

研究課題別評価書

1. 研究課題名

3次元空間の精密有機建築化学

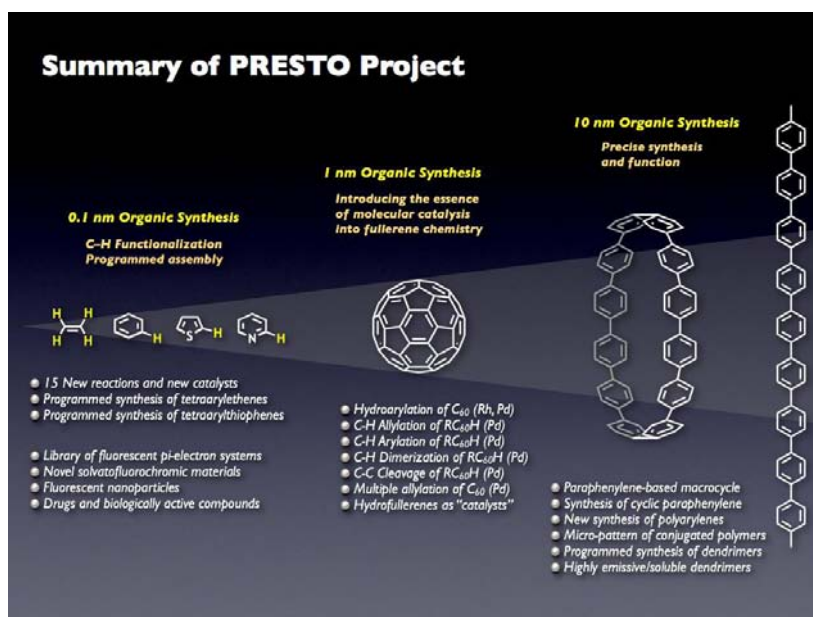
2. 氏名

伊丹 健一郎

3. 研究のねらい

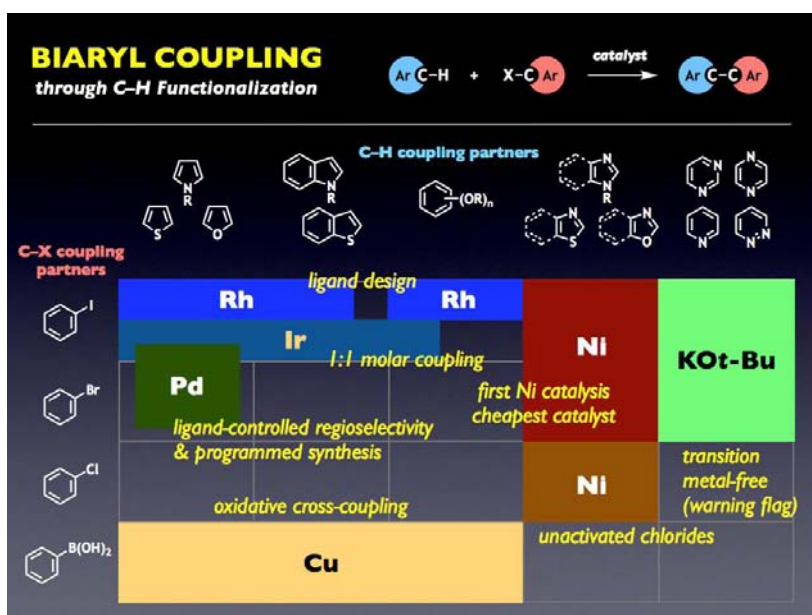
サイエンスの進展における新物質創製の担う役割は極めて大きく、有機合成化学は今後のさらなる発展と進化が期待されている。我々の目標は、「原子・分子レベルから意のままにビルドアップし、空間と機能を自在に操る」という化学者共通の夢の実現に積極的に貢献する合成化学者であることである。本研究では、分子サイズという階層性で分類した3つの合成化学(0.1 nm, 1 nm, 10 nm)の新方法論・新手法を開拓し、有機合成化学の守備範囲と可能性を大幅に広げることがめざした。

4. 研究成果



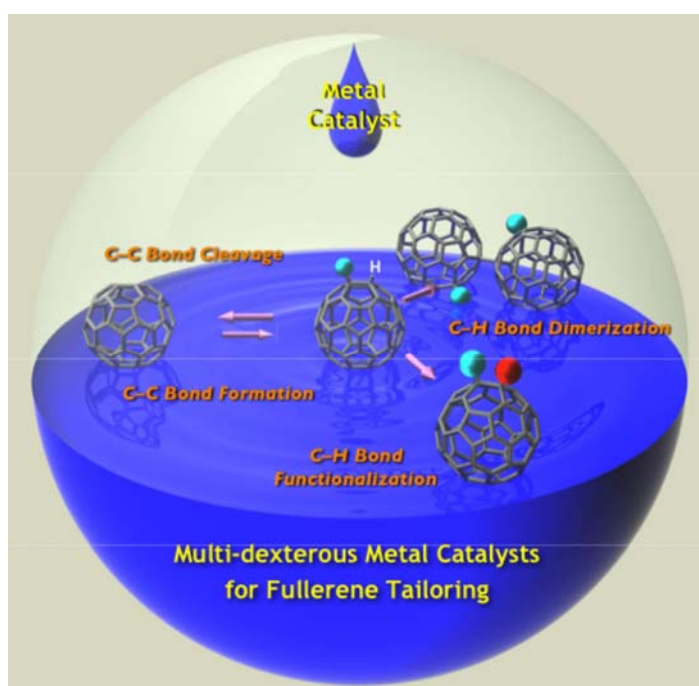
【0.1 ナノメートル精密有機合成】

これまでの有機合成が得意としてきた「結合を切る、つくる」という技術を飛躍的に発展させ、真に有効な 0.1 ナノメートル精密有機合成方法論を模索した。特に有機化合物にユビキタスに存在する C-H 結合を活性化し変換する新反応・新触媒の開拓とこれを用いた有用物質群のプログラム合成を行った。この課題の主な成果としては、C-H 結合の触媒的変換に基づく芳香環連結法の開発¹、オリゴアレン類のプログラム合成法の開発と新しい光電子機能性物質の発見、C-H 結合のみを用いた有機分子連結反応の開発²、プログラムされた多成分連結反応の開発と生理活性物質の合成³、C-H 結合の触媒的変換に基づく多置換オレフィンのプログラム合成⁴、多置換オレフィン骨格を有する拡張電子系の創製⁵、が挙げられる。



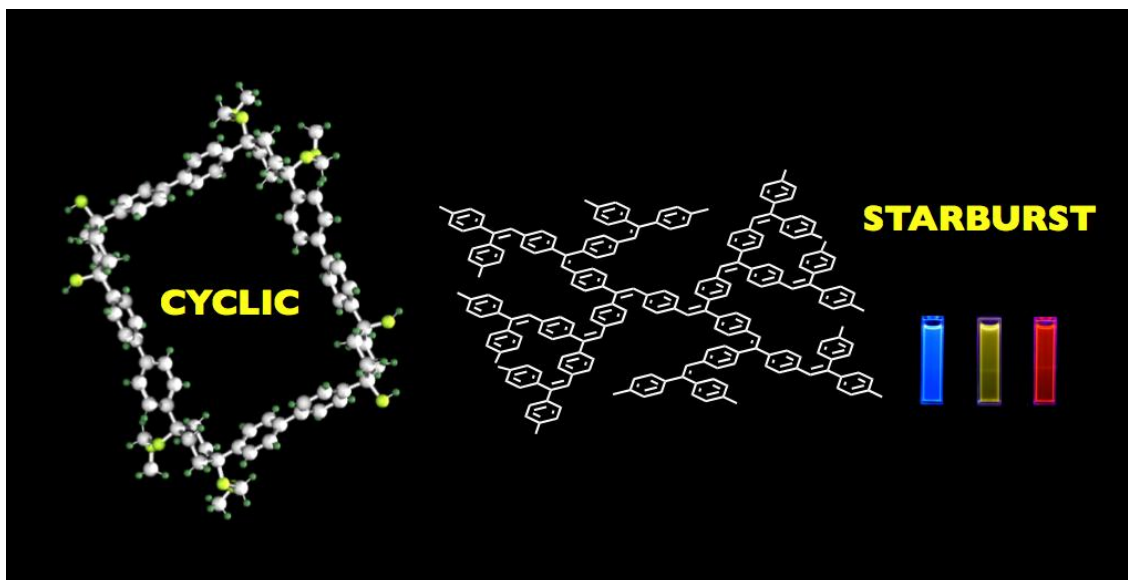
【1 ナノメートル精密有機合成】

明確な構造をもち、かつ機能が約束された有用ナノ構造体の新しい変換法の開発を中心課題とし、1ナノメートル精密有機合成方法論を模索した。特にフラーレンの効率的な化学修飾を促進する精密分子触媒を開発することに成功した。この課題の主な成果としては、フラーレン骨格への自在な官能基導入を可能にするロジウム触媒の開発⁶、フラーレンへの有機ボロン酸の付加反応を促進するパラジウム触媒の開発⁷、ヒドロフラーレン C-H 結合の触媒的直接変換に基づく機能性フラーレンの合成⁸、ヒドロフラーレンの C-C 結合切断触媒の開発⁸、パラジウム触媒を用いたフラーレンへの多重付加反応の開発とキラルフラーレン誘導体の創製、フラーレン触媒の開発、が挙げられる。



【10 ナノメートル精密有機合成】

0.1~1 ナノメートルスケールの精密合成手法を駆使して、10 ナノメートルスケールの構造体の精密ボトムアップに挑んだ。主な成果として、環状パラフェニレン(カーボンナノリング)の合成、ポリパラフェニレン誘導体の効率的合成・精製法の開発、ポリパラフェニレン誘導体(共役ポリマー)の基板上へのマイクロパターン化法の開発、共役 dendrimer のプログラム合成法の開発⁹、高い発光特性と高い溶解性を併せもつ炭化水素 dendrimer の創製⁹、が挙げられる。



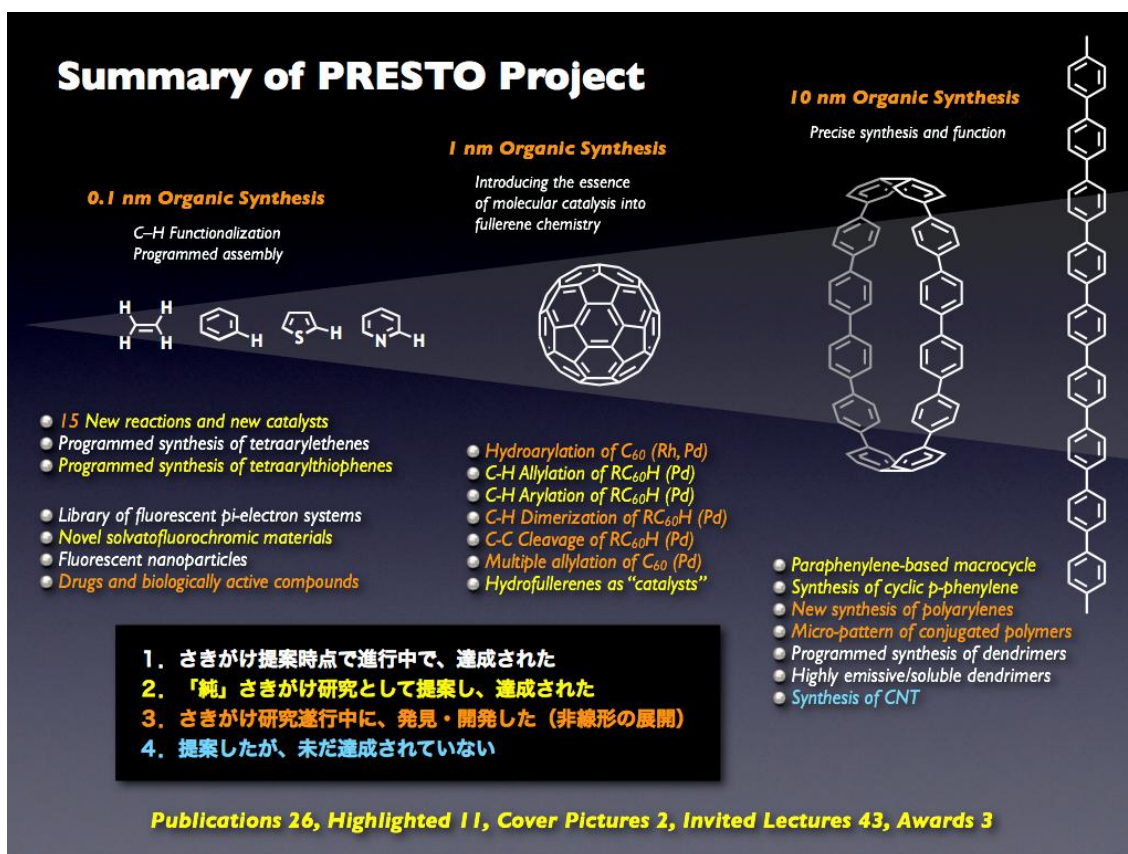
参考論文

1. (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748 (Highlighted in Science and Synfacts). (b) *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6073. □ (c) *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3607 (Highlighted in Synfacts and J. Synth. Org. Chem. Jpn.). (d) *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4673 (Highlighted in Synfacts). (e) *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 186. (f) *Top. Curr. Chem.* **2009**, in press.
2. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 333. (Most Accessed Papers)
3. (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1464 (Highlighted in Synfacts). (b) *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1419 (Highlighted in Synfacts). (c) *Org. Lett.* **2006**, *8*, 729. (d) *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4725. (e) *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6933.
4. Reviews: (a) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 811. (b) *Synlett* **2006**, 157. Examples (2005 ⇄): (c) *Synlett* **2005**, 1802. (d) *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1219.
5. Review: (a) *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3966 (Selected as Cover Picture). Examples (2005 ⇄): (b) *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2778 (Selected as “Heart Cut” in The American Chemical Society).
6. (a) *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8080 (Highlighted in Synfacts). (b) *McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology* **2009**, 379.
7. (a) *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4609 (Highlighted in Synfacts). (b) *Org. Lett.* **2009**, *11*, in press.
8. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, in press (Selected as Cover Picture).
9. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2404 (Highlighted in Synfacts).

5. 自己評価

下図に、本研究で遂行した3課題それぞれの研究成果を示した。3年半、全力で取り組んだ本プロジェクトであったが、有機合成化学の守備範囲と可能性を広げるという目標に関して、十分な成果が得られたと考えている。特に、新反応、新触媒にこだわった基本的方法論の開拓については、プロジェクト開始時に想定していた以上の成果を収めることができたものと考えている。

下図では、得られた成果を、さきがけ提案時点で進行中で、最終的に達成されたもの(白)、純粋なさきがけ研究として提案・遂行し、最終的に達成されたもの(黄)、さきがけ研究遂行中に着想・実施し、達成されたもの、あるいは偶然発見したもの(橙)、に分類した。3課題それぞれにおいて、が達成できたことが大前提であるが、の成果が多いのが本プロジェクトの特徴であるように感じる。このような非線形の展開にこそ、科学研究の醍醐味があると確信しているが、戦略目標を明確に置くJST研究においても、その自由を許し、また応援して下さい、岡本領域総括およびアドバイザーの諸先生方には、心から感謝申し上げたい。本領域でのさきがけ研究を通じて、研究者として成長することができたものと考えている。



6. 研究総括の見解

分子サイズという階層性で分類した3つの合成化学(0.1 nm, 1 nm, 10 nm)の新方法論・新手法を開拓し、有機合成化学の守備範囲と可能性を大幅に拡大することを目指して研究を行い、C-H結合の触媒的直接変換法の開発(0.1 nm)、フラーレンの触媒的変換法の開発(1 nm)、カーボンナノチューブ前駆体の化学合成(10nm)について、新反応、新触媒を見いだした。その中には実用的価値の高い化合物も含まれており、目標の多くを達成したと判断できる。かなり広範囲の研究を手がけているが、深く掘り下げた新しい領域の開拓も期待する。

7. 研究成果リスト

A. さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1) 論文(原著論文)発表

- 1) Shuichi Yanagisawa, Tomoko Sudo, Ryoji Noyori, and Kenichiro Itami, "Direct C-H Arylation of (Hetero)arenes with Aryl Iodides via Rhodium Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11748-11749 (2006).
Highlighted in Science
Highlighted in Synfacts
- 2) Kenichiro Itami, Keisuke Tonogaki, Toshiki Nokami, Youichi Ohashi, and Jun-ichi Yoshida, "Palladium-Catalyzed Convergent Synthesis and Properties of Conjugated Dendrimers Based on Triarylethene Branching", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2404-2409 (2006).
Highlighted in Synfacts
- 3) Masakazu Nambo, Ryoji Noyori, and Kenichiro Itami, "Rh-Catalyzed Arylation and Alkenylation of C₆₀ Using Organoboron Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8080-8081 (2007).
Highlighted in Synfacts
- 4) Ikuya Ban, Tomoko Sudo, Tadashi Taniguchi, and Kenichiro Itami, "Copper-Mediated C-H Bond Arylation of Arenes with Arylboronic Acids", *Org. Lett.*, 10, 3607-3609 (2008).
Highlighted in Synfacts
- 5) Masakazu Nambo and Kenichiro Itami, "Palladium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation and Cleavage of Organo(hydro)fullerenes", *Chem. Eur. J.*, 15, in press (2009).
Selected as Cover Picture

(2) 受賞

- 2006年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞
2007年 Banyu Young Chemist Award
2008年 Merck-Banyu Lectureship Award

(3) 著書

- 1) 伊丹健一郎, 「炭素不飽和化合物の触媒的直接変換法の開拓」、*高分子*, 57, 134-137 (2008).
- 2) Kenichiro Itami and Jun-ichi Yoshida, "Carbomagnesiation Reactions", *The Chemistry of Organomagnesium Compounds*, Wiley-VCH, Chap 14, 631-680 (2008).
- 3) Kenichiro Itami and Jun-ichi Yoshida, "Chelation-Controlled Mizoroki-Heck Reactions", *The Mizoroki-Heck Reaction*, Wiley-VCH, Chap 4 (2009).
- 4) Masakazu Nambo and Kenichiro Itami, "Synthesis of New Nano Carbon Materials", *McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology*, 379-382 (2009).
- 5) Jean Bouffard and Kenichiro Itami, "Rhodium-Catalyzed C-H Bond Arylation of Arenes", *Topics in Current Chemistry (Volume: C-H Activation)*, Springer, in press (2009).

(4) 学会(口頭)発表

【海外】

- 1) Kenichiro Itami, "Creation of Privileged Organic Structures Based on Catalytic C-H Bond Functionalization", Queen's University Lecture, Queen's University, Canada, June 18, 2007.
- 2) Kenichiro Itami, "Creation of Privileged Organic Structures Based on Catalytic C-H Bond Functionalization", University of Ottawa Lecture, University of Ottawa, Canada, June 20, 2007.
- 3) Kenichiro Itami, "Creation of Privileged Organic Structures Based on Catalytic C-H Bond Functionalization", Universite de Montreal Lecture, Universite de Montreal, Canada, June 21, 2007.
- 4) Kenichiro Itami, "Creation of Privileged Organic Structures Based on Catalytic C-H Bond Functionalization", McGill University Lecture, McGill University, Canada, June 22, 2007.
- 5) Kenichiro Itami, "Catalytic Direct Functionalization of Aromatics: Arenes, Heteroarenes, and Fullerenes", The 4th IRTG Joint Seminar of Münster University & Nagoya University, Münster University, Germany, September 6, 2007.

【国内】

- 1) Kenichiro Itami, "Targeting Olefins, Arenes, and Their Assemblies", IUPAC International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, July 24, 2006.
- 2) Kenichiro Itami, "Direct C-H Arylation of Heteroarenes and Arenes via Metal Catalysis", The 10th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-10), Rihga Royal Hotel, Kyoto, Japan, November 17, 2006.
- 3) 伊丹健一郎、「炭素-水素結合変換に基づく芳香環連結反応」、第102回触媒学会討論会、名古屋大学、2008年9月25日
- 4) 伊丹健一郎、「芳香族化合物とフラーレンの直接変換触媒の開拓」、分子触媒セミナー「多元素間結合切断のための戦略と分子変換反応への新しい展開」、東京農工大学、2008年11月15日
- 5) 伊丹健一郎、「不飽和有機化合物の触媒的変換法の開拓と応用展開」、平成20年度後期(秋季)有機合成化学講習会、日本薬学会長井記念ホール(渋谷)、2008年11月19日

(5) 招待講演

【海外】

- 1) Kenichiro Itami, "Creation of Privileged Organic Structures Based on Catalytic C-H Bond Functionalization", University of Toronto Lecture, University of Toronto, Canada, June 15, 2007.
- 2) Kenichiro Itami, "Creation of Privileged Structures Based on Catalytic Direct Functionalization of Olefins and Aromatics", National Taiwan University Lecture, National Taiwan University, Taiwan, September 21, 2007.

- 3) Kenichiro Itami, “Catalytic Direct Functionalization of Aromatics and Nanocarbons”, The 91st Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Shaw Conference Centre, Edmonton, Canada, May 24, 2008.
- 4) Kenichiro Itami, “Functionalization of Unsaturated Organic Molecules through Metal Catalysis: Alkenes, Arenes, and Fullerenes”, Merck-Banyu Lecture, Harvard University, USA, October 17, 2008.
- 5) Kenichiro Itami, “Functionalization of Unsaturated Organic Molecules through Metal Catalysis: Alkenes, Arenes, and Fullerenes”, Merck-Banyu Lecture, Stanford University, USA, October 22, 2008.

【国内】

- 1) 伊丹健一郎、「有機建築化学をめざした分子触媒の創製」、第2回京都大学有機化学系 COE 合同シンポジウム「精密有機合成の多様性と展望」、京都大学桂ホール、2006年12月15日
- 2) 伊丹健一郎、「炭素-水素結合の触媒的直接変換法の開拓と応用」、第42回有機反応若手の会、ラーニングアーバー横蔵・岐阜、2007年7月12日
- 3) Kenichiro Itami, “Catalytic Direct Functionalization of Aromatics”, 2007 Workshop on Organometallic Chemistry (WOMC), Suzuki Umetaro Hall (RIKEN), Saitama, Japan, November 8, 2007.
- 4) 伊丹健一郎、「不飽和有機化合物の触媒的直接変換法の開拓と応用」、第18回万有福岡シンポジウム、九州大学医学部百年講堂、2008年5月10日
- 5) 伊丹健一郎、「不飽和有機化合物の触媒的直接変換法の開拓と応用」、第13回岡山理科大学ハイテクリサーチシンポジウム、岡山理科大学、2008年12月11日

B. その他の主な成果

なし