

**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23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イクスルー
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イクスルーを生み出す。各課題の概要と H23 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。H23 年度はこれまで困難であったアゾール類と不活性ベンゼン誘導体の直接アリール化触媒の開発を行ない、生物活性プロジェクトとナノチューブプロジェクトの標的物質合成への技術基盤を確固たるものにする。

(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。H23 年度は、複雑海洋天然物 Dragmacidin D の迅速全合成を達成する。

(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。H23 年度は、ナノチューブプロジェクトは、アームチェア型とキラル型のカーボンナノチューブの最短部分骨格の自在合成を達成するとともに、合成したナノリングの物性評価を行う。また、確立したナノリング合成法にナフタレン環やヘテロ芳香環を組み込み、カーボンナノベルトや超分子ナノチューブの合成を達成する。

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。H23 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

アゾール類とフェノール誘導体の C-H/C-O 型の直接カップリングを促進する全く新しいニッケル触媒の開発に成功した (J. Am. Chem. Soc.誌)。また、多環性芳香族炭化水素の C-H アリール化を促進するパラジウム・オルトクロラニル触媒を発見した (J. Am. Chem. Soc.誌)。いずれも新聞などで大きく取り上げられた。

(2) 生物活性物質プロジェクト

3 種類の C-H 結合変換型芳香環連結反応を開発し、これを用いて複雑海洋天然物 Dragmacidin D の 15 段階での全合成を達成した (J. Am. Chem. Soc.誌)。各方面で大きく取り上げられた。

(3) ナノチューブプロジェクト

アームチェア型カーボンナノチューブであるシクロパラフェニレンのリングサイズ選択的な自在合成法を確立する (Chem. Sci.誌) とともに、シクロパラフェニレンの特異な光物性を実験と量子化学計算の両面から明らかにした (Org. Biomol. Chem.誌)。また、シクロパラフェニレンの市販化にも成功した (東京化成)。ナフタレン環のみからなる π 拡張カーボンナノリング (J. Am. Chem. Soc.誌) やピリジン環をシクロパラフェニレンに組み込んだ含窒素カーボンナノリング (Org. Lett.誌) の合成にも初めて成功し、興味深い構造と光物性を明らかにした。

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計19件
計19件	<p>(1) Hindered Biaryls by C-H Coupling: Bisoxazoline-Pd Catalysis Leading to Enantioselective C-H Coupling, Kazuya Yamaguchi, Junichiro Yamaguchi, Armido Studer, and Kenichiro Itami, <i>Chem. Sci.</i> 2012, 3, 2165-2169. Highlighted in RSC Chemical Science blog. Most Read Articles in March and April 2012</p> <p>(2) Synthesis and Properties of Cycloparaphenylene-2,5-pyridylidene: A Nitrogen-Containing Carbon Nanoring, Katsuma Matsui, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami, <i>Org. Lett.</i> 2012, 14, 1888-1891.</p> <p>(3) Synthesis and Properties of [9]Cyclo-1,4-naphthylene: A pi-Extended Carbon Nanoring, Akiko Yagi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134, 2962-2965. Most Read Articles (February, 2012). Highlighted in Computational Organic Chemistry. Highlighted in JACS Image Challenge (JACS[®])</p> <p>(4) Toward Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes and Graphene, Kenichiro Itami, <i>Pure Appl. Chem.</i> 2012, 84, 907-916.</p> <p>(5) The 1,1-Carboboration of Bis(alkynyl)phosphines as a Route to Phosphole Compounds, Juri Möbus, Quentin Bonnin, Kirika Ueda, Roland Fröhlich, Kenichiro Itami, Gerald Kehr, and Gerhard Erker, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2012, 51, 1954-1957.</p> <p>(6) Pd(OAc)₂/o-Chloranil/M(OTf)_n: A Catalyst for the Direct C-H Arylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Boryl-, Silyl-, and Unfunctionalized Arenes, Katsuaki Kawasumi, Kenji Mochida, Tomonori Kajino, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami, <i>Org. Lett.</i> 2012, 14, 418-421.</p> <p>(7) Nickel-Catalyzed C-H/C-O Coupling of Azoles with Phenol Derivatives, Kei Muto, Junichiro Yamaguchi, Kenichiro Itami, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, 134, 169-172. Highlighted in Newspapers (Yomiuri, Chu-nichi, The Chemical Daily, Yahoo!News, NanotechJapan Nikkan Kogyo, Kagaku Shinbun), Most Read Articles (January, 2012), Highlighted as a "SynStory" article in SYNFORM (April 2012)</p> <p>(8) Functionalization of a Simple Dithienylethene via Palladium-Catalyzed Regioselective Direct Arylation, Hiroki Kamiya, Shuichi Yanagisawa, Satoru Hiroto, Kenichiro Itami, and Hiroshi Shinokubo, <i>Org. Lett.</i> 2011, 13, 6394-6397.</p> <p>(9) Synthesis of Dragmacidin D via Direct C-H Couplings, Debashis Mandal, Atsushi D. Yamaguchi, Junichiro Yamaguchi, and Kenichiro Itami, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011, 133, 19660-19663. Most Read Articles (November 2011), Highlighted in Chemistry World</p> <p>(10) Exploitation of an additional hydrophobic pocket of σ1 receptors: Late-stage diverse modifications of spirocyclic thiophenes by C-H bond functionalization, Christina Meyer, Benedikt Neue, Dirk Schepmann, Shuichi Yanagisawa, Junichiro Yamaguchi, Ernst-Ulrich Würthwein, Kenichiro Itami, and Bernhard Wünsch, <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2011, 9, 8016.</p> <p>(11) Molecular Catalysis for Fullerene Functionalization, Kenichiro Itami, <i>Chem. Rec.</i> 2011, 11, 226. Most accessed papers in 10/2011</p> <p>(12) Synthesis of Bioactive Compounds through C-H Bond Functionalization, Junichiro Yamaguchi and Kenichiro Itami, <i>Catalysts & Catalysis</i>, 2011, 53, 293. Top 5 most accessed articles</p> <p>(13) Direct Arylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through Palladium Catalysis, Kenji Mochida, Katsuaki Kawasumi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011, 133, 10716-10719. Highlighted in Newspapers (Chunichi, The Chemical Daily, Mainichi Communications, Nikkan Kogyo, Yahoo! News, Goo News, Nanotech Japan, Nikkei Business Daily) Highlighted in SYNFACTS</p> <p>(14) Nickel-Catalyzed C-H Arylation of Azoles with Haloarenes: Scope, Mechanism, and Applications to the Synthesis of Bioactive Molecules, Takuya Yamamoto, Kei Muto, Masato Komiyama, Jerome Canivet, Junichiro Yamaguchi, and Kenichiro Itami, <i>Chem. Eur. J.</i> 2011,</p>

	<p>17, 10113. Highlighted in SYNFACTS, Most Accessed Article (2/2011-3/2012) (15) Controlled Alcohol-Carbonyl Interconversion by Nickel Catalysis, Takehisa Maekawa, Hiromi Sekizawa, and Kenichiro Itami, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2011, 50, 7022-7026. Highlighted in Org. Proc. Res. Dev. Highlighted in SYNFACTS (16) Oxidative C-H/C-H Coupling of Azine and Indole/Pyrrole Nuclei: Palladium Catalysis and Synthesis of Eudistomin U, Atsushi D. Yamaguchi, Debashis Mandal, Junichiro Yamaguchi, and Kenichiro Itami, <i>Chem. Lett.</i> 2011, 40, 555-557. Selected as "Editor's Choice". Most-accessed Articles. Highlighted in Angew. Chem. Int. Ed. Highlighted in Synlett (17) Synthesis and Racemization Process of Chiral Carbon Nanorings: A Step Toward the Chemical Synthesis of Chiral Carbon Nanotubes, Haruka Omachi, Yasutomo Segawa, and Kenichiro Itami, <i>Org. Lett.</i> 2011, 13, 2480-2483. (18) Palladium/2,2'-bipyridyl/Ag₂CO₃ catalyst for C-H bond arylation of heteroarenes with haloarenes, Shuichi Yanagisawa and Kenichiro Itami, <i>Tetrahedron</i> 2011, 67, 4425-4430. (19) [9]Cycloparaphenylene: Nickel-Mediated Synthesis and Crystal Structure, Yasutomo Segawa, Petr Šenel, Sanae Matsuura, Haruka Omachi, and Kenichiro Itami, <i>Chem. Lett.</i> 2011, 40, 423-425.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計0件</p> <p>(未掲載) 計0件</p>
<p>会議発表 計22件</p>	<p>専門家向け 計21件</p> <p>基調講演・招待講演 (伊丹健一郎)</p> <p>(1) “分子をつなげて価値を生む合成化学” 塩野義製薬特別講演会、大阪、2012年3月16日 (2) “芳香環連結化学のブレークスルー” 愛媛大学特別講演会、松山、2012年3月14日 (3) “分子触媒が拓くナノカーボンの合成化学” 新学術領域研究「高次π空間の創発と機能開発」公開シンポジウム、松山、2012年3月13日 (4) “芳香環連結化学のブレークスルー” 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 応用化学談話会、東京大学、本郷、2012年3月3日□ (5) “Challenges in Arene-Assembling Chemistry” Harvard University, USA, February 3, 2012.□ (6) “Challenges in Arene-Assembling Chemistry” Novartis-MIT Lecture in Organic Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, USA, February 2, 2012.□ (7) “Challenges in Arene-Assembling Chemistry” Boston College, USA, February 1, 2012.□ (8) “芳香環連結化学のブレークスルー” 大阪大学大学院工学研究科、2012年1月26-27日 (9) “Catalytic C-H Bond Functionalization: Emerging Tools for Pharmaceuticals, Natural Products, and Organic Materials” The 6th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-6), The Chinese University of Hong Kong, December 11-15, 2011.□ (10) “カーボンナノチューブとナノグラフェンの精密ボトムアップ合成をめざして” 日本学術振興会産学協力研究委員会 (181委員会: 分子系の複合電子機能) 研究会、東京工業大学百年記念会館、2011年12月7-8日□ (11) “Direct Arylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons” The 11th Tateshina Conference on Organic Chemistry, November 11-13, 2011.□ (12) “New Aspects in Arene-Assembling Chemistry: New Reactions, Catalysts, Pharmaceuticals, Natural Products, and Nanocarbons” The 7th International BASF Boron Conference, Roppongi Academy Hills, Tokyo, November 9-10, 2011.□ (13) “Organic Synthesis: Connect Molecules, Create Values” Japan-Singapore Chemicals R&D Conference 2011 “Innovation for Sustainable Growth”, A*Star, Biopolis, Singapore, October 20-21, 2011.□ (14) “芳香環連結化学のブレークスルー” 東レ特別講演会、東レ株式会社医薬研究所、藤沢、2011年10月11日□ (15) “Challenges in Arene-Assembling Chemistry” ETH Seminar of Organic Chemistry, ETH Zurich, Switzerland, September 26, 2011.□</p>

様式19 別紙1

	<p>(16) “分子触媒を用いた新しいナノカーボンの合成” 野副記念奨励賞受賞講演、第22回基礎有機化学討論会、つくば国際会議場、2011年9月22日 □</p> <p>(17) “Synthesis and Properties of Multisubstituted Olefins and Fullerenes” Wuhan University Special Lecture, Wuhan University, China, September 8, 2011. □</p> <p>(18) “Challenges in Arene-Assembling Chemistry” Wuhan University Special Lecture, Wuhan University, China, September 5, 2011. □</p> <p>(19) “Toward Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes and Graphenes: New Strategy and Catalysts for Arene Assembly” The 1st Symposium on “New Frontiers in Organic Chemistry: Towards Cleaner, Greener Chemical Processes” Beijing Chateau Laffitte Hotel, Beijing, China, September 1-4, 2011. □</p> <p>(20) “Toward Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes and Graphenes” The 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14), University of Oregon, Eugene, Oregon, July 24-29, 2011. □</p> <p>(21) “Toward Controlled Synthesis of Nanocarbons” The 11th IRTG Munster-Nagoya Joint Symposium, University of Munster, Germany, May 9-10, 2011.</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>(1) “分子をつなげて価値を生む合成化学：ナノの世界の建築家” 日本化学会東海支部主催 “化学への招待 すぐれもの有機材料”、名古屋大学野依記念物質科学研究館、名古屋、2011年11月5日</p>
<p>図書</p> <p>計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計5件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計5件</p> <p>(1) 伊丹健一郎・望田憲嗣・川澄克光・瀬川泰知「アリール基で置換された多環性芳香族化合物の製造方法」特願 2011-130547 出願日 2011年6月10日</p> <p>(2) 伊丹健一郎・山口潤一郎・武藤慶「フェニル置換複素環誘導体の製造方法」特願 2011-239604 出願日 2011年10月31日</p> <p>(3) 伊丹健一郎・瀬川泰知・大町遼・松浦沙奈枝・中西勇介・石井優貴「官能基化シクロパラフェニレンの合成法」特願 2012-052318 出願日 2012年3月18日</p> <p>(4) 伊丹健一郎・瀬川泰知・篠原久典・北原良「カーボンナノチューブの製造方法」PCT/JP2012/056033 出願日 2012年3月8日</p> <p>(5) 伊丹健一郎・瀬川泰知・八木亜樹子「シクロポリアレーン化合物及びそれらの製造方法」PCT/JP2012/05616 出願日 2012年3月9日</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>日本化学会東海支部が主催した一般市民向けの「化学への招待 すぐれもの有機材料」という企画において、“分子をつなげて価値を生む合成化学：ナノの世界の建築家”という招待講演を行った。</p> <p>日時・場所：2011年11月5日、名古屋大学野依記念物質科学研究館</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計12件</p>	<p>(1) 2011年4月1日 現代化学「「最短のナノチューブ」のサイズ制御合成」</p> <p>(2) 2011年6月7日 化学工業日報「シンガポールで A*STAR と共同コンファレンス 10月20～21日バイオポリスで」</p> <p>(3) 2011年6月24日 中日新聞「「ノーベル賞素材」に新製法 原子1個分の薄さ 炭素シート 触媒使い化学合成 名大グループ」</p> <p>(4) 2011年6月24日 化学工業日報「ナノグラフェン 市販化合物から合成 新触媒開発、シート状に 名古屋大」</p> <p>(5) 2011年7月8日 科学新聞「ナノグラフェンのセミ密合成へー新しいボトムアップ型アプローチ提案ー新反応・新触媒の開発に成功 名古屋大」</p> <p>(6) 2011年7月13日 日刊工業新聞「ナノグラフェン精密合成 名大、触媒を開発 トランジスタなど新技術に道」</p>

様式19 別紙1

	<p>(7) 2011年8月1日 日経産業新聞「新炭素材料「グラフェン」化学合成の新手法 名大が開発 量産確立に道」</p> <p>(8) 2011年12月9日 読売新聞「“簡便”クロスカップリング 名大グループ新手法 ニッケル触媒 鈴木式より安価 医薬品や液晶 製造コスト減期待」</p> <p>(9) 2011年12月9日 中日新聞「有用化合物安く合成 薬や液晶の骨格 クロスカップリング 名大が新手法」</p> <p>(10)2011年12月12日 化学工業日報「クロスカップリング反応 名大、次世代型を開発 ビアリアル化合物 安価・容易に合成」</p> <p>(11)2011年12月20日 日刊工業新聞「骨格化合物を効率合成 低コスト手法開発 名大」</p> <p>(12)2012年1月1日 科学新聞「名大 次世代型クロスカップリング法開発 ビアリアル化合物 安価・短工程で合成」</p>
<p>その他</p>	<p>2011年6月22日放映 CBC テレビ「ダイナモ」にて研究代表者（伊丹）とその研究が紹介された。</p>

4. その他特記事項

H23年度に受けた受賞・栄誉（研究代表者：伊丹健一郎）

2012年 Novartis-MIT Lectureship Award in Organic Chemistry

2011年 ACP Lectureship Award, China

2011年 ACP Lectureship Award, Malaysia

2011年 野副記念奨励賞

2011年 武漢大学 海外特別教授

実施状況報告書(平成23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	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	138,000,000	63,714,000	0	74,286,000	
間接経費	41,400,000	19,114,200	0	22,285,800	
合計	179,400,000	82,828,200	0	96,571,800	0

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	当該年度返還 額
直接経費	61,163,768	0	6,869	61,170,637	52,160,758	9,009,879	
間接経費	19,114,200	0	0	19,114,200	18,684,512	429,688	
合計	80,277,968	0	6,869	80,284,837	70,845,270	9,439,567	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	42,883,375	実験試薬、窒素ガス、質量分析計、有機溶媒精製装置等
旅費	2,735,530	研究成果発表旅費(日本化学会)等
謝金・人件費等	1,193,109	技術補佐員人件費等
その他	5,348,744	化学機器利用料、グローブボックス改造費用等
直接経費計	52,160,758	
間接経費計	18,684,512	
合計	70,845,270	

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
ガスクロマトグラフ 質量分析計	GCMS- QP2010Ultra(EI)	1	6,300,000	6,300,000	2011/11/28	理学研究科 有機化学研究室
電動式移動ラックフ ルオート	W=900/W=1200搭載 型 電源100V仕様	1	4,147,500	4,147,500	2011/11/22	理学研究科 有機化学研究室
有機溶媒精製装置	UltrasolvenPurifie r5-OS	1	2,257,500	2,257,500	2011/12/13	理学研究科 有機化学研究室