

プラスチック材料を開始剤とするラジカル反応の開発

～医薬品や機能性材料をより安全で環境に優しく生産するための有機合成プロセスの開発へ～

ポイント

- ・ボールミルを用いたメカノケミカル条件下で、プラスチック材料がラジカル反応の開始剤として機能。
- ・従来の爆発性のあるラジカル開始剤の代替として、安全かつ安価なプラスチック材料を使用可能。
- ・医薬品や機能性材料を安全でクリーンに生産するための新しい有機合成プロセスの開発に期待。

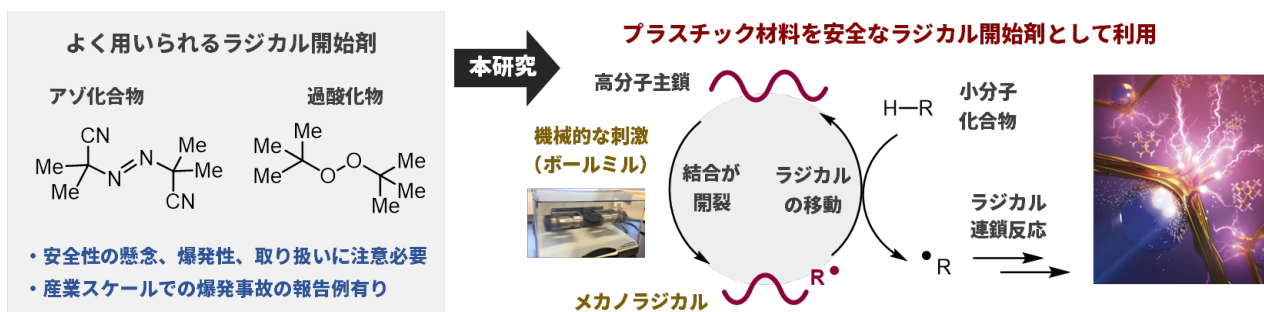
概要

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点（WPI-ICReDD）、同大学大学院工学研究院の伊藤肇教授、久保田浩司准教授らの研究グループは、ボールミル^{*1}を用いたメカノケミカル法を用いることで、プラスチック材料をラジカル開始剤^{*2}として用いるラジカル連鎖反応の開発に成功しました。

ラジカル連鎖反応は、医薬品・生理活性物質や機能性材料の合成などに幅広く用いられている重要な有機合成反応の一つです。この反応は、一般的にラジカル開始剤と呼ばれる反応剤が必要です。従来、ラジカル開始剤としてアゾ化合物や過酸化物、有機金属化合物などが用いられてきましたが、それらの試薬は反応性が高く、爆発性の懸念がありました。したがって、安全で取り扱いが容易なラジカル開始剤の開発が求められていました。

研究グループは、ボールミルを用いたメカノケミカル条件下、ポリエチレンなどの汎用プラスチックがラジカル開始剤として機能することを見出しました。この方法では、プラスチック材料をボールミルで粉砕することで発生するメカノラジカル^{*3}が、小分子を活性化することでラジカル連鎖反応が進行します。また、本手法では有害な有機溶媒を用いずにラジカル連鎖反応を実施できることも特徴の一つです。今後、安全で高効率かつ環境に優しい省溶媒メカノケミカル有機合成プロセスの開発が期待できます。

本研究成果は、2023年12月22日（金）、Journal of the American Chemical Society 誌にオンライン掲載されました。



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連鎖反応を開発した。プラスチック材料をボールミルで粉砕することで発生するメカノラジカルが、小分子を活性化することでラジカル連鎖反応が進行。この反応は爆発性の懸念があるラジカル開始剤を必要とせず、また有機溶媒を用いることなく実施可能。今後、安全で環境に優しい新しい物質生産プロセスの開発に期待。

【背景】

ラジカル連鎖反応は、有機合成化学の分野で古くから盛んに研究されており、医薬品・生理活性物質や機能性材料の合成などに幅広く用いられています。一般的に、この反応は少量のラジカル開始剤を添加することで進行します。しかし、ラジカル開始剤として幅広く用いられているアゾ化合物や過酸化物、有機金属試薬は非常に反応性が高く、潜在的に爆発性の危険があります（図1）。実際に、産業スケールでの爆発事故も報告されています。したがって、安全で取り扱いが容易なラジカル開始剤の開発が求められていました。

【研究手法及び研究成果】

プラスチック材料をボールミルで粉砕すると、高分子主鎖が開裂してメカノラジカルが発生することが古くから知られています（図2）。この知見をもとに本研究では、プラスチック材料から発生するメカノラジカルを、ラジカル連鎖反応の開始剤として利用できないかと考えました。検討の結果、ボールミルを用いたメカノケミカル条件下、ポリエチレンもしくはポリビニルアセテートがラジカル開始剤として機能し、ラジカル脱ハロゲン化反応が効率よく進行することを見出しました（図3）。また興味深いことに、ポリエチレン製のプラスチック袋をラジカル開始剤として用いることも可能でした（図4）。この反応は爆発性の懸念があるラジカル開始剤を必要とせず、また有機溶媒を用いることなく実施することができます。

【今後への期待】

今後、このプラスチック材料を用いたラジカル反応開始法を活用することで、安全性に優れた環境調和型有機合成プロセスの開発が期待できます。また、従来の方法では複雑な反応セットアップや高価な高純度の有機溶媒が必要ですが、この方法にはそれらによるコストがかからないため、生産プロセスのコストダウンが期待されます。さらに、本手法はプラスチック廃棄物の再利用法としても期待できます。

【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学（JPMJCR19R1）」、創発的研究支援事業 FOREST「固相メカノラジカルの化学と応用（JPMJFR2011）」、文部科学省科学研究費補助金「基盤研究 A」（22H00318）、「挑戦的研究（開拓）」（22K18333）、「基盤研究 B」（21H01926）、「学術変革領域研究 A（デジタル有機合成）」（22H05328）、文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム（WPI）の支援のもとで実施されました。

【関連する研究成果】

- ① 2019年1月11日付プレスリリース：固体状態で進行するクロスカップリング反応を開発～有機溶媒の使用による廃棄物、コスト、毒性や安全性の解決へ～
URL：https://www.hokudai.ac.jp/news/190111_pr2.pdf
- ② 2021年3月31日付プレスリリース：溶けない化合物でも使えるクロスカップリング反応の開発～有機合成化学における「低溶解性による合成の限界」の解決に期待～
URL：https://www.hokudai.ac.jp/news/pdf/210331_pr2.pdf
- ③ 2021年11月18日付プレスリリース：120年の歴史を塗り替える：ペースト状グリニャール試薬の合成に成功～有機溶媒の使用量を劇的に低減する新しい物質生産プロセスの構築へ～
URL：https://www.hokudai.ac.jp/news/pdf/211119_pr.pdf

- ④ 2023年3月10日付プレスリリース：メカノケミカル有機合成反応に特化した触媒の開発に成功～有機溶媒の使用量を低減する環境調和型物質生産プロセスの拡充へ～
URL：https://www.hokudai.ac.jp/news/pdf/230310_pr.pdf
- ⑤ 2023年4月5日付プレスリリース：空気下、室温で実施可能な超高速バッチ還元反応を開発～ボールミルを用いたメカノケミカル法により、従来の溶液合成の制限を克服～
URL：https://www.hokudai.ac.jp/news/pdf/230405_pr2.pdf

論文情報

論文名	Using Mechanochemistry to Activate Commodity Plastics as Initiators for Radical Chain Reactions of Small Organic Molecules (メカノケミストリーを利用して汎用プラスチックを有機小分子のラジカル連鎖反応の開始剤として使用する)
著者名	久保田浩司 ^{1,2} 、Julong Jiang ³ 、鎌倉有里 ⁴ 、久積怜苑 ⁵ 、遠藤 円 ⁵ 、三浦大洋 ⁵ 、久保翔太郎 ¹ 、前田 理 ^{2,3} 、伊藤 肇 ^{1,2} (1北海道大学大学院工学研究院、2北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)、3北海道大学大学院理学研究院、4北海道大学工学部、5北海道大学大学院総合化学院)
雑誌名	Journal of the American Chemical Society
DOI	10.1021/jacs.3c12049
公表日	2023年12月22日(金)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)・同大学院工学研究院
教授 伊藤 肇 (いとうはじめ)

T E L 011-706-6561 (FAX 兼用) メール hajito@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://itogrouphp.eng.hokudai.ac.jp/>

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)・同大学院工学研究院
准教授 久保田浩司 (くぼたこうじ)

T E L 011-706-6563 (FAX 兼用) メール kbt@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://itogrouphp.eng.hokudai.ac.jp/>

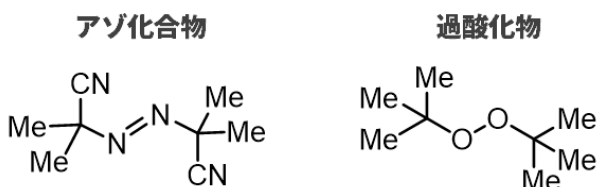
配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

よく用いられるラジカル開始剤



- ・安全性の懸念、爆発性、取り扱いに注意必要
- ・産業スケールでの爆発事故の報告例有り
- ▶ より安全な代替法が求められていた

図 1. 一般的によく用いられているラジカル開始剤は反応性が高く、爆発性の懸念があった。したがって、安全で取り扱いが容易なラジカル開始剤の開発が求められていた。

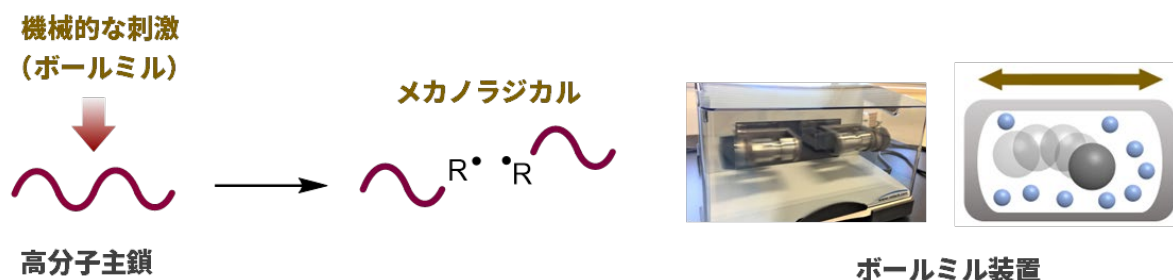


図 2. プラスチック材料（高分子化合物）をボールミルすると、高分子主鎖を構成する共有結合が均等開裂し、メカノラジカルが生じる。これをラジカル開始剤として使えないかと着想した。

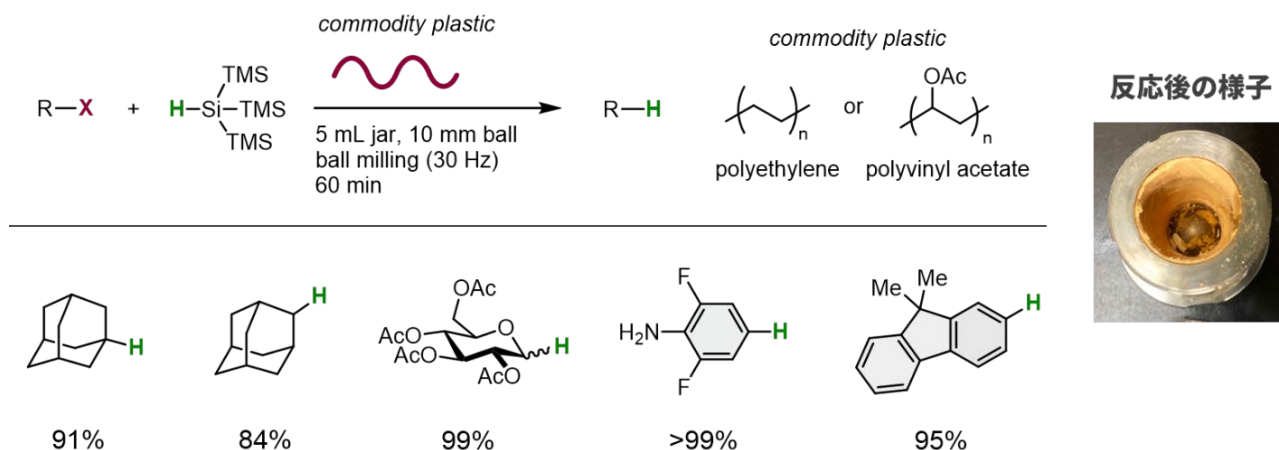


図 3. ボールミルを用いたメカノケミカル条件下、ポリエチレンもしくはポリビニルアセテートから発生するメカノラジカルがラジカル開始剤として機能し、ラジカル脱ハロゲン化反応が進行した。

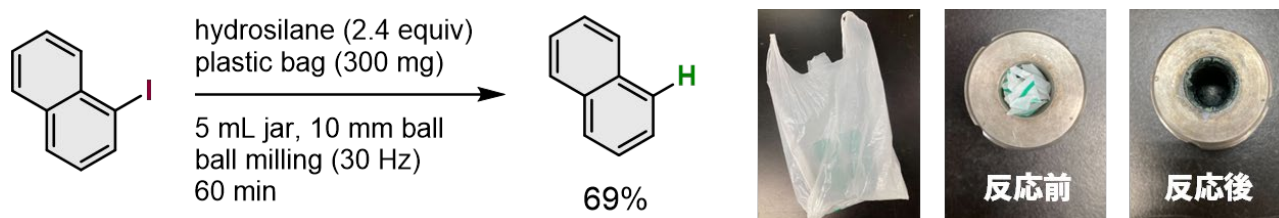


図 4. ポリエチレン製プラスチック袋をラジカル開始剤として用いても反応が進行した。プラスチック廃棄物の新しい再利用法としても期待される。

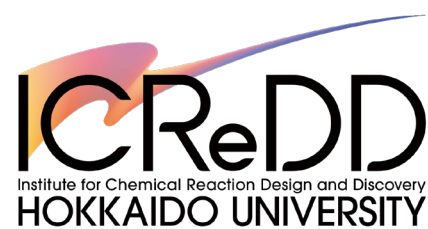
【用語解説】

- *1 ボールミル … 粉砕機的一种で、セラミックなどの硬質のボールと材料の粉を円筒形の容器に入れて回転させることによって、材料をすりつぶして微細な粉末を作る装置。近年、有機合成にも応用されている。
- *2 ラジカル開始剤 … ラジカル反応を進めるために穏和な反応条件でラジカルを発生させる化合物。ラジカル開始剤は一般に結合エネルギーの小さな弱い結合を持つ。
- *3 メカノラジカル … ラジカルとは一般的に不対電子を持つ原子や分子のことである。高分子鎖を構成している共有結合が力学的刺激によって均等開裂し、発生するラジカルのことを特にメカノラジカルと呼ぶ。

【WPI-ICReDD について】

ICReDD (Institute for Chemical Reaction Design and Discovery、アイクレッド) は、文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)」に採択され、2018年 10 月に本学に設置されました。WPI の目的は、高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり、ICReDD は国内にある 18 の研究拠点の一つです。

ICReDD では、拠点長の下、計算科学、情報科学、実験科学の三つの学問分野を融合させることにより、人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問、「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し、新しい化学反応や材料の創出を目指しています。



World Premier International
Research Center Initiative