

2024 年度年次報告書

材料の創製および循環に関する基礎学理の構築と基盤技術の開発

2024 年度採択研究代表者

西本 能弘

大阪大学 大学院工学研究科

准教授

炭素－フッ素結合の開裂/再形成を鍵とするフッ素循環有機合成

研究成果の概要

フッ素を循環させる触媒反応の開発を目指して、炭素-フッ素変換反応に重要な光触媒の分子設計・合成・触媒活性評価、および機械学習による触媒活性と分子構造の相関の考察を行った。今年度は、PFAS の炭素-フッ素結合のアリル化反応において、フェノール類の光触媒活性の評価を行った。また、触媒活性における置換基効果について詳細な検討を行った。

パーフルオロアルキルアレーンとアリルスズとの反応において、アミン添加および可視光照射条件下、様々なフェノール類の光触媒活性を検討した。単純なフェノールは全く活性を示さなかったが、興味深いことにカテコールは触媒活性を示し、目的生成物が得られた。また、カテコールの位置異性体であるレゾルシノールおよび 1,4-ヒドロキノンは全く触媒効果がなかった。カテコール上の置換基効果を検討し、最終的にはフッ素基を有するカテコールが最適な触媒であることが判明した。また、カテコールのベンゼン環上の置換基の変更により触媒活性が変化することも見出した。これは、カテコールの光触媒活性を置換基効果により制御可能だということを示唆する有望な結果である。

カテコール類の特異な触媒活性機構を解明するために、各種スペクトル実験を行った。特に ^1H NMR にて重要な知見が得られた。カテコールに対してアミン ($\text{Ni}(\text{Pr})_2\text{Et}$) を添加していくにつれて、そのヒドロキシ基のシグナルが高磁場シフトしつつ、ブロードニングした。ただし、別途合成したカテコールのアニオン体とは異なるシグナルであった。すなわち、アミンはカテコールのプロトンを完全に引き抜いているわけではなく、水素結合錯体を形成していることが示唆された。このとき、オルト位のヒドロキシ基が水素結合により、この水素結合錯体を安定化していることがカテコール類の特異的に高い触媒活性の理由だと考察している。現在、カテコール類の機械学習による触媒活性と分子構造の相関の考察を進めている。