

**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24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

有機化合物の結晶状態においては、分子間相互作用が非常に重要な役割を果たしている。ある程度の複雑さをもった分子の結晶では、潜在的に可能な分子間相互作用がすべて利用されるわけではなく、一部の分子間相互作用の組み合わせによって最も安定な結晶構造が組みあがっている。芳香環を有するある種の金(I)錯体において、力学的刺激を与える前は芳香環相互作用が支配する最も安定な結晶状態、力学的刺激を与えた後は金属-金属間相互作用が支配する準安定なアモルファス状態になることを以前の研究で明らかにしていたが、本年度は、これらの知見を元にして、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ことを目指す。さらに機械的刺激による「反応」の誘発をめざした、化合物や触媒の分子設計を行う。分子間相互作用を自由にデザインすることが現状では困難であるため、医薬分野で頻りに利用されているコンビナトリアル手法とスクリーニングの考え方を取り入れた方法で目的の化合物を見つけ出す。

2. 研究の実施状況

微小な機械的刺激による自己増殖型単結晶-単結晶相転移現象(分子ドミノ)の発見: 本年度の研究において特筆すべき研究成果は、微小な機械的刺激による自己増殖型単結晶単結晶相転移現象(分子ドミノ)の発見である。この現象は金イソシアニド錯体の表面へ、金属の針のようなもので非常に微小な機械的刺激を付与すると、当初相転移に伴う小さなメカノクロミズム現象が顕微鏡下で観察されるが、この相転移は時間とともに自発的に成長し、一定時間後結晶全体に広がる。この構造相転移現象は紫外線照射化における蛍光顕微鏡観察によって、発光色の変化として観察されると同時に、機械的刺激によって完全に相転移した後の結晶を整形し、X線構造解析を行うことによって相転移前後の結晶構造に関して分子レベルでの構造解析が可能である。この研究成果は全く予想しなかった、世界初の発見であり、科学としての観点から非常に重要である。(Nature Communications 誌に2013年公表予定) 新合成反応の発見: 有機ホウ素化合物は鈴木カップリングなどに利用される非常に重要な有機合成素子である。メカノ反応を検討する中で我々は固体反応剤であるジボロンに対して溶液中でアルコキシ塩基を作用させるとアリールハライドのホウ素化が極めて高速に進行することを見出した。(J. Am. Chem. Soc. 誌に報告)。前述の機械的刺激に対する結晶の構造の変化に関する新しい知見(分子ドミノ)とこの新しい合成反応に関する知見を合わせることで最終目的であるメカノ反応の開発が実現できると考えている。

様式19 別紙1

3. 研究発表等

<p>雑誌論文</p> <p>計 3 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 3 件</p> <p>(1) Kubota, K.; Yamamoto, E.; Ito, H. "Copper(I)-Catalyzed Borylative Exo-Cyclization of Alkenyl Halides Containing Unactivated Double Bond" Kubota, K.; Yamamoto, E.; Ito, H. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2013, <i>135</i>, 2635.</p> <p>(2) Yamamoto, E.; Izumi, K.; Horita, Y.; Ito, H. "Anomalous Reactivity of Silylborane: Transition-Metal-Free Boryl Substitution of Aryl, Alkenyl, and Alkyl Halides with Silylborane/Alkoxy Base Systems" <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 2012, <i>134</i>, 19997.</p> <p>(3) Ito, H.; Horita, Y.; Yamamoto, E. "Potassium <i>tert</i>-butoxide-mediated regioselective silaboration of aromatic alkenes" Ito, H.; Horita, Y.; Yamamoto, E. <i>Chem. Commun.</i>, 2012, <i>48</i>, 8006.</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</p> <p>計 25 件</p>	<p>専門家向け 計 24 件</p> <p>(1) 伊藤 肇「金(I)イソシアニド錯体の機械的刺激による単結晶一単結晶相転移」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.22</p> <p>(2) 山本 英治・泉 清孝・伊藤 肇「シリルボランとアルコキシ塩基を用いた有機ハロゲン化合物の形式的求核ホウ素置換反応」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.22</p> <p>(3) 泉 清孝・山本 英治・伊藤 肇「シリルジアリールボランとアルコキシ塩基を用いたトリアリールボランの新規合成法の開発」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.22</p> <p>(4) 生櫻 和也・伊藤 肇・山本 靖典「リチウムメチルトリオールボレート塩を用いたクロスカップリング反応」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.22</p> <p>(5) 関 朋宏・伊藤 肇「金(I)イソシアニド錯体の結晶多形共存に由来する固体白色発光」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.24</p> <p>(6) 室本 麻衣・関 朋宏・伊藤 肇「機械的刺激に誘起される金(I)イソシアニド錯体の単結晶一単結晶相転移: 金原子間相互作用の形成」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.24</p> <p>(7) 櫻田 健太・関 朋宏・伊藤 肇「機械的刺激に誘起される金(I)イソシアニド錯体の単結晶一単結晶相転移: 金原子間相互作用の消失」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.24</p> <p>(8) 土井 花・佐々木 郁雄・橋本 郁哉・菊池 貴夫・伊藤 肇・宮浦 憲夫・石山 竜生「イリジウム触媒を用いた α, β-不飽和エステル類のジボロンによるビニル位 C-H ホウ素化反応」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.24</p> <p>(9) 大場 晃央・佐々木 郁雄・石山 竜生・伊藤 肇「イリジウム触媒を用いた共役ジエンの位置選択的 C-H ホウ素化反応の開発」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.24</p> <p>(10) 久保田 浩司・山本 英治・伊藤 肇「銅(I)触媒によるアルケニルハライドへのエキソボリル環化反応」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.25</p> <p>(11) 小島 遼人・山本 英治・久保田 浩司・伊藤 肇「銅(I)触媒によるアルケニルケトンの分子内ボリル環化反応の開発」 第 93 日本化学会春季年会, 2013.3.25</p> <p>(12) 竹ノ内 雄太・山本 英治・尾崎 太一・宮 貴紀・伊藤 肇「不斉銅(I)錯体-ジボロン触媒系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 93 日本化学会春季年会, 2013.3.25</p> <p>(13) Koji Kubota, Eiji Yamamoto, Hajime Ito "Copper(I)-Catalyzed Borylation of Unactivated Alkyl Halides" IKCOC-12(第 12 回 国際有機化学京都会議), 2012.11.13</p> <p>(14) Eiji Yamamoto, Kiyotaka Izumi, Yuko Horita, Hajime Ito "Transition Metal-Free Boryl Substitution of Aryl Halides with Alkoxy Silylboron Reagents" IKCOC-12(第 12 回 国際有機化学京都会議), 2012.11.15</p> <p>(15) 関 朋宏・樽沼 紗也佳・伊藤 肇「ナフチル金(I)イソシアニド錯体のクロミック発光特性の制御」 錯体化学会第 62 回討論会, 2012.9.21</p> <p>(16) 室本 麻衣・関 朋宏・伊藤 肇「アリール金(I)イソシアニド錯体の構造変化と発光特性」 錯体化学会第 62 回討論会, 2012.9.22</p>

様式19 別紙1

	<p>(17) 尾崎 太一・大倉 拓真・関 朋宏・伊藤 肇「テトラフルオロピリジル基を有する金(I)イソシアニド錯体の多様な発光クロミズム特性」 錯体化学会第 62 回討論会, 2012.9.22</p> <p>(18) 久保田 浩司・山本 英治・伊藤 肇「銅(I)触媒によるアルキルおよびアルケニルハライドへのホウ素化反応」 第 59 回有機金属化学討論会, 2012.9.15</p> <p>(19) 坂下 昌平・伊藤 肇・山本 靖典「2-ピリジルトリオールボレート塩とクロロベンゼン類のクロスカップリング反応」 第 59 回有機金属化学討論会, 2012.9.15</p> <p>(20) 伊藤 肇「アリアル金イソシアニド錯体の固体構造と発光特性」 第 44 回構造有機化学若手の会 夏の学校, 2012.8.3</p> <p>(21) 土井 花・佐々木 郁雄・橋本 俊哉・菊池 貴夫・伊藤 肇・宮浦 憲夫・石山 竜生「イリジウム触媒を用いた 1-シクロアルケン-1-カルボン酸エステル類のジボロンによるビニル位 C-H ホウ素化反応」 日本化学会北海道支部 2012 年夏季研究発表会, 2012.8.4</p> <p>(22) Hajime Ito “Luminescence Properties of Gold(I)-Isocyanide Complexes” 北京大学-北海道大学ジョイントシンポジウム, 2012.7.17</p> <p>(23) 伊藤 肇「有機元素化学の可能性: 新しい合成反応開発と刺激応答有機結晶の発見」 日本工学アカデミー北海道・東北地区講演会, 2012.7.13</p> <p>(24) 伊藤 肇「直接エナントチオ収束反応による光学活性アリルホウ素化合物の合成」 第 22 回万有福岡シンポジウム, 2012.5.19</p> <p>一般向け 計 1 件 (1) 伊藤 肇「メカノ発光性化合物と新合成反応の開発研究状況」 北海道大学工学系イノベーションフォーラム 2012, 2012.10.5</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 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>研究室 Web サイト http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/</p> <p>北海道大学「NEXT」サイト http://or.research.hokudai.ac.jp/next/resercher/ito/</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>北海道大学工学系イノベーションフォーラム 2012 「メカノ発光性化合物と新合成反応の開発研究状況」 北海道大学工学部オープンホール(工学) 2012 年 10 月 5 日(金) 来場者 234 名 一般参加者向けの講演会および、ポスターを用いた相互対話を実施</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載 計 2 件</p>	<p>「北大が安価な合成法」 日刊工業新聞 2012 年 12 月 7 日 「有機化合物 安く早く」 北海道新聞夕刊 2013 年 2 月 1 日</p>
<p>その他</p>	

4. その他特記事

実施状況報告書(平成24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せん

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	31,100,000	24,500,000	0
間接経費	37,200,000	20,520,000	9,330,000	7,350,000	0
合計	161,200,000	88,920,000	40,430,000	31,850,000	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	3,702,159	31,100,000	0	34,802,159	34,759,466	42,693	0
間接経費	3,571,956	9,330,000	0	12,901,956	9,559,887	3,342,069	0
合計	7,274,115	40,430,000	0	47,704,115	44,319,353	3,384,762	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	18,308,612	高感度型示差走査熱量計、実験試薬等
旅費	1,907,500	研究討論会参加・情報収集旅費(大阪大学)等
謝金・人件費等	12,882,445	研究支援員人件費
その他	1,660,909	分析測定料、廃試薬等の処分料、機器修理費等
直接経費計	34,759,466	
間接経費計	9,559,887	
合計	44,319,353	

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
高感度型示差走査 熱量計	エスアイアイ・ナノテクノ ジ-株(DSC7020 高感度型Muse)	1	3,496,500	3,496,500	2012/10/18	北海道大学