

ボールミルを用いた化学反応の特徴的な進み方は 反応速度を支配する過程の切り替わりが原因！？

～有機化学とソフトマター物理学の融合研究でメカノケミカル合成の律速過程に迫る～

ポイント

- ・ボールミルを用いたメカノケミストリーの反応速度理論の構築に成功。
- ・メカノケミカル合成の特徴的な進み方は、律速過程の切り替わりが原因であることを示唆。
- ・メカノケミカル合成の反応設計論への展開に期待。

概要

北海道大学総合イノベーション創発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 祐特任教授、江 居竜准教授、WPI-ICReDD 及び同大学大学院工学研究院の久保田浩司教授、伊藤 肇教授らの研究グループは、有機化学とレオロジー^{*1}の融合研究にて、ボールミルによるメカノケミカル有機合成の反応速度を決定する過程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。希薄溶液中では、多くの場合、反応が進むと反応物^{*2}が少なくなるので、時間とともに反応が減速します。一方、同じ反応をメカノケミカル合成で行うと、最初は時間とともに反応が加速し、時間が経つと減速することが実験的に観察されています。本研究では、ソフトマター物理学でしばしば用いられるスケーリング理論^{*3}をメカノケミカル反応系に応用することにより、その反応速度を解析するための理論を構築しました。

メカノケミカル反応の速度は、反応自体の速さと分子の生成物^{*4}相へのしみこみやすさ（拡散）のバランスで決まります。この合成法では、しばしば反応物が固体状態のまま合成が行われます。二つの固体間の反応はその界面で起こるため、生成物を主成分とする層（生成物層）が形成されますが、反応によって生成物が作られるにつれてその厚さが増えていきます。反応は主に生成物層で起こりますので、反応初期では反応する場所が増えるために反応が加速するのに対し、反応中期以降では生成物層が厚くなりすぎて、反応物が出会い難くなるために反応が減速することを理論的に明らかにしました。本研究は、メカノケミカル反応を物理化学的に明らかにし、その設計論に発展することが期待されます。

なお、本研究成果は、2026年4月10日（金）公開の Chinese Physics B 誌にオンライン掲載されました。

【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、反応物と金属のボールをチャンバーに封入し、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プロセスがないため、純物質が固体の場合は、固体のままで反応が行われます。希薄溶液中の反応では、反応が進むにつれて反応物の量が少なくなるため、多くの場合、時間とともに減速します。一方、同じ反応物をメカノケミカル合成で反応させると、初めは時間とともに反応が加速し、ある程度反応が進むと、今度は減速することが実験的に示されています。しかし、このメカノケミカル反応の複雑な進み方を説明する物理化学的な理論はありませんでした。

メカノケミカル合成は、固体粒子のマクロな運動（センチメートル）から分子レベルの化学反応（ナノメートル）までの様々な長さスケールが関わる複雑な現象です（図1）。そのうち、最もマクロ現象である粒子運動は粉体物理^{*5}という分野で、最もミクロ現象である化学反応は量子化学^{*6}という分野で研究されてきました。しかし、その中間の長さスケールの運動を扱う理論がなかったため、両極限の研究で得られた知見を結びつけることは困難でした。研究グループは、固体粒子の間の反応は、その界面で起こることに注目し、界面の分子運動を解析する理論を構築してきました（Yamamoto, Kubota, Harabuchi, Ito, RSC Mechanochemistry, 2025）。一方、WPI-ICReDDでは、人工力誘起反応法（AFIR法）という手法を用いてミクロな化学反応を解析することを得意としています。この手法では、希薄溶液のように分子拡散が化学反応よりも十分早いとき（反応律速）の反応速度を与えます。研究グループは、メカノケミカル合成の反応を決定する（律速する）過程が決まる条件を解析し、界面スケールの理論とミクロな量子化学計算を結びつける理論を構築しました。

【研究手法】

研究グループは、以前の研究で、固体の間の反応がその間の界面から始まることに注目し、生成物が主成分となる相（生成物層）が形成され、生成物層への反応物分子の浸透が反応速度を決める重要な因子であることを理論的に示してきました（Yamamoto, Kubota, Harabuchi, Ito, RSC Mechanochemistry, 2025）。メカノケミカル合成では、反応物粒子が金属のボールやチャンバーと衝突して力が加わります。物質の力学的性質は、レオロジーという分野で研究されてきました。そこで、研究グループは、化学反応速度論、界面の化学、レオロジーを組み合わせ、メカノケミカル合成における固体界面の化学反応の理論モデルを構築しました。

高分子・ソフトマター物理学では、複雑な現象を取り扱うためにスケーリング理論という手法をししばしば用います。一般的には複雑な現象であっても、極限的な条件では比較的シンプルになる場合があります。スケーリング理論では、可能な極限の解析を行い、その間が切り替わる（クロスオーバーする）条件を調べることによって、複雑な系をシンプルな視点で理解する手法です。研究グループは、反応が速く拡散が遅い極限（拡散律速）と、逆に、拡散が速く反応が遅い極限（反応律速）の場合の反応速度を導出し、その間のクロスオーバーを解析することによって、メカノケミカル反応の速度を理論的に予言しました。

【研究成果】

拡散律速と反応律速のクロスオーバーを解析する中で、希薄溶液中の反応とは異なり、メカノケミカル反応では反応物固体相/生成物層/反応物固体相という多相構造が形成されるため、両極限では表すことのできない中間状態（マージナル）があることを発見しました。希薄溶液中の反応では、反応が起こ

るまでに反応物分子が拡散する距離である拡散長が、分子サイズよりも大きいときに反応律速となり、小さいときに拡散律速となります。メカノケミカル反応では、拡散長が反応物固体の粒子径よりも大きいときには反応律速となります。一方、拡散長が反応物固体の粒子径よりも小さいときには、マージナルの状態から反応が始まり、ある時間で拡散律速に切り替わることが分かりました。反応が進むにつれて生成物が増えますので、生成物層が時間とともに厚くなります。マージナルの状態では、生成物層の中で主に反応が起こりますが、反応が起こる部分の体積が増えるので、時間とともに反応が加速します。一方、拡散律速の極限では、生成物層の厚さが厚くなるほど拡散が遅くなるので、時間とともに反応が減速します。系全体が生成物層になると、中に残っている少量の反応物分子が反応しますが、分子が無くなるために、時間とともに減速して反応が終了します（反応終期）。実験的に観察されてきたメカノケミカル反応の複雑な進み方は、反応を律速する過程が切り替わることによることを示唆しています。メカノケミカル反応の間に粒子に加わる力は、生成物層の厚さを薄くし、拡散を早くする働きがありますので、拡散律速の状態の時の反応速度を早くします。チャンバーを振動させる周波数を高くすると、主に加速期の後で反応が速くなる結果を示す実験もありますので、本研究で構築された理論は、少なくとも定性的には実験を説明するものとなっています。

【今後への期待】

本研究で構築された理論と実験との比較は、定性的にしかなされていません。今後、メカノケミカル反応の速度と、固体の浸透やレオロジーとの関係が実験的に調べられて、定量的な検証がなされれば、本研究はメカノケミカル反応の物理化学的な理解が期待できます。実験との定量的な一致が確認されれば、メカノケミカル反応の設計論などに発展できると考えています。

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 JP24H00453、JP24H01832、JP24H01050、JP22K18333、JP22H00318、及び、JST CREST JPMJCR19R1、創発的研究支援事業 JPMJFR201I、JPMJFR2221 の助成を受けたものです。

論文情報

論文名 Crossover of rate-limiting processes in mechanochemical reactions under flow driven by applied mechanical stress (応力によって生じる流動下のメカノケミカル反応の律速過程のクロスオーバー)
著者名 山本哲也¹、久保田浩司^{1,2}、原 潤 祐¹、江 居 竜¹、伊藤 肇^{1,2} (¹北海道大学総合イノベーション創発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 Chinese Physics B (物理学の専門誌)
DOI 10.1088/1674-1056/ae5db4
公表日 2026年4月10日(金)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学総合イノベーション創発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】

マクロ

ミクロ

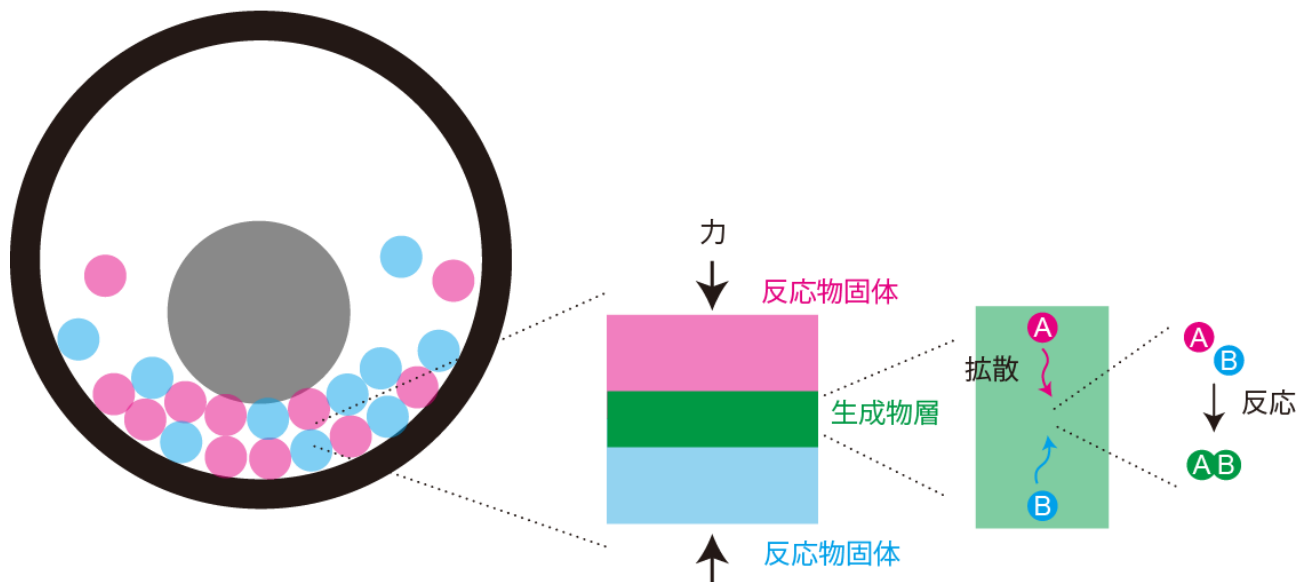


図 1. メカノケミストリー^{*7} 反応に関わる運動。

【用語解説】

- *1 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。
- *2 反応物 … 化学反応の材料となる分子（物質）。
- *3 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。
- *4 生成物 … 化学反応によってできる分子（物質）。
- *5 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。
- *6 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。
- *7 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。

【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。

