

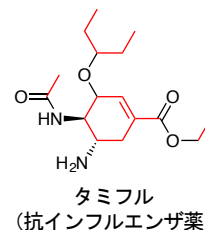
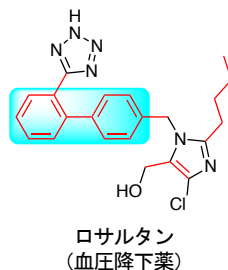
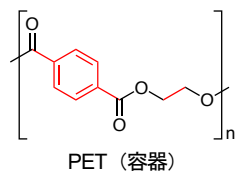
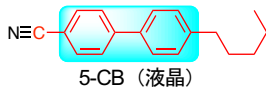
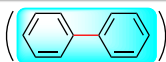
電子触媒クロスカップリング反応

(関西学院大学 理工学部 環境・応用化学科 白川研究室)

有機化合物: 日常生活に欠かせないもの (例として右図)

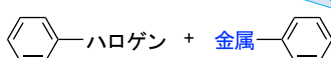
炭素-炭素結合 (右図の赤の結合) で形作られる

ベンゼン環同士をくっつけるのは、重要だが難しかった...



クロスカップリング反応

自らは変化せずに
反応を促進するもの



触媒の変遷

～1970 年: 無触媒では無反応

1970 年代: パラジウム (Pd)
・ノーベル化学賞 (2010 年: 根岸・鈴木)

2000 年前後: 鉄 (Fe)
・存在量の多い遷移金属を活用

2010 年～: 電子 (e⁻)
・最小の触媒 (Pd の 1/200,000 の質量)
・普遍に存在し、廃棄物も出ない
我々のグループで進行中の研究

触媒の比較

存在量 (モル基準) 質量 (廃棄物量)

Pd

Fe

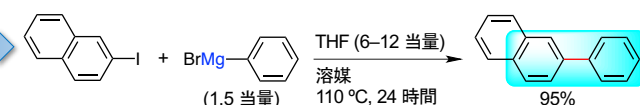
e⁻

できるだけ限りあるものを使わず、
廃棄物を出さないという観点から
望ましいのは、e⁻ > Fe > Pd

では、電子はどこからやってきて、
どのように触媒として働くのか?

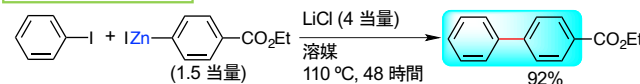
電子触媒クロスカップリング反応 (代表例)

熊田-玉尾-Corriu 型カップリング



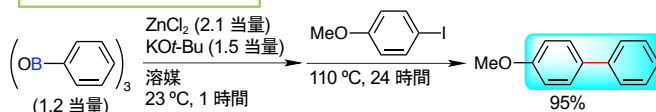
E. Shirakawa, Y. Hayashi, K. Itoh, R. Watabe, N. Uchiyama, W. Konagaya, S. Masui, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 218-221.

根岸型カップリング



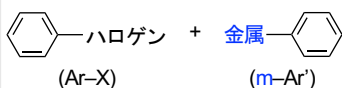
E. Shirakawa, F. Tamakuni, E. Kusano, N. Uchiyama, W. Konagaya, R. Watabe, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 521-525.

鈴木-宮浦型カップリング

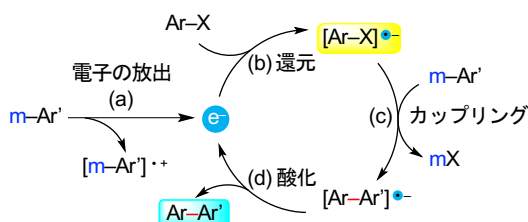


K. Okura, T. Teranishi, Y. Yoshida, E. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 7186-7190.

緑で囲った二つは、ノーベル化学賞の対象となった遷移金属触媒反応



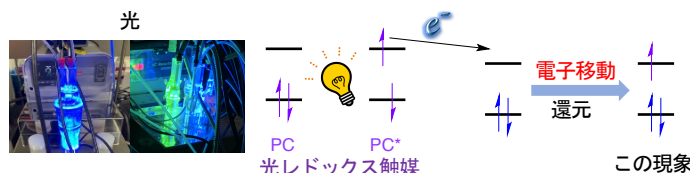
反応機構



✓段階 (a) が最も遅く、ここにエネルギーが必要!

これまで→加熱することでエネルギーを供給 (大量の熱エネルギーが必要)

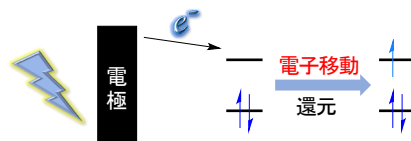
これから→光を照射することでエネルギーを供給 (光エネルギーの利用)



光レドックス触媒の励起された電子は、Ar-X に移動できる
→加熱しなくても電子触媒クロスカップリング反応が進行する!

これから→電気を流すことでエネルギーを供給 (電気エネルギーの利用)

電気



電位をかければ、電子は電極から Ar-X に移動する
→加熱しなくても電子触媒クロスカップリング反応が進行する!

この現象を利用

CREST「革新的反応」に採択されているテーマ (～2024年)

