

2023 年度年次報告書

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出

2019 年度採択研究代表者

伊藤 肇

北海道大学 大学院工学研究院

教授

レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学

主たる共同研究者:

高谷 光 (帝京科学大学 生命環境学部 教授)

前田 理 (北海道大学 大学院理学研究院 教授)

八木 亜樹子 (名古屋大学 トランスフォーメティブ生命分子研究所 特任准教授)

研究成果の概要

1. メカノケミカル法によるバーチ還元プロセスの超効率化:バーチ還元は、芳香族化合物を部分的に還元できる信頼性の高い方法である。我々はボールミルと添加剤としてアミンを用いる方法により、リチウム金属を用いたバーチ還元がこれまでよりはるかに高速に実施できることを明らかにした。また、より資源として豊富なナトリウムを用いたバーチ還元やより安定なカルシウム金属もちいたメカノケミカルバーチ還元にも成功した。^{1,2}

2. Ni/メカノドックス複合触媒系の開発:フォトドックス触媒によって、遷移金属触媒の活性化を組み込んだ触媒反応の開発が盛んであるが、これを我々が開発したメカノドックス触媒により実現した。世界で初めて、チタン酸バリウムとニッケル触媒と組み合わせることで、ニッケル触媒だけでは困難な脂肪族アミンと有機ハロゲン化物とのカップリング反応に成功した。³

3. ポリマーのメカノケミカル活性化によるフリーラジカル発生:フリーラジカルは有機合成における重要な活性種であるが、ラジカル開始剤として AIBN のような不安定な化合物が必要であることが課題とされていた。ポリマーに機械的刺激を与えると、主鎖が切断されて、メカノラジカルが生じるが、これを積極的にフリーラジカル反応の開始剤として用いることに成功した。⁴

特にポリマーの活性化のメカニズムに関しては、前田グループのAFIR法を用いた反応解析により、メカノラジカル発生のメカニズムや、ポリマーによって効率が異なる理由などを明らかにした。

4. 難溶性有機金属錯体の高効率合成:Tris-Cyclometalated Iridium(III)錯体は、発光材料、あるいは光触媒として有用であるが、本研究では、メカノケミカルな方法を用いることで、これまでよりはるかに短い時間で当該錯体の合成に成功し、さらにこれまでは不可能であったワンポット合成などにも成功した。⁵

【代表的な原著論文情報】

- 1) Gao, Y.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217723.
- 2) Kondo, K.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 4452.
- 3) Seo, T.; Kubota, K.*; Ito, H.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202311531.
- 4) Kubota, K.*; Jiang, J.; Kamakura, Y.; Hisazumi, R.; Endo, T.; Miura, D.; Kubo, S.; Maeda, S.; Ito, H.* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 1062.
- 5) Kubota, K.*; Endo, T.; Ito, H.* *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 3365.