

NHC 配位子を有するイリジウム錯体触媒によるアルカンの酸化反応

(奈良女大理) ○芦山さくら・片岡靖隆

Oxidation of Alkanes Catalyzed by Cp* Iridium(III) Dichloro Complexes Bearing the NHC Ligand (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Sakura Yoshiyama, Yasutaka Kataoka

A metal-catalyzed oxidation of alkanes to obtain functional compounds such as ketones and alcohols using O₂ as a sole oxidant has attracted much attention as environmentally benign methods that H₂O is the only byproduct. We report here that Cp* iridium(III) dichloro complexes bearing the NHC ligand can catalyze oxidation of cyclooctane at 100 °C under O₂ atmosphere to afford cyclooctanone and cyclooctanol. Addition of MgSO₄ improves the TON of the products due to the removal of H₂O generated in the oxidation with O₂.

Keywords : NHC ligand; iridium complex; oxidation; oxygen atmosphere; alkane

分子状酸素を酸化剤として、遷移金属錯体触媒によりアルカンをアルコールやケトンなどの機能性含酸素化合物に変換する手法は、主な副生成物が水のみとなる環境にかかる負荷が少ない魅力的な系である。今回私達は、NHC 配位子を有するペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム III 価ジクロロ錯体 **1** が、アルカンの酸化反応の触媒として機能することを見出した。

酸素雰囲気下、シクロオクタン(1 mL)に錯体 **1a** (4 μmol)と MgSO₄ (15 mg)を加え 100 °Cで 15 h 加熱撹拌したところ、シクロオクタンの酸化反応が進行し、シクロオクタノール(TON = 370, 19%)とシクロオクタノール(TON = 43, 2%)が得られた。この酸化反応を MgSO₄ の添加なしで行うと、生成するシクロオクタノンとシクロオクタノールの TON は低下した。この反応におけるシクロオクタンの転化率(61%)に比べ、シクロオクタノンとシクロオクタノールの収率が低いことから、反応系中でシクロオクタノンとシクロオクタノールに対する更なる酸化反応が進行していることが示唆された。また、反応の系時変化から、触媒活性種の調製に必要な誘導期が存在することがわかった。一方、反応温度を 80 °Cにするとシクロオクタンの転化率は 4 %と低下し、シクロオクタンの酸化反応がほとんど進行しなかった。

種々の錯体(**1a~d**)を用いてこの酸化反応における NHC 配位子の置換基の効果について検討した。反応温度を 100 °Cに設定するとどの錯体を用いても顕著な差は観測されなかったが、80 °Cまで反応温度を下げるとベンジル基を有する錯体 **1d** の反応性(シクロオクタンの転化率およびシクロオクタノンとシクロオクタノールの TON)が高くなることがわかった。

