

白川 英二

関西学院大学理工学部
教授

アニオンラジカル制御が拓く革新的電子触媒系

§ 1. 研究成果の概要

資源・エネルギー問題が深刻化する中、有用化合物を省資源・省エネルギーで合成するための化学プロセスを実現する必要がある。例えば、1) 稀少な金属を触媒として使わない、2) エネルギーの大量消費につながる熱エネルギーを合成プロセスに用いない、などが目標として挙げられる。本研究では、 π 共役系化合物・フッ素化物・非天然アミノ酸・糖などの有用化合物を省資源・省エネルギーで合成するために、「アニオンラジカル種」という電子的に非常に活性な化学種に着目した研究を展開している。この活性種の反応性は未だ不明な点が多く、有機化学的な変換を効率よく行うには、電子を能動的に制御する必要がある。そこで、①電子制御法の多面的検証(アニオンラジカル発生法)、②活性種解析、③革新的反応開発、④有用物質合成の実現というアプローチで本研究課題を実施している。

30年度は①から③に取り組み、次に挙げる成果を得た(図1)。

- ① 電子制御法の多面的検証における成果(成果1): 従来、反応の鍵を握るハロゲン化アールのアニオンラジカル種の発生には高温が必要であった。本研究では、可視光と光レドックス触媒を用いて、ハロゲン化アールのアニオンラジカル種の室温条件下での発生に成功し、さらにハロゲン化アールとアール亜鉛反応剤やアールホウ素化合物のクロスカップリング反応の室温での進行に結びつけた。また、電極上で同様の電子制御を実現できると期待し研究を展開した結果、室温でアニオンラジカル種の発生が示唆された。さらに、本アニオンラジカル種の化学を応用して、ジフルオロメチル化反応には「光+フロー系」を利用し、脂肪族化合物の反応には電子豊富な塩基を組み合わせ、反応を実現した。
- ② 活性種解析における成果(成果2): アニオンラジカル種などの過渡種は、これまで直接的観測は困難であったが、本研究では EPR や理論計算を援用し、本研究の鍵であるアニオンラジカル種を追跡した。その結果、未だ直接的な観測には至っていないものの、アニオンラジカル種

を経由して生じるラジカル種の検出および DFT 計算による理論的解釈に成功した。

- ③ 革新的反応開発における成果 (成果 3) : ①と②を精査し、熱エネルギーに頼らないアリール化・アルキル化・ジフルオロアルキル化を達成した。

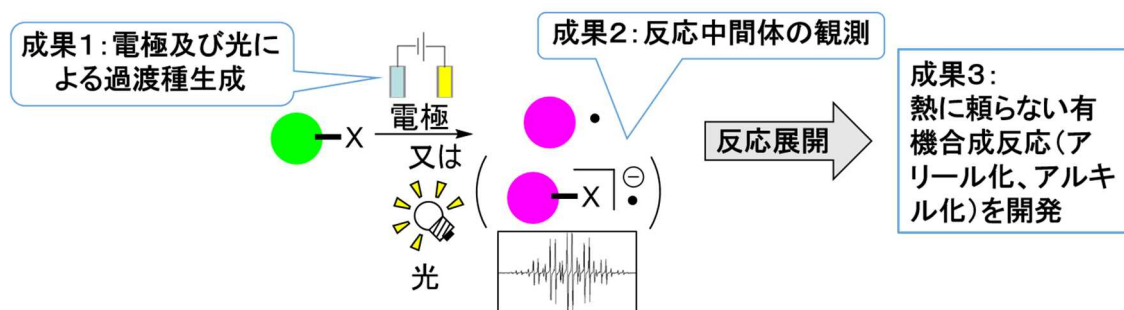


図1 成果概要

§ 2. 研究実施体制

(1) 白川グループ

① 研究代表者: 白川 英二 (関西学院大学理工学部 教授)

② 研究項目

- ・電子制御法の多面的検証 (光、塩基)
- ・反応機構解析 (スペクトル測定)
- ・革新的反応開発 (アリール・アルケニル化反応)
- ・実用化反応 (医薬品・電子材料合成)

(2) 安倍グループ

① 主たる共同研究者: 安倍 学 (広島大学大学院理学研究科 教授)

② 研究項目

- ・反応機構解析 (スペクトル測定、量子化学計算)

(3) 小池グループ

① 主たる共同研究者: 小池 隆司 (東京工業大学科学技術創成研究院 助教)

② 研究項目

- ・電子制御法の多面的検証 (光)
- ・反応機構解析 (スペクトル測定)
- ・革新的反応開発 (アリール・アルケニル化反応、アルキル化反応、
反応集積化、選択的反応)
- ・実用化反応 (医薬品・電子材料合成)

(4) 西形グループ

① 主たる共同研究者: 西形 孝司 (山口大学大学院創成科学研究科 准教授)

② 研究項目

- ・電子制御法の多面的検証 (光: 塩基: 金属)
- ・反応機構解析 (スペクトル測定: 量子化学計算)
- ・革新的反応開発 (アルキル化反応: 反応集積化)
- ・実用化反応 (医薬品、電子材料合成)

(5) 野上グループ

① 主たる共同研究者: 野上 敏材 (鳥取大学大学院工学研究科 准教授)

② 研究項目

- ・電子制御法の多面的検証 (電極)
- ・反応機構解析 (スペクトル測定)
- ・革新的反応開発 (反応集積化)
- ・実用化反応 (電解自動合成装置への実装)