Cp*Ru 錯体を用いたオキシム誘導体の C–H 官能基化反応

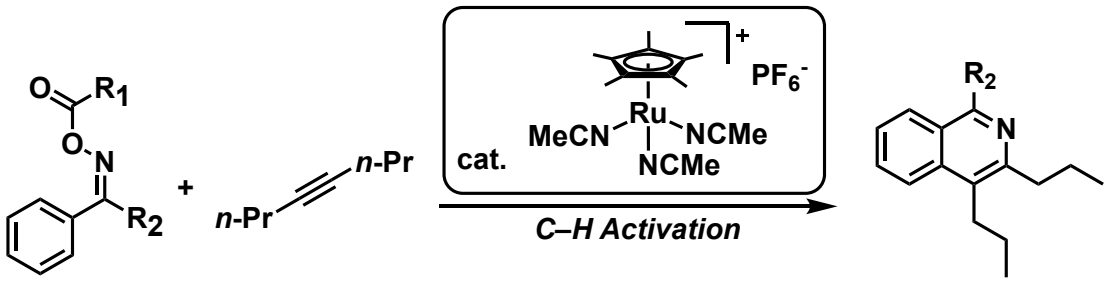
（京大理[1]・北大院薬[2]・京大院理[3]・京大白眉[4]）○小森 優[1]・平田 裕己[2]・東田 皓介[3]・吉野 達彦[3,4]・松永 茂樹[2,3]

C–H Functionalization of Oxime Derivative under Cp*Ru Catalysis ([1]*Faculty of Science, Kyoto University*, [2]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University*, [3]*Graduate School of Science, Kyoto University,* [4]*The Hakubi Center for Advanced Research, Kyoto University,*) ○Yuu Komori,[1] Yuki Hirata,[2] Kousuke Higashida,[3] Tatsuhiko Yoshino,[3,4] Shigeki Matsunaga[2,3]

Group 9 metal complexes bearing a Cp* ligand have been used as effective catalysts for C–H functionalization, which proceeds via the concerted metalation-deprotonation (CMD) mechanism by high valent metal species. In contrast, C–H functionalization via the CMD mechanism using Cp*Ru(II) is less well established.[1] This limitation likely arises from the electron-rich and reductive nature of Cp*Ru(II), which makes it less suitable for the CMD mechanism.[2] To achieve C–H functionalization by Cp*Ru(II) leveraging its reductive properties, we considered that the more electron-deficient Cp*Ru(IV) could be generated *in situ* through the oxidative addition of substrates and it could facilitate C–H activation via the CMD mechanism. Using oxime esters as substrates, which possess a N–O bond for the oxidative addition, and alkynes as reagents, a catalytic amount of Cp*Ru(II) provided the desired isoquinoline product.

Keywords : C–H Activation: Ruthenium: Cyclopentadienyl Ligand

Cp*配位子を有する錯体は、C–H 官能基化反応に広く用いられており、特に第 9 族高原子価遷移金属の錯体が主に利用されている。これらの錯体を用いた反応は、高原子価状態の金属中心が C–H 結合の酸性度を上昇させることで水素原子をプロトンとして引き抜く CMD 機構を経ることで達成される。一方、第 8 族遷移金属を有する Cp*Ru(II)錯体による、CMD 機構を経由した触媒的な C–H 官能基化反応はいまだ少ない[1]。主な理由として、Cp*Ru(II)錯体は一般的に電子豊富で還元的な触媒種として利用されており、CMD 機構を経由した C–H 活性化には不向きであることが考えられる[2]。そこで我々は、反応系中で Cp*Ru(II)錯体への基質の酸化的付加によってより高原子価である Cp*Ru(IV)錯体を発生させることで、Cp*Ru(II)触媒の還元力を生かしつつ、C–H 結合活性化が達成可能であると想定した。実際に基質として N–O 結合を有するオキシムエステル、反応剤としてアルキンを用い、触媒量の Cp*Ru(II)錯体存在下で反応させたところ、目的のイソキノリンが得られた。



1) Li, H.; Xie X.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4218.

2) Doerksen, Rosalie S., et al. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4045.

© The Chemical Society of Japan