、酢酸銅(II)、または銅(II)トリフラートを作用させることで合成した(**Figure 1**)。X線構造解析により、いずれの錯体においても2つの金属中心が比較的近い位置にあることがわかった。錯体 **1-3** を用いて過酸化水素を酸化剤とした触媒的水酸化を試みたところ、ベンゼンやシクロヘキサンの水酸化が可能であることを見出した。生成物の収量を時間追跡したところ、触媒回転頻度(TOF)や選択性は既報の二核錯体と同程度であったが、一方で触媒が非常に長寿命であり、最終的な触媒回転数(TON)がベンゼンで  $2.5 \times 10^4$ 、シクロヘキサンの  $5.6 \times 10^3$  に到達することがわかった。



**Figure 1.** 二核銅アセテート錯体 **2**(上) および触媒的水酸化反応(下)