

▶ 有機化学ディビジョン

求核的ラジカルホウ素化反応 Nucleophilic Radical Borylation

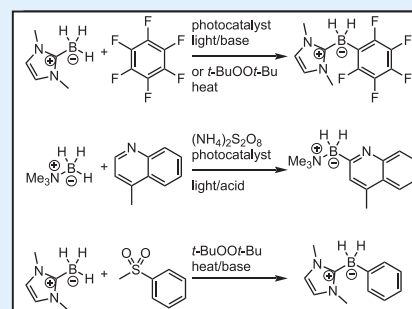
アリールボランは、鈴木-宮浦反応をはじめとする様々な官能基変換における重要な合成中間体である。近年、ホウ素原子の特性が注目され、これらの化合物は材料科学や創薬研究において重要な役割を果たしている。

従来、アリールボランは、ホウ素の空の p 軌道に由来する反応性を利用した求電子のホウ素化反応により合成されてきた。一方で、宮浦-石山ホウ素化反応のように、ハロゲン化アリールを求電子剤として用いた手法も報告され、多彩なアリールボランの合成が可能となった。

1980 年代、Roberts らにより、Lewis 塩基により安定化された 3 配位ホウ素ラジカルが求核性を示すことが ESR などを用いた研究¹⁾で明らかにされたが、この知見は合成化学に応用されていなかった。

2015 年の Curran らの研究²⁾を皮切りに求核的ラジカルホウ素化反応に関する研究が活発化した。しかし、求核的ラジカルホウ素化による、アリールボランの合成は最近まで達成されていなかった。

2020 年、複数のグループがパーフルオロアレーンに対するラジカルホウ素化反応を報告した³⁾。また 2021 年、Leonori らのグループはキノリンなどのアジン類に対する、酸化的ラジカルホウ素化反応を達成した⁴⁾。筆者らのグループは、単純なアリールスルホンに対するホウ素化反応を見いだした⁵⁾。今後、求核的ラジカルホウ素化のさらなる発展による、多彩なアリールボランの合成に期待したい。



- 1) 例えば, B. P. Roberts et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1983**, 2, 743.
- 2) D. P. Curran et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8617.
- 3) 例えば, J. Wu et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 49, 4009.
- 4) D. Leonori et al., *Nature* **2021**, 595, 677.
- 5) T. Kawamoto et al., *ChemRxiv* **2024**, 10.26434/chemrxiv-2024-zbfbj

川本拓治 山口大学工学部応用化学科

© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 触媒化学ディビジョン

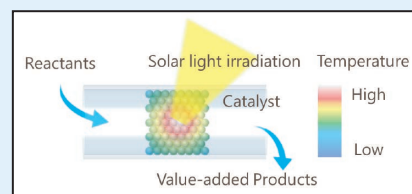
光加熱による触媒的メタン変換 Photothermal Catalysis for Methane Conversion

太陽光エネルギーを用いた物質変換により、化学ポテンシャルの高い化合物群を製造する技術は、人類の化石資源への依存度を低減させ、循環型社会を構築する観点で重要である。その中の 1 つに集光した太陽光による加熱作用（太陽熱）を利用して、吸熱反応を進行させる手法がある。

筆者らは、最近、気固界面での不均一触媒反応系に対して、光により触媒材料を直接加熱して形成される温度勾配場を反応に利用する取り組みを行ってきた。例えば、メタンの水蒸気改質は、600 °C 以上の反応温度を必要とする激しい吸熱反応であるが、光加熱により反応に必要なエネルギーを供給することにより反応

が効率的に進行するだけでなく、形成される温度勾配場を利用することで、生成物分布を制御可能である¹⁾。また、メタンと CO₂ を反応させるドライ改質反応でも、光照射スポットの位置を変化させることにより、温度分布を変化させ、基質ガスの転化率²⁾や生成物³⁾が劇的に変化する。反応条件下で形成される温度分布は、熱伝導率などの触媒材料自体の物性でも変化し、反応性能に影響を与えることがわかっている⁴⁾。光加熱型反応では、典型的な不均一触媒反応とは異なる温度分布（や反応環境）が実現される点に特徴がある。

太陽光を利用して安価かつ豊富な原料から高付加価値な化合物を製造できれば、化石資源に依存しない循環型社会の構築に貢献する新技術シーズになり得る。上述の研究成果を基礎として、太陽



光加熱を利用した革新的な触媒プロセスが開発され、社会実装に繋がっていくことを期待している。

- 1) A. Yamamoto et al., *Catal. Sci. Technol.* **2023**, 13, 1755.
- 2) A. Yamamoto et al., *ChemCatChem*. **2025**, 17, e202401396.
- 3) A. Yamamoto et al., *Solar RRL*. **2025**, in press. doi: 10.1002/solr.202500021
- 4) A. Yamamoto et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 7627.

山本 旭 近畿大学理工学部応用化学科

© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 高分子ディビジョン

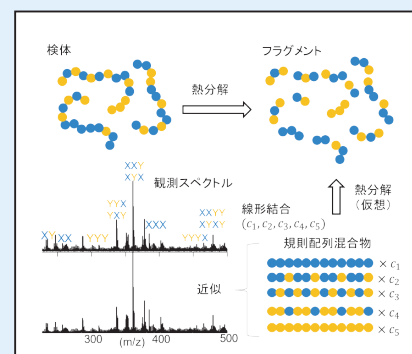
熱分解ポリマーシーケンサー

Polymer Sequencer via Pyrolysis

高分子の主鎖に沿った異種モノマーの配列（シーケンス）は、その機能発現において重要な因子である。しかし、共重合は一般に確率過程で、得られる共重合体は様々な配列の集合体となる。配列分布は鎖の配座を柔軟にし、環境に応じた自己最適化能力をもたすため¹⁾、適切な配列分布の制御が重要となる。配列分布は短鎖配列の出現頻度により評価できる。しかし、広範なモノマーに適用できる分析手法は確立されておらず、これが配列分布制御の障壁となっている。

そこで筆者は、共重合体を熱分解により断片化し、気相で質量スペクトル（MS）を得ることで、配列分布を評価するポリマーシーケンサーを開発した。図は *n*-ブチルアクリレート（X）とスチ

レン（Y）の1:1ランダム共重合体のMSで、1~7量体程度の短鎖配列に応じた質量値にピークパターンが現れた。しかし、MSでは分子種ごとにイオン化効率が異なるため、単純なピーク強度比から短鎖配列の出現頻度を定量化できない。そこで、規則配列鎖の適切な混合によって観測フラグメントを再現する手法を考案した。実際に、規則配列スペクトルを線形結合することで観測スペクトルを良好に近似でき、その結合係数を配列分布とすることで、2~3元系共重合体の配列分布の視覚化に成功した²⁾。この手法では、規則配列スペクトルをどのように取得するかが問題になる。規則配列共重合体は合成不能なため、ランダム共重合体のデータセットに教師なし機械学習を適用し、仮想生成した。この手法を標品フリー定量MSと提唱し、配列解析のみな



らず、樹脂劣化度定量などへも展開している³⁾。

- 1) T. Jiang et al., *Nature* **2020**, 577, 216.
- 2) Y. Hibi et al., *Chem. Sci.* **2023**, 14, 5619.
- 3) Y. Hibi et al., *Polym. Degrad. Stab.* **2025**, 232, 111128.

日比裕理 物質・材料研究機構

© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 有機結晶ディビジョン

画像機械学習を用いる

結晶性化合物の分析

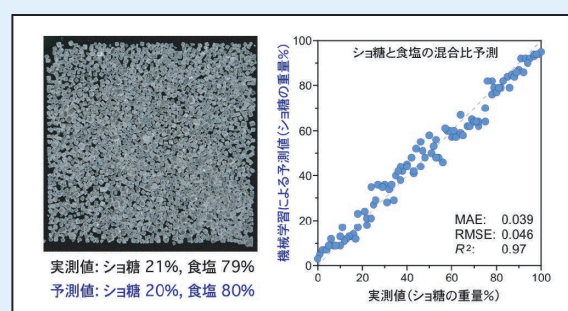
Analysis of Crystalline Compounds Using Image-based Machine Learning

近年、機械学習を用いる化学反応の予測やデータ解析が盛んに行われている。中でも画像（写真）を入力データとする機械学習は結晶性化合物との相性が良く、結晶化条件の探索や生成物の分類などに広く利用されている¹⁾。

筆者らは、結晶性固体混合物の写真と混合比を教師データとし、畳み込みニューラルネットワーク（CNN）を使って機械学習モデルを作成することで、写真から混合比を予測するシステムを開発した²⁾。ショ糖と食塩の混合画像（図）からは、平均絶対誤差 3.9% で 100 枚の画像を 1 分以内で解析できた。モデルの構

築には化合物ごとに 50~300 枚ほどの画像を教師データとして必要とするものの、グリシンの結晶多形の比率、酒石酸の鏡像体過剰率、固相反応の収率など様々な固体混合物の比率予測や分析に応用可能であった。

CNN では様々な特徴量が抽出できるが、色が異なる試料では精度の高い予測が行えることもわかった。ペロプスカイト型酸水素化物 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ の分析では、写真からヒドリド量 x を平均絶対誤差 0.009 で非破壊的に予測できた³⁾。画像機械学習を用いる連続的な分析から、この酸水素化物の温度に依存した水素放出量の変化も明らかとなった。今後、画像機



械学習による分析を起点とする新しい物質や反応の発見も期待されている。

- 1) 例えば, J. Kirman et al., *Matter* **2020**, 2, 938.
- 2) Y. Ide et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, 62, 13790.
- 3) T. Sano et al., *ACS Appl. Eng. Mater.* **2024**, 2, 2391.

猪熊泰英 北海道大学大学院工学研究院

© 2025 The Chemical Society of Japan