

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」  
2023～2028年度

2026  
Mar.

News Letter

29

# 炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

## ● 研究紹介

利用可能な炭素資源の拡張を実現する  
グリーンメカノケミストリー

北海道大学大学院工学研究院・准教授  
A03班 久保田 浩司

## ● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



# Green Catalysis



## 研究紹介



「利用可能な炭素資源の拡張を実現するグリーンメカノケミストリー」

北海道大学大学院工学研究院・准教授

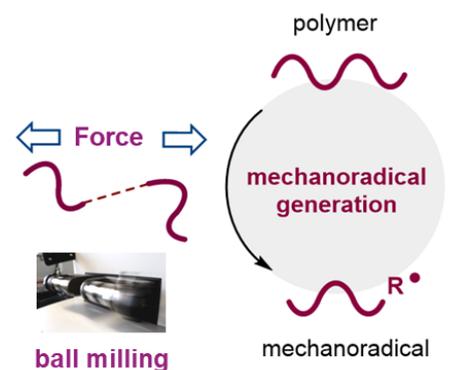
A03 久保田 浩司

Email: [kbt@eng.hokudai.ac.jp](mailto:kbt@eng.hokudai.ac.jp)

### 1. はじめに

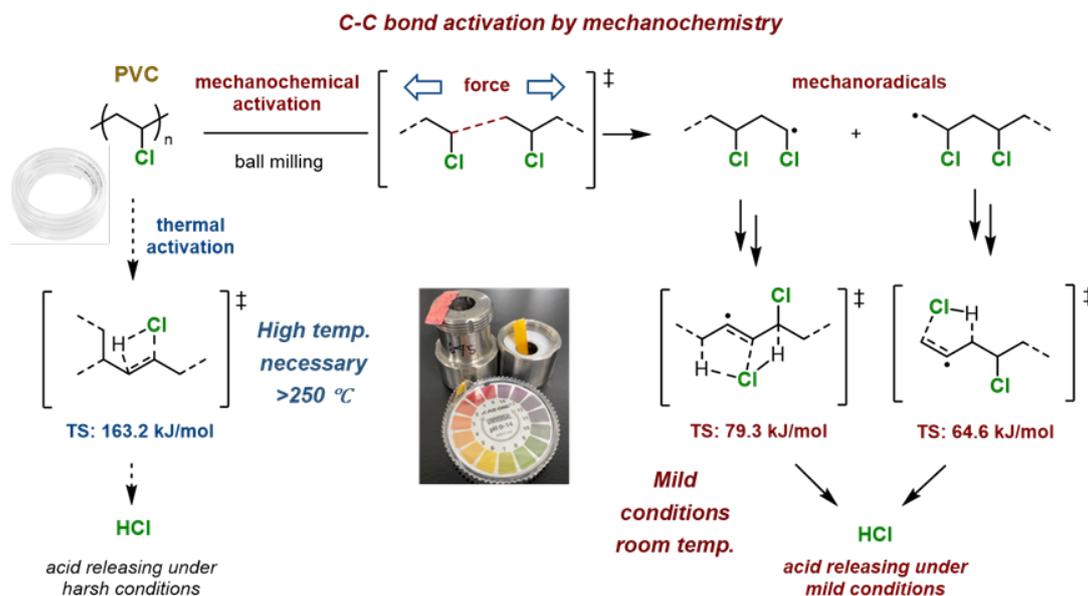
ラジカルは、古くから研究されてきた高活性化学種である。その高い反応性ゆえに、選択的な発生およびその電子移動反応の精密制御は一般に困難である。しかし近年、光や電気化学を利用した手法の発展により、穏和な条件下でラジカルを発生させる方法が数多く見出され、精密有機合成へと応用されてきた。したがって、外部刺激を活用することがラジカル反応の制御における重要な戦略であることが明らかとなっている。そこで

本研究では、光や電気以外のエネルギーを利用できれば、概念的に新しいラジカル型分子変換反応の開拓につながるのではないかと着想した。この考えに基づき、我々は機械的エネルギーによってラジカル発生を制御する新規触媒および方法論の開発を進めている。特に本研究では、高分子化合物をボールミル処理することで生じるメカノラジカルを活用した新反応の創出に焦点を当てている<sup>[1]</sup>。



### 2. これまでの研究成果

我々は以前、ポリエチレンやポリビニルアセテートなどのプラスチック材料から生成するメカノラジカルを開始剤とする固体ラジカル脱ハロゲン化反応の開発に成功した<sup>[2,3]</sup>。本反応では、メカノケミカル条件下で発生したメカノラジカルがヒドロシランを活性化し、ラジカル連鎖機構により脱ハロゲン化が進行する。本研究ではさらに、ポリ塩化ビニルのメカノケミカル活性化に着目した。ポリ塩化ビニルは熱的な活性化により塩化水素を放出することから、塩化水素発生試薬として有機合成への応用可能性を有する。しかし、塩化水素の発生には通常 200 °C 以上の高温を要するため、合成化学への実用的応用は検討されてこなかった。ところが我々は、ポリ塩化ビニルをボールミルすることでメカノラジカルが発生し、その後ラジカル型分子変換が進行して、室温という穏和な条件下で塩化水素を発生させられることを見出した<sup>[4]</sup>。さらに、塩化水素の生成量は機械的エネルギーの投入量により制御可能であり、200 mg のポリ塩化ビニルから最大約 0.3 mmol の塩化水素を得ることができた。DFT 計算により、生成したメカノラジカルから非常に低い活性化障壁を経て、塩化水素が発生可能であることが支持された。



さらに本手法をアルコールの脱水型アリール化反応へと展開した<sup>[4]</sup>。ボールミルジャーにアルコール、インドール誘導体、およびポリ塩化ビニルを加え、空気雰囲気下でボールミル処理すると、対応するアリール化体が高収率で得られた。本反応では、機械的作用により発生した塩化水素がアルコールを活性化し、フリーデル-クラフツ型反応が進行することで目的生成物を与える。さらに、ポリ塩化ビニル製のプラスチック材料をそのまま用いても反応が進行することが確認され、廃プラスチックのケミカルアップサイクルに向けた新たな応用可能性を示した。

### 3. 参考文献

- [1] Kubota, K.; Toyoshima, N.; Miura, D.; Jiang, J.; Maeda, S.; Jin, M.; Ito, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16003.
- [2] Kubota, K.; Jiang, J.; Kamakura, Y.; Hisazumi, R.; Endo, T.; Miura, D.; Kubo, S.; Maeda, S.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 1062.
- [3] Jiang, J.; Kubota, K.; Harabuchi, Y.; Jin, M.; Wang, Z. J.; Nakajima, T.; Ito, H.; Gong, J. P.; Maeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 32502.
- [4] Kubota, K.; Hisazumi, R.; Jana, K.; Jiang, J.; Endo, T.; Maeda, S.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2026**, *148*, 1953.



## トピックス

業績・報道・活動などの紹介

### 【イベント開催案内】

#### ・第4回公開シンポジウム

第4回公開シンポジウムを、令和8年5月21日(木)に東北大学にて開催します。領域ホームページ (<https://greencatalysis.jp/>) の Event ページより事前の参加登録をお願いいたします。

#### ・第4回リトリート (非公開・領域関係者のみ)

第4回リトリートを、令和8年5月22日(金)、5月23日(土)に秋保温泉「緑水亭」にて開催します。各班員の現在進行形の研究を共有して議論する場であり、本領域だからこそその協創研究を加速させる機会の一つと位置付けています。

### 【プレスリリース】

・大井 (A02) グループの論文「Designer Dithiocarbamates as Radical Covalent Catalysts via Excited-State Triplet Biradicals: Application to Skeletal Reorganization of Vinylaziridines」が *J. Am. Chem. Soc.* 誌に公開されました。

論文はこちら

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c20284>

プレスリリースはこちら

<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2026/02/post-936.html>