

## 銅錯体を触媒とするアルデヒド存在下でのアルカンの酸素酸化反応機構

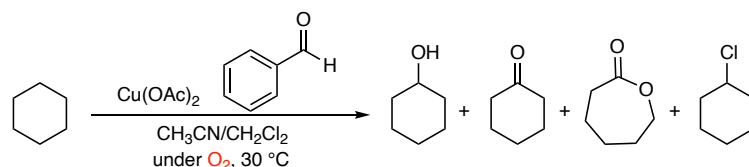
(阪大院工<sup>1</sup>) ○山口 航平<sup>1</sup>・上村 祐也<sup>1</sup>・森本 祐麻<sup>1</sup>・杉本 秀樹<sup>1</sup>・伊東 忍<sup>1</sup>  
 Mechanism of Aerobic Oxidation of Alkanes in the Presence of Aldehydes Catalyzed by Copper Complexes (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kohei Yamaguchi<sup>1</sup>, Yuya Uemura<sup>1</sup>, Yuma Morimoto<sup>1</sup>, Hideki Sugimoto<sup>1</sup>, Shinobu Itoh<sup>1</sup>

Understanding the mechanism of aerobic oxidation of inert alkanes is important to elucidate the enzymatic functions of oxygenases and to obtain guidelines for the development of efficient oxidation catalysts. One of the notable examples of such reaction is the aerobic oxygenation of inert alkanes in the presence of a transition metal catalysts and an aldehydes co-reductant reported by Murahashi and coworkers.<sup>1</sup> In this study, we revisited the Murahashi's reaction using O<sub>2</sub>/Cu(OAc)<sub>2</sub>/RCHO system to elucidate the mechanistic details by kinetics and product analysis. The results suggested that the autoxidation of RCHO by Cu(OAc)<sub>2</sub> is involved in the catalytic alkane oxygenation reaction. Furthermore, it was confirmed that the acyloxy radical (RC(O)O•) generated from the aldehyde abstracts hydrogen atom from the substrate. We also examined the catalytic activity of various copper complexes to develop more efficient catalytic system.

**Keywords :** *Copper Complex; Aldehyde; Aerobic Oxidation; Reaction Mechanism; Alkane Oxidation*

不活性アルカンの酸素酸化反応機構の解明は、酸素添加酵素の機能解明や、効率的な触媒的酸化反応プロセス開発のための指針を得るために重要な課題であり、遷移金属錯体触媒を用いて活発に研究がなされてきた。その中でも、村橋らによって報告された酢酸銅を触媒、アセトアルデヒドを還元剤とするシクロヘキサンの効率的な酸素酸化反応は注目に値する。<sup>1</sup> しかし、反応機構の詳細は不明であった。

本研究では、村橋らによって報告された不活性アルカンの酸素酸化反応機構の解明をめざして、速度論的解析や生成物の詳細な分析を行った。その結果、シクロヘキサンの酸化反応にはアルデヒドの自動酸化反応が関わっていることがわかった。さらに、シクロヘキサンの水素原子を引き抜く活性種は、アルデヒドから生じるアシルオキシラジカル(RC(O)O•)であることが確かめられた。また、酢酸銅に代わる、種々の銅錯体の適用範囲についても検討を行ったので報告する。



1) S.-I. Murahashi, and co-workers, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54, 2706–2710