

ボールミルを用いた化学反応では、生成物の「流れ」が 反応を加速することを理論的に予言

～有機化学とレオロジーの融合研究でメカノケミストリーにおける力の寄与の理解に迫る～

ポイント

- ・ ボールミルを用いた固体有機反応の化学反応速度を予言するスケーリング理論の構築に成功。
- ・ ボールミルによって加わる力が生成物の「流れ」を誘起し、反応を加速することを予言。
- ・ ボールミル反応における力学的な作用が化学反応を加速する機構の解明に期待。

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）の山本哲也特任准教授、原淵 祐特任准教授、WPI-ICReDD 及び同大学大学院工学研究院の久保田浩司准教授、伊藤 肇教授らの研究グループは、有機化学とレオロジーの融合研究によって、ボールミルによるメカノケミストリー^{*1}有機合成の化学反応速度を予言する理論の構築に成功しました。

従来の希薄溶液中での有機合成とは異なり、ボールミルを用いたメカノケミカル有機合成は、溶媒を必要としない、効率的な合成法として注目を集めています。この合成法では、しばしば、反応物^{*2}が固体状態のまま、合成が行われます。これまでのメカノケミカル合成の研究において、ボールによって反応物に加わる力が化学反応を加速することが示唆されてきましたが、その原理は未解明でした。理論的アプローチでは、分子スケールのミクロな現象を理解するための量子化学^{*3}によるアプローチや、反応物粒子スケールのマクロな現象を理解するための粉体物理^{*4}によるアプローチが用いられてきましたが、両者の長さスケールが離れているために、マクロな力がミクロな化学反応にどのように寄与するかということに対する十分な理解が得られていませんでした。固体反応物の化学反応は、両者の界面で起こります。本研究では、ミクロとマクロの中間のスケールにあたる、界面の長さスケールに注目し、有機合成化学と分子レオロジー^{*5}の融合研究によって、力学的な作用が化学反応を加速する機構の解明に挑戦しました。

本理論は、二つの固体反応物の界面に、生成物^{*6}を主に含む層が形成され、この層での反応物分子の拡散が反応速度を決定することを予言します。ボールが衝突して、界面に力が加わると、生成物層で物質の流れが生じ、拡散が速くなることが、力による化学反応の加速の原因の一つであることが本研究によって明らかになりました。本研究は、反応物と生成物の力学的性質の設計を通して有機合成の反応を制御する、ボールミルによる化学プロセス設計論に波及することが期待されます。

なお、本研究成果は、2024年12月7日（土）公開の RSC Mechanochemistry 誌に掲載されました。

【背景】

従来の希薄溶液中での有機化学合成とは異なり、ボールミルによるメカノケミカル有機合成は、最終的に廃棄物となる溶媒を必要とせず、速度の速い効率的な合成方法として注目を集めています。この合成法では、固体反応物と金属のボールをチャンバーに入れて、チャンバーを振動させることによって有機化学合成が行われます。反応物を溶媒に溶かすというプロセスがないため、純物質が液体でない限り、反応物は固体のままです。これまでのメカノケミカル合成研究による知見から、ボールが衝突することによって反応物に加わる力が化学反応を加速するという知見が得られてきましたが、その原理は未解明でした。

物理化学の分野では、理論の構築とその実験的な検証によって化学現象を解明するアプローチがしばしば用いられます。これまでの理論的なアプローチでは、分子レベルのミクロな現象を扱う量子化学によるアプローチや固体粒子のマクロな運動を扱う粉体物理によるアプローチが用いられてきましたが、両者の長さスケールが離れているため、ボールによって加わる力がどのように化学反応を加速するかということに関して十分な理解が得られませんでした。分子レオロジーは、物質のマクロな力学的性質を分子のミクロな運動を基礎として理解する学問分野ですので、分子レオロジーを有機化学反応に応用することは、マクロな力学的作用とミクロな化学反応を結びつけるために有用であると考えられます。また、固体の間の反応は両者の界面で起こるため、マクロとミクロの中間的な長さスケールにあたる界面に注目することによって、ミクロとマクロを結びつけることができるとも考えられます。そこで、本研究では、高分子物理・レオロジーの理論物理学者である山本特任准教授、有機化学者である伊藤教授、久保田准教授、計算化学者である原測特任准教授がタッグを組み、固体反応物の界面に注目したボールミルによる化学反応速度理論の構築に挑戦しました。

【研究手法及び研究成果】

本研究は、分子レオロジーでしばしば用いられるスケージング理論⁷を用いて行われました。この方法を用いて、二つの固体反応物の界面に、生成物を主に含む層（生成物層）が形成され、反応物分子の生成物層への溶解が反応速度を制限する重要な過程であることが明らかとなりました。ボールミルによる化学合成では、少量の溶媒を加えることによって、反応が加速することが示されています。溶媒は固体反応物の表面を濡らすことが考えられますが、この場所は、反応によって生成物層が形成される場所です。研究グループは、溶媒が生成物層を柔らかくする役割（可塑剤）を持つのではないかと考えました。チューインガムが、噛んでいる間に唾液と混ざることによって柔らかくなるのと同じ現象です。この状態の生成物層に力が加わると、生成物層に物質の流れが生じ、その結果、生成物層の厚さが薄くなります（図 1）。反応物分子は拡散によって運動し、出会うことによって反応が起こりますが、拡散の速さは濃度勾配に比例します。力によって生成物層の厚さが薄くなると、濃度勾配が大きくなるため、拡散が早くなることが反応を加速する一因であるということを明らかにしました。

【今後への期待】

本研究によって、加えられる力による生成物の流れがボールミルによる化学反応を加速する一因であり、生成物の力学的性質が反応速度を決定する重要な因子であることが示唆されました。本研究では、力学的な作用と化学反応を結びつけるフレームワークを構築したため、力学的な作用がメカノケミカル反応を加速する機構の全容解明のための基礎となると同時に、反応物や生成物の力学的性質の設計を通して反応速度を制御する、メカノケミストリーのプロセス設計論に発展することが期待されます。有機化学と分子レオロジーの融合研究は、そのためのパワフルなアプローチになると考えています。

【謝辞】

本研究は、文部科学省科学研究費補助金「基盤研究 A」(JP24H00453、JP22H00318)、「学術変革領域研究 A」(JP 24H01832、JP 24H01050)、「挑戦的研究(開拓)」(JP22K18333)、科学技術振興機構(JST) 創発的研究支援事業(JPMJFR2011、JPMJFR2221)、文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の支援によって実施されました。

論文情報

論文名 Scaling theory for the kinetics of mechanochemical reactions with convective flow
(物質流がある場合のメカノケミストリー反応速度のスケージング理論)
著者名 山本哲也¹、久保田浩司^{1,2}、原渕 祐¹、伊藤 肇^{1,2} (¹北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点、²北海道大学大学院工学研究院)
雑誌名 RSC Mechanochemistry (有機合成化学の専門誌)
DOI 10.1039/D4MR00091A
公表日 2024年12月7日(土)(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 特任准教授 山本哲也(やまもとてつや)

TEL 011-706-9665 メール tyamamoto@icredd.hokudai.ac.jp

URL <https://www.icredd.hokudai.ac.jp/ja/yamamoto-tetsuya>

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)

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

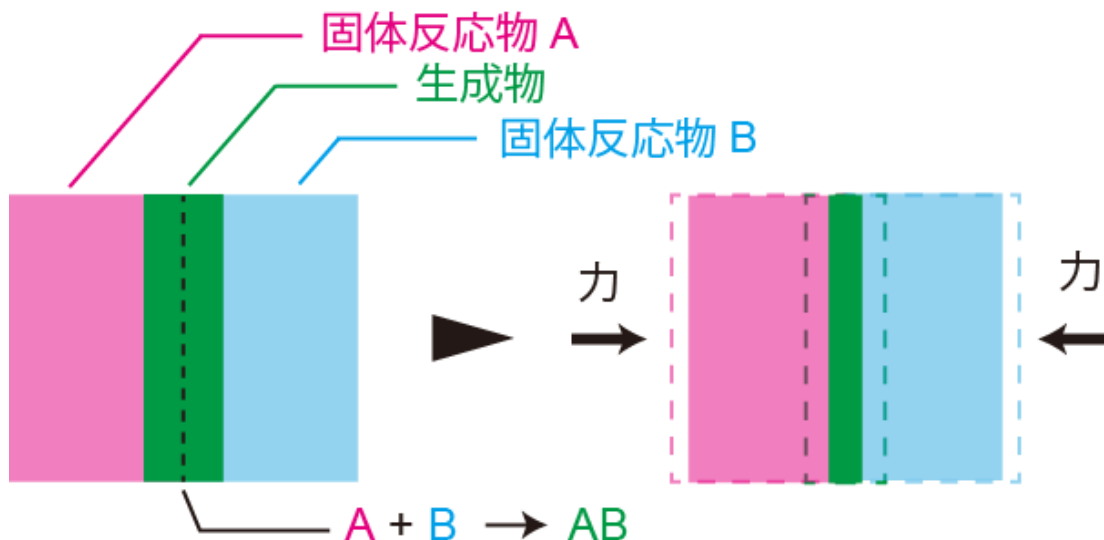


図 1. 本研究の概要図。固体反応物の化学反応によって生成物層が形成される。力学的作用によって生成物層に流れが生じ、反応物分子の拡散とそれによる化学反応が加速する。

【用語解説】

- *1 メカノケミストリー … 力学的な作用によって駆動する化学反応を研究する学問分野。
- *2 反応物 … 化学反応の材料となる分子（物質）。
- *3 量子化学 … 電子の運動を記述する法則である量子力学を基礎として化学反応を研究する学問分野。
- *4 粉体物理 … 多数のマクロな固体粒子の複雑な運動とその性質を研究する学問分野。
- *5 分子レオロジー … 物質のマクロな力学的性質を分子運動を基礎として研究する学問分野。分子レオロジーは高分子材料を対象とした研究が多いが、ここでは低分子も含めた概念として用いている。
- *6 生成物 … 化学反応によってできる分子（物質）。
- *7 スケーリング理論 … 元来は、スケール普遍性という性質を持つ系に対して、その性質を使って構築する理論のことを指したが、近年では、長さや時間のスケールの考察を基礎として構築するシンプルな理論という意味にも用いられる。

【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。

