

**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	エネルギー固定型メカノ反応の開発と余剰動力の直接化学的燃料化
研究機関・ 部局・職名	北海道大学・大学院工学研究院・教授
氏名	伊藤 肇

### 1. 当該年度の研究目的

メカノ化合物候補体の合成：前年度で準備的に行った研究をさらに発展させ、メカノ化合物候補体の本格的なスクリーニングを実施する。メカノ化合物の高速スクリーニング：合成した化合物にボールミル等で機械的刺激を与えて、準安定な固体状態へ変化するものを探索する。水素結合などの分子間相互作用は赤外分光（IR）によって容易かつ迅速にその有無を確認できる。さらに XRD 装置による構造解析を数多く行い、これを利用して機械的刺激に敏感な化合物をピックアップする。メカノ触媒反応の高速スクリーニング：遷移金属錯体触媒に剛直な構造をもつ置換基を導入し、機械的刺激を与えながら触媒反応を行わせて、触媒活性の向上やエネルギー的に不利と見られる反応の進行が起こるものについてスクリーニングを行う。メカノ触媒をデザインするための基本的な手がかりを獲得する。

### 2. 研究の実施状況

本研究で開発を目指すメカノ化合物は、1) 機械的刺激によって特異な反応性を示すもの、2) フォトルミネッセンスなどの特性が大きく変化するもの、3) 機械的刺激により触媒反応を駆動させるものなどに分類される。本研究年度ではメカノ化合物のうち、スクリーニングと機能解析が容易な2) のカテゴリに属する発光メカノクロミズム特性を持つ化合物の研究で成果が得られた。

候補化合物の合成と機能評価を行った結果、様々な特性をもつ発光性メカノクロミズム特性を持つ化合物や、それと類似構造を持つもののメカノクロミズム特性を持たない化合物を多数見出した。これら双方の結晶構造をX線構造解析によって解析し、構造と機能の相関に着目して比較検討を行った。その結果、検討した一連の化合物は、結晶中の分子配列の発光特性への影響が非常に大きいことが判明した。

本年度の研究で、結晶構造とメカノ機能に興味深い相関があることが明らかになった。メカノクロミズム特性を持つ化合物は、機械的刺激を与える前の結晶中の分子間相互作用が比較的小さいために、機械的刺激によって固体中の分子配列が敏感に変化し、それを反映して発光特性が変化する。一方、メカノクロミズム特性を持たない化合物は、機械的刺激を与える前の結晶中の分子間相互作用が比較的強固であるために、機械的刺激を与えても分子周辺のローカルな構造に変化が起きないため、発光特性が変化しないと結論づけられる。

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</p> <p>(1) Ito, H.; Kubota, K. "Copper(I)-Catalyzed Boryl Substitution of Unactivated Alkyl Halides" <i>Org. Lett.</i> <b>2012</b>, <i>14</i>, 890.</p> <p>(2) Ito, H.; Miya, T.; Sawamura, M. "Practical Procedure for Copper(I)-Catalyzed Allylic Boryl Substitution with Stoichiometric Alkoxide base" <i>Tetrahedron</i> <b>2012</b>, <i>68</i>, 3423.</p> <p>(3) Ito, H.; Horita, Y.; Sawamura, M. "Copper(I)-Catalyzed Allylic Substitution of Silyl Nucleophiles through Si-Si Bond Activation" <i>Adv. Synth. Cat.</i> <b>2012</b>, <i>354</i>, 813.</p> <p>(4) Sasaki, Y.; Sawamura, M.; Ito, H. "Mechanistic Insight into the Anomalous syn-Selectivity Observed during the Addition of Allenylboronates to Aromatic Aldehydes" <i>Chem. Lett.</i> <b>2011</b>, <i>40</i>, 1044.</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 18 件</p>	<p>専門家向け 計 17 件</p> <p>(1) 尾崎太一; 宮貴紀; 伊藤肇 "銅(I)触媒による光学活性アルコキシアリルホウ素化合物の不斉合成" 第92日本化学会春季年会, 4L1, 2012. 3. 28.</p> <p>(2) 久保田浩司; 伊藤肇 "銅(I)触媒によるアルキルハライドへのホウ素置換反応の開発" 第92日本化学会春季年会, 4L1, 2012. 3. 28.</p> <p>(3) 室本麻衣; 伊藤肇 "アリアル金(I)イソシアニド錯体の発光性メカノクロミズムと構造変化" 第92日本化学会春季年会, 3F6, 2012. 3. 27.</p> <p>(4) 養王田昌昭; 白井智彦; 伊藤肇; 山本靖典 "ルテニウム/Me-B I A P AM錯体を用いるアリアルボロン酸のイサチン類への不斉付加反応" 第92日本化学会春季年会, 1L2, 2012. 3. 25.</p> <p>(5) 開翔太郎; 石山竜生; 宮浦憲夫; 伊藤肇 "イリジウム/アルシン系触媒を用いたカルボニル基を有するヘテロアレーンの位置選択的なC-Hホウ素化反応" 第92日本化学会春季年会, 1L1, 2012. 3. 25.</p> <p>(6) 小林謙也; 伊藤肇; 山本靖典 "パラジウム/Josiphos触媒によるシリルケテンアセタールの不斉アリアル化反応におけるトランスメタル化および不斉発現機構" 第92日本化学会春季年会, 1K8, 2012. 3. 25.</p> <p>(7) 天羽龍之介; 石山竜生; 伊藤肇 "イリジウム触媒を用いたジボロンによる芳香族アルジミンのオルト位C-Hホウ素化反応" 第92日本化学会春季年会, 1L1, 2012. 3. 25.</p> <p>(8) 伊藤肇 "ホウ素-ホウ素結合の銅触媒による活性化を利用した有機ホウ素化合物合成" 第92日本化学会春季年会, 1S7, 2012. 3. 25.</p> <p>(9) 伊藤肇 "金イソシアニド錯体の発光特性: メカノクロミズムと結晶構造" 大阪大学大学院工学研究院化学系講演, 2012. 1. 17.</p> <p>(10) 伊藤肇 "金錯体の発光性メカノクロミズム" JSTさきがけ物質と光作用 公開シンポジウム, 2011. 12. 15-16.</p> <p>(11) H. Ito "Enantioselective Allylboronate Synthesis by Copper(I)-Catalyzed Direct Enantio-Convergent Transformation" ICCEOCA-6 (第6回アジアにおける最先端有機化学国際会議), 2011. 12. 12.</p>

様式19 別紙1

	<p>(12) H.Ito "New enantio-convergent reaction and synthesis of optically active organoboron compounds " The East Japan Scripps Biomedical Forum 2011, 2011.12.3.</p> <p>(13) 室本麻衣 "アリアル金(I)イソシアニド錯体の結晶構造とメカノクロミック発光" 錯体化学会第61回討論会, 2Fa, 2011.9.18.</p> <p>(14) 伊藤肇 "アリアル金(I)イソシアニド錯体:多様なクロミズムを示す新しい固体発光分子" 錯体化学会第61回討論会, S2, 2011.9.17.</p> <p>(15) 伊藤肇 "直接エナンチオ収束反応による光学活性アリアルホウ素化合物の合成" 第58回有機金属化学討論会, P2B, 2011.9.9.</p> <p>(16) 宮貴紀 "高活性銅(I)触媒を用いるアリアルホウ素化合物の合成" 第58回有機金属化学討論会, P2B, 2011.9.8.</p> <p>(17) 伊藤肇 "11族金属錯体の触媒反応と固体発光特性" 名古屋大学G-COE化学系セミナー, 2011.7.13.</p> <p>一般向け 計1件 第59回サイエンス・カフェ札幌「キセキが光る -動く分子のミラクルパズル-」 紀伊國屋書店札幌本店, 2011.10.1</p>
<p>図書 計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況 計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p><a href="http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/">http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/</a> <a href="http://or.research.hokudai.ac.jp/next/resercher/ito/">http://or.research.hokudai.ac.jp/next/resercher/ito/</a></p>
<p>国民との科学・技術対話 の実施状況</p>	<p>一般向け講演会を実施 第59回サイエンス・カフェ札幌「キセキが光る -動く分子のミラクルパズル-」 紀伊國屋書店札幌本店, 2011.10.1</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計0件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

## 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	124,000,000	68,400,000	0	55,600,000	0
間接経費	37,200,000	20,520,000	0	16,680,000	0
合計	161,200,000	88,920,000	0	72,280,000	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	66,600,000	0	2,936	66,602,936	62,900,777	3,702,159	
間接経費	19,980,000	0		19,980,000	16,408,044	3,571,956	
合計	86,580,000	0	2,936	86,582,936	79,308,821	7,274,115	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	56,886,305	ガスクロマトグラフ他実験装置、実験試薬、等
旅費	1,630,400	サンプル構造解析実験及び研究打合せ旅費 (高エネルギー加速器研究機構)等
謝金・人件費等	2,184,864	研究支援員人件費
その他	2,199,208	分析測定料、廃試薬等の処分等
直接経費計	62,900,777	
間接経費計	16,408,044	
合計	79,308,821	

## 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
顕微鏡用冷却加熱 ステージ	英国リンカム社製 10002L	1	2,995,650	2,995,650	23. 4. 15	北海道大学
リサイクル分取 HPLC	LC-9210NEXT	1	4,914,000	4,914,000	23. 5. 16	北海道大学
水素ガス発生装置	島津 HG260B 2709-10260GL	1	573,500	573,500	23. 6. 6	北海道大学
ガスクロマトグラフ	島津製作所製 GC-2025 221- 73900-41	1	1,500,000	1,500,000	23. 6. 30	北海道大学
小型蛍光寿命測定 装置	浜松ホトニクス (株)製	1	8,327,483	8,327,483	23. 10. 12	北海道大学
絶対PL量子収率測 定装置	浜松ホトニクス (株)製	1	4,986,517	4,986,517	23. 10. 12	北海道大学
ハイパフォーマンス ・コンピュータ	HPC5000 XW218TS-SIP	1	1,260,992	1,260,992	23. 10. 31	北海道大学
多機能粉末X線回 折装置	SmartLab/NLMP	1	13,944,000	13,944,000	24. 2. 29	北海道大学