

新規酸協働型マンガン- salen 錯体を用いたオレフィンのエポキシ化

(九大院理¹・九大基幹²・九大カーボンニュートラル国際研究所³・科学技術振興機構
 4) ○岩尾恭介¹・田島春瑠乃¹・内田竜也^{1,2,3,4}

Acid-Cooperative Manganese-salen-Catalyzed Epoxidation using Hydrogen Peroxide as the Co-oxidant (¹*Graduate School of Sci., Kyushu Univ.*, ²*Faculty of Arts and Sci., Kyushu Univ.*, ³*WIP-I2CNER Kyushu Univ.*, ⁴*JST*) ○Iwao kyousuke¹, Tajima Hruno¹, Uchida Tatsuya^{1,2,3,4}

Metal(oxo) intermediates are highly reactive electrophilic oxidants that facilitate reactions such as C–H oxygenation and olefin epoxidation. Due to their utility, the development of oxidation reactions involving oxo species continues to be a highly active area of research in organic synthesis. Recent studies have revealed that acids can significantly influence the reactivity of metal(oxo) species, enabling precise control over their catalytic performance.

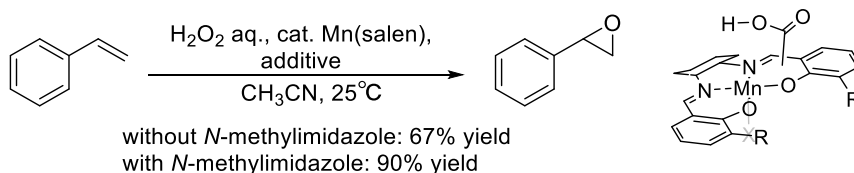
In our research, we also found that a ruthenium catalyst incorporating carboxylic acid as an auxiliary ligand exhibits excellent reactivity when hydrogen peroxide is used as the terminal oxidant. This finding suggests that the complex bearing a carboxylic acid at an appropriate position can induce novel catalytic activity.

Specifically, Mn(salen) complexes are well-known as highly effective catalysts for epoxidation. In this study, we synthesized a novel manganese-salen complex containing an intramolecular carboxylic acid group and investigated its performance in epoxidation reactions. As a result, the complex enabled the effective use of hydrogen peroxide, which has previously seen limited application (Scheme 1). Furthermore, the addition of *N*-methylimidazole (NMI) significantly enhanced the reactivity, achieving the target epoxide in a yield of 90%.

Keyword : *Manganese-salen; Epoxidation; Hydrogen peroxide; Acid-cooperative effect*

金属オキソ中間体は、求電子的な酸化活性種であり、オレフィンのエポキシ化や C–H 酸化反応を進行させる。その有用性から、金属オキソ種を経る酸化反応は、活発に研究されている。これらの研究から酸がオキソ種に作用して反応性を制御できることが報告されている。我々もカルボン酸を補助配位子とするルテニウム触媒が、過酸化水素を共酸化剤に優れた反応性を示すことを見出している。このような知見は、カルボン酸を適切に配置した酸化触媒は新たな反応性を誘起する可能性が示唆された。そこで、オレフィンのエポキシ化の優れた触媒として知られる Mn(salen)錯体におけるカルボン酸の与える効果について興味をもたれた。

そこで、本研究では分子内にカルボン酸を有する Mn(salen)錯体を新たに合成し、エポキシ化の検討を行った。その結果、カルボン酸を有する錯体は、従来は利用が難しかった過酸化水素の効果的な使用を可能にした (Scheme 1)。さらに、NMI を添加する事で反応性が向上し、90%の収率で目的のエポキシドが得られることが明らかとなった。



Scheme 1. Carboxylic acid-cooperative Mn-salen-catalyzed epoxidation.