

戦略的創造研究推進事業
—CREST(チーム型研究)—

研究領域「新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出(革新的反応)」

研究領域中間評価用資料

研究総括:柳 日馨

2023年2月

目 次

1. 研究領域の概要	1
(1) 戦略目標	1
(2) 研究領域	1
(3) 研究総括	1
(4) 採択研究課題	2
2. 研究総括のねらい.....	3
3. 研究課題の選考について.....	3
(1) 研究課題の選考方針および選考結果.....	3
(2) 研究課題採択の評価.....	5
4. 領域アドバイザーについて.....	6
5. 研究領域のマネジメントについて.....	8
(1) 研究課題の進捗状況の把握と評価、それに基づく研究課題の指導.....	8
(2) チーム型のネットワーク研究所として活動事例.....	9
(3) 研究費配分上の工夫.....	11
6. 研究領域としての戦略目標の達成に向けた状況について.....	13
(1) 研究成果の科学的・技術的な観点からの貢献.....	13
(2) 研究成果の社会的・経済的な観点からの貢献.....	16
7. 総合所見	19
(1) 研究領域のマネジメント.....	19
(2) 研究領域としての戦略目標の達成に向けた状況.....	19
(3) 本研究領域を設定したことの意義と妥当性.....	20
(4) 科学技術イノベーション創出に向けた今後への期待、展望、課題.....	20
(5) 所感	21

1. 研究領域の概要

(1) 戦略目標

「持続可能な社会の実現に資する新たな生産プロセス構築のための革新的反応技術の創出」

(2) 研究領域

「新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出(革新的反応)」(2018年度発足)

(3) 研究総括

氏名 柳 日馨(大阪公立大学研究推進機構 特任教授)

*前任者 故 吉田 潤一(鈴鹿工業高等専門学校 校長)～2019年9月

上記詳細は、以下 UR をご参照ください。

JST 公開資料「新規研究領域の事前評価」

<http://www.jst.go.jp/kisoken/evaluation/before/index.html>

平成 30 年度新規研究領域の事前評価

https://www.jst.go.jp/kisoken/evaluation/before/hyouka_h30.pdf

(4) 採択研究課題

採択年度	研究代表者	所属・役職 採択時 ²	研究課題
2018 年度	跡部 真人	横浜国立大学・教授	固体高分子電解質電解技術に基づく革新的反応プロセスの構築
	小江 誠司	九州大学・教授	電子貯蔵触媒技術による新プロセスの構築
	生越 友樹	金沢大学・教授 (京都大学・教授)	新物質群「3次元カーボン構造体」と革新的触媒反応
	白川 英二	関西学院大学・教授	アニオンラジカル制御が拓く革新的電子触媒系
2019 年度	伊藤 肇	北海道大学・教授	レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学
	千葉 一裕	東京農工大学・教授	電子移動制御による連続脱水縮合反応
	野崎 智洋	東京工業大学・教授	非平衡プラズマを基盤とした電子駆動触媒反応の創成
	依光 英樹	京都大学・教授	不飽和結合への電子注入に基づく高度官能基化法の創出
2020 年度	垣内 史敏	慶應義塾大学・教授	電気・光・磁場で誘導する革新的分子変換法の創成
	前田 和彦	東京工業大学・准教授 (東京工業大学・教授)	ヒドリド含有酸化物を活用した電気化学CO ₂ 還元
	安田 誠	大阪大学・教授	「ルイス酸-外部刺激」系によるイオン性中間体の活性化
	吉信 淳	東京大学・教授	時空間で精密制御した輻射場による表面反応プロセス

¹変更/移動のあった場合、下段に括弧つきで記載

研究開始時の研究費は、全チームともに150百万円の研究予算であったが、研究総括裁量経費および戦略的創造研究推進事業の「国際強化支援策」、「新型コロナウイルス感染に関する追加的研究」、「出産・子育て・介護支援制度」の追加施策により研究費を追加配分した。

2. 研究総括のねらい

現在の化学合成や化学品生産においては熱エネルギーの利用が主流であり、新たな合成法・生産法の創製・確立のためには、熱エネルギー以外のエネルギーの積極的な利用が重要課題である。

本研究領域は、熱エネルギー以外に電気や光等のエネルギーを積極的に利用した革新的反応技術を創出することを目的としている。すなわち、電気化学、光化学、触媒化学、合成化学、材料科学、理論・計算、計測等に立脚して化学反応場における電子やイオンの能動的な高度制御を探求し、物質合成・生産に資する革新的反応技術を創出する。

具体的には、1)理論・計算と計測の連携による反応機構解明およびそれに基づいた革新的反応の設計、2)革新的反応を可能にするための新材料の創製、3)新材料や新技術を活用し、電気や光等、単独のエネルギーを用いた革新的反応プロセスの構築、4)複数のエネルギーを組み合わせた革新的反応プロセスの合理的設計および構築、等の研究開発に取り組む。

反応原理の解明とともに電子やイオンの能動的制御法の開発や、それらに基づいた電気や光等を利用する新規合成反応の開拓を推進し、持続可能な社会の実現に向けた革新的反応技術を生み出すとともに、この分野のさらなる発展を担う研究者を輩出することを目指す。

3. 研究課題の選考について

(1) 研究課題の選考方針および選考結果

① 研究課題の選考方針

本研究領域は、電気や光、マイクロ波、超音波、力学的エネルギー等、古典的な熱エネルギー以外のエネルギーを積極的に利用した革新的反応技術を創出することを目的とする。すなわち、電気化学、光化学、触媒化学、合成化学、材料科学、理論・計算化学、計測等を融合・連携することにより、化学反応場における電子やイオンの能動的な高度制御とそれを可能にする材料を探求し、物質合成・生産に資する革新的反応技術を創出する研究開発を推進する。

電気化学分野、光化学分野、触媒化学分野、有機合成化学分野、無機合成化学分野、材料科学分野、理論・計算化学分野、計測分野など幅広い分野を対象とするが、電気や光等のエネルギーを有効に利用した新しい化学反応および合成プロセスの開発により、化学産業や社会・経済に大きなインパクトを与えうる提案であることを推奨した。以下に具体的に示した提案例を挙げる。

1) 電気や光等により、電子やイオンを制御する化学反応の機構解明、およびそれによる新しい反応ルートの開拓

新しい合成反応の開拓のためには各種計測法と理論・計算化学のインタラクションによる電気や光等を用いた反応機構の解明が必要である。特定の方法だけに依存せず、研究領域内の有機的連携を可能にする柔軟な研究を推奨した。

2) 電気や光等を用いた革新的反応プロセス構築のための新規材料の創製

各反応における主目的生成物に対して、選択性と反応速度の両立を可能にする電極材料や固体イオニクス材料、イオン液体等の新規材料の創製を推奨した。

3) 電気や光等単一のエネルギーを用いた革新的反応プロセスの構築

電気や光等を用いた新合成反応および新合成プロセスを構築するとともに、電位操作等の外部操作を含めて高精度に反応を制御するための技術開発を推奨した。

4) 複合的な革新的反応プロセスの構築

合理的な設計に基づいて複数のエネルギーを組み合わせる等、異なる研究分野の複合化による新しい合成反応の開拓を推奨した。

また、以下の提案のポイントを挙げ、本研究領域が求める研究課題を明確にした。

- ・電気や光などのエネルギーをどのように活用するのか。
- ・電子やイオンなどをどのように能動的(意図的)に制御するのか。
- ・「革新的反応」につながる理論・計測・材料・システム研究であるか。
- ・構想実現のための複合的多視点を有するチーム構成であるか。
- ・世界を大きくリードする研究としての特筆点とその手ごかりはなにか。

②選考結果

2018年度採択課題は、「固体高分子電解質電解技術に基づく革新的反応プロセスの構築」、「電子貯蔵触媒技術による新プロセスの構築」、「新物質群『3次元カーボン構造体』と革新的触媒反応」、「アニオンラジカル制御が拓く革新的電子触媒系」の4課題である。これらの研究課題では、電気や光を用いた革新的な反応プロセス構築につながる新規の材料や反応プロセスの開発、新しい学理構築が期待される。

2019年度採択課題は、「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学」、「電子移動制御による連続脱水縮合反応」、「非平衡プラズマを基盤とした電子駆動触媒反応の創成」、「不飽和結合への電子注入に基づく高度官能基化法の創出」の4課題である。電気や光の反応場の2課題に加え、新しくプラズマとメカノケミストリーの反応場の2課題を採択し、研究対象の反応場を拡張した。

2020年度採択課題は、「電気・光・磁場で誘導する革新的分子変換法の創成」、「ヒドリド含有酸化物を活用した電気化学CO₂還元」、「『ルイス酸-外部刺激』系によるイオン性中間体の活性化」、「時空間で精密制御した輻射場による表面反応プロセス」の4課題である。電気や光の反応場の2課題に加え、電気・光・磁場の複合的な反応場の1課題と、テラヘルツ波の反応場の1課題を採択した。

(2) 研究課題採択の評価

3年間の採択により、触媒化学、表面化学、材料科学、反応プロセス、有機化学の幅広い学術分野で研究課題を構成することができた。これらは全て、本研究領域が求めた熱エネルギー以外のエネルギーを積極的に利用した高エネルギー効率の化学反応で、かつ電子やイオンの能動的制御により革新的な化学反応の創成を目指した研究課題である。

また、触媒表面科学や電子移動制御などの反応原理の解明に取り組んだ研究課題もあり、これらの研究課題では新しい学理の創出が期待される。さらに、医薬品や精密化成品などの基礎材料合成を対象とした化学合成の研究課題も多数あり、これらの研究課題では新反応の開発と共に社会実装への迅速な貢献が期待できる。

		2018年チーム	2019年チーム	2020年チーム	
反応場 学域		電気	電気/光 複合	光	プラズマ ・力学
触媒化学 表面科学		前田チーム 小分子還元法 ヒドリド含有触媒	小江チーム 小分子変換 電子貯蔵触媒技術	吉信チーム 輻射場による表面 反応プロセス	
材料 プロセス		跡部チーム 固体高分子電解質 電解技術	生越チーム 三次元カーボン 構造体電極材料		野崎チーム 非平衡プラズマ 電子駆動触媒
有機合成 有機反応		依光チーム 不飽和結合への電子 注入と官能基化法	千葉チーム 液相ペプチド合成 脱水縮合触媒	白川チーム 電子触媒による クロスカップリング	
		安田チーム ルイス酸-外部刺激 系によるイオン反応	垣内チーム 脂肪族の官能基化 電気・光複合系		伊藤チーム クロスカップリング メカノケミストリー

図1 CREST「革新的反応」研究領域ポートフォリオ(1, 2, 3期)

4. 領域アドバイザーについて

以下の方針に沿って、領域アドバイザーを依頼した。

1) 研究分野の融合・連携

有機化学、無機化学、電気化学、光化学など多様な分野における指導的研究者

2) 新たな学理の創出

新しい学理を創出し、コミュニティの信頼が高い研究者

3) 新たな生産プロセス構築

生産プロセスの革新性を理解しうる化学関連の研究者、特に企業研究者

領域アドバイザー名 (専門分野)	着任時の所属 ¹	役職	任期
安藤 香織 (有機化学)	岐阜大学	教授	2018年4月～ 2021年3月
江口 久雄 (電気化学)	東ソー(株) (東ソー・ファインケム (株))	所長 (代表取締役社長)	2018年4月～ 2025年3月
川田 達也 (固体イオニクス)	東北大学	教授	2018年4月～ 2025年3月
近藤 寛 (表面化学)	慶應義塾大学	教授	2018年4月～ 2025年3月
関根 泰 (触媒化学)	早稲田大学	教授	2018年4月～ 2025年3月
滝澤 博胤 (無機材料)	東北大学	理事・副学長	2018年4月～ 2025年3月
堂免 一成 (触媒化学)	信州大学／東京大学	教授／特別教授	2018年4月～ 2025年3月
西田 まゆみ (反応工学、有機化学)	北海道大学 ((株) ウェストコーナー)	教授 (代表取締役社長)	2018年4月～ 2025年3月
西原 寛 (無機錯体化学)	東京大学 (東京理科大学)	教授	2018年4月～ 2025年3月
長谷川 龍一 (無機材料)	三菱ケミカル(株)	室長 (所長・フェロー)	2018年4月～ 2025年3月
山川 一義 (有機化学)	富士フイルム(株) (東京大学)	シニアエキスパート (特任研究員)	2018年4月～ 2025年3月

四橋 聡史 (光化学)	パナソニック(株) (パナソニックホールディングス(株))	主幹研究員 (シニアリサーチャー)	2018年4月～ 2025年3月
富岡 清 (有機化学)	関西大学/京都大学	客員教授/名誉教授	2021年4月～ 2025年3月

¹変更/移動のあった場合、下段に括弧つき記載

5. 研究領域のマネジメントについて

(1) 研究課題の進捗状況の把握と評価、それに基づく研究課題の指導

研究領域全体会議および研究チーム別のサイトビジットや個別面談により、各研究チームの進捗状況を把握し、今後の進め方を領域アドバイザーも参加して議論している。研究領域主催の主要な会議の開催実績は以下の通りである。

年度	会議名	日時	場所	参加
2018	キックオフ会議	10/31 14:00～18:20	AP市ヶ谷8階	38名
	1期サイトビジット	12/12、22、1/5、6	代表所属機関	—
2019	第1回領域会議	4/21 13:30～18:00	別館1Fホール	59名
		4/22 13:30～18:00		
	キックオフ会議	11/4 11:00～18:00	AP市ヶ谷7階	64名
2020	第2回領域会議	1/31、2/1	代表所属機関	—
		4/22、4/23	Zoom会議	
		6/5 14:00～16:30	Zoom会議	
	6/10 13:00～16:40			
	6/11 13:00～16:40			
キックオフ会議	11/7 13:00～17:50	Zoom会議	55名	
第3回領域会議	11/11 14:00～19:00	Zoom会議	98名	
	11/12 9:00～12:30			
2,3期サイトビジット	1/15、19、23	Zoom会議	—	
1期研究総括面談	3/25 10:00～16:15	Zoom会議	—	
2021	第4回領域会議	4/24 9:00～18:00	Zoom会議	116名
		16:10～18:00		
		4/28 9:00～17:20		
	1期課題中間評価会	5/21 13:00～17:00	Zoom会議	—
	第5回領域会議	11/4 9:00～17:00	Zoom会議	114名
11/27 9:00～17:00				
1,2,3期サイトビジット	1/12、1/13、1/19、1/20 1/25、1/28	代表所属機関 Zoom会議	—	
1期公開シンポジウム	3/23 13:00～15:40	Zoomウェビナー	—	

2022	第 6 回領域会議	5/26 9:30～16:30	Zoom 会議	137 名
		5/27 9:30～16:30		
	2 期課題中間評価会	6/8 10:00～15:40	Zoom 会議	—
	第 7 回領域会議	12/2 10:00～17:20	AP 市ヶ谷 8 階	117 名
12/3 10:00～17:20		ハイブリッド		

2020 年 4 月から 2022 年 11 月の期間はコロナ禍により、対面での会議開催が困難となり、領域会議を Zoom による Web 会議に変更した。Web 会議では研究者間の個別交流を促進するのが難しくなる反面、会議参加の移動が無く時間が効率化できるメリットがある。当初の計画では年 1 回の開催であったが、年 2 回の開催にして、研究領域内の情報共有や研究総括・領域アドバイザーと研究チームとの意見交換を行う場を増やした。

サイトビジットは、研究総括と領域アドバイザーが研究代表者の所属機関に訪問し、各チームの研究課題に対する研究討議と所属機関の研究設備等の情報共有を行った。コロナ禍のためにその一部が Web 会議となったが、全 12 チームで実施した。

課題中間評価会は、2021 年 5 月に 1 期 4 チーム、2022 年 6 月に 2 期 4 チームで Web 会議により実施した。研究課題毎に、研究の進捗状況や研究成果を把握し、これを基に研究計画の見直しと研究費の追加配分を行った。これらの結果は研究総括コメントとして各研究代表者に伝達し、各チームの次年度以降の研究計画で反映させた。研究費の追加配分は、研究成果の展開が期待できるチームに重点的に配分した。3 期チームは 2023 年 6 月に実施予定である。

公開シンポジウムは、2022 年 3 月に本研究領域で初めて実施した。本研究課題の研究成果の普及と国内の研究ネットワーク形成を目的として、本研究領域と関連性が深い参加者を多く集めるために、日本化学春季年会のコラボレーション企画を利用した。コロナ禍のため Web 開催に変更になったが、視聴者は 117 名と盛況であった。2023 年 3 月に第 2 回の公開シンポジウムの開催を予定している。

(2) チーム型のネットワーク研究所として活動事例

本研究領域の研究総括方針として、1) 研究領域内の共同研究の推進、2) 国際研究交流の推進、3) 若手研究者育成の推進の 3 つについて、研究領域メンバーに周知した。具体的には、研究チーム間が共同研究を行う場合の研究費増額、各チームが主催による国際会議開催の支援、若手研究者が研究成果を発表する場の設定を行った。

① 研究領域内の共同研究の推進

本研究領域では、図 1 CREST「革新的反応」研究領域ポートフォリオで示したように、触媒化学・表面化学、材料・デバイス開発、有機化学のそれぞれの研究分野で各チームが世界トップレベルの研究を展開している。これらを効果的に結び付けることができれば、これ

までの世の中に無い新たな化学反応の科学の創出が期待できる。これらの研究は、未踏のチャレンジであり様々な困難さが伴うが、本研究領域の活動として積極的に支援している。現在、半数以上のチームによって、チーム間の共同研究を進めている。共同研究の推進においてはサイトビジットの機会を有効に活用することができた。

②国際研究交流の推進

海外のトップ研究者とのネットワーク形成、共同研究への発展を促すため、各チームの研究代表が主催者となった国際会議の開催を2020年度から計画した。しかし、これらは全て感染拡大のためにキャンセルとなった。全く先行きが見えない状況であったが、「コロナ禍に負けない国際研究交流」を打ち出し、Mini-CREST-Workshop on Innovative Reactionsと銘打ったWeb会議を開催した。

2020年度には3つの研究チームが8日間で計8名の海外研究者を招聘し、招待講演と意見交換を行った。何れも10~20人程度の小規模なWeb会議であったが、合計で100名以上の領域関係者が参加した。

その後、感染拡大が沈静化した2022年9月には、白川チーム主催のWorkshop on Radical and Electron Transfer Reactions (RETR)、同年11月には依光チーム主催のInternational Symposium on Innovative Reactions through Controlling Electrons (ISIRCE)をリアル会議で開催した。RETRでは海外招聘の研究者2名、参加者約40名、ISIRCEでは海外招聘の研究者8名、参加者約100名が集まった。RETRでは、本研究領域が目指す革新的な化学反応である電子移動・ラジカル反応を討論する国際的な場を日本に構築し、本研究領域の研究成果の国際的な普及、国際ネットワークの基盤形成、国際的に活躍する若手研究者の育成を意図した。また、ISIRCEでは、電子制御による革新的反応の分野における第一線級の研究者を日本に集め、本研究領域の研究成果の国際的な普及、領域の研究者との情報交換に基づく新展開の創出、人的ネットワークの基盤形成を意図した。これらの国際会議では、コロナ禍の影響により何れも短い準備期間であったが、研究代表者らの熱意や前述のMini-CREST-Workshopなどによる地道な取り組みにより、盛況な会議を開催することができた。

2023年度には第2回のRETRを継続して開催する予定である。また、跡部チームおよび垣内チームが主催する新しい国際研究交流の場を設ける予定であり、今後さらに国際研究交流を拡大させていく。

年度	会議名 [会場]	日程	チーム	参加者
2020	Mini-CREST-Workshop on Innovative Reactions [Web-meeting]	2020/11/24	白川 T	10名
	Vol.1 Photoinduced Reactions of Aryl Halides Vol.2 Electron Transfer and Carbanions		依光 T	22名

	Vol.3 International Webinar Series on Chemical Design of Carbon-based Catalysts	2021/1/16、2/3、 2/16、3/9 1/19、1/27、2/5	生越 T	20 名
2021	CREST-ICReDD International Seminar [Webinar]	12/10	伊藤 T	80 名
2022	Workshop on Radical and Electron Transfer Reactions (RETR) [Kwansaikaguen Univ.]	9/23~24	白川 T	40 名
	International Symposium on Innovative Reactions through Controlling Electrons (ISIRCE) [Todaiji Culture Center]	11/23~24	依光 T	100 名

③若手研究者育成の推進

本研究領域でターゲットとしている電気化学や光化学分野では、近年、世界的に活発な研究が展開されており、特に欧米では、新しい研究者が登場し活躍している。一方国内については、最前線で研究している新しい研究者の顔が見えないと海外からの批評がある。今までに存在しない革新的な化学反応を創成するには、若手研究者の新しい発想とバイタリティが不可欠な要素であり、加えては国際的にスピード感をもって認知される必要がある。各研究チームにおいては有望な若手研究者の発掘と人材育成が重要であり、このため、領域会議や公開シンポジウムなどの領域活動において若手研究者が発表する場を意識的かつ積極的に設けた。

2020 年度の領域会議からは、各研究チームにおいて研究代表の報告に加えて、若手研究者を対象に 1~2 件の研究トピックス報告を毎回実施した。また、2021 年度、2022 年度の公開シンポジウムにおいては、当該年度に課題中間評価を実施した研究チームの研究代表 4 名の発表に加えて、若手研究者 2 名による研究トピックス報告の場を設けた。彼らは、各研究課題の実験や論文執筆など中核となって取り組んでおり、プレスリリースや新技術説明会なども積極的に行った。

また、前項に示した RETR の国際ワークショップの前日には、Pre-Workshop on Radical and Electron Transfer Reactions (Pre-RETR) として、海外からの招聘研究者と本研究領域の若手研究者 10 名との研究討議の場を設けた。国際的な第一線級の研究者との膝を交えての研究交流は、参加した若手研究者にとって刺激的かつ意義深いものであったと考える。

(3) 研究費配分上の工夫

研究開始時の研究費は、全チームともに 15,000 万円であったが、研究総括裁量経費による課題中間評価後の研究計画見直しおよび研究領域内共同研究チームへの研究費追加、戦略的創造研究推進事業で設定された「国際強化支援策」、「新型コロナウイルス感染に関する追加的研究」、「出産・子育て・介護支援制度」により研究費配分を実施した。

課題中間評価後の研究計画見直しでは、研究開始から 2.5 年後に課題中間評価を行い、領域アドバイザーの協力により研究課題の進捗状況と研究成果の水準を評価し、各チームの研究費配分を決定した。課題中間評価を実施した 2018 年度および 2019 年度採択チームにおいては、研究成果の拡大が期待できるチームに重点的に研究費配分を行った。2018 年度採択チーム全体で 16,000 万円、2019 年度採択チーム全体で 18,000 万円の規模である。2020 年度採択チームも 2023 年度に課題中間評価を行い、追加の予算配分を行う計画である。研究領域内共同研究については、チーム間の共同研究推進のため、研究総括裁量経費により研究費の追加配分を行った。

6. 研究領域としての戦略目標の達成に向けた状況について

本研究領域は、電気や光等の古典的な熱エネルギー以外のエネルギーを積極的に利用した革新的反応技術を創出することを目的として、12の研究課題に取り組んでいる。研究成果の科学的・技術的な観点および社会的・経済的な観点から、これまでに達成した特筆すべき研究成果についてそれぞれ以下に示す。

(1) 研究成果の科学的・技術的な観点からの貢献

① 研究課題「アニオンラジカル制御が拓く革新的電子触媒系」(白川チーム)

ハロゲン化アールのクロスカップリング反応は遷移金属触媒を必要としてきたが、本研究では電子を触媒とするクロスカップリング反応に取り組んでいる(図2)。ハロゲン化アールの電子触媒クロスカップリング反応では、もう一方の基質である有機金属反応剤からの電子移動によって電子触媒が供給されるが、反応の進行には100℃以上の加熱を要していた。本研究では、新たに光レドックス触媒系あるいは陰極還元によって電子触媒を供給する手法を確立した。その結果、クロスカップリング反応を室温で進行させることに成功した。さらにはハロゲン化アールの適用範囲を広げることにも成功した。

また、電子触媒クロスカップリング反応および脂肪族化合物の直接アール化反応において、ラジカル連鎖段階の促進に光照射が効果を発揮することが明らかとなった。これを解析し、開始段階で促進する光照射あるいは通電と協同的に働かせる「光+光」(二波長照射)あるいは「電気+光」の二重励起手法が効果的であることがさらに明らかとなった。これらの手法は、本研究の電子触媒反応に限らず電子移動が関与するラジカル反応において汎用性の高い方法論になると期待される。

このように機能性物質の合成に強く求められる遷移金属によるコンタミのないアール・アールのクロスカップリング反応を主題材に「電子を触媒とする反応」の概念確立に向けた研究が精力的に展開されている。分光学的な検討から鍵となる機構解明を進めるとともに、その経緯から二重励起手法による反応活性化の革新的な原理を見出すに至ったことは新学理の確立に向けて顕著な研究成果と言える。

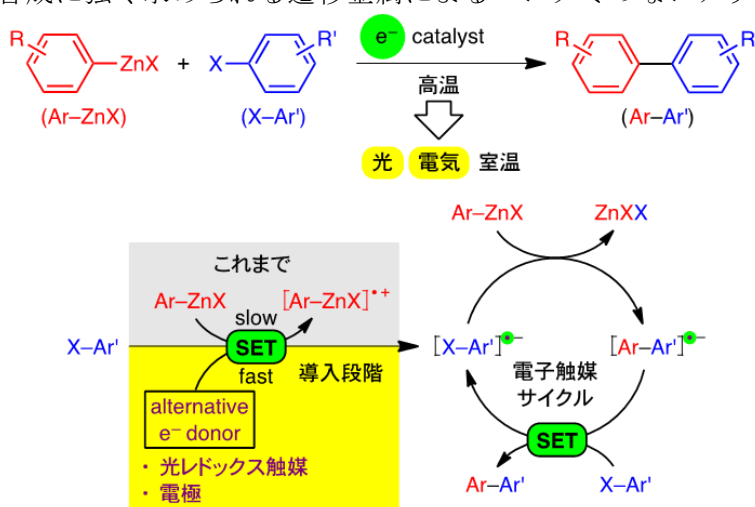


図2 電子触媒クロスカップリング反応の概要

②研究課題「新物質群「3次元カーボン構造体」と革新的触媒反応」(生越チーム)

炭素源の有機分子骨格を合理的に設計することで、不活性ガス雰囲気下で有機分子を焼成するのみで細孔径が分子レベルで制御された多孔性カーボンを得ることに成功した。具体的には、図3に示したように耐熱性に優れたベンゼン環部位が3次元的に配列した分子骨格に、熱重合性のアセチレン基を導入した分子1、分子2を炭素源として不活性雰囲気下で焼成することで、80%を超える高カーボン化効率で、元の分子骨格の大きさを反映した分子レベルの細孔径を有する多孔性カーボンを得ることができた。分子1を焼成したカーボン1は、4.05 Åの細孔径を有していたが、ベンゼン環を拡張した分子2を焼成したカーボン2では、より大きな4.40 Åの細孔径を有していた。また平面系の分子3からのカーボン3では、4.13 Åの細孔径を有していたが、ベンゼン環を拡張した分子4からのカーボン4では、4.35 Åの細孔径の細孔を有していた。これより、分子設計により分子レベルで制御された細孔径を有する多孔性カーボンが得られることが分かった。またカーボン1の細孔径(4.05 Å)はナトリウムイオンのサイズ(3.8 Å)に適合するため、ナトリウムイオン電池の負極材料として働くことが分かった。十分な大きさの細孔を有していないグラファイトに比べて、2倍以上の容量を示したことから、本研究で合成した多孔性カーボンが、分子レベルの細孔径を有することが重要であることがわかった。

独自に開発した多孔性3Dカーボンの調製法により、画期的な電極材料を創製する本研究は、チーム内の有機的な連携によって相乗効果を生み、オリジナリティの高い研究成果を挙げている。その一つは、電極触媒としての応用であり、さらには、ラジカル反応や触媒反応への活用である。これらの研究成果は、学術的にも高い水準にあり、国際的な一流誌への論文発表を各グループで意欲的に進めている。また、開発した多孔性3Dカーボンは、新たな電極材料として期待でき、電気化学反応に関連する他チームとの共同研究も進めている。

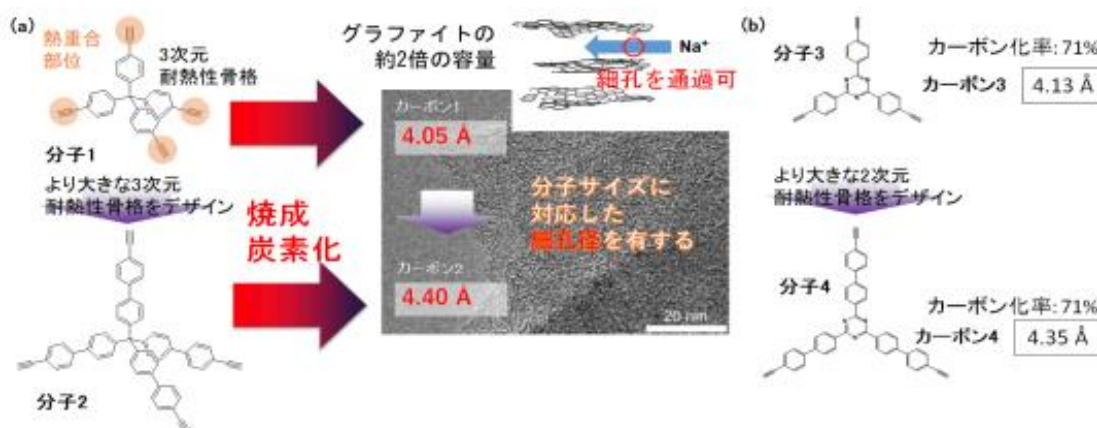


図3 多孔性3Dカーボンの創成

③研究課題「非平衡プラズマを基盤とした電子駆動触媒反応の創成」(野崎チーム)

プラズマ反応場で高活性を示す触媒を開拓し、さらに反応促進機構解明を目的に研究を実施した。CO₂を水素によりCOに変換する逆水性ガスシフト反応に対して、CO₂反応量が熱平衡を超える合金触媒(Pd₂Ga/SiO₂)開発およびプラズマ触媒反応系の実現に成功した。これは国内外を通して過去に事例がない成果である。さらに、in situ 赤外吸収分光、in situ XAFS、プラズマ計測など「その場」計測法を新規開発し、プラズマ触媒の反応機構の解明に役立てた。現象論的な議論から脱却し、プラズマによる高活性触媒の設計を可能にする知見を獲得した。

プラズマによる反応促進は、吸熱反応(Up-hill)と発熱反応(Down-hill)で効果が異なる。プラズマによるラジカルと熱の併給効果に着目して水素ガスによるCO₂メタネーション反応に応用し高活性触媒系を開発した(Ru-La-Ni/Al₂O₃)。プラズマによって常温で水素スピルオーバーを加速し反応を開始するとともに、メタネーションの発熱効果を利用してオートメタネーション(常温駆動・外熱無し)を実現し、300℃でCH₄収率100%を達成する熱的に自立したプラズマ反応系を構築した。ラジカルと熱の併給効果に着想を得た反応促進とその機構解明は世界初の研究成果である。

プラズマ反応場を利用する触媒反応では、二酸化炭素の振動励起やメタネーションなどで反応促進効果を確認しており、機構解明の研究も着実に進展している。特に、独自に開発したin situ XAFS計測による反応機構解明や流動床プラズマリアクターは工学的な新規性も評価に値する。現在、有機化学系チームとの共同研究による有機成分分野への展開も積極的に企てられている。

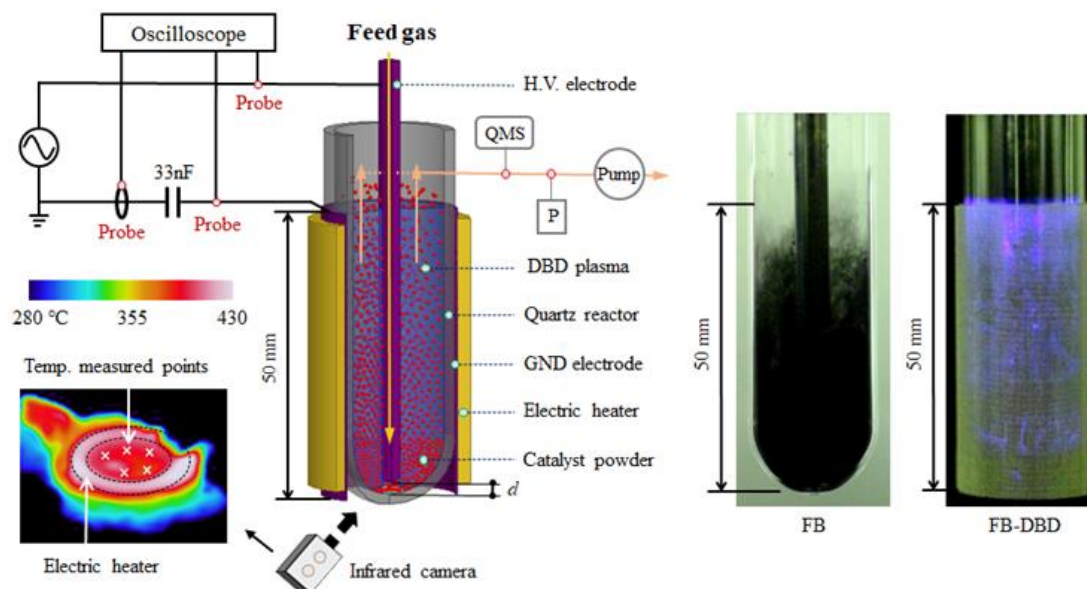


図4 プラズマ触媒反応装置

(2) 研究成果の社会的・経済的な観点からの貢献

① 研究課題「固体高分子電解質電解技術に基づく革新的反応プロセスの構築」(跡部チーム)

固体高分子電解質電解プロセスは、重金属などを含む試薬を必要とせず、常温・常圧での反応実施が可能であり、また、反応適用性の実証、高スケール収率の実現、さらに大型化のための技術基盤の整備が進めば、多くの既存化学品生産プロセスにとって代わる「革新的反応技術」になることが期待される。

本研究課題の PEM (Proton Exchange Membrane) 型リアクターにより、各種アルキン化合物の電解水素化を世界に先駆け実施した。また、反応選択性、反応効率に対する電極触媒材料やその他電解条件(電解電位、電解溶媒、流速など)との関連性を明らかにし、高選択的な cis-オレフィン合成を達成した(選択率 99%以上、電流効率 99%以上)。また、Pt/Pd 合金触媒を用いた場合には、非常に高い生成電流密度(25 mAcm⁻²以上)で cis-オレフィンを与えることも見いだした。さらに、このような高立体選択的なアルキン類の電解部分水素化は従来の化学的な接触水素化法では容易に達成し得ないものであり、環境への影響が懸念されている Lindlar 触媒プロセスの代替法として大いに期待できることから、特許出願を行った¹。固体高分子電解質による電解技術を電解水素化還元を用いる研究は、計画通りに進捗しており、電解モジュールの大型化や赤外分光法による触媒活性種を標的としたオペランド計測など発展的な研究成果を着実に挙げている。

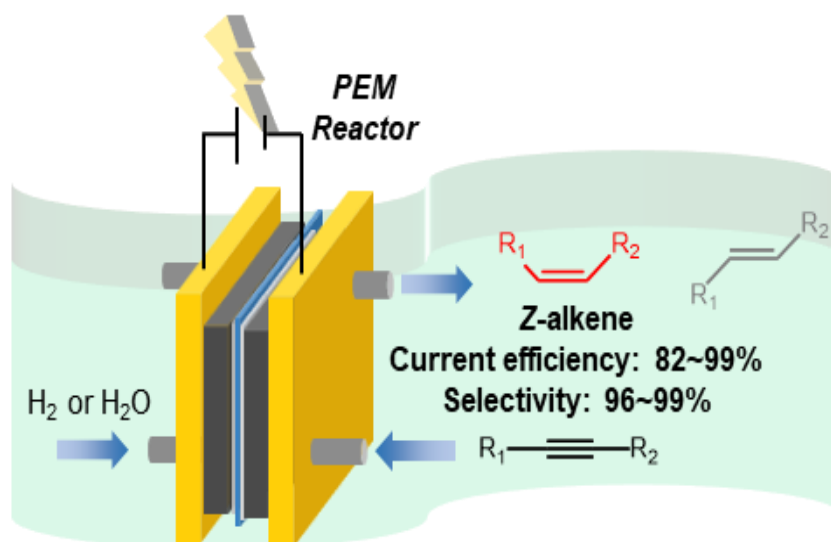


図5 PEM型リアクターによるアルキン類の電解水素化

¹ 特許出願：井上秀男、黒瀬裕、光島重徳、跡部真人、長澤兼作、黒田義之、水素化電極触媒、特願 2020-003065, 2020. 1. 10.

②研究課題「電子移動制御による連続脱水縮合反応」(千葉チーム)

次世代の医薬品候補物質として中分子サイズのペプチドや核酸に注目し、従来の固相合成ではなく、新たな液相合成法に関する研究開発を推進した。これらの化合物群の合成はいずれもビルディングブロックとなるアミノ酸あるいはヌクレオシドを決められた配列に基づいて伸長していくことによって達成されており、究極的には脱保護ならびに縮合という二つの反応の繰り返しによって達成されている。

本研究課題ではアトム・ステップ・タイムエコノミーの観点から中分子の合成法を検討し、新たな液相プロセスに関する研究開発を進めた。これらのプロセスでは、疎水性のベンジルアルコールおよびその誘導体を不溶性の樹脂に代わる可溶性の「タグ」として用いるが、ペプチドや核酸の伸長反応を均一な液相系で実施することができるため、試薬の量を必要最低限に抑えることが可能となった。これにより数十段階に及ぶペプチド合成の全ステップにおいて、最終段階まではクロマトグラフィーなどの精製操作や過剰量の試薬添加を行わずに、純度 99.5%以上の高純度品を数グラムのスケールで得ることに成功した。一般に、数ミリグラムから数十ミリグラムでの化学合成を実施するフラスコでの化学反応をスケールアップする場合において、各種反応条件を最適化し直すことが求められる。これに対して本研究の「タグ」法では、フラスコでの実験条件をほぼそのままに 20L スケールへと適用することができ、100g を超えるイカチバント(遺伝性血管性浮腫(HAE)治療薬)を高純度体として得ることを可能にした。

本研究で開発した逆ミセルを駆動力とし電子移動を脱水に生かすペプチド合成技術は、電極反応を活用したペプチド液相合成法として、医薬品の基礎材料合成としての社会実装が近いところまで到達しており、当初の研究計画を上回る進捗である。これらの研究成果は、インパクトの高い学術誌に継続して発表されており、本研究は応用性と汎用性において大きく注目されている。

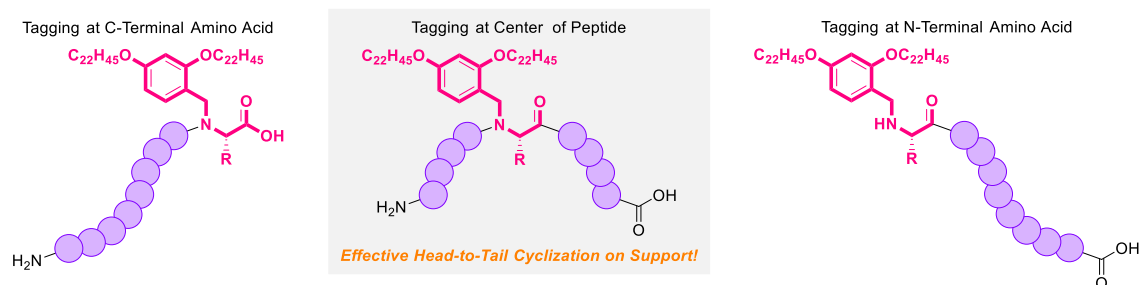


図 6 タグを用いる電解法による連続脱水縮合反応

③研究課題「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学」(伊藤チーム)

本研究課題では、ボールミルを用いるメカノケミカル合成において革新的な化学反応の創成を目指し、電子移動と金属イオンの活性化に着目し、「溶媒を用いる有機合成」に代わる固体有機合成という新分野を切り開くことを目的とした。

最初に、ジアゾニウム塩と芳香族化合物およびジボロン化合物をボールミルで混合させたところ、一電子移動がトリガーとなり、脱ジアゾニウム化を伴って、CH 芳香族化とホウ素化がそれぞれ進行した。この反応では圧電材料であるチタン酸バリウムが必要であり、これに機械的な刺激が加えられて、初めて反応が進行することを確認した。

次に、固体酸化還元反応の開発に取り組んだ。還元力の高い金属をそのままボールミルで有機物と反応させ、固体反応により有機マグネシウム・カルシウム・バリウムなどの有用試薬の新しい合成法を確立した。本手法により Grignard 試薬をボールミル内で合成することを検討し、有機ホウ素ハロゲン化物と金属マグネシウムからの Grignard 試薬の直接合成にも成功した。

斬新なレドックスメカノケミストリーにより、有機溶媒を用いない固体有機合成化学を展開し、固体クロスカップリング反応や不溶性物質の有機合成反応などこれまでに困難とされていた問題の解決策を与える傑出した研究成果を挙げている。外力と圧電材料によるホウ素化反応、ボールミルによる固体基質のクロスカップリング反応、無溶媒型グリニヤール反応などは、多量の溶媒を必要とするこれまでの有機合成法では成し得なかった先駆的な研究成果と言える。これらの研究成果はいずれもサーキュレーションの高い国際誌に報告されるとともに、飛び抜けた閲覧数を稼いでおり、国内外で高い注目を集めている。

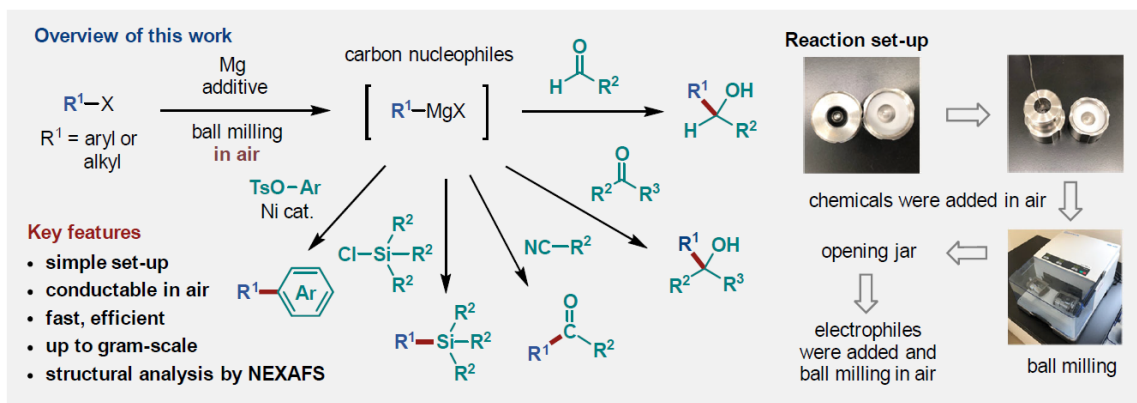


図7 メカノケミストリーによる Grignard 試薬の合成

7. 総合所見

(1) 研究領域のマネジメント

本研究領域では電気、光など、熱エネルギー以外のエネルギーを積極的に利用し、物質合成・生産に資する革新的反応技術の創出を目標とした。そのために、電気化学、光化学、触媒化学、合成化学、材料科学、理論・計算、計測等などの学理に立脚した研究課題を推進し、この分野の発展を担う研究者を輩出することを目指した。

電気化学・光化学の研究は、かつては日本で国際的な研究者を多数輩出し、世界をリードしてきた研究分野である。しかしながら、近年では最先端の研究は欧米主導で進められており、2000年代以降は化学産業のアジアシフトの状況の下、中国、韓国など東アジアの国々の研究者の活躍も目覚ましい。研究課題の募集、選考では、電気や光などのエネルギーの有効活用、その化学反応技術の独創性、学理に基づいた研究展開の論理性、優れたチーム構成など CREST 研究の推進に当然必要となる要件に加えて、世界をリードする研究としての特筆点を明示することをそれぞれの研究提案に求めた。こうした方針は領域アドバイザーに強く理解いただき、これらの要件を満たす研究課題を採択することができたと考える。

本研究領域の運営方針では、1) 研究領域内の共同研究の推進、2) 国際研究交流の推進、3) 若手研究者育成の推進を CREST「革新的反応」の三本の軸として、キックオフ会議、領域会議を通じて研究者に繰り返し伝達し方針の浸透を図った。共同研究については、最初はそれぞれの研究を広げられる利点を理解してもらうべく各チームへの積極的な働きかけを行ったが、年次進行と共に研究領域内の情報共有や研究代表者の理解も深まり、4年目の現在では自発的な共同研究が行われるようになった。また、2021年度から実施している公開シンポジウムやワークショップなどのアウトリーチ活動を通じて、研究領域としての一体感とともに各チーム間の研究理解が進み、メンバーシップ意識も生まれている。「国際研究交流」と「若手研究者育成」については、先に述べたように殆どのチームで浸透している。数年前に研究トピックスの発表で緊張した若手の研究者が、2022年の国際ワークショップの発表では、海外のトップ研究者の前で自らの研究成果をネイティブに通じる英語で堂々と披露し、研究討議を戦わせているのは好ましくそして頼もしい限りであった。領域運営の意図を汲み取り、国際化や若手研究者の育成へ尽力していただいた研究代表などの先生方の努力に敬意を表する次第である。

(2) 研究領域としての戦略目標の達成に向けた状況

研究領域発足の2年後に吉田前研究総括が逝去され、突然の研究総括の交代となったが、前総括が設定された本研究領域の目標や運営方針をしっかりと引き継ぐことを明確に示し、領域アドバイザーや各チームの研究者にご理解とご協力を仰いだ。研究領域の全研究期間の半ばとなる4年目となり、本研究領域の活動方針も各チームに浸透し個々の研究が本格的に展開される中、前項で言及したように革新的反応技術の創出に向けた戦略目標の達成

に貢献する研究成果が着実に創出されている。ひいては分野を牽引する新しいリーダーの輩出を担保する土壌が醸成できたと心得ている。特に第一期の4チームの研究は余すところ一年と少しとなり、佳境期に入っている。今後とも研究領域発足時に掲げた戦略目標の達成に向かって、きめの細かい状況把握に即した、適切なアドバイスと研究総括裁量経費による予算支援を行い、前進を続けていきたい。

(3) 本研究領域を設定したことの意義と妥当性

革新的反応の出現が、人間社会が必要とする有用物質の化学製造とそれによる供給に決定的な影響を与えるものであることは歴史的に明らかであるが、現代における革新的反応には優れたエネルギー効率とともに環境への負担が少ない反応であることが求められる。2023年の現在では、カーボンニュートラル社会の実現に向けて研究開発による社会への貢献は世界的に広く認識されており、電気・光などのエネルギーを用いた化学反応の研究開発は先進国を中心にグローバルにかつ強力に推進されるようになっている。本研究領域発足時の2018年では、この社会理念が提唱され始めた頃であり、この時期に本研究領域を出航できたことはタイムリーでありその重要性から極めて意義深い。現在、本研究領域においては、さまざまな角度から「革新的反応」創出の研究に鋭意取り組まれているが、本研究領域から持続可能な将来社会に資する創造的な研究成果が創出されるものになると確信する。

(4) 科学技術イノベーション創出に向けた今後への期待、展望、課題

革新的反応の創出を目指した12分野にわたる本研究領域の研究は概ね当初の計画どおりに遂行されており、すでに世界をリードする研究成果をあげている研究チームが過半数以上を占めているとみてよいと思われる。そのなかでも当初の計画を大きく超えて発展的に展開されている研究が全体の30%を占めるとみている。

化学反応が生起する根源には電子の移動が深く絡んでおり、その正しい理解なしに精緻な反応制御は難しいことから、本研究領域では学理の追求を各チームに継続して強く要請してきた。光によるエネルギー付与は数多くの分子において電子移動の機会、ひいては分子変換反応の機会を与えているが、最近ではかつて多用されたUV領域のいわゆる強いエネルギーの光から、太陽光の約44%を占める可視光、さらには赤外光への活用へとエネルギー効率が格段に良い反応システムへと移行し、特に光レドックス触媒による実質的な電子を触媒とする効率反応系の開発は世界的に日常化してきている。ここでは従来型のカチオン、アニオン、ラジカルといった活性種ごとの専門家が得意とする反応は大きな意味を成さず、活性種間の容易な相互変換を深く洞察した上で俯瞰的に反応を開発する研究スタイルが必須となっている。電気化学は、電子の授受による酸化反応や還元反応から発展してきたが、現代では電子を触媒とする精緻な反応系への適用が盛んに行われており、ルネッサンスの状況をかもし出しており、さらに反応デバイスへのアクセシビリティにも問題は少なく、もはや光化学や電気化学の専門家が扱うテーマとした時代は過ぎ去ったといつてよい。

こうした点で、光化学と電気化学に立脚した電子制御反応の効率的な反応系の開発を果たした白川チームと千葉チームの研究成果は従来法を超えた汎用性があり特筆される。本研究領域では有機合成に与する研究チームに加えて、プラズマ光照射での触媒反応を推進する野崎チームや触媒表面でのテラヘルツによる反応を基礎学理と共に追求する吉信チームをはじめとして幅広い研究チームの立て付けとなっている。この点で有機化学、物理化学、触媒化学、表面化学など様々な専門分野を背景とする領域アドバイザー集団からの的確なアドバイスは、研究発展の有効なスパイスとなってきた。研究領域内の共同研究でいえば、たとえば、その高度な専門性から合成反応へ応用する研究には高いハードルが存在するプラズマ化学であるが、幸いにも有機合成分野の垣内チームが強い興味を持ち、本格的な共同研究を今年度より開始している。現段階では世界的にも取り組みが殆ど行われていないプラズマ合成化学の起源が本領域研究から起こることを期待する。これに限らず、本研究領域内の共同研究の推移に常時注視し、かつ適切な支援を行なっていきたい。

社会実装で言えば、第一期の跡部チームでは PEM 電極による電解還元で工業化につながる成果を着実に上げており、これに興味を示す化学会社が年次進行と共に増えてきた。早晚産業化の展望が開けるものと期待している。

伊藤チームによる固相有機合成では、固相でのグリニヤール反応の成功から始まり、「有機溶媒を必要としない反応」の実現という当初研究目標の視野の外であった、有機合成の長年の懸案に解を与える反応事例の提出が急速に進んだ。世界での国際会議に招聘され、伊藤グループの国際認知度は急速に大きく高まっている。この展開に大いに期待したい。なお、千葉チームに属する東京大学の内山・宮本グループでは高反応活性種 C_2 カーボンの簡便な発生に成功し、室温でフラーレン (C_{60}) の合成に至る反応を見出している。このようなセレンディピタスな研究成果も見逃すことのないように刮目していきたい。

(5) 所感

本研究領域を立ち上げた吉田前研究総括の思いがけない急逝により、期せずして研究総括を引き継ぐこととなった。前研究総括が本研究領域で目指したものは、電気や光のエネルギーを駆使した革新的な物質変換反応の創製を研究者に促すことであり、ひいては化学製造に革新をもたらすことで持続性社会に貢献することと理解している。本研究領域ではすでに世界的に著名である研究者を幾人も包括しているが、人材育成の観点からすれば、与えられた研究機会を通じて革新的な反応の開発に果敢に挑戦する国際的に通用する若手研究者を輩出することに大きな期待があることも感じている。

「革新的反応」が意味する範囲は広く、実際に採択された 12 課題の研究分野でそれぞれに期待される研究目標と研究展開は学理形成から社会実装に近いところまで実に多彩であり、多様性とスペクトルの広さは本研究領域の大きな特徴となった。吉田前研究総括はそのような領域運営を多彩な背景を持つ第一線のエキスパートを領域アドバイザーに配置することに腐心し万全を期したものと拝察している。当初は違和感を持つこともあった

が、実際の領域運営現場で議論を重ねる中で、その多様さを各チームの研究者と各領域アドバイザーがポジティブに共有するものとなり、さらには独特の緊張感をかもし出してきたと感じている。研究領域内での参画者すべてに意識面での「化学変化」を着実にもたらしているのではなかろうか。

研究成果を通しての国際化は大きなキーワードであったが、3年にわたるパンデミックは当初想定した「潤沢な国際交流」の計画を著しく損なうものとなったことは否めない。この点で、昨年秋に海外研究者を招待してリアルで開催した複数のシンポジウムの成果について手応えを強く感じると共に、その流れを後半に強く引き継ぎたい。研究者にとって国際的な鍛錬は覚醒化の糧でもあり、特に実力のある若手研究者に対しては国際的デビューの場としても機能させていけることであろう。本研究領域が発足して4年が経過した今、「革新的反応」の名称にふさわしい研究成果が世界に発信され、各研究課題で可視化される段階に至っていることを日々の成果報告から感じている。チーム間の連携もさらに活発化してきた。領域アドバイザー諸氏そしてJSTスタッフとの緻密な連携とともに、後半の力強い研究展開を推進していきたい。

以上