新規非ヘム型ルテニウム触媒の開発とその C–H 酸化挙動

(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]) ○岡崎 浩志[1]・土居内 大樹[1]・下田 菜々子[1]・山下 和洋[1]・内田 竜也[1,2,3,4]

Development of a Novel Non-Heme Ruthenium Catalyst and Its C–H Oxidation Behavior

([1]*Graduate School of Sci, Kyushu Univ.* [2]*Faculty of Arts and Sci., Kyushu Univ.* [3]*WIP-I2CNER Kyushu Univ.* [4]*JST*) ○Koushi Okazaki[1], Doiuchi Daiki[1], Shimoda Nanako[1], Yamashita Kazuhiro[1], Uchida Tatsuya[1,2,3,4]

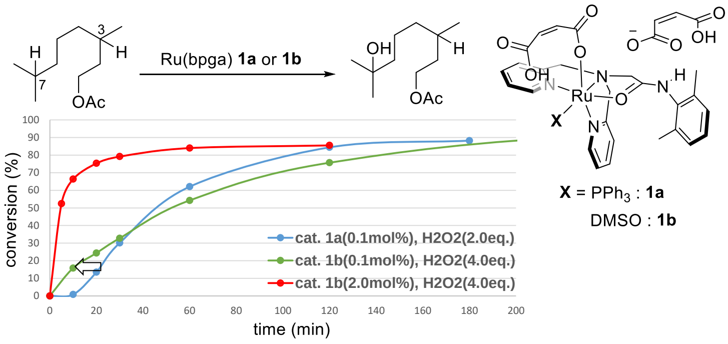
Carbon–hydrogen (C–H) bond functionalization is a useful tool to simplify the synthesis process of target molecules. Because of its benefits, this transformation has received much attention. Recently, we found that a non-heme ruthenium complex **1a**, bearing malic acid as an auxiliary ligand, is an excellent catalyst for highly regioselective C–H oxidation reactions using hydrogen peroxide as the terminal oxidant. However, the mechanistic details of the reaction remain unclear. In this study, to gain mechanistic insight, we started monitoring the reaction.

The reaction involved an initial induction period, and further investigation suggested that the phenomenon was caused by the PPh_3 ligand (Scheme 1). Therefore, we synthesized a new complex **1b**, with DMSO replacing the phosphine ligands, and evaluated its catalytic activity in C–H oxidation. As a result, we succeeded in eliminating the initial induction period. The catalyst converted the substrate to the desired product with comparable site-selectivity and conversion as observed with the **1a**-catalyzed reaction, using four equivalents of hydrogen peroxide as the co-oxidant.

Keywords : ruthenium; C–H oxidation; acid cooperative effect; hydrogen peroxide

有機化合物中に広く存在する炭素–水素（C–H）結合を直接官能基化することができれば合成工程を大幅に簡略化できる。そして、天然物や生物活性物質の C–H 結合を直接修飾できれば新たな生物活性物質の創出にもつながると期待されている。そこで、多様な C-H 結合を位置選択的に変換する効率的な手法の開発が求められている。

最近、我々は、非ヘム型ルテニウム錯体 **1a** が過酸化水素を共酸化剤に高位置選択的 C–H 酸化反応の優れた触媒となることを見出している（Scheme 1）。そこで、同反応の追跡実験を進めたところ初期誘導期間が観測された。その後の検討から PPh_3 が初期誘導期間に関与していることが示唆された。同知見から、新たに DMSO を補助配位子にもつ錯体 **1b** を合成し、その触媒活性を評価した。その結果、初期誘導期間が消失することが明らかとなった。また、**1b** を用いた反応は、過酸化水素を４等量用いることで **1a** と同程度の変換率で進行させることに成功した。



Scheme 1. Activity evaluation of a new Ru-catalyst in C-H oxidation