

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成 22 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	芳香環連結化学のブレークスルー
研究機関・ 部局・職名	名古屋大学・理学研究科・教授
氏名	伊丹 健一郎

### 1. 当該年度の研究目的

本研究では、C-H 結合変換、生物活性物質、ナノチューブを中核的課題とし、これらが連動しながら芳香環連結化学のブレークスルーを生み出す。各課題の概要と H22 年度の予定を示す。

#### (1) C-H 結合変換プロジェクト

芳香環を 4 種類（電子豊富な 5 員環ヘテロ芳香環、アゾール系 5 員環ヘテロ芳香環、電子不足な 6 員環ヘテロ芳香環、ベンゼン誘導体および多環性芳香族炭化水素）に分類し、全ての組み合わせの C-H 結合変換型芳香環連結反応を促進する新触媒の開発を行なう。H22 年度はアゾール類やアジン類のカップリング反応に焦点を当て、新触媒の開発を行う。

#### (2) 生物活性物質プロジェクト

C-H 結合変換チームと連携しながら重要疾病の潜在治療薬と目される芳香環連結化合物群の超短工程合成を触媒的 C-H 結合変換によって達成する。H22 年度は、Tafamidis, Texaline, SCH-785532 などの合成研究を行う。

#### (3) ナノチューブプロジェクト

ジフェニルシクロヘキサン誘導体を L 字型モノマーに用いた芳香環連結反応を鍵工程とし、芳香族ナノチューブ・ナノリングの合成を行う。H22 年度は、アームチェア型カーボンナノチューブの最短部分骨格であるシクロパラフェニレンの環サイズ選択的合成法と大量合成法を確立する。

### 2. 研究の実施状況

上記の目的と予定に沿って研究を行った。H22 年度に得られた研究成果の概要を以下に示す。

#### (1) C-H 結合変換プロジェクト

既に開発していたアゾール類の C-H アリール化触媒 (Ni) の活性をさらに向上させることに成功した。また、チオフェンやチアゾールの C4 位選択的 C-H アリール化触媒 (Pd) を新たに開発することに成功した。さらに、Pd 触媒を用いたインドール・ピロール類とアジン N-オキシド類の C-H/C-H 型クロスカップリング反応を開発することにも成功した。

#### (2) 生物活性物質プロジェクト

上述の C-H 結合変換チームで開発した新反応を用いていくつかの生物活性物質の迅速合成を達成した。例えば、アルツハイマー病への効果が期待されている Tafamidis や Texaline の超短工程合成をアゾール類の Ni 触媒 C-H アリール化反応を用いて合成した。また、アルツハイマー病の潜在的治療薬である SCH-785532 類縁体の超短工程合成をチオフェン類の Pd 触媒 C-H アリール化反応を駆使して達成した。

#### (3) ナノチューブプロジェクト

シクロヘキサン環の環フリップ特性を積極的に活用し、Pd 触媒を用いたシクロパラフェニレンの環サイズ選択的合成法を確立した。また、安価な Ni 錯体を促進剤に用いることで、[12]シクロパラフェニレンおよび[9]シクロパラフェニレンの大量合成法を確立することにも成功した。さらに、シクロパラフェニレンの世界初の X 線結晶構造解析にも成功した。

様式19 別紙1

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 4 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 4 件                  (1) Selective Introduction of Organic Groups to C60 and C70 Using Organoboron Compounds and Rhodium Catalyst: A New Synthetic Approach to Organo(hydro)fullerenes, Masakazu Nambo, Yasutomo Segawa, Atsushi Wakamiya, and Kenichiro Itami, <i>Chemistry-An Asian Journal</i>, <b>2011</b>, 6, 590-598.                  (2) Oxidative Biaryl Coupling of Thiophenes and Thiazoles with Arylboronic Acids through Palladium Catalysis: Otherwise-Difficult C4-Selective C-H Arylation Enabled by Boronic Acids, Sylvia Kirchberg, Satoshi Tani, Kirika Ueda, Junichiro Yamaguchi, Armido Studer, and Kenichiro Itami, <i>Angewandte Chemie International Edition</i>, <b>2011</b>, 50, 2387-2391.                  (3) Concise Synthesis and Crystal Structure of [12]Cycloparaphenylene, Yasutomo Segawa, Shinpei Miyamoto, Haruka Omachi, Sanae Matsuura, Petr Šenel, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, and Kenichiro Itami, <i>Angewandte Chemie International Edition</i>, <b>2011</b>, 50, 3244-3248.                  (4) Aziridinofullerene: A Versatile Platform for Functionalized Fullerenes, Masakazu Nambo, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami, <i>Journal of the American Chemical Society</i>, <b>2011</b>, 133, 2402-2405.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件                  (未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 17 件</p>	<p>専門家向け 計 16 件                  (16) マンダル デバシス・山口敦史・植田桐加・山口潤一郎・伊丹健一郎                  「C-H 結合アリール化反応を駆使した Dragmacidin D の合成研究」                  日本化学会第 91 春季年会 4A2-28 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 29 日(口頭)                  (15) 前川健久・関澤裕美・伊丹健一郎                  「ニッケル触媒を用いたアルコール類のワンポット酸化・アリール化反応」                  日本化学会第 91 春季年会 3C8-51 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (14) 谷聡・KIRCHBERG, Sylvia・STUDER, Armido・山口潤一郎・伊丹健一郎                  「Pd 触媒を用いたチアゾール類の C4 選択的 C-H アリール化反応」                  日本化学会第 91 春季年会 3C8-42 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (13) 植田桐加・KIRCHBERG, Sylvia・STUDER, Armido・柳澤周一・山口潤一郎・伊丹健一郎                  「Pd 触媒を用いたチオフェン類の β 選択的 C-H アリール化反応」                  日本化学会第 91 春季年会 3C8-40 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (12) 武藤慶・山本拓矢・小宮山真人・山口潤一郎・伊丹健一郎                  「Ni 触媒を用いたヘテロ芳香族化合物の C-H/C-X 型アリール化反応」                  日本化学会第 91 春季年会 3C8-39 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (11) 南保正和・瀬川泰知・伊丹健一郎                  「アジリジノフラレンを用いた多官能性フラレンの合成」                  日本化学会第 91 春季年会 3E5-28 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (10) 八木亜樹子・瀬川泰知・伊丹健一郎                  「シクロナフチレンの合成と性質」                  日本化学会第 91 春季年会 3E4-20 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (9) 瀬川泰知・大町遼・伊丹健一郎                  「キラルカーボンナノリング:シクロフェニレンナフチレンの合成」                  日本化学会第 91 春季年会 3E4-19 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (8) 神谷拓輝・柳澤周一・廣戸聡・伊丹健一郎・忍久保洋                  「ジアリールエテンの位置選択的修飾法の開発」                  日本化学会第 91 春季年会 3B3-12 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (7) 大町遼・松浦沙奈枝・IRLE, Stephan・深澤愛子・山口茂弘・瀬川泰知・伊丹健一郎                  「シクロパラフェニレンの自在合成と光物性」                  日本化学会第 91 春季年会 3E4-03 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (6) 松浦沙奈枝・宮本慎平・大町遼・セネル ベトル・笹森貴裕・時任宣博・瀬川泰知・伊丹健一郎                  「[12]シクロパラフェニレンの短工程合成と結晶構造」                  日本化学会第 91 春季年会 3E4-02 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 28 日(口頭)                  (5) 川澄克光・望田憲嗣・瀬川泰知・伊丹健一郎</p>

様式19 別紙1

	<p>「Pd 触媒を用いた多環性芳香族炭化水素の C-H/C-B 型アリール化反応」 日本化学会第 91 春季年会 1C9-44 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 26 日(口頭) (4) 望田憲嗣・川澄克光・瀬川泰知・伊丹健一郎</p> <p>「Pd 触媒を用いた多環性芳香族炭化水素の C-H/C-H 型アリール化反応」 日本化学会第 91 春季年会 1C9-43 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 26 日(口頭) (3) 山口敦史・マンダール デバシス・山口 潤一郎・伊丹健一郎</p> <p>「Pd 触媒を用いたインドール・ピロール類とアジン類の C-H/C-H 直接連結反応」 日本化学会第 91 春季年会 1C9-42 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 26 日(口頭) (2) 秦一博・瀬川泰知・伊丹健一郎</p> <p>「ピリジリデンの合成と反応性」 日本化学会第 91 春季年会 1C4-10 神奈川大学 神奈川 2011 年 3 月 26 日(口頭) (1) 中西勇介・宮田耕充・大町遼・松浦沙奈枝・瀬川泰知・伊丹健一郎・北浦良・篠原久典</p> <p>「世界最短のピーポッド:フラレンの CPP 包摂錯体」 第 40 回記念フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2P-50 名城大学 愛知 2011 年 3 月 9 日(ポスター) 一般向け 計 1 件 (1) 平成 23 年 2 月 26 日サイエンスカフェ in 名古屋(日本学術会議主催) 演題「分子をつなげて価値を生むクロスカップリング - ナノの世界の建築家、ノーベル化学賞、未来」</p>
図書	
計 0 件	
産業財産権 出願・取得状況	<p>(出願中) 計 3 件</p> <p>1. 「シクロポリアリレン化合物及びそれらの製造方法」 伊丹健一郎・瀬川泰知・八木亜樹子 特願2011-052045 出願日:2011年3月9日</p> <p>2. 「カーボンナノリング及びその製造原料として好適な輪状の化合物の製造方法」 伊丹健一郎・瀬川泰知・大町遼・松浦沙奈枝・松井克磨 PCT/JP2011/055423 出願日:2011年3月8日</p> <p>3. 「カーボンナノチューブの製造方法」 伊丹健一郎・瀬川泰知・篠原久典・北浦良 特願2011-050398 出願日:2011年3月8日</p> <p>(取得済み) 計 0 件</p>
Webページ (URL)	<a href="http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/">http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/</a>
国民との科学・技術対話の実施状況	(1) 平成 23 年 2 月 26 日サイエンスカフェ in 名古屋(日本学術会議主催) 演題「分子をつなげて価値を生むクロスカップリング - ナノの世界の建築家、ノーベル化学賞、未来」
新聞・一般雑誌等掲載 計 1 件	現代化学 2011 年 4 月号 P11「「最短のナノチューブ」のサイズ制御合成」
その他	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成22年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額
直接経費	138,000,000	0	63,714,000	74,286,000
間接経費	41,400,000	0	19,114,200	22,285,800
合計	179,400,000	0	82,828,200	96,571,800

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度 執行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額
直接経費	0	63,714,000	0	63,714,000	2,550,232	61,163,768
間接経費	0	19,114,200	0	19,114,200	0	19,114,200
合計	0	82,828,200	0	82,828,200	2,550,232	80,277,968

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	2,529,127	実験試薬等
旅費	0	
謝金・人件費等	0	
その他	21,105	実験機器修理、振込手数料
直接経費計	2,550,232	
間接経費計	0	
合計	2,550,232	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
				0		
				0		
				0		