

令和 2 年 5 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際活動支援班）

研究期間：2015～2019

課題番号：15K21707

研究課題名（和文）高難度物質変換反応の開発を指向した精密制御反応場の創出

研究課題名（英文）Precise Formation of a Catalyst Having a Specified Field for Use in Extremely Difficult Substrate Conversion Reactions

研究代表者

真島 和志 (Mashima, Kazushi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：70159143

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 63,400,000円

研究成果の概要（和文）：本国際活動支援班の設置により、国際支援活動の組織（国際アドバイザーの設置）を設置し、国際共同研究の推進、国際的に評価の高い海外研究者の招聘、国際共同研究を実施するための外国人博士研究員の雇用を行い、複数の国際共同研究を継続的に推進し、数多くの国際共著論文の発表に至った。また、外国人博士研究員との共同研究を通じて、所属する大学院学生の英語能力の育成（英語による議論やプレゼンテーションなど）に大きく貢献した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国外の第一線で活躍する研究者との交流および国際共同研究を強力に推進することにより、本学術領域研究の目的である学際的融合を誘起し「精密制御反応場」の創出に大きく寄与する結果となった。これらの活動を通じて、我が国の触媒開発力を含めた有機合成化学の国際的なリーダーシップの獲得に繋がるとともに、国際的な舞台上で活躍する若手研究者の育成にもつながったという観点で意義深いものである。

研究成果の概要（英文）：Our international activity supporting group promoted international joint research, invitation of overseas researchers, hiring foreign post-doctoral researchers to continuously conduct multiple international joint research with the aid of International Advisory Board of this program, resulted in publishing many international co-authored papers. In addition, through joint research with foreign post-doctoral researchers, it has made a significant contribution to the development of English skill (discussions and presentations in English) for PhD course students.

研究分野：有機合成化学

キーワード：精密制御反応場 触媒反応 高難度物質変換

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究領域が対象とする有機合成化学の分野は、物質科学を支える基盤科学技術である。我が国の有機合成化学の国際的優位性は、触媒反応の開発力にあり、その国際的な評価は非常に高い。触媒反応の開発は、基礎研究として国際的に高いレベルにあるだけでなく、その成果は医薬品や高機能物質を安価かつ安定に供給する工業プロセスへと繋がり、国内外において大きな役割を果たしている。しかしながら、触媒反応の開発に際しては、目的とする有機化合物の官能基化に合わせて、既知の触媒前駆体と配位子や反応条件を巧みに組み合わせる課題解決型の研究が主流であり、この実情では、国内外の動向から判断して、今後、我が国が国際的優位性を保ち続けることは容易ではない。

有機合成化学の分野において、我が国が卓越したリーダーシップを発揮し、国際的な優位性を保つとともに、社会から求められる要請に応え続けるためには、新反応の開拓・新現象の発見に繋がる新触媒の開発が必須であり、従来の発想とは異なる新たな研究の方向性の模索が求められている。本新学術領域で取り組む研究対象は、国際的にも、反応活性点近傍を「反応場」として意識した生体触媒開発や超分子触媒開発が報告されるようになってきており、本分野は世界的にも大きな研究の流れとなりつつある。従って、広範囲な分野から、それぞれの分野において「反応場」に関連した優れた業績を持ち、世界をリードする研究者が、個々の強みを最大限に活かした国内共同研究はもちろんのこと、国際共同研究を行うことにより、国内外に例を見ない独創性・新規性を有する「反応場」の開発を行うことができる。

2. 研究の目的

有機合成化学の分野において、我が国が世界をリードし、国際的な優位性を保ち続けるためには、新反応の開拓・新現象の発見に繋がる新触媒の開発が必須である。本新学術領域では、反応活性点と反応に密接に関わる周辺領域を含んだ反応場をテーラーメイドに精密制御することにより、高難度で有用な物質変換反応を可能にする、優れた新しい触媒創出に挑戦することに力を置いている。そこで、国際活動支援班を設置し、新たな反応場の精密制御に取り組む研究を、国外との国際共同研究へと発展させることを通じて、精密制御反応場に関する国際的な研究ネットワークを構築し、国際社会における我が国の存在感を維持・向上することを目的としている。

3. 研究の方法

現在、本研究領域が対象とする有機合成化学の分野の国際的な評価は非常に高く、世界の最先端を先導している。そしてその優位性は、例えば炭素-水素結合活性化反応の開発に見られるように、数々の遷移金属錯体を用いる独創的な触媒反応の開発力にあることは明らかである。しかし単に従来の研究の枠内で最先端の研究を続けるだけでは、この先導的な地位を今後も維持し、さらなる発展を行うためには不十分であることも明らかになりつつある。このような観点から本新学術領域研究では、新反応の創成を担う触媒を、反応活性点と反応に密接に関わる周辺領域を含んだ反応場の統合的視点からとらえ、それを踏まえた独創的な反応場構築とその精密制御を中心課題として研究に取り組んでいる。そしてこの課題に対し、異分野との融合を積極的に推進することこそ新たなブレークスルーをもたらすとの共通認識のもと、班員間での共同研究を領域として強力に推進している。同時に、国際的な研究者コミュニティをリードするため、同様の観点から国際共同研究を積極的に推進、支援している。

具体的には、国際共同研究の研究支援を積極的に行うとともに、関連する海外の先導的研究者を国際シンポジウムや国際若手セミナーに招聘し、班員との研究討論を通じて連携の可能性を積極的に探りこれを支援してきた。さらに若手研究者の海外派遣や博士研究員の交流等を国際活動支援班が強力にバックアップし、これらの活動を通じて国際的な研究ネットワークを構築し、将来にわたって研究者コミュニティをリードし続けるのみならず、広く国際社会における我が国の存在感を維持、さらには向上させることを目指してきた。

本国際活動支援班は、これまでに活動の主体となっている国際支援活動の組織（国際アドバイザーの設置）・運営体制（相互派遣企画委員会）を維持・拡充しながら、国際共同研究の推進、国際的に評価の高い海外研究者の招聘、外国人ポスドクの雇用を確実に実施するとともに、国際共同研究を継続的に推進するため、中長期にわたる互惠関係にある共同研究体制を構築する。

具体的には、国際的に評価の高い研究者を海外アドバイザー（International Advisory Board (IAB)）として選定している。それぞれ、国際アドバイザーとして国際会議および短期招聘により班員との直接交流をおこない、海外との積極的な連携をおこなっている。

Theodor Agapie (California Institute of Technology, USA)

Jean-François Carpentier (University of Rennes 1, France)

Sukbok Chang (KAIST, Korea)

Chien-Hong Cheng (National Tsing Hua University, Taiwan)

Paul J. Chirik (Princeton University, USA)

Christophe Copéret (ETH Zürich, Switzerland)

Deryn E. Fogg (University of Ottawa, Canada)

Alois Fürstner (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany)

John Hartwig (University of California, Berkeley, USA)

Amir H. Hoveyda (Boston College, USA)

Jerzy Klosin (Dow Chemical Company)
Ruben Martin (Institute of Chemical Research of Catalonia, Spain)
Philip Mountford (University of Oxford, U.K.)
Jun Okuda (RWTH Aachen University, Germany)
Gerard Roelfes (University of Groningen, The Netherlands)
Thomas R. Ward (University of Basel, Switzerland)
Qi-Lin Zhou (Nankai University, China)

4. 研究成果

国際共同研究の進捗として、例えば研究代表者である真島は、先頭に立って数多くの国際共同研究に積極的に取り組み、これまでに Arnold 教授 (University of California, Berkeley)、Knochel 教授 (LMU München)、Okuda 教授 (RWTH Aachen University)、Hashmi 教授 (Heidelberg University)、Anwander 教授 (University of Tübingen)、Copéret 教授 (ETH Zürich)、Togni 教授 (ETH Zürich)、Carpentier 教授 (University of Rennes 1)、Himo 教授 (Stockholm University) との共同研究を行い、国際共著論文を発表するに至っている。その一例として、本領域で雇用した日本人博士研究員を ETH Zürich へ派遣し、Copéret 教授と国際共同研究を行い、国際学会での発表に加え、国際共著論文 (ACS Cent. Sci. 誌) として成果が上がっている。また、共同研究者である Arnold 教授の研究室にて博士の学位を取得した研究者を博士研究員として受入れ、国際共同研究を実施しており、すでに 3 報の共著論文 (Inorg. Chem. 誌、Chem. Commun. 誌) の発表に至っている。このような国際共著論文の発表により、本新学術領域の取り組みは国際的にも高く評価されており、本国際支援班設置の目的を十分に達成する成果が数多く得られている (発表論文の項を参照)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishiyama Haruka, Hosoya Hiromu, Parker Bernard F., Arnold John, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 55
2. 論文標題 Hydrodehalogenation of alkyl halides catalyzed by a trichloroniobium complex with a redox active -diimine ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7247 ~ 7250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC03268A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Bruning Fabian, Nagae Haruki, Kach Daniel, Mashima Kazushi, Togni Antonio	4. 巻 25
2. 論文標題 Asymmetric Hydrogenation of Aryl Perfluoroalkyl Ketones Catalyzed by Rhodium(III) Monohydride Complexes Bearing Josiphos Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 10818 ~ 10822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201902585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Parker Bernard F., Hosoya Hiromu, Arnold John, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 58
2. 論文標題 -Diimine-Niobium Complex-Catalyzed Deoxychlorination of Benzyl Ethers with Silicon Tetrachloride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12825 ~ 12831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01784	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kawakita Kento, Kakiuchi Yuya, Beaumier Evan P., Tonks Ian A., Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of Pyridylimido Complexes of Tantalum and Niobium by Reductive Cleavage of the N?N Bond of 2,2'-Azopyridine: Precursors for Early?Late Heterobimetallic Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15155 ~ 15165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kawakita Kento, Beaumier Evan P., Kakiuchi Yuya, Tsurugi Hayato, Tonks Ian A., Mashima Kazushi	4. 巻 141
2. 論文標題 Bis(imido)vanadium(V)-Catalyzed [2+2+1] Coupling of Alkynes and Azobenzenes Giving Multisubstituted Pyrroles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4194 ~ 4198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b13390	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamamoto Keishi, Tanaka Shinji, Hosoya Hiromu, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi, Cop?ret Christophe	4. 巻 101
2. 論文標題 Activation of O ₂ by Organosilicon Reagents Yields Quantitative Amounts of H ₂ O ₂ or (Me ₃ Si) ₂ O ₂ for Efficient O-Transfer Reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Helvetica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 e1800156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hlca.201800156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Keishi Yamamoto, Ka Wing Chan, Victor Mougel, Haruki Nagae, Hayato Tsurugi, Olga V. Safonova, Kazushi Mashima, and Christophe Coperet	4. 巻 54
2. 論文標題 Silica-Supported Isolated Molybdenum Di-oxo Species: Formation and Activation with Organosilicon Agent for Olefin Metathesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 3989-3992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC01876F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Pal Shrinwantu, Kusumoto Shuhei, Nozaki Kyoko	4. 巻 37
2. 論文標題 Dehydrogenation of Dimethylamine?Borane Catalyzed by Half-Sandwich Ir and Rh Complexes: Mechanism and the Role of Cp* Noninnocence	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 906 ~ 914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00889	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pal Shrinwantu, Kusumoto Shuhei, Nozaki Kyoko	4. 巻 36
2. 論文標題 Facile Styrene Formation from Ethylene and a Phenylplatinum(II) Complex Leading to an Observable Platinum(II) Hydride	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 502 ~ 505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.6b00892	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Victor Mougel, Ka-Wing Chan, Georges Siddiqi, Kento Kawakita, Haruki Nagae, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, Olga Safonova, and Christophe Coperet	4. 巻 2
2. 論文標題 Low Temperature Activation of Supported Metathesis Catalysts by Organosilicon Reducing Agents	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 ACS Central Science	6. 最初と最後の頁 569-576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscentsci.6b00176	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Hayato Tsurugi, Kento Kawakita, Yuya Kakiuchi, Evan Beaumier, Ian A. Tonks, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Bis(imido)vanadium-catalyzed [2+2+1]-Coupling of Alkynes and Azobenzene for Environmentally Benign Synthesis of Multi-Substituted Pyrroles
3. 学会等名 OMCOS-2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Kakiuchi, Kento Kawakita, Evan Beaumier, Hayato Tsurugi, Ian Tonks, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Bis(imido)vanadium(V)-catalyzed Multi-substituted Pyrrole Synthesis From Alkynes and Azobenzene via N=N Double Bond Cleavage
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Kakiuchi, Kento Kawakita, Evan Beaumier, Takuya Akiyama, Ian Tonks, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima
2. 発表標題 2,2'-アゾピリジンの窒素-窒素二重結合の還元的切断を経たタンタル及びニオブのピリジリイミド錯体の合成とロジウム錯体との複核錯体形成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuya Kakiuchi, Kento Kawakita, Evan Beaumier, Hayato Tsurugi, Ian Tonks, Kazushi Mashima
2. 発表標題 [2+2+1] Pyrrole Synthesis from Alkynes and Azobenzene via N=N Bond Cleavage Catalyzed by Vanadium Complexes
3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下牧 克也・村田 慧・マーティン ルーベン・岩澤 伸治
2. 発表標題 パラジウム及び光酸化還元触媒を用いるハロゲン化アールの可視光駆動型カルボキシル化反応
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shrinwantu Pal・楠本 周平・野崎 京子
2. 発表標題 Dehydrogenation of dimethylamine-borane catalyzed by half-sandwich Ir and Rh complexes: Mechanism and the role of Cp* non-innocence
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shrinwantu Pal・楠本 周平・野崎 京子
2. 発表標題 Reaction of Olefins with Phenylplatinum Complexes Supported by Mixed Donor Ligands
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Haruki Nagae, Victor Mougel, Ka-Wing Chan, Georges Siddiqi, Kento Kawakita, Hayato Tsurugi, Olga Safonova, Christophe Coperet, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Preparation and Characterization of Highly Active Olefin Metathesis Catalyst Using Well-defined Tungsten Oxo Surface Species with Organosilicon Reductants
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

精密制御反応場HP http://precisely-designed-catalyst.jp/index.html
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	野崎 京子 (Nozaki Kyoko) (60222197)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授 (12601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	岩澤 伸治 (Iwasawa Nouharu) (40168563)	東京工業大学・理学院・教授 (12608)	
研究 分 担 者	林 高史 (Hayashi Takashi) (20222226)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	