

2022 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	久保田浩司
研究機関名	北海道大学
所属部署名	大学院工学研究院
役職名	准教授
研究課題名	固相メカノラジカルの化学と応用

研究成果の概要

これまでの有機合成化学では、熱や光、電気などにより分子を活性化し、目的の反応を進行させることが一般的である。一方、叩く、引っ張る、押す、といったマクロな機械的刺激により促進される有機化学反応や触媒は稀である。本研究では、高分子材料に機械的な作用を加えることにより発生する高分子メカノラジカルを活用した新しい合成反応の開発に取り組んだ。その結果、以下の2つのメカノラジカル反応を見出した。

1. プラスチック材料をラジカル開始剤として用いるラジカル脱ハロゲン化反応

ラジカル開始剤を用いるラジカル連鎖反応は、有機合成化学において重要な合成アプローチである。しかし、過酸化物やアゾ化合物など爆発性のある開始剤が一般に用いられており、より安全で簡便な代替法が求められていた。本研究では、ポリエチレンなどのプラスチック材料をボールミルすることで発生する高分子メカノラジカルを、ラジカル開始剤とするラジカル脱ハロゲン化反応の開発に成功した (K. Kubota, H. Ito et al. J. Am. Chem. Soc. under revision)。このアプローチでは、安定で安価なプラスチック材料をラジカル開始剤として活用することができ、安全性の高い新しい合成プロセスの構築が期待される。現在、リバイス対応に向けた追加実験等を行っている。

2. プラスチック材料をラジカル開始剤として用いる C-H フッ素化反応

上記のアプローチをラジカル連鎖型 C-H フッ素化反応に応用した。その結果、ポリスチレンを開始剤として用いて、求電子的フッ素化試薬と炭化水素化合物をボールミル条件下反応させると、目的の C-H フッ素化体が高収率で得られた。この反応は、系中で発生したメカノラジカルが求電子的フッ素化試薬を活性化することで、ラジカル連鎖型フッ素化が進行する。こちらについても、論文としてまとめるべく、実験を進めている。