

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

2022 年度  
年次報告書

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

酸化反応の「ゼロエミッション化」には、分子状酸素( $O_2$ )を犠牲還元剤を用いることなく活性化する触媒の開発が不可欠である。そして、その実現には、高酸化状態を安定化し、 $O_2$ を活性化する触媒系が求められる。しかし、高酸化状態を安定化は、一方で想定される酸化活性種・オキシ種の求電子性(酸化力)を低下させてしまう。このジレンマの解消が、本研究の重要なファクターの1つであり、従来の分子設計にとらわれないオキシ種の活性化法が必要である。

そのような中、今回、カルボン酸を共存させることで金属オキシ種を経る非ヘム型ルテニウム錯体が触媒するC-H 酸素官能基化反応の反応速度が著しく向上することを見出した。特に pKa 3.0 付近から pKa 0.5 付近のカルボン酸によって急激な反応性の向上が見られることを明らかとした。同傾向は、C-H 結合の結合乖離エネルギーに依存しないことから、反応活性種に直接カルボン酸が作用していることが示唆された。

また、ルテニウム触媒を用いた酸化反応は、原子効率の悪い高原子価ヨウ素試薬を用いなければならなかったが、カルボン酸を添加することで、原子効率・環境適応性に優れた過酸化水素を利用することに成功した。過酸化水素を供酸化剤とするC-H 酸化反応は、一部のジカルボン酸によって著しく加速され、触媒回転頻度最大 600 回転/毎時が観測され、高原子化ヨウ素試薬を用いた際の高い反応位置選択性もほぼ維持されることがわかった。この触媒回転頻度は、我々の知る限り、C-H 酸化触媒として世界最高の値である。

このように、本年度では、金属オキシ種の反応性を支持配位子の電気的性質に頼ることなく、適切な酸性度および構造を有するカルボン酸によって大幅に向上させられることを見出し、 $O_2$ について原子効率に優れた過酸化水素を用いた実用的なC-H 酸化法を達成した。これらの成果は、現在、国際的な学術誌へ掲載準備中である。