2023 年度

創発的研究支援事業　年次報告書

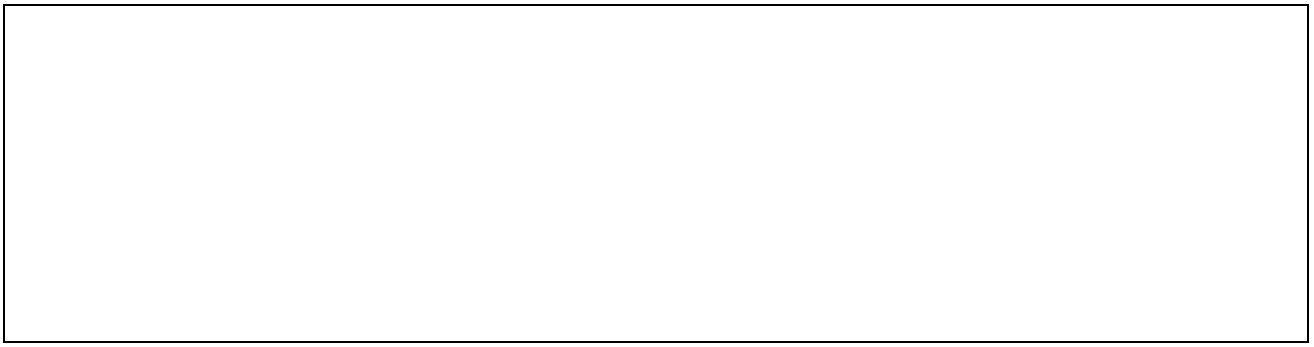
研究担当者	久保田浩司
研究機関名	北海道大学
所属部署名	大学院工学研究院
役職名	准教授
研究課題名	固相メカノラジカルの化学と応用
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

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、バルク金属や高分子材料をボールミルによって機械的に活性化させることで、力によって促進される新しい合成反応の開発に成功した。

1.　メカノケミカル法によるバーチ還元反応の超高速化

バーチ還元反応は、芳香族化合物を部分的に還元できる重要な方法であるが、反応メディアとしてよく使われる液体アンモニアの取り扱いや不活性ガス雰囲気での複雑な実験操作の必要性がネックとなっていた。本研究では、ボールミル法を活用することで、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進行することを明らかにした（Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202217723.)。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も効率よく進行することを明らかにした(Chem. Sci. 2024, 15, 4452-4457)。また、より安全性の高いカルシウム金属を用いたメカノケミカルバーチ還元反応の開発にも成功した(Chem. Lett. 2024, 53, upae060.)。

2.　プラスチック材料をラジカル開始剤として用いる合成反応

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、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や C-H フッ素化反応の開発に成功した（J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 1062.)。また、北大・前田研のＡＦＩＲ法を用いた機構解析により、メカノラジカル発生のメカニズムや、ポリマーによって反応効率が異なる理由などを明らかにした。