

## ルテニウム錯体上の複素環配位子を活性点とした光触媒的基質酸素酸化反応

(筑波大院数物<sup>1</sup>) ○西 太一朗<sup>1</sup>・石塚 智也<sup>1</sup>・名村 七星<sup>1</sup>・小島 隆彦<sup>1</sup>

Photocatalytic substrate oxidation with a heteroaromatic ligand bound to a ruthenium complex using dioxygen as a terminal oxidant (<sup>1</sup>*Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*,)○Taichiro Nishi,<sup>1</sup> Tomoya Ishizuka,<sup>1</sup> Nanase Namura,<sup>1</sup> Takahiko Kojima<sup>1</sup>

Reactions using dioxygen (O<sub>2</sub>) as a terminal oxidant have attracted attention because of their small burden on the environment. However, selective oxidation using O<sub>2</sub> is usually difficult due to the formation of free radicals. In this study, we have developed photocatalytic substrate oxidation using O<sub>2</sub> as a terminal oxidant without its reductive activation. A Ru complex (**1**) bearing a pyrazine moiety as the active site in a heteroaromatic ligand was employed as a photocatalyst for substrate oxidation under visible-light irradiation. Upon photoexcitation, complex **1** was converted to the corresponding dihydro-intermediate (**2**), in which the pyrazine moiety of the ligand received two electrons and two protons from a substrate. The intermediate **2** was readily oxidized by O<sub>2</sub> to complete the catalytic cycle (Fig. 1). In consequence, a 2e<sup>-</sup>-oxidation product of a substrate and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derived from O<sub>2</sub> were obtained. In the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, TON = 240 was achieved in 10 h of reaction time and oxygen-derived H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was generated. The absence of ring-opening products in the oxidation of cyclobutanol suggests that the catalytic reaction proceeds through formal hydride transfer.

**Keywords:** Substrate oxidation; Photocatalysis; Proton-coupled electron transfer; O<sub>2</sub> oxidation

酸素を末端酸化剤とする反応は環境負荷が少ないことから注目されている。しかし、酸素を還元的に活性化するとラジカル種が生成するため、生成物選択性などに問題が生じる。本研究では、酸素を還元的に活性化する過程を含まない有機基質の光触媒的酸素酸化反応を開発した。配位子内に活性点としてピラジン部位を有する Ru 錯体 **1**<sup>[1]</sup>を光触媒に用いて、可視光照射下で、O<sub>2</sub>を酸化剤とする光触媒的基質酸化反応を行った。この Ru 錯体を光励起すると、基質から2電子、2プロトンを経た配位子上のピラジン部位が受け取り、ジヒドロ中間体 **2**<sup>[1]</sup>が生成した。さらに中間体 **2**は、酸素によって容易に酸化され、触媒サイクルが完結した(図1)。ベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの酸化において、反応時間10時間でTON = 240を達成し、酸素由来の過酸化水素が生成した。また、シクロブタノールの酸化反応において開環生成物が見られなかったことから、この触媒反応は形式的なヒドリド(H<sup>-</sup>)移動で進行していると考えられる。

[1] T. Sawaki, *et al. Dalton Trans.* **2020**, 49, 17230.

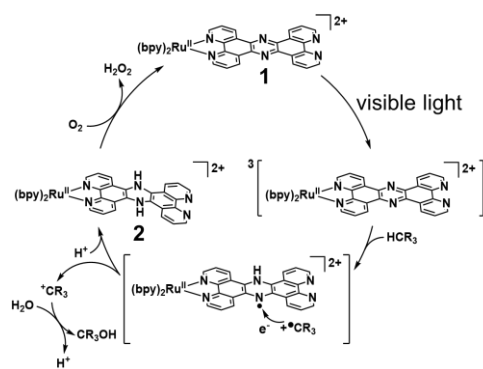


図1 推定される反応機構