



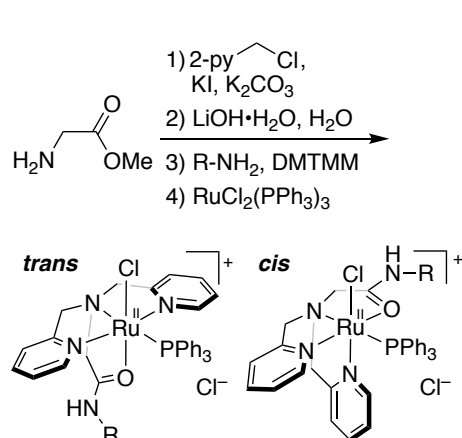
新規ルテニウム-グリシンアミド触媒を用いた位置選択的 C-H 酸化反応 Ruthenium(Glycinamide)-Catalyzed Site-Selective C-H Oxidation

土居内大樹¹、中村達也¹、林裕樹²、内田竜也^{2,3}
(¹九大院理、²九大基幹、³九大 I²CNER)

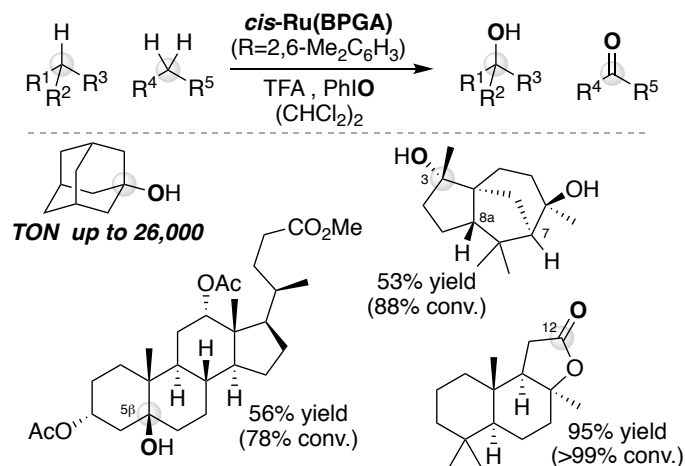
炭素-水素(C-H)結合の酸化は、有機化合物中に豊富に存在する C-H 結合を直接目的の官能基へと変換できるステップエコノミーに優れた物質変換法である。特に、最も代表的な酸素官能基導入法は、有用な合成中間体でもあるアルコール類やケトン類を入手容易な炭化水素から得る有効な手法である。また、複雑な天然物などの C-H 結合の高位置選択的な酸化は、生物活性や物性の直接かつ簡便な改質につながるため、特に注目を集めている。しかし、有機化合物中には、多種多様な C-H 結合が存在するため、これらの C-H 結合を目的の位置にて目的の酸素官能基へと選択的に酸化する必要がある。そこで、近年、実用的な高位置選択的 C-H 酸化法の開発が活発に進められている。しかし、触媒的 C-H 酸化法は、触媒添加量や位置選択性に問題を抱えており新たな手法が求められている。今回、演者らは、新規非ヘム型ビス(2-ピリジルメチル)グリシンアミド (BPGA) ルテニウム錯体が高位置選択的 C-H 酸化反応の優れた触媒となることを見出した^{1,2}。

BPGA 配位子は、入手容易なグリシンエステルから 1)ピリジルメチル化、2)エステル加水分解、および 3)脱水縮合の 3 工程で合成でき、エタノール中にてルテニウム塩と加熱還流することで、2 つのピリジン窒素がルテニウムイオンに対して *trans* 位、あるいは *cis* 位に配位した 2 種の配位異性体を与えた(Scheme 1)。得られた *trans*- および *cis*-Ru(BPGA)錯体は、それぞれヨードシルベンゼン (PhIO) を酸化剤に C-H 酸化の良好な触媒として作用し、特に *cis*-Ru(BPGA)錯体が、高位置選択性を示した。また、本触媒系は、トリフルオロ酢酸(TFA)の添加により反応が大幅に加速され、さらに、最大 26,000 の優れた触媒回転数(TON)が観測された(Scheme 2)。また、本反応系は、天然物等の複雑な骨格を有する基質にも適用でき、立体的に嵩高さの低い 3 級 C-H 結合や活性な 2 級 C-H 結合が選択的に酸化されることが明らかになっている。

本発表では、これらの詳細や機構研究について報告する。



Scheme 1. Synthesis of Ru(BPGA).



Scheme 2. C-H oxidation catalyzed by *cis*-Ru(BPGA).

<参考文献>

- 1) D. Doiuchi, T. Nakamura, H. Hayashi, T. Uchida, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 762-765.
- 2) 内田竜也、土居内大樹、平井剛、特願 2019-123108

発表者紹介

氏名 土居内 大樹 (どいうち だいき)

所属 九州大学大学院

理学府 化学専攻

学年 博士後期課程 1 年

研究室 有機反応化学研究室 (内田研究室)

