《様式Ｂ》

研究テーマ	「元素戦略を考慮したケイ素ラジカルが拓く持続可能な精密分子変換戦略の創成」

研究責任者	所属機関名	名古屋工業大学大学院　工学研究科
	官職又は役職	助教
	氏　　名	安川　直樹
	メールアドレス	yasukawa.naoki@nitech.ac.jp
共同研究者	所属機関名	
	官職又は役職	
	氏　　名	

（令和 5 年度募集）第 36 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

１．実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要（1,000 字程度）

※ 産業技術として社会実装の可能性や特許出願（予定も含む）の有無についてもご記載ください。

【１】研究背景および目的

エネルギー資源の枯渇や地球温暖化の進行を背景に、省エネルギー型の有機合成反応を目指すグリーンケミストリーが注目されている。特に、高機能性有機材料であるファインケミカル類の環境負荷の低減と効率的合成法の確立は、21 世紀のライフサイエンスを支える上で極めて重要である。グリーンケミストリーの実現に向けた有力なアプローチの一つが、「持続可能なクリーンエネルギー（例：太陽光、可視光）の効率的な活用」である。また、慢性的な資源枯渇問題に対処するための「元素戦略」は、希少元素や有害元素の使用を削減することを最終目標とする国家的な取り組みである。本研究では、地殻中に 2 番目に多く存在する元素であるケイ素（Si；約 28%）に着目し、これを用いた精密分子変換戦略の創出を目指した。具体的には、可視光エネルギーと光酸化還元触媒を利用して高活性なシリルラジカル種を生成し、それを用いた新規有機反応の開発に取り組んだ。

【２】実施内容および成果

ホウ素（B）は、特異で高い反応性を有し、他の元素では代替が困難なユニークな機能を示す元素である。しかしながら、その地殻存在量は極めて少なく（約 0.001%）、希少元素に分類される。本研究では、これまでに研究者が開発してきたホウ素を用いた有機合成反応を、より豊富な元素であるケイ素を用いた反応へと展開することを試みた。その結果、

有機化学の基盤である炭素－炭素結合の編集にケイ素を応用できる可能性を見出した。この新しい反応のメカニズムや特性については、量子化学計算および制御実験を通じて、ケイ素特有の反応性および選択性の解明を進めた（詳細は２．実施内容および成果の説明に示す）。

【３】今後の展望

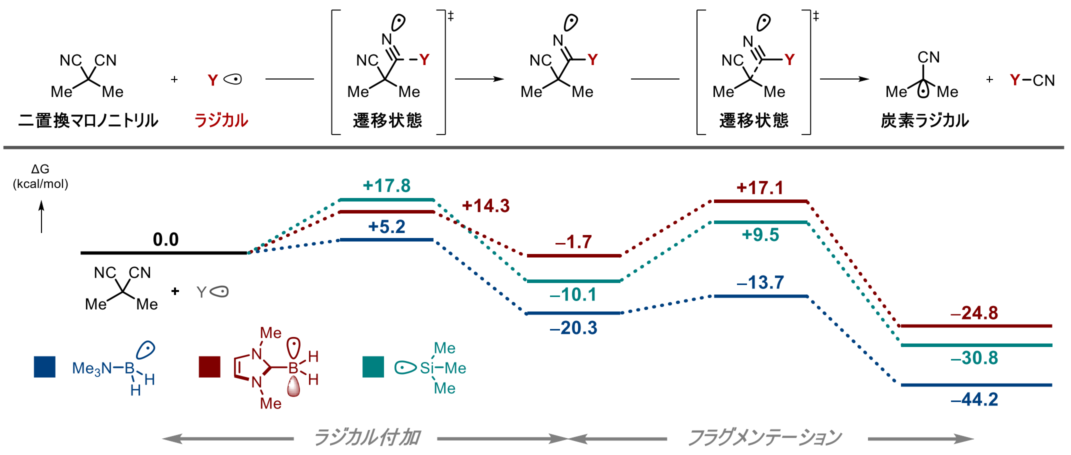
本技術をスケールアップすることができれば、産業応用への展開および社会実装が十分に可能であると考えられる。特に、複数の化合物を連続的に流しながら反応を進行させる「フロー合成」は、効率性、安全性、経済性の面から次世代の有機合成法として注目されている。さらに、フロー反応では流路の表面積を容易に拡張できるため、光の照射効率が向上し、光反応との高い親和性を有する点も特長である。本研究でもフロー反応の適用を一部検討しており、今後はこのアプローチをさらに発展させることで、産業界への応用可能性や技術的価値の提示が可能になると期待している。

２．実施内容および成果の説明（Ａ４で、５ページ以内）

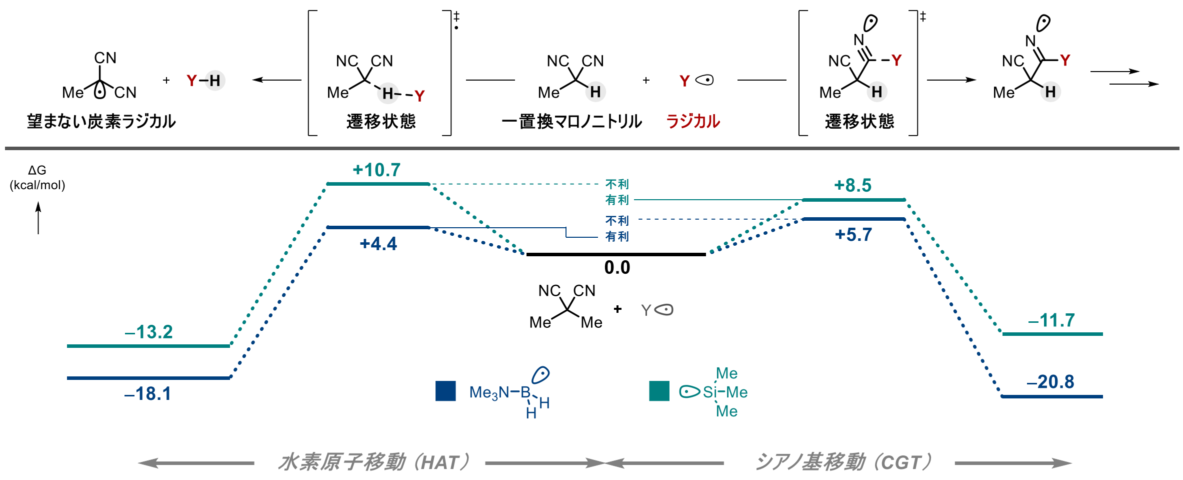
元素戦略の観点から、希少元素への依存を減らすと同時に、21 世紀のライフサイエンスに貢献し得る新しい有機合成技術の創出を目指して、基礎研究を実施した。炭素－炭素結合（C–C 結合）は、全ての有機化合物を構成する基本的な結合であり、その新規形成・開裂・編集に関する反応の開発は、有機合成化学の中心的課題の一つである。中でも、炭素－炭素結合の開裂や、それに基づく分子編集反応は、結合の強固さゆえに、従来法では高温・高圧などの過酷な条件が必要であり、大きな課題とされてきた。このような背景のもと、研究者は近年、「可視光・光酸化還元触媒・ホウ素」をキーワードとした炭素－炭素結合の開裂反応を新たに開発した。しかし、ホウ素（B）は地殻中の存在量が少ない希少元素であり、この手法を産業技術として広く社会実装することは、現状では困難である。

そこで、同様の反応の実現に向けて、「ホウ素」に代わる元素として「ケイ素」の利用を検討した。詳細な検討の結果、可視光および光酸化還元触媒を用いて生成したケイ素ラジカルを、マロノニトリル（同一炭素に二つのシアノ基〈–CN〉を有する化合物）に作用させたところ、炭素－炭素結合の開裂を伴いつつ、シアノ基が効率良く脱離する現象を見出した（N. Yasukawa et al., *Org. Lett.*, **2025**, *27*, 2542.）。この反応は、シアノ基へのホウ素ラジカル種の付加反応と続くフラグメンテーションによる炭素－炭素結合の開裂が順次進行する。まずこの反応におけるホウ素およびケイ素ラジカルの反応性を量子化学計算により

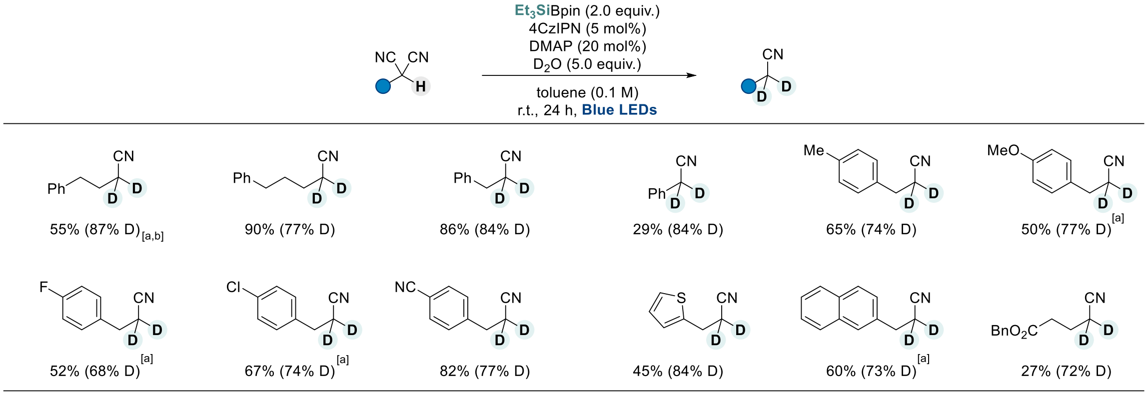
評価した。二置換マロノニトリル（同一炭素に二つのシアノ基〈–CN〉と二つの置換基を有する化合物）をモデル基質として評価した結果、ホウ素ラジカルを用いた場合の方が、反応進行に必要なエネルギー障壁が低いことが明らかとなった。すなわち、この反応において、ホウ素ラジカルの方がケイ素ラジカルよりも高い反応性を示し、実際の反応においても、ホウ素ラジカルを用いた場合の方が高収率で目的物が得られることが確認された。



上述の研究では、一置換マロノニトリル（同一炭素に二つのシアノ基〈–CN〉と一つの置換基を有する化合物）をモデル基質とした場合、所望の反応が進行しなかった。具体的には、シアノ基が置換した炭素上の水素原子とホウ素ラジカル種との望まぬ副反応（水素原子移動；HAT）が併発するためである。そこで、この反応性を量子化学計算によって評価したところ、ホウ素ラジカルの場合、シアノ基への付加反応よりも水素原子移動（HAT）反応の活性化エネルギーが小さく、副反応が優先するのに対し、ケイ素ラジカルでは、水素原子移動反応よりもシアノ基への付加反応の活性化エネルギーが小さいことが判明した。すなわち、ホウ素ラジカルとケイ素ラジカルでは、シアノ基と水素原子に対する反応選択性が全く逆転することを見出した。



ケイ素ラジカルの反応性・特異性を実験的にも証明するため、様々な基質に対して、脱シアノ化反応を検討した。その結果、非常に幅広い基質に適用でき、シアノ基を重水素原子へと変換する前例のない反応を確立した。



[a] 3.0 equiv. of $Et_3SiBpin$ was used. [b] 10.0 equiv. of D_2O was used.

これらの研究成果は、既にプレプリントとして発信している（N. Yasukawa et al., *ChemRxiv* doi: 10.26434/chemrxiv-2024-gnsfn）。今後、未解明部分を明らかにした上で、国際学術論文誌に投稿する予定である。また現在更なる発展として、他成分連結型の反応にも着手しており、研究成果を着実に積み重ねている。多成分連結反応は、複数成分を 1 つの容器内で反応させて、複数の結合形成を伴いながら生成物を得る手法である。従って、反応工程の短縮化やそれに伴う処理溶媒等の廃棄物や人手を削減出来る「環境調和・コストパフォーマンスに優れた反応形態」であり、プロセス化学や産業界では更なる発展が望まれる。そこで今後も継続して研究に着手することで、産業・社会実装可能な技術へと発展させる。本研究は、一般財団法人東海産業技術振興財団の研究助成（研究育成型）によって行われた成果であり、研究支援に大いに感謝いたします。