



Structural Re-Programming

令和 6 年度 – 10 年度 学術変革領域研究 (A)

化学構造リプログラミングによる
統合的物質合成科学の創成

ニュースレター No. 16, 2025 年 11 月

■領域メンバーの研究紹介

「カルボニル基の求核性に着目した化学選択的
脱 CO 型 SReP 反応の開発と高分子分解への応用」

九州大学大学院工学研究院・教授

A03 岩崎 孝紀

Email iwasaki@cstf.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

プラスチックは我々の快適な生活を支える、なくてはならない素材です。しかし一方で、海洋に流出した廃プラスチックによる環境汚染が近年注目されています。また、多くのプラスチックは石油由来のモノマーから生産されることから炭素循環の観点からも廃プラスチックの適切なりサイクルが求められています。プラスチックの化学構造に着目すると、主鎖として飽和炭化水素を有するポリオレフィン系高分子と、極性官能基を主鎖に含む重縮合反応系高分子に大別することができます。後者の代表例としてポリエステルやナイロンなどのカルボン酸誘導体とポリカーボネートやポリウレタン(PU)のなどの炭酸誘導体が知られています。プラスチック別に見ると、飲料用 PET の回収再利用率は 86%と高い一方で、廃プラスチック全体で見ただけの場合には、マテリアルリサイクルは 21%、ケミカルリサイクルは 4%と、単純燃焼やサーマルリサイクルに比べて圧倒的に低いことがわかります。すなわち、CO₂の排出量を低減し、炭素循環型社会を実現するためには、プラスチックごとに適切なりサイクル手法を開拓する必要があります。

2. 研究背景

一般に、カルボニル化合物としてカルボン酸よりも炭酸誘導体が、エステルよりもアミドのほうが、求電子性が低いことが知られています (図 1 A)。これは、窒素原子上の

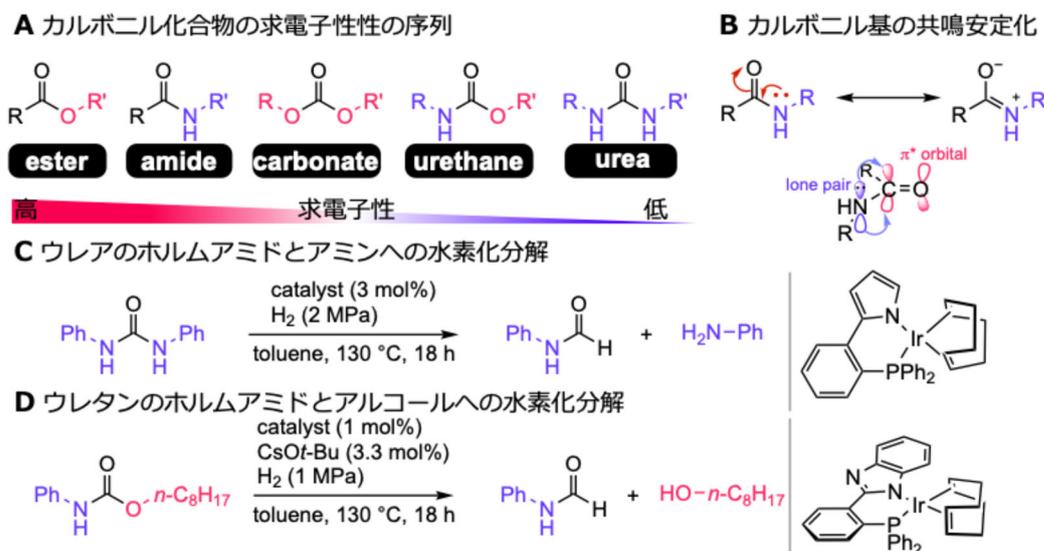


図 1 カルボニル化合物の水素化分解

非共有電子対とカルボニル基が共鳴することで安定化されるためです (図 1 B)。カルボニル基の求電子性が低下するほど、その官能基を主鎖に含む高分子の分解の難易度が高くなると認識されています。

一方、我々は独自に開発したイリジウム錯体を用いた水素化反応に関する研究の過程で、最も反応性が低いとされるウレアの一方の炭素—窒素結合のみが水素化され、ホルムアミドとアミンの 1 : 1 混合物が得られることを見出しました (図 1 C)¹。さらに、エステルが共存してもウレア選択的に反応が進行する特徴を有しています。このようなカルボニル化合物の反応性の序列を逆転する特異な化学選択性²発現の一つの仮説として、カルボニル炭素上の窒素原子から非共有電子対のカルボニル基への供与によってカルボニル酸素の電子密度が向上することによって、触媒の酸点がウレアを見分けるため、特徴的な化学選択性が発現したと考えました。また、プラスチックとして生産量のより多いウレタンの水素を用いた化学選択的なホルムアミドとアルコールへの水素化分解にも成功しました (図 1 D)³。本手法は、これまでの求核性試薬を用いる PU の分解手法と異なり、カルボニル基が比較的反応性の高いホルムアミドの形で分解物に保持されることが特徴です。

3. 研究計画

共鳴によるカルボニル酸素の電子密度の向上 (図 1 B) に着目すると、カルボニル酸素の求電子剤による活性化を経た炭酸アミド類の化学選択的変換反応が可能になると着想しました。具体的には、エポキシドを求電子剤としてウレタンに作用させることにより生じる中間体は、エポキシドと CO₂ との共重合反応と類似の構造を有するため⁴、解重合反応であるバックバイティングが起こることで、カルボニル基が形式的に脱離し、

環状カーボネートへと変換されると期待されます。すなわち、ウレタンをエポキシドによって環状カーボネート、アミン、およびアルコールへと分解できます (図 2)。

このような着想のもと、ウレタンとエポキシドとの反応を検討しました。ルイス酸性とブレンステッド塩基性を併せ持つ錯体触媒を用いることで、アミンおよびアルコールの生成が確認できました。現在更なる収率向上を目指して検討を進めています。

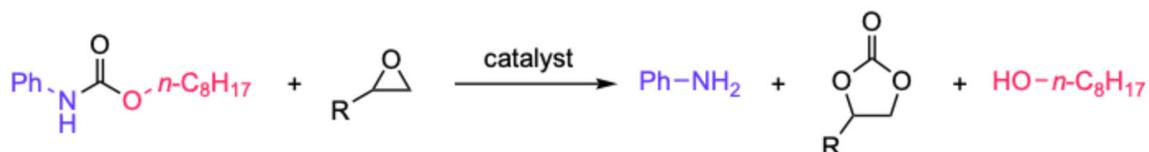


図 2 カルボニル化合物水素化分解

4. 参考文献

- [1] Iwasaki, T.; Tsuge, K.; Naito, N.; Nozaki, K. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3279.
- [2] Iwasaki, T.; Nozaki, K. *Nat. Rev. Chem.* **2024**, *8*, 518–534.
- [3] Iwasaki, T.; Yamada, Y.; Naito, N.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 25562–25568.
- [4] Asaba, H.; Iwasaki, T.; Hatazawa, M.; Deng, J.; Nagae, H.; Mashima, K.; Nozaki, K. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7928–7933.

領域のイベント

【イベント開催報告】

第2回若手研究交流会、および、第13回山田研究会

令和7年9月23日（火）、24日（水）に、北九州市門司港レトロ地区の旧大連航路上屋において、第2回若手研究交流会を開催しました。今回は、二つの学術変革領域：SReP領域とグリーン触媒領域の共催にて、第13回山田研究会という形で実施しました。各領域から若手公募研究の代表者、計画研究の分担者や研究協力者を中心に51名が参加し、1泊2日の合宿形式、非公開にて未発表データを含む最新データの共有と議論を交わしました。本領域からは10名が研究紹介を担当し、分子骨格編集、新たな活性化化学種を活用した分子変換、ラジカル種の制御、高分子の骨格変換、生体模倣分子の変換に関する研究など多岐にわたる内容について



で議論を行いました。全部で4つの口頭発表セッションを実施し、各セッションの合間には「ブレインストーミングセッション」を設け、班ごとに別れてのフリーディスカッションを展開し、新たな視点の共有、共同研究のきっかけづくりを行いました。参加者からは、「これまで接点のなかった研究領域との融合の可能性を強く感じた」「若手同士で新しい研究構想を議論できたことが刺激になった」といった声が多く寄せられました。若手研究者の自由な発想と熱意が交錯するブレインストーミングは、領域研究のさらなる発展に寄与する有意義なものでした。



・ International Kyoto Next-Generation Organic Chemistry Symposium (KNOCS) 2025

International Kyoto Next-Generation Organic Chemistry Symposium (KNOCS) 2025 を、2025 年 11 月 12 日（水）に京都大学理学部セミナーハウスにて開催しました。アジア各国から選出された次世代を担う研究者 12 名、依光（A01）グループの学生 2 名（Ziwei Zhang : D3, 丹羽優人 : M1）による最新の研究発表が行われ、活発な議論が交わされました。



【イベント開催案内】

・ Call For Papers: Skeletal Editing, Molecular Metamorphosis, and Structural Reprogramming in Organic Synthesis

依光（A01）が Guest Editor となり、J. Org. Chem. と Org. Lett. にて、SReP の特集号が企画されています。投稿締切は 2026 年 6 月 1 日です。奮って投稿ください。詳細は以下の画像のリンク先をご覧ください。



受賞

受賞

・ 鷺巣 (A01 班) グループの向井 虹渡(D2)と山村 志悟((D2)が生産技術振興協会令和7年下期・海外論文発表奨励賞を受賞しました。

受賞業績名：OMCOS-22 Poster Award

・ 鷺巣 (A01 班) グループの山村 志悟((D2)が ISOR-16 にてポスター賞を受賞しました。

受賞業績名：BCSJ Award for Poster Presentation

・ 松永茂樹(A01)グループの平田裕己さん(D3)が 22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-22)にてポスター賞を受賞しました。

受賞業績名: Shimazu OMCOS-22 Poster Award

受賞題目: Site-selective C(sp³)-H and Switchable C(sp³)-H/C(sp²)-H Functionalization through Geometry Control of Directing Group

<https://omcos22.org>



・ 平野(A01)グループの平野康次(教授)が 2026 年度 Mukaiyama Award (有機合成化学協会)を受賞することが決定しました。

<https://www.ssocj.jp/en/wp-content/uploads/sites/3/2025/10/Mukaiyama-Award-2026.pdf>

・ 原田慎吾 (A01) グループの林友菜さん (修士2年) が第51回反応と合成の進歩シンポジウムにて優秀発表賞 (ポスター発表の部)を受賞しました。

受賞業績名：ノルカラジエン選択的な(2+1)-環化付加反応による縮環型ビスシクロプロパンの合成

https://chem.pharm.or.jp/awad/award_award_cdsympo/



・原田慎吾 (A01) グループの磯野友宏さん (修士2年) が千葉大学医学・薬学・園芸学・真菌センター研究交流会にて Young Investigator Award を受賞しました。

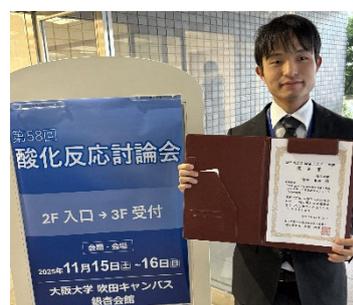
受賞業績名：銅カルベン種を用いたインドール5位選択的 C-H 官能基化反応の開発



・第58回酸化反応討論会において、山口 (A02) グループの酒井春海 (M2) がポスター発表優秀賞を受賞しました。

受賞業績名：担持 Au ナノ粒子触媒の特異な酸化能を利用した新規選択的アミジン合成の開発

<https://sites.google.com/view/sanka58/>



・水畑吉行 (A02) グループの内田大地さん (D3) が第35回基礎有機化学討論会にて TCI 学生ポスター賞を受賞しました。

受賞業績名：1,4-ジゲルマシクロペンタ-1,3-ジエンの合成と性質

<https://poc35-2025.org/doc/2025-POC35-nagoya-award.pdf>

プレスリリース

・水畑吉行 (A02 班名) グループの論文「A Neutral Homoaromatic Heavy Allene as a Platform for Selective Conversion to a Germylene-Coordinated Digermavinylidene」 (*Chem. Sci.*誌掲載) についてプレスリリースが行われました。

<https://www.kuicr.kyoto-u.ac.jp/sites/topics/251027/>

カバーピックアップ

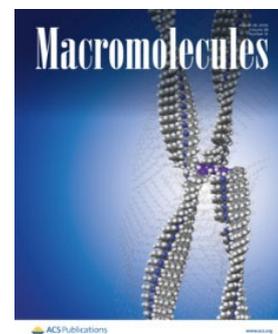
・山口 (A02) グループの論文「Synthesis of a Keggin-type polyoxoselenidotungstate via site-selective oxygen-to-selenium substitution」が Chemical Science 誌のカバーに選出されました。

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/sc/d5sc03340c>



・神林 (A03) グループの論文「Orientation Control of Helical Poly(quinoline-2,3-diylmethylene) in Solution using a Tetraphenylporphyrin Scaffold」が Macromolecules 誌の Supplementary Journal Cover に選出されました。

<https://pubs.acs.org/cms/10.1021/mamobx.2025.58.issue-16/asset/mamobx.2025.58.issue-16.xlargecover-4.jpg>



アウトリーチ報告

・松永茂樹教授 (A01) が 2025 年 8 月 7 日 (木) に 京都大学吉田キャンパスにて 京都大学オープンキャンパスに参加した高校生、中学生および保護者 (14 名/回を 7 回実施、合計 98 名を受け入れ) を対象にアウトリーチ活動を行い、重水素一挙導入法の紹介など SReP 領域の活動紹介を行いました。



・松永茂樹教授 (A01) が 2025 年 9 月 30 日 (火) に 京都大学理学研究科にて、大阪府立生野高校の学生 30 名および引率教員 2 名 (16 名/回を 2 回実施) を対象にアウトリーチ活動を行い、光エネルギーを利用した分子変換の紹介など SReP 領域の活動紹介を行いました。

