

2023 年度年次報告書

地球環境と調和しうる物質変換の基盤科学の創成

2022 年度採択研究代表者

三ツ沼 治信

東京大学 大学院薬学系研究科

助教

光エネルギーを利用した温和な条件で進行するアルカンメタセシス反応の開発

研究成果の概要

今年度は前年度までに見出した水素原子移動(HAT)触媒系を基に、本提案の核となるアルカンの末端選択的触媒的水素放出反応の検討を行った。まず LMCT 機構によるセリウム安息香酸塩触媒から発生した安息香酸ラジカルによるアルカンの末端 C-H 選択的引き抜き反応を検討した。しかし、安息香酸に置換基を導入し、検討を行ったものの C-H 引き抜き選択性は全く変化しなかったため、セリウム塩のカウンターアニオンである塩化物アニオンから塩素ラジカルが発生し、アルカンの引き抜きを行っていることが示唆された。そこで所望の安息香酸ラジカルを発生させるために、アクリジンと安息香酸から成る複合体のプロトン共役電子移動(PCET)に着目した。検討の結果、390nm の LED 照射下、安息香酸ラジカルが発生し、アルカンの水素原子移動を行うことが示された。これを基に、種々の立体を持つ安息香酸触媒を検討したが、優位に末端選択的に C-H 結合を引き抜く触媒系は得られなかった。また末端選択的な脱水素を実現するために、脱水素過程を担う金属触媒に置換基を導入し、選択性が向上しないか検討した。脱水素触媒として知られるコバルキシム錯体を基に、配位子に置換基を導入した錯体を検討したが所望の選択性で生成物は得られなかった。

そこでこれらの選択性発現が難しいと判断し、脱水素に続くメタセシス段階で末端選択性が発現できないか検討することにした。一般に、アルケンメタセシスは立体障害の小さい末端アルケンが内部アルケンに対し、約 50 倍の速度で反応することが知られている。そこでまず、モデル分子としてエチルベンゼンを用いて、脱水素・メタセシスのタンデム反応を検討した。その結果適切な HAT 触媒、脱水素触媒を選択することで 20% 所望の生成物が得られることが明らかになった。今後はモデル反応での効率を上げ、アルカン基質での末端選択的な脱水素・メタセシスタンデム反応を見出す。

【代表的な原著論文情報】

- 1) R. Jagtap, Y. Nishioka, S. Geddis, Y. Irie, F. Masaaki, Y. Kobori, R. Adachi, A. Yamakata, H. Mitsunuma, M. Kanai, *ChemRxiv*. DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-s5n5v.