

2023 年度年次報告書

地球環境と調和する物質変換の基盤科学の創成

2022 年度採択研究代表者

内田 竜也

九州大学 基幹教育院

准教授

ゼロエミッション酸化反応の開発

研究成果の概要

酸化分子変換反応のゼロエミッション化には比較的安定な分子状酸素を酸化活性種へと触媒分子のみで活性化する触媒設計が不可欠である。しかし、分子状酸素を活性化する触媒に求められる電子供与性に優れた配位子は、金属オキソ種の求電子力を低下させ、反応性が不十分で基質適応が狭く、実用性に課題を抱えている。そこで、反応性を改善する手法が必要である。

そのような中、研究者はルテニウム錯体を用いたヨードシルベンゼンを共酸化剤とする C-H 酸化反応の検討において、カルボン酸がその酸性度に応じて C-H 酸化の反応速度が改善することを見出した¹⁾。同効果は、速度論、および計算化学的手法を用いた解析からカルボン酸が静電的にオキソ種の求電子性と塩基性を向上させることが明らかとなった。

同知見から、この活性化効果を分子内で行えばより有効なものになると考えた。そこで、各種ジカルボン酸を配位子に過酸化水素を共酸化剤とする C-H 酸化反応の検討を開始した。

その結果、特にシュウ酸、マロン酸、およびマレイン酸において予想を上回る単位時間当たりの触媒回転頻度 (TOF) の上昇が観られた。特に、マレイン酸を導入した触媒は、僅かな触媒添加量でも、複雑かつ多官能基化された天然物などの基質の C-H 結合を高位置選択的に酸素官能基化する触媒となることが明らかとなった²⁾。なお、これらの成果は、*Adv. Synthe. Catal.*誌において VIP の評価を受け、*Front cover* に選出されている。

同知見から、ルテニウム(サレン)錯体を用いた分子状酸素を共酸化剤とするゼロエミッション型不斉エポキシ化においても、カルボン酸を触媒分子の適切な位置に配置すれば、同様に反応性を向上させられると考えられた。同考察に基づき、各種カルボン酸導入サレン錯体の合成を進め、一部のカルボン酸導入ルテニウム(サレン)錯体において明らかな反応加速効果が認められた。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Tatsuya Uchida, "Development of Catalytic Site-Selective C-H Oxidation", *Chem. Rec.* **2023**, 23, e202300156
- 2) Daiki Doiuchi, Nanako Shimoda, Koshi Okazaki, Tatsuya Uchida, "Acid-Cooperative Transition Metal-Catalysed Oxygen-Atom-Transfer: Ruthenium-Catalysed C-H Oxygenation", *Adv. Synthe. Catal.* **2024**, 366 (9), 2026-2034.