

地球環境と調和する物質変換の基盤科学の創成  
2022 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

三ツ沼 治信

東京大学 大学院薬学系研究科  
特任助教

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

まず本提案の核となるラジカル引き抜き分子(ドナー)とヘテロ芳香環配位子—ニッケル錯体(アクセプター)のデザインを行った。ドナー・アクセプターの設計にあたり、まず対象のアルカンの末端 C-H 結合を切断しうる BDE を有するラジカル引き抜き触媒を DFT 計算にて見積った。その結果、当初設計していたリン酸触媒はアルカン分子の C-H 結合を引き抜くのに十分な BDE を有していないことが明らかになった。一方で、DFT 計算の結果、複数の有望な分子骨格が見いだされた。中でも初期検討の結果、安息香酸触媒にて、アルカン分子の C-H 結合が円滑に観測されることが明らかになった。さらにここでは局所活性化機構としてドナー・アクセプター相互作用に代わる二つの方法を見出した。まずセリウム錯体の選択的励起によるセリウム—配位子間の結合の均等開裂 (LMCT: Ligand to Metal Charge Transfer) にて安息香酸ラジカルが生じ、アルカン分子のラジカルアクセプターへの付加が進行することが明らかになった。また安息香酸のプロトンを経た N-ヘテロ芳香環との光励起による選択的な電子移動が進行し、同様にアルカン分子のラジカルアクセプターへの付加が進行した。これは N-ヘテロ芳香環が安息香酸のプロトンにより、カチオン種となることで長波長化し、化学選択性が発現したものと考えられる。これらの方法は局所的な電子移動が可能なることから当初の反応設計に応用できる。脱水素触媒の設計に関しては、それぞれセリウム触媒と N-ヘテロ芳香環を脱水素触媒候補であるニッケル分子に連結していく予定である。

次にここで見出した安息香酸触媒をもとに、アルカンの末端 C-H 引き抜き選択性を確認した。具体的には芳香環の 2,6 位に嵩高い置換基を導入し、選択性の向上を目指した。現在のところ、末端選択性を発現する触媒は得られていない。今後もより大きな立体を有する触媒を検討するとともに評価系の妥当性を確認する。