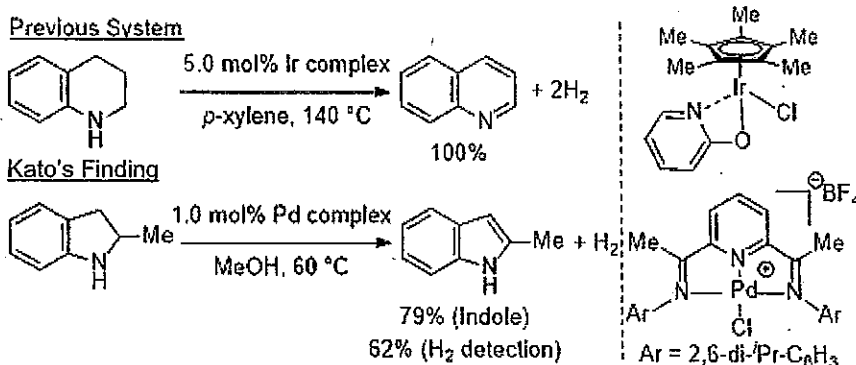


加藤将太は、「水素化社会の実現を見据えた有機化合物からの水素放出反応の開発」というタイトルで、以下の二種類の研究を行った。

1. Pd ピンサー錯体を用いた含窒素化合物からの水素放出反応の開発

当研究室では、光触媒とレドックス活性配位子を有する金属触媒を融合させた新規触媒システムを開発し、インドリンからの水素放出反応を可視光のみで進行させる事に成功している。しかしながらこの触媒システムの反応機構は全く分かっておらず、今後この



の触媒系をさらに発展させるために、加藤は反応機構の解明を目指した。まず反応機構解析に適用できる純度の高い Pd ピンサー錯体の合成を行った。錯体合成の検討の結果、前任者の錯体の合成法では純度の高い錯体は得られず、複数の金属塩が混ざる可能性が高い事が分かったため、合成法そのものを見直す事とした。報告されている合成法を基に、単一の錯体の合成に成功し、これを用いて新たに反応の条件検討を行った。分離された反応系でありながらガスのみを移動させる COware 容器を用い、水素ガスを捕捉する実験を行った。LED 照射下、Pd 錯体のみを用いた触媒系と、光触媒と Pd 錯体の協同触媒系を比較した実験を行った結果、Pd 錯体のみを用いた触媒系がより高い反応性を示す事が分かった。LED 照射下ではある程度の熱が生じるため、Pd 錯体だけを用いた反応系に光の効果があったのかを検証した。遮光条件で 40 度まで温度を上げると LED 照射下と同様の結果が得られ、60 度まで上げるとさらなる収率の向上が確認された。以上の結果から、新たに合成した Pd ピンサー錯体は、光触媒との協同触媒系を必要とせず、加えて一般に 100 度以上の高温条件を必要とする既存の含窒素化合物からの水素放出反応と比較し、60 度という低温下で反応を進行させる高活性な触媒である事を見出した。

2. 新規協同触媒系による炭化水素化合物からの水素放出反応の開発

均一系触媒を用いた炭化水素化合物からの水素放出反応は、有用な水素ガスキャリアであるだけでなく、化学的に有用なオレフィンを合成しうる魅力的な反応である。しかしながらその反応の困難さ故に水素アクセプターを用いない炭化水素化合物からの水素放出反応は数例に限られている。一般的に本反応の最も難しいステップは、金属触媒の C-H 挿入反応であり、本段階の克服のために先行研究は 200 度以上の反応温度や紫外光の使用など過酷な反応条件を必要としている。一方で MacMillan らは近年、光触媒とチオール触媒を用いて系中にラジカリックな C-H 活性化剤を発生させるという手法を報告している。加藤はこの手法と、レドックス活性配位子を用いる前任者の概念を組み合わせる事で、温和な条件下で炭化水素化合物への金属触媒の C-H 挿入反応が実現出来る

と考えた。具体的には、励起された光触媒がチオールを一電子酸化する事でチイルラジカルが生じる。続いて生じたチイルラジカルがテトラリンの C-H 結合をラジカリックに切断し、ベンジルラジカルが発生する。生じたベンジルラジカルと金属触媒が 1 電子的に結合する事で所望の炭素-金属結合が形成できると想定した。

基質にテトラリンを用いて検討を行った。金属触媒、光触媒、有機触媒など種々検討の結果、430 nm LED 照射下、2.5 mol%の $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ 、5.0 mol%の光触媒、5.0 mol%のチオールを組み合わせると中程度の収率で反応が進行する事が分かった。また Fe、Co、Ni、Cu など第一列遷移金属触媒の検討も行ったが、Pd 以外の金属触媒では殆ど反応が進行しないという結果が得られた。同様に反応は光触媒の種類によって大きな影響を受け、一般的な光触媒である $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ir}(\text{dtbpy})_2(\text{bpy})\text{PF}_6$ 、エオシン Y などを用いた時には反応が全く進行しなかった。

同様に用いるチオールも反応性に重要な影響を及ぼす事が分かった。チオフェノール、チオ安息香酸を用いた場合、反応が全く進行しなかった。これらの結果により特定のチオールが反応活性に大きく影響している事が分かった。チオールの構造を変換することで、さらに効率の高い反応系を見出している。最終的に 2.5 mol%の $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2(\text{MeCN})_4$ とチオールを用い、溶媒の濃度を 0.125 M にし、室温下にて 60 時間まで反応時間を伸ばす事で、ナフタレンを収率 84%で得る事が出来た。また対照実験の結果により、三つの触媒からなる協同触媒系と光照射が本反応系に必須である事を確かめている。COWare 容器を用いた水素捕捉実験から、本触媒系においても水素放出が進行している事も証明している。

反応機構の研究は現在進行中であるが、まず励起された光触媒が、チオールを 1 電子酸化する事でチイルラジカルが形成する。生じたチイルラジカルがテトラリンのベンジル位の炭素水素結合を切断し、ベンジルラジカルが生成する。一方で 1 電子還元された光触媒は Pd 錯体 A を還元し、Pd 錯体 B が生じる。続いて Pd 錯体 B とラジカル種のカップリングが進行する事で、鍵中間体であるアルキル Pd 中間体 C が形成される。Pd 中間体 C からベータ水素脱離が進行する事で、Pd ヒドリド種 D とジヒドロナフタレンが生じる。最後に Pd 錯体 D と外部酸による分子間の水素ガス放出反応が進行し(VI)、Pd 錯体 A が再生する事で触媒サイクルが完結すると想定している。

以上の業績は、安定な C-H 結合を温和な条件で活性化して飽和炭化水素から不飽和結合を作っていく方法の開発に有意に寄与するものであり、博士(薬科学)の学位論文として合格と認められる。