

2024 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

金属オキソ種は活性化されていない C(sp³)-H 結合も酸素官能基化できる有用な酸化活性種であり、その反応性を高めるには電子吸引性補助配位子の導入が一般的である。そこで、Ru(bpga) 錯体を用いた C-H 酸化反応において、カルボン酸がオキソ種の塩基性・求電子性を高めることを見出し、分子内導入で効果がさらに増強されると明らかにした。この知見から、カルボン酸を適切に導入すれば高反応性のオキソ種を生成し、多様な酸素官能基化が可能と考え、新規カルボン酸協働型金属錯体の設計・開発を進めた。

・新規カルボン酸協働型非ヘム型触媒の開発

今回、新たに各種酸協働型遷移金属錯体の合成を行い、その触媒活性について検討を進めた。その結果、2つの酢酸ユニットを導入した錯体が良好な触媒活性を示した。さらに、錯体と同量の F₅BzOH を添加するとその反応性は向上し、80%収率で対応する 7-ヒドロキシ体が 90%の極めて高い位置選択性にて得られることが明らかになった。

・ルテニウム(bpga)錯体を用いた酸化反応の検討

Ru(bpga)錯体では、PPh₃が触媒毒として働き、負の初期誘導期間が観測されていた。そこで、新たに dmso を導入した触媒の合成を行った。得られた錯体は、初期誘導期間の喪失が観測され、同等の反応性を示しつつも若干の位置選択性の向上が認められた。

さらに、同錯体は、アルケンの酸化においても触媒活性を示すことを明らかとした。

・H/D 同位体性キラル分子の触媒的分割

水素(H)および重水素(D)のように同位体元素によって構築される同位体性立体中心は、同位体間に構造的な差がなく単純なメチレンのように振舞う。ゆえに、同位体性キラル分子は、現在も分離できない。

今回、テニウム-サレン錯体 **11**を用いた不斉 C-H アミノ化を用いることで、H/D 同位体性キラル分子を速度論的に分割することに成功し、光学的に純粋な化合物を得ることを達成した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Daiki Doiuchi, Nanako Shimoda, Koshi Okazaki, Tatsuya Uchida, *Adv. Synthe. Catal.* **2024**, 366 (9), 2026-2034.
- 2) Uchida, T. “Iron- and ruthenium-catalyzed atroposelective synthesis of axially chiral compounds” in *Atropisomerism in Asymmetric Organic Synthesis*, S.Takizawa, S. H. Salem (Eds), Chapter 2, pp. 21-43 (2024)
- 3) Uchida T, Irie, R., “Oxidation: C–O bond formation by C–H activation” in *Comprehensive Chirality*, 2nd Edition, J. Cossy (ed), vol 7 “Asymmetric Oxidation and Reduction”, Chapter 7.02, pp. 2–31 (2024)
- 4) Uchida T., Irie, R., “Oxidation: C–N bond formation by C–H activation” in *Comprehensive Chirality*, 2nd Edition, J. Cossy (ed), vol 7 “Asymmetric Oxidation and Reduction”, Chapter 7.05, pp. 122–157 (2024)