

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

2020年度年度採択研究代表者

2020年度 年次報告書

垣内 史敏

慶應義塾大学 理工学部

教授

電気・光・磁場で誘導する革新的分子変換法の創成

§ 1. 研究成果の概要

下記の3つの研究課題について検討した。

研究課題①「触媒の酸化数制御による熱エネルギー削減型高選択的 C-H 結合官能基化」の研究成果

遷移金属錯体触媒による脂肪族炭素-水素結合の酸素化を、電解酸化を利用して効率的に行える反応系の開発を目指して検討した。現段階では、 sp^3 炭素-水素結合の酸化により酸素官能基の導入が可能な反応系が開発できた。また、光電変換機構を利用する有機触媒の開発についても検討した。電子ドナー性を持つ化合物と電子アクセプター性を持つ化合物から触媒を調製した。これらが持つ光照射に対する応答性についての基礎的な知見を得るための手法を探索し、本研究目的に適用できる反応系構築のために重要な知見を得た。さらに、通常導入が困難な官能基の導入を行える反応系の開発を、電解酸化により有機触媒の活性を再生させることで達成できる反応系の開発を検討した。

研究課題②「電気・光・磁場応答による触媒のオンデマンド多機能化と利用」の研究成果

光照射で構造が変わる遷移金属錯体触媒の合成を目指して配位子の合成に着手した。また、光照射によるアゾ基のトランス・シス異性化を利用し、クラウンエーテルの構造が変化する分子を創成し、それらを触媒に用いた不斉反応を開発した。さらに、電解反応の特長を遷移金属触媒による炭素-水素結合活性化と組み合わせることで、化学廃棄物の生成を抑制した多段階反応系の構築を検討した。触媒反応の開発を効率的に行うために、機械学習に基づいた効率的反応条件探索法の開発を検討した。

研究課題③「電極反応の特長を活用する高選択的官能基化」の研究成果

電極が持つ特徴を積極的に利用することで、既存の合成手法では達成が困難な選択性を示す炭素-水素結合の官能基化を行うために、反応に適用可能な基質の探索を行った。さらに、触媒として利用する化合物の分子を設計し、それらの合成に着手した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 垣内グループ

① 研究代表者: 垣内 史敏 (慶應義塾大学 理工学部 教授)

② 研究項目

「電気・光・磁場で誘導する革新的分子変換法の創成」

- ・新概念に基づく電解不斉官能基化反応の開発
- ・外部刺激応答型触媒を用いる革新的不斉 C-H 結合官能基化反応の開発
- ・同一触媒を外部エネルギーで多機能化する手法の開発
- ・電極を利用する高選択的官能基導入法の開発

(2) 笹井グループ

① 主たる共同研究者: 笹井 宏明 (大阪大学 産業科学研究所 教授)

② 研究項目

「外部刺激応答型触媒と AI 活用による反応開発」

- ・新概念に基づく電解不斉官能基化反応の開発
- ・外部刺激応答型触媒を用いる革新的不斉 C-H 結合官能基化反応の開発
- ・機械学習を利用する反応条件探索・最適化手法の開発・実装

(3) 家グループ

① 主たる共同研究者: 家 裕隆 (大阪大学 産業科学研究所 教授)

② 研究項目

「光電変換機構や電析を利用した触媒反応の開発」

- ・光電変換機構を用いる有機触媒反応の開発
- ・電極を利用する高選択的官能基導入法の開発

(4) 土肥グループ

① 主たる共同研究者: 土肥 寿文 (立命館大学 薬学部 教授)

② 研究項目

「電気・光を活用する新規有機触媒カップリング法の開発」

- ・高難度官能基導入を可能とする C-H 結合変換法の開発
- ・外部刺激応答型触媒を用いる革新的不斉 C-H 結合官能基化反応の開発
- ・同一触媒を外部エネルギーで多機能化する手法の開発

【代表的な原著論文情報】

- 1). “Photoswitchable Chiral Phase Transfer Catalyst”, Kondo, M.; Nakamura, K.; Krishnan, C.; Takizawa, S.; Abe, T.; Sasai, H. ACS Catalysis, vol. 11, pp. 1863–1867, 2021.
- 2). “Single - Molecule Conductance of a π - Hybridized Tripodal Anchor while Maintaining Electronic Communication”, Ohto, T.; Tashiro A.; Seo, T.; Kawaguchi, N.; Numai, Y.; Tokumoto, J.; Yamaguchi, S.; Yamada, R.; Tada, H.; Aso, Y.; Ie. Y. Small, vol. 17, 2006709, 2021.