

(独) 科学技術振興機構
戦略的創造研究推進事業
個人型研究 (さきがけ)

追跡調査報告書

「合成と制御」
(2001-2006 年度)

研究総括 村井眞二

2012 年 3 月 31 日

目次

要旨	1
第 1 章 追跡調査について	2
1.1 調査の目的	2
1.2 調査の対象	2
1.3 研究領域の概要	2
第 2 章 研究領域終了から現在に至る状況	8
2.1 参加研究者全体の動向	8
2.1.1 研究者の職位の推移	8
2.1.2 原著論文の発表件数	8
2.1.3 特許出願件数	11
2.1.4 研究者の受賞	25
2.1.5 研究者の研究助成金獲得状況	28
2.2 参加研究者の研究成果の発展状況	35
2.2.1 1 期生(10 名)	35
2.2.2 2 期生(12 名)	47
2.2.3 3 期生(6 名)	63
2.3 第 2 章のまとめ	70
第 3 章 研究成果から生み出された科学技術的、社会的及び経済的波及効果	76
3.1 研究課題「遷移状態相補的反応場の設計と不斉触媒化」	76
3.1.1 研究成果の発展状況	76
3.1.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献	78
3.1.3 研究成果の応用に向けての発展状況	78
3.2 研究課題「有機エレメント π 電子系の構築と組織化」	80
3.2.1 研究成果の発展状況	80
3.2.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献	81
3.2.3 研究成果の応用に向けての発展状況	81
3.3 研究課題「スピン非局在型有機ラジカルの創製とその電子構造・物性の解明」	83
3.3.1 研究成果の発展状況	83
3.3.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献	85
3.3.3 研究成果の応用に向けての発展状況	85
第 4 章 研究総括 総評	87

要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業の個人型研究（さきがけタイプ）（以下さきがけ）の研究領域「合成と制御」（2001-2006年度）において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、独立行政法人科学技術振興機構（JST）事業および事業運営の改善に資する追跡調査のために調査した結果をまとめたものである。

本研究領域は、材料化学などの領域における有用な物性と機能を持った新物質創製に対する要請に応え、新現象・新反応・新概念に基づく新しい化学の展開、さらには新合成手法と新機能物質の創製に関する研究を対象としている。候補課題 472 件から競争倍率 15 倍の選考を経て、トップクラスの課題が 3 期に分けられ計 28 件選定されている。この第 3 期の研究が終了した時点から 4 年経過した時点で、参加研究者 28 名全員を対象に調査を行った。

本資料の第 1 章では、調査の目的、調査の対象、研究領域の概要について、主として JST の発信している情報を用いてまとめた。第 2 章は調査結果の報告であるが、各調査項目についての手法は以下のとおりである。研究者の職位の推移および研究者の受賞については、研究者のホームページなどを参照し、できるだけ最新のデータを取り入れた。原著論文の検索については、論文データベース Scopus（Elsevier 社）を利用した。出願特許の検索はまず、知的財産ソリューション ATMS で日本国に出願した特許の検索を行い、次にそれらの特許が国際出願している状況を Espacenet で調査した。研究者の助成金獲得状況は、研究者のホームページや科学研究費補助金データベースなどを参照して作成した。参加研究者の研究成果の発展状況は、まず研究領域事後評価資料に記載された研究期間中の研究成果を要約し、ついで終了後の発展状況を研究者のホームページや科学研究費補助金データベース、メディアの報道記事などを参照して作成した。

第 2 章 2.3 節の本調査結果のまとめに記したように、当研究領域は、持続可能な社会に必要とされる物質の合成を賢い制御によって実現することを目指したもので、当初狙いとした新現象、新反応、新概念に基づく有機合成の革新的手法と新機能物質の創製について、次世代の有機合成を先導する研究成果が多数得られた。さらにその成果がきっかけにいくつかの民間企業との共同研究が発足したことによって、今後の実用化への道筋がつき社会への具体的な還元が期待できる。

第1章 追跡調査について

1.1 調査の目的

戦略的創造研究推進事業において実施された研究領域、研究プロジェクトのうち、終了後一定期間を経過したものについて、成果の発展状況(副次的な成果も含む)や活用状況を明らかにし、今後の JST 事業の改善に役立てることを目的として追跡評価が実施される。本調査はこの追跡評価の基盤となる事例及びデータを収集することを目的とする。

1.2 調査の対象

本追跡調査はさきがけ研究領域「合成と制御(2001-2006年度)」の28研究課題全てを対象とする。表1-1に調査対象と調査対象期間を示す。なお、さきがけは個人型研究であるため、各研究者がそれぞれに1研究課題を設定し、研究を展開しているため、参加研究者全員を調査した。

表 1-1 調査対象と調査対象期間

	さきがけ期間	さきがけ終了後調査対象期間	研究課題数
第1期	2001年12月-2005年3月	2005年4月-2011年9月	10
第2期	2002年12月-2006年3月	2006年4月-2011年9月	12
第3期	2003年12月-2007年3月	2007年4月-2011年3月	6

1.3 研究領域の概要

本研究領域は、材料化学などの領域における有用な物性と機能を持った新物質創製に対する要請に応え、新現象・新反応・新概念に基づく新しい化学の展開、さらには新合成手法と新機能物質の創製に関する研究を対象としている。

具体的には、有機合成の革新的手法・革新的なシステム、高分子合成法などに加え、有機系・有機無機複合系物質、生理活性物質、分子エレクトロニクス材料など優れた機能を持つ新物質・新材料へのアプローチが含まれる。

本研究領域の総括責任者は村井眞二(科学技術振興機構 研究活用プラザ大阪 館長)であり、領域アドバイザーには本領域が幅広い研究分野を含むことを考慮し、表1-2に示すように化学を中心に、有機化学、材料化学、高分子化学、生化学、光化学、計算化学などの分野の専門家の就任を得た。

表 1-2 領域アドバイザー

領域アドバイザー	所属	役職	任期
相田 卓三	東京大学大学院工学系研究科	教授	2001年8月～2007年3月
井上 佳久	大阪大学大学院工学研究科	教授	同上
澤本 光男	京都大学大学院 工学研究科	教授	同上
柴崎 正勝	東京大学 大学院薬学系研究科	教授	同上
玉尾 皓平	理化学研究所フロンティア研究システム	システム長	同上
銅金 巖	(株)住化技術情報センター	前社長(2004年10月退職)	2001年8月～2004年12月
中村 栄一	東京大学大学院理学系研究科	教授	2001年8月～2007年3月
中浜 精一	(独)産業総合技術研究所	研究コーディネータ	同上
山本 嘉則	東北大学	副学長	同上

(注) 所属と役職はさががけ終了時点を記載(銅金氏以外)

研究課題(研究者)の公募は2001年度から3年間にわたり3度行い、書類選考472件、面接選考66件を経て、総計28件の研究課題を採択した。表1-3の各期の研究課題、研究者ならびに所属期間と役職を示す。

表 1-3 研究課題と研究者（第 1 期、第 2 期、第 3 期）（2011 年 10 月調査）

期 (採択年度)	研究課題	研究者	所属		
			さきがけ採択時	さきがけ終了時	調査時
1 期 (2001 年度) (10 名)	集積型生物物質の合成と機能制御に関する研究	有本博一	静岡大学理学部 助教授	名古屋大学大学院理学研究科 助教授	東北大学大学院生命科学研究所 分子生命科学専攻 教授
	金属アート錯体創製による芳香族化合物の多様化	内山真伸	東京大学大学院薬学系研究科 助手	東京大学大学院薬学系研究科 講師	理化学研究所内山機能元素化学 研究室 准主任研究員
	繊維状態相補的反相場の設計と不斉触媒化	金井求	東京大学大学院薬学系研究科 講師	東京大学大学院薬学系研究科 助教授	東京大学大学院薬学系研究科有機 合成化学 教授
	機能性ホウ素化合物のデザイン・創製・新反応	杉野目道紀	京都大学大学院工学研究科 助 手	京都大学大学院工学研究科 教 授	京都大学工学研究科合成生物化 学専攻 教授
	配位子としての水の特性を生かした触媒反応	袖岡幹子	東北大学多元物質科学研究所 教授	東北大学多元物質科学研究所 教授	理化学研究所袖岡有機合成化学 研究室 主任研究員
	閉殻構造を有する多核有機金属分子の合成と機能創出	直田健	大阪大学大学院基礎工学研究科 助教授	大阪大学大学院基礎工学研究科 教授	大阪大学大学院基礎工学研究科 物質創成専攻機能物質化学領域 教授
	DNA- ドラッグ間相互作用の精密制御	中谷和彦	京都大学大学院工学研究科 助 教授	京都大学大学院工学研究科 助 教授	大阪大学産業科学研究所 教授
	有機エレメントπ電子系の構築と組織化	山口茂弘	京都大学化学研究所 助手	名古屋大学大学院理学研究科 助教授	名古屋大学大学院理学研究科物 質理学専攻化学系 教授
	機能性ナノ錯体の創成	山口正	東北大学大学院理学研究科 助 手	早稲田大学理工学術院 助教授	早稲田大学先進理工学部化学生 命化学科錯体化学 教授

	重縮合における分子量と分子量分布の制御	横澤勉	神奈川大学工学部 教授	神奈川大学工学部 教授	神奈川大学工学部 物質生命化学科 教授
2 期 (2002 年度) (12 名)	ケイ素単体表面構造をもつ配位不飽和ケイ素分子の創製	岩本武明	東北大学大学院理学研究科 助手	東北大学大学院理学研究科 助教授	東北大学大学院理学研究科化学専攻 教授
	触媒的不活性炭素結合切断反応の設計・開発・展開	垣内史敏	大阪大学大学院工学研究科 講師	慶應義塾大学理工学部 教授	慶應義塾大学理工学部化学科基礎理工学専攻 教授
	遷移金属錯体触媒の精密組織化と応用	澤村正也	北海道大学大学院理学研究科 教授	北海道大学大学院理学研究科 教授	北海道大学大学院理学研究科化学部門有機金属化学 教授
	スピン波動関数変調型有機フェリ磁性体の開拓	塩見大輔	大阪市立大学大学院理学研究科 助教授	大阪市立大学大学院理学研究科 助教授	大阪市立大学理学部 准教授
	天然物の構造モチーフを基盤とした機能性分子の開発	徳山英利	東京大学大学院薬学系研究科 講師	東京大学大学院薬学系研究科 助教授	東北大学大学院薬学研究科 教授
	不飽和炭化水素類を活用する精密合成反応	中村正治	東京大学大学院理学系研究科 講師	京都大学化学研究所 教授	京都大学化学研究所 教授
	細胞を標的とする機能性ペプチドの開発と展開	二木史朗	名古屋大学大学院生命農学研究科 助手	名古屋大学大学院生命農学研究科 助教授	京都大学化学研究所生体機能化学研究系生体機能設計化学研究領域 教授
	次世代型天然物合成を目指した基礎的研究	西川俊夫	京都大学化学研究所 助教授	京都大学化学研究所 教授	名古屋大学大学院生命農学研究科 教授
	糖鎖迅速合成と多様性指向型合成への挑戦	眞鍋史乃	理化学研究所細胞制御化学研究室 研究員	理化学研究所細胞制御化学研究室 研究員	理化学研究所 専任研究員／東京医科歯科大学大学院理研連携大学院 客員准教授

	蛋白核外移行を制御する生物活性物質の合成	村上啓寿	大阪大学大学院薬学研究科寄付講座 助教授	大阪大学大学院薬学研究科寄付講座 教授	京都薬科大学薬学部 研究員
	スピン非局在型有機中世ラジカルの創製とその電子構造・物性の解明	森田靖	大阪大学大学院理学研究科 助手	大阪大学大学院理学研究科 助教授	大阪大学大学院理学研究科化学専攻 准教授
	新しいリビングラジカル重合による有機ナノ分子合成	山子茂	京都大学大学院工学研究科 助教授	大阪市立大学大学院理学研究科 教授	京都大学化学研究所材料機能化学研究系高分子制御合成領域教授
3期 (2003年度) (6名)	d-f遷移金属混合型錯体による新反応場の構築	侯召民	理化学研究所 主任研究員	理化学研究所 主任研究員	理化学研究所基幹研究所侯有機金属化学研究室 主任研究員
	水の特異性を活かした新反応系の開発	忍久保洋	京都大学大学院工学研究科 助手	京都大学大学院理学研究科 助教授	名古屋大学大学院工学研究科 教授
	巨視的応答性を有する超分子ポリマーの創製	浜地格	九州大学先端物質化学研究所 教授	京都大学大学院工学研究科 教授	京都大学大学院工学研究科合成生物化学専攻 教授
	異種ポルフィリノイドの創製	古田弘幸	九州大学大学院工学研究科 教授	九州大学大学院工学研究科 教授	九州大学大学院工学研究院応用化学部門 教授
	フォトクロミック情報処理システムの構築	松田建児	九州大学大学院工学研究科 助手	九州大学大学院工学研究科 助教授	京都大学大学院工学研究科合成生物化学専攻 教授
	生体高分子組織化の可逆的制御と機能材料への展開	和田健彦	大阪大学大学院工学研究科 助教授	大阪大学大学院工学研究科 助教授	東北大学多元物質科学研究所 教授

さきがけ期間中の成果には世界的に傑出したものが多く、領域事後評価報告書では、特筆すべき成果として下記を挙げている。

①天然物化学のフロンティアを拡張、抗生物質バニコマイシンのオリゴマー、さらには 2 量体の抗菌活性の研究において、目覚ましい成果を挙げた有本の「バンコマイシン 2 量体の設計と合成」；②有機構造化学、理論化学、合成化学より出発し物性、電子材料まで研究の枠を拡張、有機 EL の実用化まで達成した山口（茂）の「ケイ素や硫黄を含むラダー型 π 電子系の創製」；③従来の重縮合手法での限界を破る新しい方法論に基づく重縮合研究を行い、特に、共鳴効果の利用、誘起効果の利用により、分子量分布の狭い縮合系高分子を得る優れた方法を開発した横澤の「触媒移動型連鎖縮合重合」；④フグ毒テトロドトキシンの短縮合成を完成させ、また、保護基の役割について深く研究し、特にトリクロロアセトアミド基の多機能性を明らかにするなど、天然物合成のフロンティアを開く研究で国内外を先導する成果を挙げた西川の「生理活性天然有機化合物の効率合成」；⑤アルギニンペプチドが効率よく細胞内へ移行する方法を見出し、その作用機構を明らかにし、さらに遺伝子導入のための新しいタイプのナノ脂質粒子を創出するなど、高機能の細胞内薬物導入ペプチドの開発を大きく進展させた二木の「細胞を標的とする機能性ペプチドの開発」；⑥希土類金属錯体の系統的研究を行い、数々の新現象、新物質を見出すと共に、これらの新物質の触媒作用を研究し、新しい重合反応を見出した侯の「d-f 型錯体による選択的重合反応の反応場の構築」。

第2章 研究領域終了から現在に至る状況

2.1 参加研究者全体の動向

2.1.1 研究者の職位の推移

職位の推移は、研究成果の蓄積が社会から認められたことを確認する一つの指標であると考えられるため、研究者全員のさきがけ採択時、終了時および調査時の職位の推移を図 2-1 に示した。

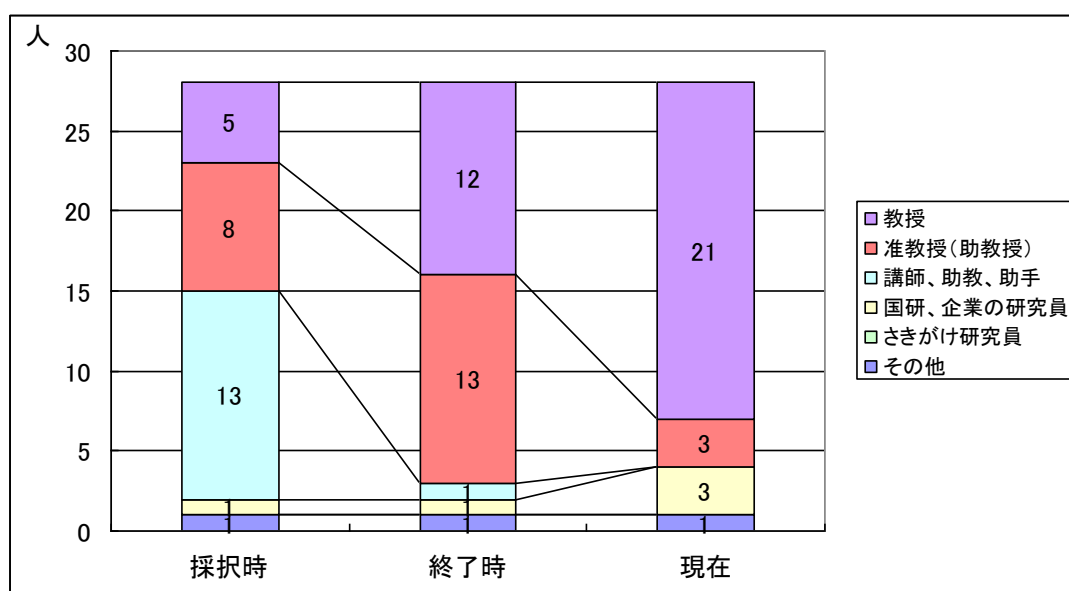


図 2-1 研究者のさきがけ採択時、終了時および調査時の職位の推移

これからわかるように、さきがけ採択時に 5 名しかいなかった教授が終了時には 12 名に増え、現在は 21 名に増加している。また、採択時に助手であった 13 名も、11 名が教授あるいは准教授に昇格している。

2.1.2 原著論文の発表件数

論文発表件数の推移は研究者の研究活動をしめす重要な指標であると考えられるため、さきがけ開始時から調査時までの総論文(原著論文)数と終了後の論文数の個人別推移を比較した。各研究者の論文は、論文データベースScopusを用いて検索し、①プロジェクト開始年から調査時点まで(1期生については2002年以降、2期生については2003年以降、3期

生については2004年以降)に発表された原著論文(Article)数、ならびに、②プロジェクト終了時から調査時点まで(1期生については2005年以降、2期生については2006年以降、3期生については2007年以降)に発表された原著論文(Article)数を求め、②/①の比率を求めた。結果を表2-1に示した。また、終了後の論文数の総論文数に対する比率(%)を算出し、終了後の研究活動の発展状況を計る指標とみなした。

さきがけ期間中に発表された論文数が463件、終了後には1108件で、総論文数は1571件にも及ぶ。上位および下位5位をそれぞれ挙げると、まず上位については、二木(91)、金井(90)、中谷(83)、忍久保(82)、古田(80)；下位については、山口(正)(15)、直田(19)、村上(25)、眞鍋(27)、有本(31)となっている。

表 2-1 研究者の論文(原著論文数)数 (2011年8月末検索 DB:SCOPUS)

期 (採択年度)	研究課題	研究者	①PJ開始 時からの論 文数	②PJ終了 後の論文数	% (②/①)
1期生 (2001年度)	集積型生物活性物質の合成と機能制御に関する研究	有本 博一	31	24	77.4%
	金属アート錯体創製による芳香族化合物の多様化	内山 真伸	70	59	84.3%
	遷移状態相補的反応場の設計と不斉触媒化	金井 求	90	61	67.8%
	機能性ホウ素化合物のデザイン・創製・新反応	杉野目道紀	68	59	86.8%
	配位子としての水の特性を生かした触媒反応	袖岡 幹子	57	46	80.7%
	閉殻構造を有する多核有機金属分子の合成と機能創出	直田 健	19	18	94.7%
	DNA-ドッキング間相互作用の精密制御	中谷 和彦	83	59	71.1%
	有機エレメントπ電子系の構築と組織化	山口 茂弘	67	55	82.1%
	機能性ナノ錯体の創製	山口 正	15	4	26.7%
	重縮合における分子量と分子量分布の制御	横澤 勉	64	48	75.0%
2期生 (2002年度)	ケイ素単体表面構造をもつ配位不飽和ケイ素分子の創製	岩本 武明	48	31	64.6%

	触媒的不活性炭素結合切断反応の設計・開発・展開	垣内 史敏	33	21	63.6%
	遷移金属錯体触媒の精密組織化と応用	澤村 正也	66	55	83.3%
	スピン波動関数変調型有機フェリ磁性体の開拓	塩見 大輔	70	45	64.3%
	天然物の構造モチーフを基礎とした機能性分子の開発	徳山 英利	55	34	61.8%
	不飽和炭化水素類を活用する精密合成反応	中村 正治	43	27	62.8%
	細胞を標的とする機能性ペプチドの開発と展開	二木 史朗	91	64	70.3%
	次世代型天然物合成を目指した基礎的研究	西川 俊夫	34	23	67.6%
	糖鎖迅速合成と多様性指向型合成への挑戦	眞鍋 史乃	27	21	77.8%
	蛋白核外移行を制御する生物活性物質の合成	村上 啓寿	25	20	80.0%
	スピン非局在型有機中性ラジカルの創製とその電子構造・物性の解明	森田 靖	53	40	75.5%
	新しいリビングラジカル重合による有機ナノ分子合成	山子 茂	44	28	63.6%
3 期生 (2003 年度)	d-f 遷移金属混合型錯体による新反応場の構築	侯 召民	77	56	72.7%
	水の特異性を活かした新反応系の開発	忍久保 洋	82	51	62.2%
	巨視的応答性を有する超分子ポリマーの創製	浜地 格	79	48	60.8%
	異種ポルフィリノイドの創製	古田 弘幸	80	53	66.3%
	フォトクロミック情報処理システムの構築	松田 建児	36	22	61.1%
	生体高分子組織化の可逆的制御と機能材料への展開	和田 健彦	64	36	56.3%
全体			1571	1108	70.5%

2.1.3 特許出願件数

研究成果の特許化の重要性は、単に基礎研究から産業への貢献が期待される知的財産の創出に留まらず、我が国の高度な技術や知識を守るという国益にも関わることから明らかであるが、一方、特許制度下における審査の過程を考えれば、特許出願の数は研究成果を客観的に評価する1つの大きなファクターである。

さきがけ研究採択以降に国内で出願された総特許数は178件で、そのうちさきがけ研究の成果によるものと思われる数は、118件、また海外出願数は、それぞれ42、32件に及んでいる。中でも国内での山口（茂）の20件、中谷、山子の各13件、金井の10件、海外での山口（茂）の6件、山子の5件、垣内の4件の出願は群を抜いている。また、いろいろな理由はあるが、さきがけ研究の成果としての特許が出されていない研究者も7名に及ぶことを記録しておきたい。

表2-2に示したように、すでに登録された特許は60件（うちさきがけ研究の成果と思われるものは51件）に及ぶ。ここでも山口（茂）の15件（同13件）、中谷の11件（同8件）、山子の8件（同7件）は群を抜いている。

これらの特許出願のうち、企業と共同で行われたものに関しては、何らかの形で研究成果が企業との共同研究として発展したものと考えられるので、一部推定ではあるが以下にまとめておく。

有本：塩野義製薬

金井：高砂香料工業

袖岡：高砂香料工業、大鵬薬品工業

山口（茂）：関西TLP、住友化学工業、三菱化学、チッソ、セントラル硝子、豊田中央研究所

横澤：住友化学工業

垣内：住友化学工業

澤村：日本化学工業

中村：東ソーおよび東ソー・ファインケム

二木：バイファ

眞鍋：島津製作所

森田：日本電気。村田製作所

山子：大塚化学

浜地：キャノン

表 2-2 特許リスト (2011年8月末検索 DB:ATMS)

採択年度	研究者	出願番号	公開番号	特許番号	発明者／考案者	出願人／権利者	発明の名称	国際出願番号	関 ¹ 連
2001年度 (平成13年)	有本博一	特願 2006-547828		特許 004330169号 (2009.06.26)	有本 博一, 路 軍, 山野 佳 則, 安酸 達郎, 吉田 修, 岩 末 努, 吉田 裕, 加藤 一 生, 森元 健次, 八十島 佳代	国立大学法人 名古屋大学, 塩野義製薬株 式会社	グリコペプチド抗生 物質モノマー誘導 体	WO2006057303 (A1) 2006-06-01 (JP4330169 (B2) 2009-09-16)	有
2001年度 (平成13年)	有本博一	特願 2008-298383	特開 2009-079067	特許 004377953号 (2009.09.18)	有本 博一, 路 軍, 山野 佳 則, 安酸 達郎, 吉田 修, 岩 末 努, 吉田 裕, 加藤 一 生, 森元 健次, 八十島 佳代	国立大学法人 名古屋大学, 塩野義製薬株 式会社	グリコペプチド抗生 物質モノマー誘導 体	WO2006057303 (A1) 2006-06-01	有
2001年度 (平成13年)	内山真伸	特願 2002-169836	特開 2004-010583	特許 004105481号 (2008.04.04)	内山 真伸	独立行政法人 科学技術振興 機構	トリ置換芳香族化 合物の製造法	-	有
2001年度 (平成13年)	内山真伸	特願 2002-169837	特開 2004-010584	特許 004105482号 (2008.04.04)	内山 真伸	独立行政法人 科学技術振興 機構	トリハロ置換芳香 族化合物の製造 法	-	有
2001年度 (平成13年)	内山真伸	特願 2002-169838	特開 2004-010585	特許 004219622号 (2008.11.21)	内山 真伸	独立行政法人 科学技術振興 機構	ベンザイン化合物 の新規製造法	-	有

¹ さきがけ研究との関連の有無

2001 年度 (平成 13 年)	内山真伸	特願 2003-084455	特開 2004-292328	特許 003849024 号 (2006.09.08)	内山 真伸, 小林 稔, 根東 義則	国立大学法人 東京大学	有機亜鉛錯体およ びその製造方法	-	有
2001 年度 (平成 13 年)	金井求	特願 2002-015716	特開 2003-212887	特許 003890404 号 (2006.12.15)	柴崎 正勝, 金井 求	国立大学法人 東京大学	配位子及びそれを 用いた不斉触媒	-	有
2001 年度 (平成 13 年)	金井求	特願 2004-188760	特開 2005-041865	特許 004546773 号 (2010.07.09)	柴崎 正勝, 金井 求, 須藤 豊	高砂香料工業 株式会社	シアノ化合物の製 造法	-	有
2001 年度 (平成 13 年)	金井求	特願 2005-057618	特開 2006-241049	特許 004672397 号 (2011.01.28)	柴崎 正勝, 金井 求, 富田 大介, 和田 麗子	高砂香料工業 株式会社	アルコール類の製 造方法	US7563916 (B2) 2009-07-21	有
2001 年度 (平成 13 年)	杉野目道 紀	特願 2002-062745	特開 2003-261526	特許 004080223 号 (2008.02.15)	杉野目 道紀, 山本 暁彦	独立行政法人 科学技術振興 機構	α -アミノニトリル 誘導体の製造方 法	-	有
2001 年度 (平成 13 年)	袖岡幹子	特願 2002-167944	特開 2004-010555	特許 004237979 号 (2008.12.26)	袖岡 幹子, 濱島 義隆	高砂香料工業 株式会社	光学活性フッ素化 合物の製造方法	-	有
2001 年度 (平成 13 年)	袖岡幹子	特願 2003-295599	特開 2005-060340	特許 004446465 号 (2010.01.29)	袖岡 幹子, 濱島 義隆	高砂香料工業 株式会社	光学活性 β -アミノ 酸誘導体の製造 方法	WO2005016866 (A2) 2005-02-24 (US7351849 (B2) 2008-04-01)	有

2001年度 (平成13年)	直田健	特願 2002-064487	特開 2003-261859	特許 003813519号 (2006.06.09)	直田 健, 郡 弘	独立行政法人 科学技術振興 機構	ゲル化剤及びその 製造方法	-	有
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2002-061705	特開 2003-259899	特許 004011937号 (2007.09.14)	中谷 和彦, 齋藤 烈, 萩原 伸也, 熊澤 裕之	独立行政法人 科学技術振興 機構	ミスマッチ検出分 子	-	有
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2002-062883	特開 2003-261567	特許 004177006号 (2008.08.29)	中谷 和彦, 齋藤 烈, 萩原 伸也, 熊澤 裕之, 堀江 壮太	独立行政法人 科学技術振興 機構	グアニンバルジ修 飾分子	-	有
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2002-139154	特開 2003-335794	特許 004170665号 (2008.08.15)	齋藤 烈, 中谷 和彦, 堂野 主税	独立行政法人 科学技術振興 機構	フェニル基を有す る核酸塩基アナロ グが導入された核 酸	-	
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2002-206727	特開 2004-051491	特許 003790721号 (2006.04.07)	齋藤 烈, 中谷 和彦, 堂野 主税, 宮井 武彦, 遠藤 司	独立行政法人 科学技術振興 機構, 旭化成 ファインケム株 式会社	2-アミノ-7-メ チル-1, 8-ナフ チリジンの製造方 法	-	
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2003-054707	特開 2004-262827	特許 004464614号 (2010.02.26)	中谷 和彦, 小堀 哲生, 須田 仁志, 齋藤 烈	独立行政法人 科学技術振興 機構	バルジ塩基認識分 子およびバルジ塩 基検出方法	-	有

2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2003-178902	特開 2005-013023	特許 004219748号 (2008.11.21)	中谷 和彦, 堀江 壮太	独立行政法人 科学技術振興 機構	プローブの蛍光標 識化方法	-	有
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2003-314410	特開 2004-275179	特許 004358579号 (2009.08.14)	中谷 和彦, 小堀 哲生, 須田 仁志, 齋藤 烈	独立行政法人 科学技術振興 機構	ミスマッチ検出分 子およびミスマッチ 検出方法、並びに その利用	-	有
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2004-295238	特開 2006-104159	特許 004701378号 (2011.03.18)	中谷 和彦, 後藤 佑樹, ペン タオ, 小堀 哲夫	国立大学法人 京都大学	ミスマッチ塩基対 検出分子およびミ スマッチ塩基対検 出方法、並びにそ の利用	-	有
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2005-502933		特許 004575879号 (2010.08.27)	中谷 和彦, 堀江 壮太, 齋藤 烈, 萩原 伸也, 後藤 佑樹, 小堀 哲生	独立行政法人 科学技術振興 機構	阻害剤	WO2004076463 (A1) 2004-09-10 (CN100453547 (C) 2009-01-21 JP4575879 (B2) 2010-11-04)	有
2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2007-501513		特許 004752071号 (2011.06.03)	中谷 和彦, 須田 仁志, 小堀 哲生	国立大学法人 京都大学	一塩基多型の検 出方法	WO2006082685 (A1) 2006-08-10 (JP4752071 (B2) 2011-08-17)	有

2001年度 (平成13年)	中谷和彦	特願 2009-519347		特許 004533981号 (2010.06.25)	中谷 和彦, 張 錦華, 梅本 詩織, 笹岡 眞一, 和崎 隆博	国立大学法人 大阪大学, 日 東化成株式会 社	核酸と被験物質と の結合親和性を測 定するための組成 物及びその利用	WO2008153223 (A1) 2008-12-18 (JP4533981 (B2) 2010-09-01)	
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2002-000051	特開 2003-206289	特許 003817632号 (2006.06.23)	山口 茂弘, 玉尾 皓平	関西ティー・エ ル・オー株式 会社	官能性9-金属置 換フルオレン誘導 体及びその製造方 法	-	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2002-346790	特開 2004-083548	特許 004298274号 (2009.04.24)	玉尾 皓平, 山口 茂弘, 小林 諭	住友化学株式 会社	シベンゾシロール 誘導体およびその 製造方法	-	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2003-180646	特開 2004-162011	特許 004196747号 (2008.10.10)	玉尾 皓平, 山口 茂弘, 北野 真, 小林 諭, 関根 千津	住友化学株式 会社	高分子化合物およ びそれを用いた高 分子発光素子	-	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2003-413997	特開 2005-170857	特許 004420660号 (2009.12.11)	山口 茂弘, 若宮 淳志, 井手 利久	セントラル硝子 株式会社	有機ボラジン化合 物およびその製造 法	-	

2001 年度 (平成 13 年)	山口茂弘	特願 2004-224771	特開 2005-154410	特許 004552023 号 (2010.07.23)	山口 茂弘, 徐 彩虹	独立行政法人 科学技術振興 機構	多環縮環型 π 共役 有機材料、その合 成中間体、多環縮 環型 π 共役有機材 料の製造方法、お よび多環縮環型 π 共役有機材料の 合成中間体の製 造方法	WO2005044826 (A1) 2005-05-19 (US7973190 (B2) 2011-07-05 EP1700860 (B1) 2011-07-27 CN101456876 (B) 2010-12-29 CA2544427 (C) 2011-03-08 KR100757636 (B1) 2007-09-10)	有
2001 年度 (平成 13 年)	山口茂弘	特願 2004-530587		特許 004408416 号 (2009.11.20)	山口 茂弘, 徐 彩虹, 玉尾 皓平	独立行政法人 科学技術振興 機構	多環縮環型 π 共役 有機材料、および その合成中間体、 並びに多環縮環型 π 共役有機材料の 製造方法	WO2004018488 (A1) 2004-03-04 (US7705174 (B2) 2010-04-27 JP4408416 (B2) 2010-02-03)	有
2001 年度 (平成 13 年)	山口茂弘	特願 2005-064485	特開 2006-253230	特許 004618495 号 (2010.11.05)	内田 学, 大森 英史, 玉尾 皓平, 山口 茂弘	チッソ株式会 社	有機電界発光素 子	-	
2001 年度 (平成 13 年)	山口茂弘	特願 2005-067755	特開 2006-248982	特許 004139902 号 (2008.06.20)	山口 茂弘, 岡本 敏宏	国立大学法人 名古屋大学	ヘテロアセン化合 物及びその製造方 法	-	有

2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2005-067756	特開 2006-248983	特許 004139903号 (2008.06.20)	山口 茂弘, 岡本 敏宏	国立大学法人 名古屋大学	縮環ポリチオフェン -S, S-ジオキシ ド及びその製造方 法	-	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2005-067757	特開 2006-248984	特許 004139904号 (2008.06.20)	山口 茂弘, 若宮 淳志	国立大学法人 名古屋大学	9-置換フルオレ ン誘導体及びその 製造方法	-	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2006-052614	特開 2007-231090	特許 004660767号 (2011.01.14)	山口 茂弘, 犬飼 裕子	国立大学法人 名古屋大学	有機発光性材料	-	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2006-237746	特開 2008-056630	特許 004231929号 (2008.12.19)	山口 茂弘, 深澤 愛子, 原 真尚, 岡本 敏宏	国立大学法人 名古屋大学	リン架橋スチルベ ン及びその製法	-	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2006-510944		特許 004673843号 (2011.01.28)	山口 茂弘, 岡本 敏宏	独立行政法人 科学技術振興 機構	含カルコゲン縮環 多環式有機材料 及びその製造方法	WO2005087780 (A1) 2005-09-22 (CA2558727 (C) 2010-01-26 KR100835427 (B1) 2008-06-09 JP4673843 (B2) 2011-04-20)	有
2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2007-551037		特許 004273236号 (2009.03.13)	山口 茂弘, 若宮 淳志, 森 憲二, チョウ ツイファ	国立大学法人 名古屋大学	有機ホウ素7電子 系化合物及びその 合成中間体	WO2007072691 (A1) 2007-06-28 (JP4273236 (B2) 2009-06-03)	有

2001年度 (平成13年)	山口茂弘	特願 2008-292888	特開 2009-096809	特許 004320434号 (2009.06.12)	山口 茂弘, 若宮 淳志, 森 憲二, チョウ ツイファ	国立大学法人 名古屋大学	有機ホウ素7電子 系化合物及びそれ を含有する材料	WO2007072691 (A1) 2007-06-28 (JP4320434 (B2) 2009-08-26)	有
2001年度 (平成13年)	横澤勉	特願 2004-131363	特開 2005-314478	特許 004517224号 (2010.05.28)	横澤 勉	学校法人神奈 川大学	芳香族ポリアミド の製造方法	-	有
2001年度 (平成13年)	横澤勉	特願 2005-038852	特開 2006-225461	特許 004731942号 (2011.04.28)	横澤 勉, 東村 秀之	住友化学株式 会社, 学校法 人神奈川大学	ポリテオフェン	-	有
2002年度 (平成14年)	垣内史敏	特願 2007-023843	特開 2007-231010	*	垣内 史敏, 松浦 友輔, 上田 将人	国立大学法人 大阪大学, 住 友化学株式会 社	芳香族化合物の 製造方法	WO2007089044 (A1) 2007-08-09 (GB2450016 (B) 2010-10-20)	有
2002年度 (平成14年)	澤村正也	特願 2004-065291	特開 2005-255540	特許 004464168号 (2010.02.26)	澤村 正也, 原 賢二, 田山 忍	独立行政法人 科学技術振興 機構	シリコン単体の表 面にパラジウム錯 体を固定した触媒 を使用するベンズ アルデヒド類の製 造方法	-	有
2002年度 (平成14年)	澤村正也	特願 2007-106170	特開 2008-260734	*	澤村 正也, 伊藤 肇	日本化学工業 株式会社	有機ホウ素化合物 の製造方法	US7838697 (B2) 2010-11-23	有

2002年度 (平成14年)	中村正治	特願 2003-333802	特開 2005-097193	特許 004244177号 (2009.01.16)	中村 正治, 遠藤 恒平, 中村 栄一	独立行政法人 科学技術振興 機構	βジカルボニル化 合物の製法	-	有
2002年度 (平成14年)	中村正治	特願 2003-433568	特開 2005-189191	特許 004068052号 (2008.01.18)	中村 正治, 高瀬 俊和, 江口 恵二	独立行政法人 科学技術振興 機構, 日本電 子株式会社	低温フロー-NMR	-	
2002年度 (平成14年)	中村正治	特願 2004-039078	特開 2005-225846	特許 004420386号 (2009.12.11)	中村 栄一, 中村 正治, 宮崎 壮宏	独立行政法人 科学技術振興 機構	カルボニル化合物 の製造方法	-	有
2002年度 (平成14年)	中村正治	特願 2004-224663	特開 2006-046968	特許 004318260号 (2009.06.05)	中村 正治, 高瀬 俊和, 江口 恵二	独立行政法人 科学技術振興 機構, 日本電 子株式会社	低温フロー迅速N MR測定方法及び 低温フロー迅速イ ンジェクションNM R装置	-	
2002年度 (平成14年)	中村正治	特願 2010-164070	特開 2011-001369	*	中村 正治, 中村 栄一, 松尾 敬子, 伊藤 慎庫	独立行政法人 科学技術振興 機構	芳香族化合物の 製造方法	WO2005075384 (A1) 2005-08-18 (US7781599 (B2) 2010-08-24)	有
2002年度 (平成14年)	二木史朗	特願 2003-577940		特許 004381822号 (2009.10.02)	二木 史朗, 杉浦 幸雄, 亀山 松寿, 菊地 武夫	株式会社バイ ファ	免疫グロブリン親 水性ペプチド複合 体	WO03080115 (A1) 2003-10-02 (JP4381822 (B2) 2009-12-09)	有

2002 年度 (平成 14 年)	二木史朗	特願 2004-205217	特開 2006-028030	特許 004692983 号 (2011.03.04)	茶木 伸治, 小暮 健太郎, 二 木 史朗, 原島 秀吉	独立行政法人 科学技術振興 機構	リポソーム封入物 質がエンドソーム から脱出可能なリ ポソーム	WO2006006603 (A1) 2006-01-19	有
2002 年度 (平成 14 年)	二木史朗	特願 2005-514470		特許 004628955 号 (2010.11.19)	原島 秀吉, 二木 史朗, 小暮 健太郎	独立行政法人 科学技術振興 機構	核移行能を有する ポリアルギニン修 飾リポソーム	WO2005032593 (A1) 2005-04-14 (CN1863558 (B) 2010-12-29 JP4628955 (B2) 2011-02-09)	有
2002 年度 (平成 14 年)	眞鍋史乃	特願 2004-363017	特開 2006-169157	特許 004726477 号 (2011.04.22)	眞鍋 史乃, 伊藤 幸成, 山口 眞範	独立行政法人 理化学研究所, 独立行政法人 科学技術振興 機構	糖鎖合成における キャッピング試薬	-	有
2002 年度 (平成 14 年)	眞鍋史乃	特願 2006-055774	特開 2007-230930	*	眞鍋 史乃, 伊藤 幸成, 石井 一之	独立行政法人 理化学研究所	糖供与体	EP1829884 (B1) 2010-11-10	有
2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2003-120939	特開 2004-323693	特許 004107996 号 (2008.04.11)	山子 茂, 吉田 潤一, 亀島 隆	大塚化学株式 会社	リビングラジカルポ リマーの製造方法 及びポリマー	-	有
2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2003-121825	特開 2004-323437	特許 004360829 号 (2009.08.21)	山子 茂, 吉田 潤一, 亀島 隆	大塚化学株式 会社	有機テルル化合物 の製造方法	-	有

2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2004-114703	特開 2005-300277	特許 003855021 号 (2006.09.22)	山子 茂	独立行政法人 科学技術振興 機構	不安定物質の精 製装置、不安定物 質の精製方法	-	
2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2004-527371		特許 003839829 号 (2006.08.11)	山子 茂, 吉田 潤一	大塚化学株式 会社	リビングラジカルポ リマーの製造方法 及びポリマー	WO2004014962 (A1) 2004-02-19 (AU2003254890 (B2) 2007-08-23 CA2494983 (C) 2009-10-20 CN1308352 (C) 2007-04-04 EP1541592 (B1) 2007-05-02 JP3839829 (B2) 2006-11-01 RU2285010 (C2) 2006-10-10 US7291690 (B2) 2007-11-06 US7615601 (B2) 2009-11-10)	有
2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2005-505028		特許 003845108 号 (2006.08.25)	山子 茂, 吉田 潤一, 亀島 隆	大塚化学株式 会社	リビングラジカルポ リマーの製造方法 及びポリマー	WO2004072126 (A1) 2004-08-26 (AU2004210796 (B2) 2007-07-19 CA2523112 (C) 2009-11-10 CN1820030 (B) 2010-10-06 JP3845108 (B2) 2006-11-15 KR100633200 (B1) 2006-10-11 RU2315775 (C2) 2008-01-27 TWI276641 (B) 2007-03-21)	有

2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2005-505899		特許 003845109 号 (2006.08.25)	山子 茂, 吉田 潤一, 亀島 隆	大塚化学株式 会社	リビングラジカルポ リマーの製造方法 及びポリマー	WO2004096870 (A1) 2004-11-11 (CN100347202 (C) 2007-11-07 JP3845109 (B2) 2006-11-15 KR100721224 (B1) 2007-05-23 TWI288139 (B) 2007-10-11)	有
2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2006-528776		特許 004477637 号 (2010.03.19)	山子 茂, レイ ビスワジツ, 亀島 隆, 河野 和浩	大塚化学株式 会社, 独立行 政法人科学技 術振興機構	有機アンチモン化 合物、その製造方 法、リビングラジカ ル重合開始剤、そ れを用いるポリマ ーの製造方法及び ポリマー	WO2006001496 (A1) 2006-01-05 (CN101076534 (B) 2011-06-22 EP1767539 (B1) 2011-07-27 JP4477637 (B2) 2010-06-09 US8008414 (B2) 2011-08-30)	有
2002 年度 (平成 14 年)	山子茂	特願 2006-546793		特許 004539878 号 (2010.07.02)	山子 茂, 亀島 隆, 河野 和 浩, 伊東 治, 大門 恵美子, 周 健, 菅生 久仁彦	大塚化学株式 会社, 独立行 政法人科学技 術振興機構	有機ビスマス化合 物、その製造方 法、リビングラジカ ル重合開始剤、そ れを用いるポリマ ーの製造方法及び ポリマー	WO2006062255 (A8) 2007-03-22 (EP1829883 (B1) 2011-08-17 JP4539878 (B2) 2010-09-08 KR100885109 (B1) 2009-02-20 US7847043 (B2) 2010-12-07)	有

2003 年度 (平成 15 年)	侯召民	特願 2006-065855	特開 2007-238857	*	侯 召民, 張 立新	独立行政法人 理化学研究所	インブレン系化合物の重合用の重合触媒組成物	WO2007105388 (A1) 2007-09-20 (CN101400707 (B) 2011-08-03 US7829642 (B2) 2010-11-09)	有
2003 年度 (平成 15 年)	浜地格	特願 2005-379167	特開 2007-176876	特許 004122441 号 (2008.05.16)	藤井 信孝, 浜地 格, 王子田 彰夫, 玉村 啓和, 中島 秀喜	国立大学法人 京都大学	新規CXCR4拮抗 剤及びその用途	WO2007074871 (A1) 2007-07-05	
2003 年度 (平成 15 年)	松田建児	特願 2005-066469	特開 2006-249205	特許 004558542 号 (2010.07.30)	松田 建児, 廣瀬 崇至, 入江 正浩	独立行政法人 科学技術振興 機構	フォトクロミック材 料	-	有

2.1.4 研究者の受賞

各機関からの受賞は、さきがけ研究者が第三者からどの程度評価されているかの指標であるので、さきがけ期間中と終了後の受賞について調査し、表 2-3 に示した。研究期間中に 14 人の研究者が計 23 件、終了後には 17 人が計 46 件の受賞を果たしており、中でも森田の 9 件、垣内の 7 件、金井、中谷のそれぞれ 6 件が光っている。

表 2-3 受賞リスト (2011 年 8 月末検索)

(a) さきがけ期間中

採択年度	受賞者名	賞の名称	授与機関	受賞年
1 期生 (2001 年度)	内山 真伸	研究企画賞	有機合成化学協会	2003/3
	内山 真伸	井上研究奨励賞	(財)井上科学振興財団	2002
	金井 求	Merck-Banyu Lectureship Award	万有製薬株式会社	2005/3
	金井 求	Thieme Journals Award 2003	Thieme	2003
	袖岡 幹子	学術賞	日本化学会	2004/3
	山口 茂弘	進歩賞	日本化学会	2002/3
2 期生 (2002 年度)	岩本 武明	進歩賞	日本化学会	2004/3
	垣内 史敏	若手科学者賞	文部科学省	2005/4
	徳山 英利	Banyu Young Chemist Award	万有製薬株式会社	2005/3
	徳山 英利	奨励賞	日本薬学会	2003/3
	中村 正治	Banyu Young Chemist Award	万有製薬株式会社	2005/7
	中村 正治	研究企画賞	有機合成化学協会	2005/7
	西川 俊夫	ACP lecture ship Award	International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia	2006/3
	西川 俊夫	Synlett Assistant Professor Award	Thieme Synlett	2004/3
	森田 靖	VIP (Very important paper) 賞	Fifteenth International Conference on Organic Synthesis (IUPAC ICOS-15)	2004/3
森田 靖	関西支部長賞	有機合成化学協会	2004/3	
3 期生 (2003 年度)	侯 召民	触媒科学賞	三井化学株式会社	2007/3
	侯 召民	日本学術振興賞	日本学術振興会	2007/3
	侯 召民	学術賞	日本化学会	2007/3
	忍久保 洋	進歩賞	日本化学会	2004/3

	浜地 格	学術賞	日本化学会	2006/3
	松田 建児	野副記念奨励賞	基礎有機化学連合討論会	2006/10
	松田 建児	進歩賞	日本化学会	2004/3

(b) さきがけ終了後

採択年度	受賞者名	賞の名称	授与機関	受賞年
1 期生 (2001 年度)	内山 真伸	文部科学大臣表彰若手科学者賞	文部科学省	2009/4
	内山 真伸	奨励賞	有機合成化学協会	2007/3
	金井 求	ノバルティス Lectureship Award	米国	2011
	金井 求	Asian Core Program Lectureship Award from Malaysia	New Phase Asian Core Program on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia	2010/11
	金井 求	優秀賞	日本プロセス化学会	2010
	金井 求	Merck-Banyu Lectureship Award	公益財団法人 万有生命科学振興国際交流財団	2005/10
	杉野目 道紀	日本学術振興会賞	日本学術振興会	2009
	杉野目 道紀	Mukaiyama Award	有機合成化学協会	2006/9
	杉野目 道紀	名古屋メダル・シルバーメダル	名古屋メダル組織委員会	2005/11
	袖岡 幹子	文部科学大臣表彰科学技術賞	文部科学省	2010
	袖岡 幹子	Nagoya Medal Silver Award	名古屋メダル組織委員会	2007
	袖岡 幹子	ChemComm 40th Anniversary Lecture Award	ChemComm	2005
	中谷 和彦	第 26 回大阪科学賞	大阪府、 大阪市、 (財)大阪科学技術センター	2008/11
	中谷 和彦	第 40 回市村学術賞貢献賞	新技術開発事業団	2008/4
	中谷 和彦	第 25 回日本化学会学術賞	日本化学会	2008/3
	中谷 和彦	科学賞	日本IBM株式会社	2005/11
	山口 茂弘	有機合成化学協会 DIC・機能性材料賞	有機合成化学協会	2010
	山口 茂弘	ナイスステップな研究者 2008	科学技術政策研究所	2008
	山口 茂弘	野副記念奨励賞	基礎有機化学討論会組織委員会	2008
	山口 茂弘	東京テクノフォーラムゴールドメダル賞	東京テクノフォーラム 21	2008

2 期生 (2002 年度)	山口 茂弘	若手科学者賞	文部科学省	2005/4
	岩本 武明	平成 22 年度 (第 6 回) 野副記念奨励賞	名古屋大学 基礎有機化学討論会実行委員会	2010
	岩本 武明	平成 21 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞	文部科学省	2009/4
	垣内 史敏	Mukaiyama Award	有機合成化学協会	2011
	徳山 英利	第四回アジア最先端有機化学国際会議 Lectureship Award (China)	日本学術振興会	2009
	徳山 英利	第四回アジア最先端有機化学国際会議 Lectureship Award (Thailand)	日本学術振興会	2009
	徳山 英利	平成 19 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞	文部科学省	2007
	徳山 英利	Banyu Young Chemist Award 2006	万有製薬株式会社	2006/11
	徳山 英利	第一回アジア最先端有機化学国際会議 Lectureship Award to Taiwan	日本学術振興会	2006/10
	中村 正治	Banyu Young Chemist Award 2006	万有製薬株式会社	2006/11
	中村 正治	Asian Core Program Lectureship Award (China) 2006	The coordinator of Asian Core Program, China	2006/10
	中村 正治	2006 年 10 月 Asian Core Program Lectureship Award (Hong Kong) 2006	The coordinator of Asian Core Program, Hong Kong	2006/10
	西川 俊夫	ACP Lectureship Award.	International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia	2006
	眞鍋 史乃	Outstanding Research Presentation Award	The 4th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists	2007
	森田 靖	2010 年度 DIC 機能性材料賞	社団法人 有機合成化学協会	2011/2
	森田 靖	SYNFACTS of the month	Thieme	2010/5
	森田 靖	Nature Reader Panel	Nature Publishing Group	2008/10
森田 靖	SYNFACTS of the month	Thieme	2008/9	
山子 茂	Asia Core Lectureship Award	The 5th International Conference on	2010/11	

			Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia(第5回アジア最先端有機化学国際会議)	
	山子 茂	日本化学会学術賞	日本化学会	2010/3
3 期生 (2003 年度)	侯 召民	塩川賞	日本希土類学会	2009
	侯 召民	平成 20 年度文部科学大臣表彰 科学技術賞	文部科学省	2008
	忍久保 洋	ポスター賞	第 57 回有機金属化学討論会	2010/12
	忍久保 洋	平成 21 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞	文部科学省	2009
	忍久保 洋	Banyu Young Chemist Award 2008	万有製薬株式会社	2008
	和田 健彦	光化学協会賞	光化学協会	2010/9

2.1.5 研究者の研究助成金獲得状況

研究者の研究助成金の獲得ならびに獲得金額は、研究者が外部からどの程度評価され、研究を進展させているかの一つの証左であることから、各研究者のさきがけ期間中と終了後の研究助成金獲得状況について調査し、表 2-4 に示した。

金額の幅はあるものの、さきがけ期間中・終了後合わせた研究助成金獲得金額が 5000 万円を超える研究者は 28 名中 19 名と 3 分の 2 を超えており、また、1 億円を超える研究者が 14 名と半数に及んでいる。これはコンスタントに研究助成金を獲得して、研究が進展していることの表れといえる。特に、中村と浜地は 3 億円を超える研究費であり、岩本、金井、杉野目、中谷、山口（茂）、徳山、二木、山子、侯、忍久保、松田、和田が 1～3 億円の研究助成金を受けている。

なお、上記研究費は科研費を主体とするものであり、JST SORST（山口（茂）、二木）、CREST（杉野目、袖岡、山口（茂）、山子、浜地）、ERATO（金井、杉野目、袖岡）、JST シーズ発掘試験（杉野目、二木、森田、山子）、JST 研究シーズ探索プログラム（有本）、JST シーズ育成試験（中谷）、JST 戦略的国際科学技術協力推進事業（二木）の研究費は含まれていない。またいくつかの財団等からの研究費は金額が明らかでないものもあり、獲得金額に加えることができなかった。

表 2-4 研究者の研究助成金獲得状況 (2011年8月末検索 DB:科研費 DB等)

【1期生】

研究者	研究費	研究テーマ名	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11
有本博一			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 基盤研究(B)	メカニズム解析に基づく抗菌性化合物の合理的設計											
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	化学プローブを駆使した活性酸素シグナルの制御機構解明											
	科研費 特定領域研究	バンコマイシン耐性菌に有効な新分子の創製と機能解析											
	科研費 特定領域研究	バンコマイシン耐性菌に有効な新分子の創製と機能解析											
	科研費 基盤研究(B)	天然物を部分構造を含む化合物ライブラリーの調製											
	科研費 特定領域研究	バンコマイシン耐性菌克服を目指した分子デザインの研究											
	科研費 特定領域研究	抗生物質の集積化とバンコマイシン耐性克服											
	JST 研究シーズ探索プログラム	新規作用メカニズムにもとづく細菌感染症克服											
	上原記念生命科学財団助成金 第7回特定研究助成「生体制御分子科学」に関する研究	感染症の理解と制御											
	長瀬科学技術振興財団	内因性ニトロ化合物による生体防御機構の解明											
(財)医薬資源研究振興会 平成14年度研究助成	抗腫瘍性抗生物質FR901464の合成研究												
内山真伸			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 特定領域研究	アート錯体の配位空間制御と機能発現											
	科研費 特定領域研究	アート錯体の配位空間制御と機能発現											
	科研費 若手研究(A)	理論計算支援による機能性アート錯体の分子設計と高度分子変換プロセスの開拓											
	科研費 特定領域研究	アート錯体とイオン液体のシナジー											
	科研費 若手研究(A)	機能性アート錯体のデザイン、創製、新機能、新現象、新反応											
	科研費 特定領域研究(A)→特定領域研究	アート錯体を機軸に金属錯体を用いる多元素環状化合物の高選択的合成											
	三菱化学研究奨励基金	アート錯体を用いる一電子移動反応の開発											
	(財)内藤記念科学振興財団	理論計算支援による機能性分子の効率設計と高度分子変換プロセスの開拓											
国立情報学研究所	生体内高活性金属酵素の構造研究と遷移状態解析に基づく新反応・新現象設計												
金井求			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	不斉触媒反応集積化による医薬分子合成の革新											
	科研費 若手研究(S)	不斉触媒反応開発を基軸とする革新的有機合成および医薬候補分子骨格の拡張											
	科研費 特定領域研究	自己組織化によりビルドアップされる高次構造不斉触媒の機能開拓											
	科研費 基盤研究(B)	新規医薬骨格の短工程合成を指向した不斉触媒											
	科研費 基盤研究(A)	新しい概念に基づく不斉触媒の創製と医薬関連物質合成への展開											
	科研費 奨励研究(A)→若手研究(B)	多段階促進不斉触媒の創製と展開											
	JST ERATO型研究	金井触媒分子生命プロジェクト											
	東レ科学技術研究助成	医薬骨格の拡張を実現する不斉触媒反応開発											
	内閣府 最先端・次世代研究開発支援プログラム (ライフ・イノベーション)	革新的分子合成法の開発を核とする独自の医薬シーズの創出											
住友財団 基礎科学研究助成	医薬リード化合物群の革新的迅速合成法の確立												
杉野目道紀			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 基盤研究(A)	ホウ素のマスクングを鍵とする有機ボロン酸の新反応化学											
	科研費 基盤研究(B)	高度な不斉増幅を可能にするらせん状キラル高分子触媒の開発											
	科研費 特定領域研究	シアノボランの炭素-炭素多重結合への付加反応を機軸とする新分子変換											
	科研費 基盤研究(A)	光学活性有機ケイ素反応剤の固相合成と不斉合成への応用											
	JST ERATO	キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的な不斉集積と組織化											
	JST CREST	プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出 「キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的な不斉集積と組織化」											
	JST 平成18年度シーズ発掘試験採択課題 (滋賀県・京都府・奈良県)	自動合成の実現に向けた共役芳香族オリゴマーの反復固相合成法の開発											
長瀬科学技術振興財団	触媒的不斉シニルホウ素化カップリング反応による多官能性キラル合成素子の創製												
袖岡幹子			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 特定領域研究	細胞の増殖と死を制御する分子の創製と機能解析											
	科研費 基盤研究(B)	目的志向型ライブラリー法によるチロシンホスファターゼ阻害剤の開発											
	科研費 特定領域研究(A)→特定領域研究	細胞死の分子メカニズム解明の鍵化合物の開発											
	JST ERATO	袖岡生細胞分子化学プロジェクト											
JST さきがけ	低分子化合物による蛋白質の形とはたらきの制御												

研究者	研究費	研究テーマ名	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11
直田健			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 基盤研究(B)	メカノストレスをトリガーとする分子集合法の開拓と機能性分子素子への応用											
	科研費 基盤研究(B)	音響応答性分子集合の精密制御に基づく機能性物質の創製											
	科研費 基盤研究(B)	塩基代替型新触媒機能を有する反応性遷移金属シアノカルバニオンの創製											
科研費 基盤研究(B)	炭素および窒素結合型遷移金属 α -シアノカルバニオンの構造と反応性に関する研究												
中谷和彦			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 基盤研究(A)	8位置換プリン化合物ライブラリーの合成とリボスイッチリエンジニアリング											
	科研費 基盤研究(S)	ミスマッチ塩基対安定化を基盤とした核酸構造制御による機能発現調節											
	科研費 特定領域研究	CAGリピート結合リガンドの発見に基づいたリピート伸長抑制											
	科研費 特定領域研究	SNPs探索分子素子(ミスマッチ結合分子リガンド)の開発											
	科研費 特定領域研究	新しい概念「テロメアノット」形成に基づいたテロメラーゼ阻害剤の開発											
	科研費 基盤研究(A)	トリプレットリピートの高次構造を制御するドラッグの分子設計とゲノム創薬への展開											
	科研費 特定領域研究	新しい概念「テロメアノット」形成に基づいたテロメラーゼ阻害剤の開発											
	科研費 特定領域研究	新しい概念「テロメアノット」形成に基づいたテロメラーゼ阻害剤の開発											
	科研費 基盤研究(B)	DNAホール移動の置換基制御:シクロプロピルグアニンによる迅速ホールトラップ											
	科研費 基盤研究(B)	ミスマッチ認識分子素子を用いたSNPsの迅速検出システムの開発											
	JST 平成17年度シーズ育成試験	遺伝子-塩基変異のDNAラベルフリー蛍光検出法の開発											
	JST 平成18年度シーズ育成試験	タグ配列を持つアレル特異的PCRプライマーによる実用的SNP検出											
	長瀬科学技術振興財団	DNAエンタチオマーの工学的利用に関する研究											
厚労省 萌芽的先端医療技術推進研究事業(ナノメディシン分野)	ミスマッチ塩基対結合リガンド固定化SNP検出デバイスに関する研究												
倉田記念日立記念科学財団													
(財)旭硝子財団平成19年度助成研究	光応答性DNA分子糊を固定化したナノ機能表面の構築と工学的応用												
山口茂弘			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 若手研究(S)	未踏物性発現を目指した π 電子系化学											
	科研費 特定領域研究	ナノリンクのための有機 π -共役分子群の創製											
	科研費 基盤研究(A)	アセチレン類の新規分子内還元環化反応の開拓と材料科学への展開											
	JST CREST	「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」ソフト π マテリアルの創製と機能発現											
	JST SORST	有機エレメント π 電子系の創製と応用											
	(財)村田学術振興財団	有機太陽電池を指向した安定有機半導体材料の創製											
公益財団法人 日産財団	ケイ素の構造特性を活かした新規 π 共役系材料の創製												
山口正			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 特定領域研究	電位勾配を有するルテニウム三核錯体多量体											
	科研費 特定領域研究	電位勾配を有するルテニウム三核錯体多量体											
	科研費 特定領域研究	供与結合型金属-金属結合を用いた多核錯体の自在構築											
科研費 特定領域研究	供与結合型金属-金属結合を用いたクラスター骨格の自在構築												
横澤勉			1期生		さきがけ期間後								
	科研費 基盤研究(B)	触媒移動型縮重合による π 共役系高分子共重合体の精密合成											
	科研費 基盤研究(B)	縮合的連鎖重合による新規精密縮合系高分子の合成とその自己組織化											

科研費	特別推進			
	特定領域			
	新学術領域			
	基盤(S)	基盤(A)	基盤(B)	
JST	若手(S)	若手(A)	若手(B)	
その他	NEDO、厚労省など国の競争的資金制度に採択されたもの			



【2期生】

研究者	研究費	研究テーマ名	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11
岩本武明			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	環骨格で構造制御された高周期14族π電子系化合物の創出											
	科研費 若手研究(A)	反転σ結合化合物を基軸としたσ電子系の化学											
	科研費 若手研究(B)	反転σ結合をもつσ電子系化合物の創製											
	科研費 若手研究(B)	含高周期14族元素スピロ共役多重結合化合物の合成と性質の解明											
公益財団法人 万有生命科学振興国際財団	緻密に構造制御された金属錯体触媒構築のための新規分子足場の開発												
垣内史敏			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	電解反応と遷移金属触媒反応の組合せを駆使した反応集積化											
	科研費 基盤研究(B)	炭素-水素および炭素-酸素結合を利用した多置換共役芳香族化合物の迅速合成法の開発											
	科研費 基盤研究(B)	芳香族化合物の炭素-水素結合の活性化に基づく高度な増炭素反応											
長瀬科学技術振興財団	炭素-水素結合切断を利用したπ共役芳香族化合物合成の手法の開発												
澤村正也			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	シリカ担持配位子をプラットフォームとする遷移金属触媒の集積化											
	科研費 基盤研究(B)	内部アリル系の位置および立体選択的変換反応											
	科研費 特定領域研究	固体表面のホスフィン精密修飾による協奏機能触媒の開発											
	科研費 特定領域研究	ホウ素アニオン等価体の触媒的発生法の開発と有機合成への応用											
	科研費 特定領域研究	シリカ担持かご型トリアルキルホスフィンによる協奏機能触媒の開発											
	科研費 基盤研究(B)	コンパクトな配位中心を持つ官能性ホスフィンを基盤とする触媒設計											
	科研費 特定領域研究	11族元素錯体触媒による新反応と不斉反応の開発											
科研費 基盤研究(B)	メタロセン型修飾フラレンの反応化学と材料科学												
塩見大輔			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 基盤研究(B)	核酸を分子組織化の場とする有機磁性体の開拓											
	科研費 基盤研究(B)	イオン電荷を有する安定開殻分子による純有機フェリ磁性体の開拓											
徳山英利			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 基盤研究(B)	有用な生理活性を示す多環性アルカロイドの革新的合成法の開発											
	科研費 若手研究(A)	含窒素環状化合物の新規合成法を基盤としたインドールアルカロイドの合成研究											
	科研費 特定領域研究(A)ー特定領域研究	マイトマイシンおよび関連化合物の合成											
	(財)長瀬科学技術振興財団	高効率ワンポット連続反応を基盤とする生理活性高次構造アルカロイドの革新的合成											
	(財)内藤記念科学振興財団	Development of a Novel Inhibitor for Lysophospholipase NPPs											
	東北大学グローバルCOE	分子系高次構造体化学国際教育研究拠点											
	住友財団 基礎科学研究助成	自在な置換基導入を可能とする革新的カスケード型ピロール合成法の開発とその応用											
	最先端・次世代研究開発支援プログラム (ライフ・イノベーション)	究極のステップエコノミー実現のための医薬合成プロセスの革新的イノベーション											
上原記念生命科学財団助成金	アミナル構造を有するアルカロイドの合成												
中村正治			2期生			さきがけ期間後							
	内閣府 最先端・次世代研究開発支援プログラム (グリーン・イノベーション)	レアメタルを凌駕する鉄触媒による精密有機合成化学の開拓											
	科研費 若手研究(S)	普遍金属を活用する次世代精密有機合成反応の開拓											
	科研費 特定領域研究	金属複合系反応剤の設計と反応開発											
	科研費 特定領域研究	不活性ハロアルカン類の精密分子変換											
科研費 若手研究(A)	多金属中心を活性部位とする分子触媒開発への新アプローチ												

研究者	研究費	研究テーマ名	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11
二木史朗			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 特定領域研究	細胞内可視化・ハイスループット検出系創出のための効率的細胞導入法											
	科研費 基盤研究(A)	膜透過ペプチドの細胞移行のケミカルバイオロジー											
	科研費 特定領域研究	バイオセンサーによる細胞内イメージングのための対イオン送達法の最適化											
	科研費 基盤研究(B)	細胞内標的ペプチドベクターの開発と細胞内送達の実タイム追跡											
	科研費 基盤研究(B)	膜透過ペプチドを用いた新規細胞内修飾剤の開発とタンパク質相互作用解析											
	科研費 特定領域研究(A)→特定領域研究	膜外シグナルによる膜内ペプチドの会合調節を利用した膜電流制御システムの構築											
	科研費 基盤研究(B)	転写因子の活性化制御を目指した新規合成ペプチドの創製と効率的細胞内導入											
	JST SORST	細胞を標的とする送達ペプチド:機能解析と制御											
	JST 戦略的国際科学技術協力推進事業	核酸医薬品伝達のための新規方法論の開発											
JST 平成20年度シーズ発掘試験 (A:発掘型)	皮膚透過性を有する新規複合ペプチドの開発と応用												
西川俊夫			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	イオンチャネルの精密機能制御											
	科研費 基盤研究(B)	特異なヘテロ多環構造を含んだ生理活性天然物の合成研究											
	科研費 基盤研究(B)	生理活性テルペンインドールアルカロイドの新合成戦略の開拓											
	科研費 特定領域研究	新規微量糖鎖C-マンノシルトリアン糖の生物機能の解明											
科研費 特定領域研究(A)→特定領域研究	フグ毒テトロドトキシン類の全合成とその生物機能解析												
眞鍋史乃			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 若手研究(B)	新規C-結合型糖鎖修飾ペプチドの合成と生物学的意義解明											
科研費 奨励研究(A)→若手研究(B)	糖鎖固相合成反応のモニタリング法確立と新規リンカーの開発												
村上啓寿			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 基盤研究(B)	中央アフリカにおける抗寄生虫病伝承薬用植物の調査研究											
	科研費 基盤研究(B)	中央アフリカにおける抗マラリア伝承薬用植物の調査研究											
森田靖			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 基盤研究(B)	ヘテロ原子修飾型開殻グラフェンの精密合成と物性開発											
	科研費 特定領域研究	スピリノ非局在型の安定な有機中性ラジカルの光化学反応とフォトニクス機能開発											
	科研費 基盤研究(B)	外部環境応答型の電子スピン構造を有する有機ラジカルの合成											
	科研費 特定領域研究	ヘキサアザフェナレニルアニオンを基盤にしたナノ配位空間の構築											
	科研費 基盤研究(B)	含窒素複素環を有する新規水素結合型電子ドナー分子の合成と集積化											
	科研費 特定領域研究	特異なスピリノ非局在様式を持つ安定中性ラジカルの開発											
	科研費 特定領域研究	機能性超分子の構築を目指した環状ポリイミダゾールの合成											
	JST 平成19年度シーズ発掘試験	安定な開殻有機分子を基盤にした分子結晶性二次電池の開発											
	JST 平成20年度シーズ発掘試験A(発掘型)	光学活性な三重らせん錯体の合成と複合電子磁気材料への展開											
	JST 平成21年度シーズ発掘試験A(発掘型)	超長寿命の光誘起電荷分離状態を有する純有機開殻分子システムの開発											
	文部科学省委託事業	有機分子を活性物質に用いた二次電池の高性能化と充放電機構の解明											
	長瀬科学技術振興財団	電子スピリノ非局在型の有機中性ラジカルディスコティック液晶性分子の開発											
山子茂			2期生			さきがけ期間後							
	科研費 特定領域研究	高周期ヘテロ元素の相乗効果を利用したラジカル反応の高次制御											
	科研費 特定領域研究	ヘテロ元素の高次活用による新しい連続的な分子変換法											
	科研費 基盤研究(A)	高周期15族元素化合物を用いる新ラジカル化学の創製											
	科研費 特定領域研究	14族金属テルリドを利用する新しい有機分子変換法											
	科研費 特定領域研究	14族金属—テルルの動的相互作用による結合変換反応											
	科研費 基盤研究(B)	ヘテロ多重結合での結合生成に基づく新しいラジカルカップリング反応											
	JST CREST	「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」 超分子化学的アプローチによる環状π共役分子の創製とその機能											
	JST 平成21年度シーズ発掘試験	リビングラジカル・カチオン連続重合による新しいブロック共重合体の創製											
東レ科学技術研究助成	光により駆動されるリビングラジカル重合反応の開発とその応用												

科研費	特別推進			
	特定領域			
	新学術領域			
	基盤(S)	基盤(A)	基盤(B)	
	若手(S)	若手(A)	若手(B)	
JST				
その他	NEDO、厚労省など国の競争的資金制度に採択されたもの			

	科研費
	JST
	NEDO
	その他

【3期生】

研究者	研究費	研究テーマ名	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11
侯召民			3期生			さきがけ期間後							
	科研費 基盤研究(A)	希土類元素をベースとする多金属触媒の開発											
	科研費 基盤研究(S)	希土類元素を基盤とする新反応場の構築											
	科研費 特定領域研究	希土類ヒドロクラスターを基盤とする多金属触媒											
	科研費 基盤研究(A)	希土類錯体を基盤とする新触媒の開発											
	科研費 特定領域研究	動的希土類錯体による新重合反応											
科研費 基盤研究(B)	新規希土類重合触媒の開発												
忍久保洋			3期生			さきがけ期間後							
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	ジピリン誘導体の連結反応による新規ポルフィリノイドの合成とその物性探求											
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	曲面ポルフィリン二量体「ポルフィリノファン」の合成と物性											
	科研費 若手研究(A)	ホウ素化ポルフィリンを活用した機能性分子の合成											
	科研費 特定領域研究	遷移金属触媒によるジアリールエテンの修飾反応の開発											
	科研費 特定領域研究	ポルフィリンの内外に2つの金属をもつ複核錯体の触媒機能											
	科研費 特定領域研究	ポルフィリンの内外に2つの金属をもつ複核錯体の触媒機能											
	科研費 若手研究(A)	遷移金属触媒反応を活用した革新的ポルフィリン変換法の開発											
	科研費 若手研究(A)	水中不均一反応場での加速現象を利用した超高効率反応の開発											
	科研費 特定領域研究	アト錯体型アリル遷移金属反応剤の新反応性を基盤とするヘテロ環状化合物の合成											
	東レ科学技術研究助成	遷移金属触媒反応を活用する機能性分子の直接変換											
	旭硝子財団	遷移金属触媒反応を鍵とする新規機能性分子の創製											
	(財)長瀬科学技術振興財団	遷移金属触媒反応を鍵とする新規機能性分子の創製											
	(財)松籟科学技術振興財団	水中で新規ポルフィリン類縁体の合成と機能											
	公益財団法人 徳山科学技術振興財団	機能性材料を指向したピリミジンの効率的合成											
住友財団 基礎科学研究助成	遷移金属触媒反応を活用した新規ポルフィリンの合成とその物性探求												
浜地格			3期生			さきがけ期間後							
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	準安定状態の動態を分子レベルで可視化する1分子観測技術の開発											
	科研費 基盤研究(A)	細胞複雑系での適用をめざしたタンパク質有機化学の手法開発											
	科研費 特定領域研究	生体シグナル解析用分子材料群の創製											
	科研費 基盤研究(B)	タンパク質表面を水中で認識・制御可能な人工レセプターの開発											
	科研費 特定領域研究	タンパク質内マイクロ疎水空間を利用した蛍光性バイオセンサーの構築											
JST CREST	「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」動的応答特性を有するナノ構造体の構築と精密バイオ機能化												
古田弘幸			3期生			さきがけ期間後							
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	N-混乱ポルフィリノイドを用いる高次dπ共役系の創製											
	科研費 基盤研究(B)	N-混乱コロールの合成と金属錯化に関する研究											
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	四重N-混乱オクタフィリンの合成と機能											
	科研費 基盤研究(B)	テトラピロールを基盤とするN-混乱ポルフィリノイドの合成と機能探求											
	住友財団 基礎科学研究助成	多重N-混乱ポルフィリノイドの合成と金属錯化に関する研究											
(財)松籟科学技術振興財団	共有結合で架橋されたN-混乱ポルフィリン多量体の合成および物性の解明												
松田建児			3期生			さきがけ期間後							
	内閣府 最先端・次世代研究開発支援プログラム (グリーン・イノベーション)	究極の省電力素子を目指したスイッチング分子ナノサイエンス											
	科研費 基盤研究(B)	表面・界面での多機能スイッチング分子ナノサイエンス											
	科研費 若手研究(A)	ジアリールエテン—金属粒子複合系での電導性光スイッチング											
	科研費 特定領域研究	アバランシェ型フォトクロミック反応系の構築											
	科研費 特定領域研究	フォトクロミックスピнкаップラーの複合化による多機能スピンスステムの創製											
	科研費 特定領域研究(B)→特定領域研究	近接場光技術を用いたナノ領域光化学反応											
公益財団法人 徳山科学技術振興財団	ジアリールエテン—金属微粒子複合系での電導性光スイッチング												

研究者	研究費	研究テーマ名	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07	'08	'09	'10	'11
和田健彦					3期生				さがり期間後				
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	生体高分子の有するソフトインターフェースを活用した新奇超分子不斉光化学反応系の構築											
	科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)	生体高分子を足場とするソフトインターフェースを活用した超分子不斉光反応系の創製											
	科研費 基盤研究(B)	テラーメイド生体高分子を活用した環境調和型不斉光反応ナノバイオリアクターの創製											
	科研費 基盤研究(B)	生体高分子系ナノ組織体の超分子不斉光化学機能材料への展開											
	科研費 基盤研究(B)	生体高分子を用いた超分子不斉光化学反応の創成											
	科研費 特定領域研究(B)→特定領域研究	刺激応答性核酸の構築											
	(財)松嶺科学技術振興財団	植物由来キラル芳香族カルボン酸とアミンが形成するキラル錯体をin situ増感剤とする超分子不斉光反応系の創製											

科研費	特別推進			
	特定領域			
	新学術領域			
	基盤(S)	基盤(A)	基盤(B)	
	若手(S)	若手(A)	若手(B)	
JST				
その他	NEDO、厚労省など国の競争的資金制度に採択されたもの			

	科研費
	JST
	NEDO
	その他

2.2 参加研究者の研究成果の発展状況

参加研究者の研究成果とその後の発展の状況を以下に示す。主要論文は3点だけ以下の基準で選んだ。なお、(6)直田についてはこの基準を満たす論文が2点しか見つけられなかったことを付記しておく。

- ① さきがけ研究期間中、終了後の研究内容に該当するもの。
- ② そのうちで引用回数の多いもの順。
- ③ (研究期間前の研究と区別がつかないので)なるべく、研究期間中のものは避ける。

2.2.1 1期生(10名)

(1) 有本博一 (課題名: 集積型生物活性物質の合成と機能制御に関する研究)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

単独での結合能が低い低分子リガンドと受容体間の弱い相互作用を増強する手法として、ポリマー上に多数のリガンドを集積化するマルチバレント化があるが、これまでは主として糖質化学分野で限定的に研究されてきた。本研究は糖質化学分野から天然物にも対象を広げ、多剤耐性菌、プリオン等の困難な課題克服を目的とし、以下の成果を得た。

①バンコマイシン耐性克服を目指して、抗生物質バンコマイシンのオリゴマーの重合度を制御して合成、分析する条件設定を確立し、重合度と抗菌活性の相関について調べ、重合度が5より大きくなると抗菌性が却って失われることがわかった。新規に合成したバンコマイシン2量体は、バンコマイシン誘導體でありながら細菌にはバンコマイシンとは認識されず、動物を用いた非臨床試験においてもよい結果を与えており、高次評価中である。②バンコマイシン耐性以外に異常プリオンの凝集阻害をめざしたマルチバレントポリマーの設計を国立感染症研究所と共同で進めた。集積化に用いるリガンドとして β -シートブレーカーと呼ばれるペプチドに着目し、異常プリオンに持続感染するScN2a株を用いて評価を行った。現在のところ、生物活性評価にかなりの人的労力がかかることから大規模なスクリーニングに展開できず、画期的な活性を示す分子の創製には到っていない。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2004-2007年の科研費 基盤研究(B)「天然物を部分構造に含む化合物ライブラリーの調製」では、細胞毒性物質ナキテルピオシン、 κ -オピオイド受容体アゴニストのエリナシンE、バンコマイシン低感受性黄色ブドウ球菌に有効な抗生物質ケンドマイシンについて、誘導體合成を目指して研究を行った。②2006-2008年の科研費特定研究領域「バンコマイシン耐性菌に有効な新分子の創製と機能解析」では、バンコマイシンの化学修

飾による抗菌性改善に取り組み、優れた治療効果を示す誘導体の創製に成果をあげた。これまで、製薬各社が行なってきた創薬研究は、少数の限られた反応に依存していたが、難しかった塩化アリール部位に炭素置換基を導入することに成功し、全く新しい創薬展開を可能にした。③現在、武田薬品工業によって発見されたアンサ環を持つ抗生物質であるバンコマイシン軽度耐性菌(GISA, Mu50)に抗菌性を示す Kendomycin の化学合成に挑戦している。④2008年に長瀬科学技術振興財団より、「内因性ニトロ化合物による生体防御機構の解明」の研究で受賞した。

(c) 主要論文

①Nakama Y., Yoshida O., Yoda M., Araki K., Sawada Y., Nakamura J., Xu S., Miura K., Maki H., Arimoto H., "Discovery of a novel series of semisynthetic vancomycin derivatives effective against vancomycin-resistant bacteria", *Journal of Medicinal Chemistry*, 53(6), 2528-2533 (2010)

②Miura K., Yamashiro H., Uotani K., Kojima S., Yutsudo T., Lu J., Yoshida O., Yamano Y., Maki H., Arimoto H., "Mode of action of Van-M-02, a novel glycopeptide inhibitor of peptidoglycan synthesis, in vancomycin-resistant bacteria", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 54(2), 960-962 (2010)

③Lu J., Yoshida O., Hayashi S., Arimoto H., "Synthesis of rigidly-linked vancomycin dimers and their in vivo efficacy against resistant bacteria", *Chemical Communications*, (3), 251-253 (2007)

(2) 内山 真伸 (課題名：金属アート錯体創製による芳香族化合物の多様化)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

ベンゼン環、ピリジン環、インドール環に代表される芳香族化合物は、生体における受容体や酵素などと医薬品・機能性分子との相互作用のキープレーヤーであるが、芳香族建築科学は未熟のまま残された分野であり、機能性物質創製への展開が阻まれている。本研究は有機金属と理論化学を駆使して、新規な芳香族化合物を自在に組み立てる斬新な合成法としての芳香族新建築方法の開発を目的とし、以下の成果を得た。

①芳香環上に直接金属を導入する方法や三重結合を作る方法などを開発し、これまで不可能とされてきた芳香環上の隣り合う位置に連続して官能基を導入することを可能とした。その過程で、触媒的に水素転移や電子移動を引き起こすアート錯体なども発見することができた。これらの反応は、芳香環が多く含まれる医薬品合成に特に威力を発揮した。②一分子上に二つのアニオンを持つジアニオン型アート錯体を世界に先駆けて発見し、水中でのアニオン重合や置換位置を完全に制御して二重結合を作ることに成功した。この化合物は電池の電解質として電池の軽量化、大容量化を実現する可能性がある。③理論計算を用いた反応経路解析・新反応設計にも積極的に取り組み、遷移構造解析に

よって反応性や選択性を制御する因子について、理論的一般化・錯体設計に対する提唱を行った。この理論計算を用いたアート錯体の機能解析は、金属錯体の医薬品への応用や金属酵素に対する阻害剤のデザイン等にも示唆を与えると考えられる。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2006-7年の特定領域研究「アート錯体とイオン液体のシナジー」では、嵩高い有機配位子を有する亜鉛アート錯体がある種のイオン液体中で有効に機能し、芳香環上でのメタル化反応や重合反応など広く有効であることを見出した。②2007-9年の若手研究(A)「理論計算支援による機能性アート錯体の分子設計と高度分子変換プロセスの開拓」では、様々なアート型金属試薬を設計し、分子変換反応への応用を試みた。本研究で開発された反応は、材料科学、生命科学、有機合成など様々な分野で必要とされる有機分子を合成する際の有用な合成法の一つになると期待される。③2008-9年の特定領域研究「アート錯体の配位空間制御と機能発現」では、亜鉛アート錯体の反応性・選択性の起源を中心に、有機反応の重要な反応経路、反応機構、遷移構造、活生化エネルギー、軌道相互作用などを理論計算を用いて明らかにした。④2007年に有機合成化学協会より「機能性アート錯体の創製と高度分子変換反応の開発」の研究で奨励賞を受賞した。

(c) 主要論文

①Uchiyama, M., Kobayashi, Y., Furuyama, T., Nakamura, S., Kajihara, Y., Miyoshi, T., Sakamoto, T., Kondo, Y., Morokuma, K., Generation and suppression of 3-/4-functionalized benzyne using zinc ate base (TMP-Zn-ate): New approaches to multisubstituted benzenes, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2), pp. 472-480 (2008)

②Mulvey, R.E., Mongin, F., Uchiyama, M., Kondo, Y., Deprotonative metalation using ate compounds: Synergy, synthesis, and structure building, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (21), pp. 3802-3824 (2007)

③Naka, H., Uchiyama, M., Matsumoto, Y., Wheatley, A.E.H., McPartlin, M., Morey, J.V., Kondo, Y., An aluminum ate base: Its design, structure, function, and reaction mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (7), pp. 1921-1930 (2007)

(3) 金井求 (課題名: 遷移状態相補的反応場の設計と不斉触媒化)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、合成的に極めて強力な手法であるケイ素やホウ素で活性化された求核剤を用いるケトンやケトイミンに対する polar な遷移状態を経る求核付加反応を、遷移状態に

相補的な静電的および立体的なポテンシャル空間を人工分子によって構築することで、不斉触媒化することを目的としたものである。研究結果を以下に示す。

①D-グルコース由来の新規不斉配位子と $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ から調製した不斉触媒を用いることで、高い基質一般性を有する初のケトンに対する触媒的不斉シアノシリル化反応を開発。②中心金属をチタンからガドリニウムやサマリウムなどの希土類金属に変えて、上記とは逆配置のケトンシアノヒドリンが基質一般性高く合成できることを見出した。③上記希土類金属不斉触媒を用い反応系にプロトン源を添加することで、ホスフィノイルケトイミンに対する極めて基質一般性とエナンチオ選択性に優れた触媒的不斉 Strecker 反応を開発。④上記希土類金属不斉触媒が α, β -不飽和アシルピロールに対するシアノ基の触媒的不斉マイケル反応を促進できることを見出した。⑤BINOL を母核として、ルイス酸としてアルミニウム、ルイス塩基としてキラルなスルホキンドを有する新規多点認識不斉触媒を創製し、ピリジン誘導体に対する脱芳香族化をとまなう不斉シアノ化反応である Reissert 反応に世界で初めて成功。⑥*i*-Pr-DuPHOS を銅に対する不斉配位子として用い、さらにランタントリイソプロポキンドを触媒量添加することで反応性の劇的な向上が起こり、基質一般性の高いケトンに対する触媒的不斉アリル化反応の開発に成功。

(b) さきがけ終了後の発展状況

2005 年、抗アルツハイマー病作用を有する天然物ガルスベリンAの世界初の全合成を達成。また、2010 年には立体的に極めて混み入った位置での連続4置換-3級炭素の触媒的不斉を構築することで、抗結核薬リードR207910の世界初の触媒的不斉合成に成功。さらに同年、抗うつ作用を有する天然物ハイパーフォリンの触媒的不斉合成を世界で初めて確立するなど、次々と新たな触媒的不斉合成を開発している。2007-9年度「基盤研究(B)新規医薬骨格の短工程合成を指向した不斉触媒」の研究では、抗インフルエンザ薬タミフルの触媒的不斉合成ルートを確立した。2008-9年度特定領域研究「自己組織化によりビルドアップされる高次構造不斉触媒の機能開拓」の研究では、シアノ共役付加反応を契機とする希土類エノラート生成を組み込んだ、連続的シアノ化-不斉プロトン化反応を開発。さらに、2011-2016年度のJST ERATO型研究「金井触媒分子生命プロジェクト」に採択された。受賞歴も Merck-Banyu Lectureship Award など数多い。

(c) 主要論文

- ①Shibasaki, M., Kanai, M., Matsunaga, S., Kumagai, N., Recent progress in asymmetric bifunctional catalysis using multimetallic systems, *Accounts of Chemical Research*, 42 (8), pp. 1117-1127 (2009)
- ②Wada, R., Shibuguchi, T., Makino, S., Oisaki, K., Kanai, M., Shibasaki, M., *Catalytic*

enantioselective allylation of ketoimines, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (23), pp. 7687-7691 (2006)

③Kanai, M., Kato, N., Ichikawa, E., Shibasaki, M., Power of cooperativity: Lewis acid-Lewis base bifunctional asymmetric catalysis, *Synlett*, (10), pp. 1491-1508 (2005)

(4) 杉野目 道紀 (課題名: 機能性ホウ素化合物のデザイン・創製・新反応)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

ホウ素は炭素と安定な結合を作ることのできる金属的要素で、ホウ素化合物は触媒として働くと共に、触媒の作用によって有用な有機化合物に変化する性質を持っている。本研究はこのようなホウ素の特徴的な性質を発揮させることができる分子設計により、新材料や新医薬品の開発において必要である多様な有機化合物を自由に創り出すツールとなる、新しいホウ素化合物の開発を目的とした。研究結果を以下に示す。

①ホウ素上に光学活性ピナンジオキシ基を有するシリルボラン(**1R**)-**1** を合成し、炭素-炭素二重結合への不斉付加反応を検討した。末端アレン化合物と(**1R**)-**1** の反応をシクロペンタジエニル (π -アリル) パラジウムと(**R**)-MOP (1:1)から調製した触媒の存在下で行うと、最高で 96%de の不斉面選択性で光学活性 β -ボリルアリルシランが得られることを見出した。②シアノボランのホウ素-シアノ結合の不飽和有機化合物への付加反応は、ボリル基とシアノ基を一度に有機骨格に導入できる魅力的な方法である。触媒系の探索に加え、シアノボランの分子構造のデザインによってシアノホウ素化を実現すべく検討を行った結果、いくつかのパラジウム触媒やニッケル触媒の存在下で分子内シアノホウ素化反応が収率良く進行し、対応する 5 員環生成物が得られた。③アミノボランがアルデヒドに作用すると、効率的にイミニウムイオンを発生することを発見した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2005-6 年度基盤研究(B)「高度な不斉増幅を可能にするらせん状キラル高分子触媒の開発」②2007-10 年度基盤研究(A)「ホウ素のマスクングを鍵とする有機ボロン酸の新反応化学」③2005-8 年度特定領域研究「シアノボランの炭素-炭素多重結合への付加反応を機軸とする新分子変換」などの研究により、ホウ素の特性を活かした反応剤の設計をさらに発展させた。これらの研究業績(高機能ホウ素反応剤のデザインと創製に基づいた触媒的精密有機合成の研究)は有機化学の基礎研究を医薬や機能材料開発などの実用化に結びつける上で多彩な貢献を果たすものであり、更なる発展が期待されるとして、2010 年に日本学術振興会賞を受賞した。さらに 2010-11 年度 JST CREST および 2009-11 年度 JST ERATO に、触媒、キラル誘起、発光、可逆架橋、水素結合、配位結合などの多様な機能部位を集積・組織化したナノサイズのらせん形巨大棒状分子の合成法の開発を目指す、「キラルナノ分子ロッドによる機能の階層的な不斉集積と組織化」と

いう研究課題で採択された。

(c) 主要論文

① Suginome, M., Shirakura, M., Yamamoto, A., Nickel-catalyzed addition of alkynylboranes to alkynes, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (45), pp. 14438-14439 (2006)

② Ohmura, T., Taniguchi, H., Suginome, M., Palladium-catalyzed asymmetric silaboration of allenes, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (42), pp. 13682-13683 (2006)

③ Suginome, M., Yamamoto, A., Murakami, M., Palladium-catalyzed addition of cyanoboranes to alkynes: Regio- and stereoselective synthesis of α,β -unsaturated β -boryl nitriles, *Angewandte Chemie - International Edition*, 44 (16), pp. 2380-2382 (2005)

(5) 袖岡 幹子 (課題名: 配位子としての水の特性を生かした触媒反応)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

触媒的不斉合成反応の開発は光学活性化合物の需要の増加に伴って目覚ましい発展を遂げているが、時代の要請に応えられるレベルにある反応は限られており、触媒設計のための新しい概念が求められている。本研究は、遷移金属に配位した水のユニークな性質に着目し、配位子としての水分子を触媒反応の促進と選択性の向上の鍵として使った新規不斉触媒反応の開発を目的とする。研究結果を以下に示す。

① Bronsted 酸性を合わせ持つ Pd aqua 錯体が理想的な触媒前駆体になり Pd エノラートが生成し、プロトン酸を加えずとも触媒的不斉マイケル反応が円滑に反応することを見出した。② この Pd エノラートの反応は Bronsted 酸と親和性の高いイミンを用いるマンニッヒ型反応に適用することができ、しかも反応性の高いイミノ酢酸型の基質に限らず幅広いイミンに適用可能である。③ Pd エノラートの反応をフッ素化に適用し、求電子的フッ素化剤との反応の検討を行った結果、既存の反応を凌駕する効率的な触媒的不斉フッ素化反応の開発に成功した。④ アミン塩と Bronsted 塩基性を示す複核 Pd(μ -OH)錯体を組み合わせて用い、芳香族アミンやアルキルアミンといった様々なアミンを高エナンチオ選択的に共役付加させることに成功した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

独自に開発したパラジウムアクア錯体、 μ -ヒドロキソ錯体を触媒として用い、不斉マンニッヒ型反応、不斉マイケル付加反応、不斉フッ素化反応、アセタールを用いる不斉アルドール反応などを次々に開発し、これまでのアルカリ金属エノラートと異なり、水に寛容で中性または酸性条件下で高い反応性と選択性を示すキラルパラジウムエノラー

トの化学という全く新しいフィールドを開拓した。一方、①2003-4年度基盤研究(B)「目的志向型ライブラリー法によるチロシンホスファターゼ阻害剤の開発」、②2004-7年度特定領域研究「細胞の増殖と死を制御する分子の創製と機能解析」や③2009-11年度基盤研究(C)「新規プロテインキナーゼ C 阻害剤の作用機序の解明研究」などの研究で、新しい生物活性をもつ化合物、特に細胞内情報伝達制御酵素阻害剤の設計と合成でも多く成果を上げ、発癌プロモーションに深く関与するプロテインキナーゼ C の全く新しいタイプの阻害剤の設計と合成、免疫T細胞活性化の細胞内情報伝達酵素であるプロテインホスファターゼ 2B の選択的阻害剤の開発などに成功した。2008-2013年度の JST ERATO「袖岡生細胞分子化学プロジェクト」では研究総括を務め、ネクローシス(細胞壊死)の仕組みの分子レベルでの解明を行い、脳梗塞や心筋梗塞のまったく新しい治療への扉を開くべく研究を進めている。

(c) 主要論文

①Hamashima, Y., Suzuki, T., Takano, H., Shimura, Y., Sodeoka, M., Catalytic enantioselective fluorination of oxindoles, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (29), pp. 10164-10165 (2005)

②Hamashima, Y., Sasamoto, N., Hotta, D., Somei, H., Umebayashi, N., Sodeoka, M., Catalytic asymmetric addition of β -ketoesters to various imines by using chiral palladium complexes, *Angewandte Chemie - International Edition*, 44 (10), pp. 1525-1529 (2005)

③Hamashima, Y., Takano, H., Hotta, D., Sodeoka, M., Immobilization and reuse of Pd complexes in ionic liquid: Efficient catalytic asymmetric fluorination and Michael reactions with β -ketoesters, *Organic Letters*, 5 (18), pp. 3225-3228 (2003)

(6) 直田 健 (課題名：閉殻構造を有する多核有機金属分子の合成と機能創出)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、従来にない機能を有する多核有機金属分子を創出し、その機能を基礎、応用の両面より究明することを目的とする。研究当初は、d-p 共役制御原理を分子の回転制御に応用し、分子時計の開拓を指向したが、当初目的を d-p 共役の制御に基づく機能制御と広く捉え、研究2年目より音響照射集合の機構と制御に研究目的の焦点を絞った。研究結果を以下に示す。

①2重板状配位子をもつ金属錯体が、溶液状態で超音波照射することにより、ゲル化するという従来想像もされていなかった現象を見出した。同一温度において永久安定であった溶液が秒単位の音響照射で瞬時にゲル化する現象は、多くの溶媒で可能であり、錯体さえ溶解する条件であれば相当量の水を含んでいても問題なく機能を発現することがわかった。②さらにこのゲル化が、超音波照射によるヘテロキラル 2 量体による開始

反応と、その後起こるヘテロキラル連鎖集合による成長反応によって構成される新しい形式の集合反応で進行することを明らかにした。③次いで、この反応が停止反応のないリビング性を持って進行することを明らかにし、その応用の一例として少量のゲルの添加によって開始される新形式のスイッチングゲル化を開拓した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2006-7年度基盤研究(B)「音響応答性分子集合の精密制御に基づく機能性物質の創製」および②2008-10年度基盤研究(B)「メカノストレスをトリガーとする分子集合法の開拓と機能性分子素子への応用」では、音響応答スイッチングを起こす分子素子を探索し、これらの分子種の音響応答性を、初期会合の分光学的直接観察や熱力学的、速度論的検討を行うことにより、新形式のゲル化の機構に関する基礎的な知見を得た。この応用研究の結果、超音波を照射すると瞬時に燐光発光を発する新現象を発見した。洗濯ばさみ型構造を有する白金2核錯体の種々の有機溶媒の溶液は、そのままの状態では発光しないが、ここに弱い超音波を数秒照射すると溶液は瞬間ゲル化し、それと同時に強い燐光を発する。この現象は外部刺激による燐光発光の瞬間 OFF-ON 制御法として、今後様々な方面での応用が期待されている。

(c) 主要論文

①Isozaki, K., Takaya, H., Naota, T., Ultrasound-induced gelation of organic fluids with metalated peptides, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (16), pp. 2855-2857 (2007)

②Naota, T., Koori, H., Molecules that assemble by sound: An application to the instant gelation of stable organic fluids, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (26), pp. 9324-9325 (2005)

(7) 中谷和彦 (課題名: DNA-ドラッグ間相互作用の精密制御)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

標的遺伝子のドラッグによる発現制御を実現するためには、DNA 配列を高精度に認識、結合するドラッグが必要である。本研究は、本研究者らが世界で初めて開発した核酸塩基と相補的な水素結合部位を持つ擬似塩基の二量体を用いるミスマッチ塩基対の認識モチーフを、ワトソン-クリック型 G-C、A-T 塩基対に拡張、一般化し、DNA 塩基配列認識の新手法として完成させることを目的とした。研究結果を以下に示す。

①DNA ミスマッチ塩基対を認識する分子の開発を行い、先に見出していた G-G ミスマッチ認識分子に加えて、G-A と C-C ミスマッチ認識分子の開発に成功し、新規な遺伝子変異の検出法を確立した。②上記ミスマッチ認識分子を表面プラズモン共鳴センサー上に固定化し、DNA 二本鎖中のミスマッチを検出するセンサーの作成に成功した。③

HIV-1 の Rev タンパクとの相互作用に重要な役割を果たす HIV-1 mRNA の特異構造 (RRE) に結合する分子を開発し、Rev-RRE 結合阻害分子が分子設計できることを実証した。④重篤な遺伝子疾患であるトリプレットリピート病の原因遺伝子が形成する特異なヘアピン構造に、ミスマッチ認識分子が結合することを示し、トリプレットリピート病の発症予測に役立つプローブやセンサーの開発、治療薬剤の分子設計指針を初めて示した。また、テロメア配列にヘアピン構造を誘起することを確認し、抗癌剤のリード化合物を提案した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2002-4 年度特定領域研究「SNPs 探索分子素子(ミスマッチ結合分子リガンド)の開発」、②2004-6 年度厚労省萌芽的先端医療技術推進研究事業(ナノメディシン分野)「ミスマッチ塩基対結合リガンド固定化 SNP 検出デバイスに関する研究」、③2005 年度特定領域研究「CAG リピート結合リガンドの発見に基づいたリピート伸長抑制」、④2006-10 基盤研究(S)「ミスマッチ塩基対安定化を基盤とした核酸構造制御による機能発現調節」などの研究を通し、DNA のミスマッチを特異的に認識する有機小分子多数合成し、それを用いることによりミスマッチ塩基対を検出することに成功した。このミスマッチ認識分子と表面プラズモン共鳴法を用いてミスマッチ塩基対検出センサー開発への指針を示した。核酸のミスマッチ塩基対を認識する有機分子の科学は、化学分野にとどまらず、がんの治療やハンチントン病の新たな診断手法につながる医学・生命科学分野においても大きなインパクトを与えている。

(c)主要論文

- ①Li, X., Song, H., Nakatani, K., Kraatz, H.-B., Exploiting small molecule binding to DNA for the detection of single-nucleotide mismatches and their base environment, *Analytical Chemistry*, 79 (6), pp. 2552-2555 (2007)
- ②Peng, T., Dohno, C., Nakatani, K., Mismatch-binding ligands function as a molecular glue for DNA, *Angewandte Chemie - International Edition*, 45 (34), pp. 5623-5626 (2006)
- ③Nakatani, K., Chemistry challenges in SNP typing, *ChemBioChem*, 5 (12), pp. 1623-1633 (2004)

(8) 山口茂弘 (課題名: 有機エレメント π 電子系の構築と組織化)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、典型元素を骨格に導入したラダー型平面有機エレメント π 電子系の分子設計、概念的に新しいアセチレン環化反応の開拓とそれを機軸とした一連の有機エレメント π 電子系の合成、そして元素の及ぼす効果の解明に重点をおいた物性評価の三項目に取

り組み、一連の新規 π 電子系分子群の創製を目的とする。研究結果を以下に示す。

①スチルベン骨格を 14 族ケイ素を含む 2 つのヘテロール環構造で固定したケイ素架橋スチルベン、およびこの π 共役系をさらに拡張したラダー型ケイ素架橋オリゴ(p-フェニレンビニレン)の合成に取り組み、アセチレン類の分子内還元的二重環化反応という概念的に新しい反応を見出し、ケイ素架橋スチルベン類の一般的合成法を確立。②全く新しい形式で進行する環化反応、ビス(o-ハロアリアル)ジアセチレンを原料とする分子内三重環化反応を見出した。この方法と銅を用いた脱カルコゲン反応との組み合わせにより、これまで有機エレクトロニクス分野の有望な材料として注目されていた縮合多環ヘテロアセン系分子が容易に合成できる。③合成した一連のラダー型 π 電子系の結晶構造解析を行い、特に、ケイ素上に長鎖アルキル基を導入したケイ素架橋スチルベン誘導体が π 共役平面に対し直交したアルキル鎖部分の自己組織化により、特異なパッキング構造を結晶中で形成することを明らかにした。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2003-5 年度基盤研究(A)「アセチレン類の新規分子内還元的環化反応の開拓と材料科学への展開」、②2005-9 年度特定領域研究「ナノリンクのための有機パイ共役分子群の創製」、③2007-11 年度若手研究(S)「未踏物性発現を目指した π 電子系化学」、④2008 年度 JST SORST「有機エレメント π 電子系の創製と応用」などのさきがけ研究の発展を通し、従来の有機化学では実現できない物性、機能を持つ分子の創出を推進した。実際にこのアプローチによって合成したケイ素を含む素材はきわめて高い電子輸送性を示し、その性能は有機 EL 素子の電子輸送材料としては世界のトップレベルで、すでに EL ディスプレイにも実用化されている。またホウ素を鍵元素として用いた高発光有機固体の合成にも成功している。さらに、2010-11 年度 JST CREST に採択された「ソフト π マテリアルの創製と機能発現」の研究では、高度な広がりをもつ π 共役骨格の創出、柔軟な共有結合鎖を用いた π クラスタ化により、特異な光・電子物性の発現、高機能性アモルファス薄膜の形成、スイッチング機能の付与などの可能性を追求し、新たなソフト π マテリアル群の創製を目指している。2008 年には、野副記念奨励賞を受賞している。

(c) 主要論文

- ①Yamaguchi, S., Wakamiya, A., Boron as a key component for new π -electron materials, *Pure and Applied Chemistry*, 78 (7), pp. 1413-1424 (2006)
- ②Xu, C., Wakamiya, A., Yamaguchi, S., Ladder oligo(p-phenylenevinylene)s with silicon and carbon bridges, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (6), pp. 1638-1639 (2005)
- ③Yamaguchi, S., Tamao, K., A key role of orbital interaction in the main group

element-containing π -electron systems, Chemistry Letters, 34 (1), pp. 2-7 (2005)

(9) 山口 正 (課題名: 機能性ナノ錯体の創製)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究では機能性を有するナノサイズの金属錯体を合成することを目的とし、以下の項目について重点的に研究を進めた。①酸化還元活性を有するルテニウム三核錯体の多量体を合成し、多電子移動系を構築しその機能を評価。②磁気異方性の大きな常磁性の金属クラスター錯体を集積化させた錯体を合成し、比較的高温で働く単分子磁石の創製。③比較的容易に金属-金属間結合を形成できる供与型金属-金属結合によって多核錯体や一次元鎖化合物を合成し、後者についてその電導性を評価する。各項目についての研究の結果は以下のとおりである。

①直径約 9nm になる第三世代の dendrimer である 22 量体の合成に成功。また、同様な dendron type の多量体を合成しそこに触媒活性部位となる Co ポルフィリンを導入した化合物を合成し、これが酸素の四電子還元反応を触媒出来ることを明らかにした。②ルテニウム複核クラスター錯体をヘキサシアノメタル酸イオン上に集積し、中心金属イオンが FeII, RuII, Cr3+, Co3+ のものなど合成に成功したが、目的とした単分子磁石の合成には至らなかった。③多数の供与結合型金属-金属結合を有する錯体を合成したが、電気伝導性を有する一次元鎖錯体が得られなかった。しかし、いくつかの化合物は原料とした白金錯体よりも強い発光を示し、今後、有機 EL 素子のリン光発光材料としての応用が期待できる。

(b) さきがけ終了後の発展状況

以下のような発展研究を行っている。①2004-5 年度特定領域研究「供与結合型金属-金属結合を用いた多核錯体の自在構築」では、配位子場の強い炭素配位を有する白金 II 価錯体を用いてこれを他の金属イオンに配位させることにより、四核錯体および 5 核錯体を得た。②2005 年度特定領域研究「電位勾配を有するルテニウム三核錯体多量体」および③2006-7 年度特定領域研究「電位勾配を有するルテニウム三核錯体多量体」では、ルテニウム三核錯体, $[\text{Ru}_3(\text{RCO}_2)_6(\text{L})_3]^{n+}$ を 4,4'-bipyridine により架橋した dendrimer 型十量体の末端配位子や架橋カルボン酸を変化させ、電位勾配を有する十量体や類似の dendron type の多量体を合成。さらに④2007-8 年度基盤研究(C)「金属錯体を基盤とする分子集積体の構築とその化学機能」(代表者: 東北大学伊藤 翼) では、供与型白金 \rightarrow 金属間結合の形成に基づく合成手法を開発し、Pt \rightarrow Ag, Pt \rightarrow Rh 結合などを含む 20 種余りの新規錯体集積体を合成した。また、三核ルテニウム錯体をユニットとして多電子酸化還元機能をもつ dendrimer 型の分子集積体や酸化還元電位勾配をもつ dendrimer を合成した。

(c) 主要論文

①Hamaguchi, T., Nagino, H., Hoki, K., Kido, H., Yamaguchi, T., Breedlove, B.K., Ito, T.

14 Step-15 electron reversible redox behavior of tetrameric oligomer of oxo-bridged triruthenium cluster, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 78 (4), pp. 591-598 (2005)

②Toyota, A., Yamaguchi, T., Igashira-Kamiyama, A., Kawamoto, T., Konno, T., A rock-salt-like lattice structure consisting of monocationic and monoanionic AuIAgICuII supramolecular cages of D-penicillamine, Angewandte Chemie - International Edition, 44 (7), pp. 1088-1092 (2005)

③Ito, T., Imai, N., Yamaguchi, T., Hamaguchi, T., Londergan, C.H., Kubiak, C.P. Observation and dynamics of "charge-transfer isomers", Angewandte Chemie - International Edition, 43 (11), pp. 1376-1381 (2004)

(10) 横澤 勉 (課題名: 重縮合における分子量と分子量分布の制御)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

ポリアミドやポリエステルのような重縮合によって作られる高分子は、モノマーおよび反応途中に生成するオリゴマーがそれぞれ無秩序に反応するため、種々の分子量のポリマーが生成する。本研究はモノマーが開始剤およびポリマー末端に選択的に反応する重縮合を開発し、分子量のそろった縮合系高分子を合成することを目的とし、以下の成果を得た。

①重縮合における分子量と分子量分布の制御を、連鎖重合で進行する重縮合によって検討し、その結果、共鳴効果を利用する方法、誘起効果を利用する方法、そして重合触媒移動法の三つのアプローチを開発した。このうち前二者は、常に成長末端へのモノマーの反応とモノマー同士との反応の競争となるため制御できる分子量に限界があったが、重合触媒移動法では、分子量の高い領域まで分子量が制御できた。②触媒移動型連鎖重縮合は有機金属化学においてもまだ見出されていなかった触媒の新しい特質を提示することができた。③この連鎖重縮合法によって縮合系高分子を含むアーキテクチャーが可能になったことから多種類のブロック共重合体や星型ポリマーを合成した。さらにこれまでのコイル状共重合体では見られなかった自己組織化現象を見出した。これは生体材料のような自己組織化に基づく階層構造を持つナノまたはマイクロ材料の開発に応用できるものと期待される。

(b) さきがけ終了後の発展状況

さきがけ終了後の助成金を受けた研究は、表 2-4 に示した 2009-11 年度基盤研究(B)「触媒移動型縮合重合による π 共役系高分子共重合体の精密合成」のほかに、いずれも

さきがけ研究を発展させた3つの基盤研究(C)がある。その中で重合成長末端を選択的に活性化した新たな連鎖重縮合として、ポリチオフェンを合成する際の触媒移動型重合を発見した。この重合機構を詳細に検討すると、還元的脱離により放出されたニッケル触媒がモノマーの炭素-臭素結合には挿入せずに、重合成長末端の炭素-臭素結合に選択的に挿入することにより重合が連鎖的に進行することが分かった。現在、上記基盤研究(B)においてこの触媒移動型の連鎖重縮合が他のポリマー合成に適用できるか検討中である。

(c) 主要論文

①Miyakoshi, R., Shimonono, K., Yokoyama, A., Yokozawa, T., Catalyst-transfer polycondensation for the synthesis of poly(p-phenylene) with controlled molecular weight and low polydispersity, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (50), pp. 16012-16013 (2006)

②Miyakoshi, R., Yokoyama, A., Yokozawa, T., Catalyst-transfer polycondensation. Mechanism of Ni-catalyzed chain-growth polymerization leading to well-defined poly(3-hexylthiophene), *Journal of the American Chemical Society*, 127 (49), pp. 17542-17547 (2005)

③Yokoyama, A., Miyakoshi, R., Yokozawa, T., Chain-Growth Polymerization for Poly(3-hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity, *Macromolecules*, 37 (4), pp. 1169-1171 (2004)

2.2.2 2期生(12名)

(1) 岩本 武明 (課題名: ケイ素単体表面構造をもつ配位不飽和ケイ素分子の創製)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

ケイ素単体の(001)清浄表面にはケイ素-ケイ素二重結合化合物に類似した活性点があり、このケイ素表面に様々な分子を吸着させ、表面に機能を持たせることが注目を集めているが、その構造や反応性は原子分子レベルで必ずしも明確ではない。本研究ではケイ素単体表面の構造上の特徴を持つ不飽和ケイ素化合物を合成し、ケイ素表面に吸着した小分子の構造上の特徴や化学的な挙動を原子分子レベルで理解することを目的とし、以下の成果を得た。

①Si(001)面の表面から第三層までの構造とトポロジー的に同じ構造を持つ、二つのケイ素五員環が縮環した骨格を持つ安定な縮合二環式ジシレンを初めて合成した。この方法はより複雑な縮合多環式ジシレンだけでなく、縮合多環骨格をもつケイ素クラスター合成への応用が期待される。②剛直な環状アルキル基で安定化されたケイ素二価化合物(シ

リレン)を骨格とし、縮合三環式テトラアルキルジシレンのジアステレオマーを立体選択的に合成単離した。③環内に並列したケイ素-ケイ素二重結合をもつシクロヘキサシラ-1,4-ジエンの前駆体として期待される anti-トリシクロ[3.1.0.0^{2,4}]ヘキサシランを初めて合成単離することに成功し、X線結晶構造解析および新しい骨格異性化を明らかにした。

(b) さきがけ終了後の発展状況

新しい構造をもつ有機典型元素化合物を合成し、それらの優れた物性や反応性を引き出すことを引き続き追求している。①2003-5年度若手研究(B)「含高周期14族元素スピロ共役多重結合化合物の合成と性質の解明」では、スピロペンタシラジエン、ヘキサシリルビスシクロ[1.1.0]テトラシラン、累積したケイ素-ゲルマニウム二重結合を持つ2-ゲルマジシラアレン、ケイ素表面のモデルとなる二環式ジシレンや種々の配位子をもつジシレン-パラジウム錯体の合成、②2006-7年度若手研究(B)「反転 σ 結合をもつ σ 電子系化合物の創製」では、ビスシクロ[1.1.0]テトラシラン-1,3-ジイルラジカルアニオン、ペンタシラ[1.1.1]プロペランの有用な前駆体となるオリゴシランの合成、③2008-11年度若手研究(A)「反転 σ 結合化合物を基軸とした σ 電子系の化学」では、ビスシクロ[1.1.1]ペンタシラニドのカリウム(18-クラウン-6)塩、ビスシクロ[1.1.1]ペンタシランジドのカリウム(18-クラウン-6)塩、1,3-ジシラビスシクロブタンの前駆体、④2009-10年度新学術領域研究(研究領域提案型)「環骨格で構造制御された高周期14族 π 電子系化合物の創出」では、1,1-ジハロ-3-フェニルシクロテトラシランの前駆体、など多くの新しい化合物を生み出した。2010年には、野副記念奨励賞を受賞している。

(c) 主要論文

①Kira, M., Iwamoto, T., Ishida, S., A helmeted dialkylsilylene, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80 (2), pp. 258-275 (2007)

②Iwamoto, T., Sato, K., Ishida, S., Kabuto, C., Kira, M., Synthesis, properties, and reactions of a series of stable dialkyl-substituted silicon-chalcogen doubly bonded compounds, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (51), pp. 16914-16920 (2006)

③Kira, M., Iwamoto, T., Progress in the Chemistry of Stable Disilenes, *Advances in Organometallic Chemistry*, 54, pp. 73-148 (2006)

(2) 垣内 史敏 (課題名: 触媒的不活性炭素結合切断反応の設計・開発・展開)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、通常不活性な炭素-水素結合や炭素-酸素結合などの結合を合成反応に利用して、炭素-炭素結合生成反応の新手法の開発、有機合成化学において重要かつ有用な

合成中間体である有機ケイ素化合物の新規合成法の開発、またこれら反応の反応機構を明らかにし、反応の高効率化や、新しい作用原理の発見を目的とした。研究結果を以下に示す。①炭素-水素結合を利用した炭素-炭素結合生成反応の新しい型として、芳香族ケトンと芳香族ボロン酸エステルとの反応による芳香族ケトンのオルト位選択的なアリール化反応を開発した。②ケイ素源として種々のトリオルガノヒドロシランを用い、芳香族イミン、オキサゾリン、ピリジン、アミンなどの含窒素芳香族化合物の炭素-水素結合切断を経るオルト位選択的なケイ素化反応の開発に成功した。③錯体 $\text{Ru(H)(o-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{)}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$ を触媒に用い、芳香環のアリール化反応が従来法より 100°C 低い反応温度でも定量的に反応が進行し、目的のアリール化生成物が定量的に得られることを見出した。④芳香族エーテルの芳香族炭素-酸素結合切断を経る有機ホウ素化合物とのカップリングによる炭素基導入の新手法を開発した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

2005-6 年度萌芽研究「芳香族エーテルの炭素-酸素結合切断を経る新規触媒反応の開発」では、ルテニウム錯体触媒を用いて、芳香族エーテルなどの活性化されていない炭素-酸素結合を切断し、有機ホウ素化合物とのカップリング反応を行うことにより炭素-炭素結合へ変換する触媒反応の開発に成功。②2005-8 年度特定領域研究「芳香族化合物の炭素-水素結合の活性化に基づく高度な増炭素反応」では、アルケニルエステルを用いたアルケニル化反応、アリール典型金属化合物とのカップリング反応、エステル基やアミド基等の極性官能基の導入反応、アセンキノンを多置換アセン類へ短工程で変換する新手法など、既存の方法では合成が困難であった化合物を簡便に合成できる手法を開発。③2009-11 年度基盤研究(B)「炭素-水素および炭素-酸素結合を利用した多置換共役芳香族化合物の迅速合成法の開発」は、多置換アセン類の新規迅速合成法の開発をほぼ完了し、グラフェン類の新規迅速合成法の開発に関する研究を継続中である。さらに、④2010-11 年度新学術領域研究(研究領域提案型)「電解反応と遷移金属触媒反応の組合せを駆使した反応集積化」など、有機金属錯体触媒を用いた合成反応の開発、新概念に基づいた錯体の合成研究を精力的に行っている。2011 年には、Mukaiyama Award を受賞した。

(c) 主要論文

- ①Kakiuchi, F., Kochi, T., Transition-metal-catalyzed carbon-carbon bond formation via carbon-hydrogen bond cleavage, *Synthesis*, (19), art. no. E21108SS, pp. 3013-3039 (2008)
- ②Ueno, S., Mizushima, E., Chatani, N., Kakiuchi, F., Direct observation of the oxidative addition of the aryl carbon-oxygen bond to a ruthenium complex and consideration of the relative reactivity between aryl carbon-oxygen and aryl

carbon-hydrogen bonds, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (51), pp. 16516-16517 (2006)

③Kakiuchi, F., Matsuura, Y., Kan, S., Chatani, N., A RuH₂(CO)(PPh₃)₃-catalyzed regioselective arylation of aromatic ketones with arylboronates via carbonhydrogen bond cleavage, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (16), pp. 5936-5945 (2005)

(3) 澤村 正也 (課題名：遷移金属錯体触媒の精密組織化と応用)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、自己組織化に適した分子構造を持つ有機配位子を設計・合成し、これを利用して遷移金属錯体を固体表面上に原子レベルの精密さで組織化することにより、酸-塩基協同作用や分子認識などの機能を持つ高活性高選択的触媒を、自己組織化という普遍的な自然現象を利用して自在に作り出すことを目的とした。研究結果を以下に示す。

①金属錯体の精密組織化にはケイ素官能性かご型トリアルキルホスフィン SMAP を設計し、その合成法と各種誘導体への変換法を確立した。②チオール末端を持つ長鎖アルキル基がケイ素原子上に置換した SMAP 誘導体を用い、金表面に自己組織化単分子膜を形成した。これに[RhCl(CH₂=CH₂)₂]₂ と反応させて得た表面は、ケトンのヒドロシリル化に極めて高い触媒活性を示した。③剛直な SMAP 骨格を直接シリカ表面に結合させ、表面構造の特徴を積極的に活かすことのできる固定化ホスフィン配位子を開発した。Rh 錯体化した表面は、ケトンのヒドロシリル化に高い活性を示した。④ビスオキサゾリンを炭化水素鎖介して Si(111)表面に固定化し、これを酢酸パラジウム(II)の溶液で処理してパラジウム錯体組織化表面を作製した。このパラジウム錯体触媒は、アルコールの酸素酸化反応や芳香族ハロゲン化物の加水素分解に対し非常に高い活性を示した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2006 年度特定領域研究「11 族元素錯体触媒による新反応と不斉反応の開発」では、光学活性配位子を適用してアリルホウ素生成反応を不斉触媒化し、高いエナンチオ選択性が発現することを見出した。②2006-7 年度基盤研究(B)「コンパクトな配位中心を持つ官能性ホスフィンを基盤とする触媒設計」では、かご型ホスフィン SMAP の親化合物である Ph-SMAP を単工程、高収率で合成する方法を開発。③2007 年度特定領域研究「シリカ担持かご型トリアルキルホスフィンによる協奏機能触媒の開発」では、表面固定化 Ir 錯体が嵩高い多置換アルケンの水素化に非常に高い活性を示すことを見出し、さらに固定化 Rh 錯体を用いることにより、多置換ベンゼンの水素化にも成功した。④2008-9 年度特定領域研究「固体表面のホスフィン精密修飾による協奏機能触媒の開発」では、Silica-SMAP-Ir 触媒によるフェノール類のホウ素化を検討し、フェノール性水酸

基をカーバメート型に変換することによりオルト位ホウ素化が進行することを見出した。⑤2009-11年度基盤研究(B)「内部アリル系の位置および立体選択的変換反応」では、パラジウム(II)触媒アリル-アリールカップリングを応用して、抗鬱剤として現在臨床使用されているセルトラリンの合成に応用した。さらに、2010-11年度新学術領域研究(研究領域提案型)「シリカ担持配位子をプラットフォームとする遷移金属触媒の集積化」の研究が進行中である。

(c) 主要論文

① Ito, H., Ito, S., Sasaki, Y., Matsuura, K., Sawamura, M., Copper-catalyzed enantioselective substitution of allylic carbonates with diboron: An efficient route to optically active α -chiral allylboronates, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (48), pp. 14856-14857 (2007)

② Ochida, A., Ito, H., Sawamura, M., Using triethynylphosphine ligands bearing bulky end caps to create a holey catalytic environment: Application to gold(I)-catalyzed alkyne cyclizations, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (51), pp. 16486-16487 (2006)

③ Ito, H., Kawakami, C., Sawamura, M., Copper-catalyzed γ -selective and stereospecific substitution reaction of allylic carbonates with diboron: Efficient route to chiral allylboron compounds, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (46), pp. 16034-16035 (2005)

(4) 塩見大輔 (課題名: スピン波動関数変調型有機フェリ磁性体の開拓)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

次世代の磁気量子機能物質を開拓するうえで有機フェリ磁性体の開発は重要なターゲットである。本研究では、開殻有機分子の結晶構造(分子配列・パッキング)を制御して、有機フェリ磁性体を得ることと、一般化フェリ磁性スピン整列の理論モデルを提案し、それを実験的に実証することの2つを目的に検討を行った結果、以下の成果を得た。

①2種類の開殻分子を強制的に共結晶化させる共有結合を用いるアプローチ(単成分フェリ磁性)により、擬似的な二等辺三角形型の骨格を持つトリラジカル分子を合成した。これらはすべて head-to-tail 型の分子配列をとることがわかった。②有機酸・有機塩基にそれぞれスピン多重度の異なるラジカルを導入して、酸-塩基対(有機塩)の形でヘテロ分子集合系の構築を試みた結果、ピリジン置換ビラジカルと安息香酸置換モノラジカルの組み合わせで良質の単結晶(共結晶)が得られた。この有機塩でも最近接の分子対が head-to-tail 型に配列し、ビラジカルとモノラジカルとの交互配列が得られたことを確認した。③一般化フェリ磁性の理論的枠組みのさらなる一般化をはかり、理論モデ

ルの拡張を行なった。その結果、ビラジカル部が基底一重項であり、繰り返し基本単位内にスピンプラストレーションが生じている、という条件が満たされれば、一般化フェリ磁性スピン整列は常に起こり得ることを明らかにした。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2005-6 年度基盤研究(B)「イオン電荷を有する安定開殻分子による純有機フェリ磁性体の開拓」では、カチオン分子とアニオン分子の間の静電引力を利用したヘテロスピン分子集合系(酸-塩基系二成分純有機フェリ磁性体)を構築するため、 $S=1$ のスピンを担うビラジカルとして、ピリジンとアニリンの 2,6 位または 3,5 位にニトロキシドラジカルを導入した中性前駆体ラジカルおよびそのカチオン種を合成。結晶構造に基づく磁化率の解析から、純有機フェリ磁性体の building block になり得ることがわかった。②2007-9 年度基盤研究(B)「核酸を分子組織化の場とする有機磁性体の開拓」では、核酸に特有の相補的水素結合を利用して、磁性体の構成分子(ラジカル分子)の配列様式を制御する方法論を開拓した。化学的に安定なラジカル導入型核酸塩基を新たに合成し、それらから得られた共結晶について X 線結晶構造解析を行ない、Watson-Crick 型ヘテロスピン対が形成されていることを明らかにした。

(c) 主要論文

①Masuda, Y., Kuratsu, M., Suzuki, S., Kozaki, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Hosokoshi, Y., Lan, X.-Z., Miyazaki, Y., Inaba, A., Okada, K., A new ferrimagnet based on a radical-substituted radical cation salt, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (13), pp. 4670-4673 (2009)

②Hayakawa, K., Shiomi, D., Ise, T., Sato, K., Takui, T., Pyridine-substituted nitronyl nitroxide biradicals: A triplet ($S = 1$) ground state lasting out N-methylation, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (42), pp. 4146-4154 (2006)

③Hayakawa, K., Shiomi, D., Ise, T., Sato, K., Takui, T., Magnetic phase transition in a heteromolecular hydrogen-bonded complex of nitronyl nitroxide radicals, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (19), pp. 9195-9197 (2005)

(5) 徳山 英利 (課題名:天然物の構造モチーフを基盤とした機能性分子の開発)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

DNA を初めとして、天然には複素環の繰り返し構造によって構成され、3 次元的な多点相互作用を行うことによって様々な機能を示す分子が数多く存在する。本研究では、天然に既に存在する複素環の繰り返し構造にヒントを得て、構造多様性を有するこれら複素環の繰り返し構造の簡単な合成法を確立し、生理活性等の様々な機能を示す分子を創製することを目的とした。研究結果を以下に示す。

①光学活性チアゾリンの鎖状オリゴマーの簡便な合成法の開発および環状オリゴマーの合成とその機能について検討を行い、次に同じ操作の繰り返しによるオリゴチアゾリン鎖の簡便な合成法を確立。②多様な生理活性を示す2量体型インドールアルカロイドとしてビンクリスチン、コノフィリン、ハプロフィチンの3つに着目し、インドールユニット間の結合形成法の確立を含めた全合成法を確立。③アニリン構造を有する含窒素環状構造の効率的な合成法として、CuI と CsOAc の組み合わせを用いた穏和な条件下での芳香族ハロゲン化物の分子内アミノ化反応による手法を確立した。本反応はインドール、インドリンの繰り返し構造を有する抗腫瘍性化合物の合成に威力を発揮し、また、DNA の配列特異的なアルキル化により強い抗腫瘍活性を示す抗腫瘍性抗生物質であるデュオカルマイシン A および SA や、高い抗腫瘍活性を示すヤタケマイシンの実用的な合成を可能にした。

(b) さきがけ終了後の発展状況

2005-7 年度若手研究(A)「含窒素環状化合物の新規合成法を基盤としたインドールアルカロイドの合成研究」、②2008-11 年度基盤研究 (B) 「有用な生理活性を示す多環性アルカロイドの革新的合成法の開発」や③2010-14 年度日本学術振興会 最先端・次世代研究開発支援プログラム「究極のステップエコノミー実現のための医薬合成プロセスの革新的イノベーション」などの研究を通し、医薬に重要な生理活性を示すアルカロイド、中でも歪んだ中員環など、複雑な構造を持つために合成が困難な多環性高次構造アルカロイドをとりあげ、様々な官能基の存在下用いることのできる新規合成反応の開発と、複雑な化合物を短段階で合成するための独創的経路の開発を行っている。また、生体機能に重要な役割を果たしている酵素の阻害剤の開発など、医薬のシーズの発掘を標的とした研究にも取り組んでいる。具体例として、独自に開発した芳香族ハロゲン化物のアミノ化反応を利用し、強力な抗腫瘍活性を有するヤタケマイシンのグラムスケール合成や、強力な抗ウイルス活性を示しながら独特なオキサチアゼピン環構造を有するために合成が困難で開発が断念されていたアルカロイド、ユーディストミンの大量合成が挙げられる。2007 年には、文部科学大臣表彰科学技術賞（若手科学者賞）を受賞した。

(c) 主要論文

- ①Kubo, T., Katoh, C., Yamada, K., Okano, K., Tokuyama, H., Fukuyama, T., A mild inter- and intramolecular amination of aryl halides with a combination of CuI and CsOAc, *Tetrahedron*, 64 (49), pp. 11230-11236 (2008)
- ②Okano, K., Tokuyama, H., Fukuyama, T., Total synthesis of (+)-yatakemycin, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (22), pp. 7136-7137 (2006)
- ③Yamashita, T., Kawai, N., Tokuyama, H., Fukuyama, T., Stereocontrolled total

synthesis of (-)-eudistomin C, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (43), pp. 15038-15039 (2005)

(6) 中村正治 (研究課題名：不飽和炭化水素を活用する精密有機合成)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究はエチレン・アセチレン類などの有機工業化学の基本的な原料を、精密有機合成に直接活用する新規の分子変換プロセスの開発を目的とし、具体的には新たな有機金属活性種を創り出すことによって、これらの不飽和炭化水素類を用いる効率的な結合生成反応を見出すことを目標とした。研究結果を以下に示す。

①光学活性な亜鉛エナミドという有機金属活性種を創出し、エチレン類から医薬中間体としての重要性の高い光学活性なカルボニル化合物の合成を、極めて高い選択性と化学収率で可能とした。②亜鉛エナミド基質の置換基を変えることによって、多種多様な α オレフィンによる α 位アルキル化反応が可能であることを見出し、単純アルケンによる精密炭素骨格合成法の大きな可能性を示した。③インジウム塩を触媒とすることである種のカルボニル化合物がアルキン類に触媒的に高収率で付加し、効率的な炭素骨格構築法となることを発見した。④これまで触媒的な精密合成反応では注目をされることの無かった鉄触媒を使用し新規炭素骨格構築手法の開発を行ない、これまで不可能であった化学変換を可能とすることを見出した。さらにある種の有機マグネシウム化合物を有機亜鉛化合物へと変えることで種々の官能基を有する基質同士の結合反応を達成した。これによって糖誘導体の複雑分子の高効率骨格延長などが可能となり、興味深い複雑分子群の合成に活路が拓かれた。

(b) さきがけ終了後の発展状況

上記④の鉄を触媒にした精密な有機化合物の合成反応の展開に引き続き取り組んでいる。①2006年度特定研究領域「不活性ハロアルカン類の精密分子変換」では、鉄触媒に適切な配位子系を開発し、不活性な官能基炭素分子である塩化アルキル類を炭素資源として活用する精密合成手法を開発。②2006-9年度特定領域研究「金属複合系反応剤の設計と反応開発」では、機能性有機分子の合成反応として重要な塩化アリール類とアリール金属および金属アミド試薬のクロスカップリング反応、ハロアルカンと有機マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、ホウ素化合物とのカップリング反応を開発した。③2008-11年度若手研究(S)「普遍金属を活用する次世代精密有機合成反応の開拓」では、新たな均一系鉄触媒による一群の精密炭素-炭素結合生成反応を開発。④2010-14年度日本学術振興会 最先端・次世代研究開発支援プログラム「レアメタルを凌駕する鉄触媒による精密有機合成科学の開拓」では、すでに鉄触媒を用いてベンジルクロリドからのジアリールメタン類の合成、また、 α ハロ酢酸およびその類縁体と芳香族求核剤とのクロスカップリングによる高選択的な α アリール酢酸エステルの合成に成功している。2006年には、

Banyu Young Chemist Award を受賞した。

(c) 主要論文

① Itoh, Y., Tsuji, H., Yamagata, K.-I., Endo, K., Tanaka, I., Nakamura, M., Nakamura, E., Efficient formation of ring structures utilizing multisite activation by indium catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (50), pp. 17161-17167 (2008)

② Hatakeyama, T., Yoshimoto, Y., Gabriel, T., Nakamura, M., Iron-catalyzed enyne cross-coupling reaction, *Organic Letters*, 10 (23), pp. 5341-5344 (2008)

③ Fujimoto, T., Endo, K., Tsuji, H., Nakamura, M., Nakamura, E., Construction of a chiral quaternary carbon center by indium-catalyzed asymmetric α -alkenylation of β -Ketoesters, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (13), pp. 4492-4496 (2008)

(7) 西川俊夫 (課題名: 次世代型天然物合成を目指した基礎的研究)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

有用な生理活性を示す天然有機化合物 (天然物) は複雑な構造をもっているため、それらを完全化学合成で供給することは極めてむずかしい状況にある。本研究では、真に効率の良い天然物合成を実現するために、比較的分子量が小さい多環多官能性の天然物の全合成、具体的には 20-25 段階で数百ミリグラムから 1 グラム程度の最終生成物を合成できるルートの確立を目的とした。研究結果を以下に示す。

① 本研究で新たに合成を始めた多官能性・多環性天然物は、Pactamycin、Chartelline、Tagetitoxin、Zetekitoxin、Ustalic acid、C-Mannosyltryptophan など、未だ全合成が報告されていないものばかりで、3 年間のプロジェクトには多くの天然物の合成に手を広げすぎたためどれもまだ完成していないが、それぞれ特徴ある合成ルートの開拓ができつつある。② ふぐ毒テロドトキシンは保護基をできるだけ使わない様々なルートを検討した結果、これまで 70 工程近くかかった第 1 世代の全合成の約半分の工程数で全合成が可能になった。このルートでは、ヘキサオール、アミノトリオールなど通常的全合成の中間体としては考えられない高極性、水溶性中間体を經由している事が特徴である。第 2 世代の全合成を使えば同位体標識体の合成的供給は十分可能だと思われるが、「ふぐ毒の謎」を解くためには様々な誘導体の供給が必要不可欠で、さらなる短工程化が検討されている。

(b) さきがけ終了後の発展状況

多官能性生理活性天然有機化合物の全合成研究に関しては、いずれも分子量は小さいが

官能基密度の高い天然物で、有機合成がきわめて困難なため、合成方法論の開発も合わせて行っている。最近、polygalolide A、STX の天然類縁体 decarbamoyl- α -STX の全合成に成功した。また、2008-11 年度基盤研究(B)「特異なヘテロ多環構造を含んだ生理活性天然物の合成研究」では、海産アルカロイド Chartelline、抗腫瘍性抗生物質 Pactamycate、血管新生阻害剤 Cortistatin A の合成を検討している。一方、テトロドトキシン(TTX)類の全合成と生物機能解明については、ごく最近、5-deoxyTTX の全合成に成功し、第 3 世代合成法による TTX の 3 回目の全合成にも成功した(未発表)。現在、TTX の生合成・代謝過程解明のための安定同位体標識された TTX 類縁体の合成、および電位依存性ナトリウムチャンネルのサブタイプ選択的な blocker の開発のための研究を展開している。

(c) 主要論文

- ① Satake, Y., Nishikawa, T., Hiramatsu, T., Araki, H., Isobe, M., Scalable synthesis of a new dihydroxylated intermediate for tetrodotoxin and its analogues, *Synthesis*, (12), art. no. F02010SS, pp. 1992-1998 (2010)
- ② Urabe, D., Nishikawa, T., Isobe, M., An efficient total synthesis of optically active tetrodotoxin from levoglucosenone, *Chemistry - An Asian Journal*, 1 (1-2), pp. 125-135 (2006)
- ③ Nishikawa, T., Koide, Y., Kajii, S., Wada, K., Ishikawa, M., Isobe, M., Stereocontrolled syntheses of α -C-mannosyltryptophan and its analogues, *Organic and Biomolecular Chemistry*, 3 (4), pp. 687-700 (2005)

(8) 二木 史朗 (課題名: 細胞を標的とする機能性ペプチドの開発と展開)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

アルギニンを用いて細胞内にタンパク質や薬物を効率よく導入する方法が注目されているが、本研究は、どのようなメカニズムでこれらのペプチドが細胞内に導入されるかを理解し、高い膜透過能と細胞選択能を併せ持った新しい細胞内薬物導入ペプチドの開発を目的とし、具体的には、①アルギニンペプチドの膜透過機序の解明、②新しい概念による細胞内核酸送達系の開発、③細胞への標的化の制御を目指した。研究結果を以下に示す。

①に関しては、配列や構造を念頭にデザインしたアルギニンペプチドと細胞生化学的手法を併用し検討を行った結果、ペプチドとの相互作用により、細胞骨格タンパク質の構造変化とマクロピノサイトーシスと呼ばれる特殊な取り込み系が活性化されることを見出した。②に関しては、北海道大学薬学研究科原島秀吉教授との共同研究で、ステアaryl R8 ペプチドをリポソームに埋め込むことにより、表層に R8 ペプチドが呈示されたリポソームの調製に成功した。このリポソームに DNA を内包させることで、アルギ

ニンペプチドを用いての細胞導入の際に問題になる DNA とのアグリゲーションを回避し、アルギニンペプチドの性質を活かした形での遺伝子移送系を樹立することができた。③に関しては、具体的な設計指針を立てるには至らなかった。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2006 年度特定研究領域「バイオセンサーによる細胞内イメージングのための対イオン送達法の最適化」及び②2007-8 年度特定領域研究「細胞内可視化・ハイスループット検出系創出のための効率的細胞導入法」では、アルギニンペプチドを移送ベクターとして、ピレンブチレートなどの疎水性対イオンを共存させることにより、¹⁵N ラベルしたタンパク質を細胞内に導入し、NMR を用いて細胞内でのタンパク質の姿をその場計測することに世界に先駆けて成功した。③2005-8 年度 JST SORST「細胞を標的とする送達ペプチド：機能解析と制御」では、遺伝子を内包しアルギニンペプチドが高密度に表面に提示されたリポソームを開発。これを用いてアデノウィルスを用いた方法に匹敵する効率での遺伝子導入が達成された。④2005-6 年度基盤研究(B)「細胞内標的ペプチドベクターの開発と細胞内送達の実タイム追跡」では、細胞内に移行する細胞透過ベクターペプチドをリアルタイムに観察し、核やミトコンドリアといった細胞内器官局在化ペプチドとのハイブリダイゼーションによる細胞内での動態変化に関して検討を行った。⑤2007-9 年度基盤研究(A)「膜透過ペプチドの細胞移行のケミカルバイオロジー」では、アルギニンに富む塩基性膜透過ペプチドの細胞内移行におけるマクロピノサイトーシス誘導受容体を見出だした。⑥2009-11 年度 JST 戦略的国際科学技術協力推進事業「核酸医薬品伝達のための新規方法論の開発」では、膜透過性のペプチドとの複合体形成により効果的に標的細胞へのオリゴ核酸の導入を図り、遺伝子発現の調節、特に遺伝子を不活性化するための新しい方法論の開発を目指している。

(c) 主要論文

- ①Nakase, I., Tadokoro, A., Kawabata, N., Takeuchi, T., Katoh, H., Hiramoto, K., Negishi, M., Nomizu, M., Sugiura, Y., Futaki, S., Interaction of arginine-rich peptides with membrane-associated proteoglycans is crucial for induction of actin organization and macropinocytosis, *Biochemistry*, 46 (2), pp. 492-501 (2007)
- ② Futaki, S., Oligoarginine vectors for intracellular delivery: Design and cellular-uptake mechanisms, *Biopolymers - Peptide Science Section*, 84 (3), pp. 241-249 (2006)
- ③Khalil, I.A., Kogure, K., Futaki, S., Harashima, H., High density of octaarginine stimulates macropinocytosis leading to efficient intracellular trafficking for gene expression, *Journal of Biological Chemistry*, 281 (6), pp. 3544-3551 (2006)

(9) 眞鍋史乃（課題名：糖鎖迅速合成と多様性合成への挑戦）

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

糖鎖は生体内において様々な活性を持つことが知られているが、現在の有機化学的手法による合成では糖鎖延長合成に必要である素反応の種類は限られているにも関わらず、反応終了後の精製に多大な労力と時間が必要という問題がある。本研究はこれらの問題点を解決するために、糖鎖合成自動化、機械化することを目的とし、また、糖鎖ライブラリーの構築法について検討も行った。研究結果を以下に示す。

①糖鎖はグリコシル化反応、一時的保護基の除去反応の素反応の繰り返しからなる行程を経て合成される。この一連の糖鎖合成を自動化、機械化するためにまず、一つひとつのマニュアル作業の機械化において解決すべき点を洗い出し、機械化を目的とした反応系を最適化した結果、反応容器、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行う精製部、熱循環制御ユニット、真空制御ユニット、動作制御部などから成るシステムが完成した。グリコシル化反応、キャッピング反応、脱保護反応それぞれが自動的に進行することを確認している。②PEGを用いる糖鎖迅速合成において6糖の合成に成功し、さらにこの6糖をもとにして糖転移酵素の基質特異性を利用しての糖鎖ライブラリーの合成を行った。③研究当初には考えていなかったアミノ糖に関する新規 1,2-cis グリコシル化反応を見出した。この反応は有用性のみならず、メカニズムの観点からも現時点で説明できない部分があり、非常に興味深く今後発展が期待される。

(b) さきがけ終了後の発展状況

さきがけにおいて取り上げた研究の糖鎖迅速合成法の開発は期間内にほぼその目的を達成している。①2007 - 8 年度基盤研究 (C) 「高選択性糖供与体の反応メカニズム解析」が上記研究結果③の発展研究であること別にすれば、②2005 - 9 年度特定領域研究「遺伝子およびドラッグデリバリーシステムのがん臨床応用をめざす研究」(共同研究)、③2009 - 10 年度基盤研究 (C) 「コンフォメーションが固定されたピラノシドの特異な反応性」などの研究はいずれも糖鎖迅速合成法とは関係なく、また同手法がツールとして使用されたか不明である。しかし、糖鎖延長合成に多大な労力と時間が必要という大問題を解決したさきがけ研究の成果は、本研究者の行っている複合糖質を中心とした、立体、選択的グリコシル化反応の開発などの反応開発、生体内高分子を基盤とした生理活性物質の合成などの研究を遂行するためのみならず、必要に応じてほかの多くの研究者によって使われていくものと思われる。

(c) 主要論文

①Manabe, S., Ishii, K., Ito, Y., N-benzyl-2,3-oxazolidinone as a glycosyl donor for selective α -glycosylation and one-pot oligosaccharide synthesis involving 1,2-cis-glycosylation, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (33), pp.

10666-10667 (2006)

②Hanashima, S., Inamori, K.-I., Manabe, S., Taniguchi, N., Ito, Y., Systematic synthesis of bisubstrate-type inhibitors of TV- acetylglucosaminyltransferases, *Chemistry - A European Journal*, 12 (13), pp. 3449-3462 (2006)

③Hanashima, S., Manabe, S., Ito, Y., Divergent synthesis of sialylated glycan chains: Combined use of polymer support, resin capture-release, and chemoenzymatic strategies, *Angewandte Chemie - International Edition*, 44 (27), pp. 4218-4224 (2005)

(10) 村上 啓寿 (課題名: 蛋白核外移行を制御する生物活性物質の合成)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

エイズウイルスやがん細胞において、特定のアミノ酸配列を有する蛋白が核から細胞質へと輸送され、そこで機能することにより自らの増殖に関与していることが解明されている。本研究は、薬用植物からこれらの蛋白の核から細胞質への移行過程を制御する化合物を見出し、その分子をシーズと位置づけ、より作用の増強された抗エイズ薬や抗がん剤に繋がるリード化合物の合成を行うことを目的とする。研究結果を以下に示す。

①これまで服用経験のある薬用植物から新規核外移行シグナル (NES) 含有蛋白核外移行阻害天然物探索を行い、新規活性成分として 1'-acetoxychavicol acetate (ACA) および valtrate を発見した。これらは、宿主細胞であるリンパ球細胞にほとんど傷害性を示すことなく、低濃度で HIV-1 ウィルスの増殖を阻害し、また、MAPKK が活性化されている腫瘍細胞株に対して選択的な生育阻害を示すことを明らかにした。②ACA の不斉合成法を確立し、NES 含有蛋白核外移行阻害活性がシーズとして位置づけた天然物の ACA より 50 倍強い活性をもつハロゲンアナログの設計・合成に成功した。③valtrate については、5,6-dihydrovaltrate の合成を達成するとともに、本合成アナログが天然物と同程度の NES 含有蛋白核外移行阻害能を有することを見出した。④これまで全く見出されていない NES 非アンタゴニスト作用 MAPKK 核外移行阻害剤の探索を行った結果、中央アフリカ薬用植物から 2 種の活性化合物を同定。また、南米産薬用植物から活性新規化合物を単離した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2007-8 年度基盤研究(C)「蛋白核外移行阻害天然物をシーズとする新規医薬リード化合物の創製」では、NES アンタゴニスト作用蛋白核外移行阻害天然物である 1'-acetoxychavicol acetate および valtrate について、活性発現部位ならびに作用メカニズムを考慮することにより、活性の増強されたアナログの創成に成功した。また、NES 非アンタゴニスト作用蛋白核外移行阻害天然物 peumusolide A を見出し、その絶対構造を明らかにするとともに、アナログの効率的な合成法を確立した。②2009-11 年度

基盤研究(C)「活性天然物由来プローブ分子による新規抗がんおよび抗 HIV 標的蛋白の解明」は、がん細胞増殖に關与する MEK やエイズウイルス(HIV)の複製に關与する Rev 蛋白の核外移行阻害天然物の peumusolide A と Rev 蛋白核外移行阻害天然物 osthol の作用機序を明らかにすることを目的としたもので、前者については、既に開発した手法を利用して側鎖末端に水酸基を有するアナログの合成。また、後者については、第 2 世代の Grubs 触媒を用いた閉環メタセシスを鍵反応とする methoxyl 基を水酸基に置換したアナログの実用的な合成法を確立している。

(c) 主要論文

①Tamura, S., Hattori, Y., Kaneko, M., Shimizu, N., Tanimura, S., Kohno, M., Murakami, N., Peumusolide A, unprecedented NES non-antagonistic inhibitor for nuclear export of MEK, *Tetrahedron Letters*, 51 (13), pp. 1678-1681 (2010)

②Tamura, S., Shiomi, A., Kaneko, M., Ye, Y., Yoshida, M., Yoshikawa, M., Kimura, T., Kobayashi, M., Murakami, N., New Rev-export inhibitor from *Alpinia galanga* and structure-activity relationship, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 19 (9), pp. 2555-2557 (2009)

③Liu, Y., Murakami, N., Ji, H., Abreu, P., Zhang, S., Antimalarial flavonol glycosides from *Euphorbia hirta*, *Pharmaceutical Biology*, 45 (4), pp. 278-281 (2007)

(11) 森田 靖 (課題名：スピン非局在型有機中性ラジカルの創製とその電子構造・物性の解明)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、電荷移動錯体中における水素結合の電子的効果に基づく開殻有機分子の合成と物性の制御、電子スピンの分子骨格全体に広く非局在化する面構造を有する安定な開殻有機分子の合成と、電子スピン密度分布のトポロジー的対称性に着目した物性発現を目的とした。研究結果を以下に示す。

①電動度の低い半導体あるいは絶縁体になることが予想される構成分子を用い、電荷移動錯体中における水素結合の電子的な効果を利用した水素結合型の高電動性を発現する分子性金属を創出した。②新たに合成した三つの t-ブチル基を有するフェナレニル誘導体およびその骨格上に二つの窒素原子を導入した誘導体は安定な中性ラジカルで、溶液中において連続的な色調変化が特徴のサーモクロミズムを伴う会合挙動を示すことを見出した。これは、開殻有機分子結晶においては世界で初めての例である。③代表的な電子供与体であるテトラチアフルバレン (TTF) を導入した 6OP-TTF を設計・合成し、純有機開殻分子を基盤としたスピンスイッチングシステムを初めて実現した。④C60 の部分骨格であるコラヌレンを基盤にした曲面 π 拡張共役型の中性ラジカルを分子設計し、コラヌレンの曲面 π 共役系に電子スピンの大きく流れ込んだ中性ラジカルを合

成・単離することに初めて成功した。⑤ニトロニルニトロキシド (NN) に関して face-to-face 型構造を有する NN 会合ダイマーと NN とヨウ素による分子性錯体を見出した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2007-8 年度基盤研究(B)「外部環境応答型の電子スピン構造を有する有機ラジカルの合成」及び②2008 年度特定研究領域「スピン非局在型の安定な有機中性ラジカルの光化学反応とフォトニクス機能開発」では、分子骨格全体に広く非局在化した電子スピンを有し、空気中でも安定な中性ラジカルである 6-オキソフェナレノキシルに着目し、電子供与性分子や相補的水素結合が可能な核酸塩基類等を結合させた中性ラジカルを合成し、溶液状態における溶媒や温度変化、光照射などに応答した分子内電子移動の動的な挙動や、電子スピンの非局在化様式を明らかにした。また、③2009-10 年度挑戦的萌芽研究「多重らせんオリゴイミダゾール金属錯体のヘリシティに起因した光学活性化と機能化」や④2010-11 年度基盤研究(B)「ヘテロ原子修飾型開設グラフェンの精密合成と物性開発」(ともに結果は未発表)などの研究を通して、有機分子に基づく新しい物性の発現を追及している。

(c) 主要論文

①Morita, Y., Suzuki, S., Fukui, K., Nakazawa, S., Kitagawa, H., Kishida, H., Okamoto, H., Naito, A., Sekine, A., Ohashi, Y., Shiro, M., Sasaki, K., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Nakasuji, K., Thermochromism in an organic crystal based on the coexistence of \cdot And $-\text{dimers}$, *Nature Materials*, 7 (1), pp. 48-51 (2008)

②Kamada, K., Ohta, K., Kubo, T., Shimizu, A., Morita, Y., Nakasuji, K., Kishi, R., Ohta, S., Furukawa, S.-I., Takahashi, H., Nakano, M., Strong two-photon absorption of singlet diradical hydrocarbons, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (19), pp. 3544-3546 (2007)

③Suzuki, S., Morita, Y., Fukui, K., Sato, K., Shiomi, D., Takui, T., Nakasuji, K. Aromaticity on the pancake-bonded dimer of neutral phenalenyl radical as studied by MS and NMR spectroscopies and NICS analysis, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (8), pp. 2530-2531 (2006)

(12) 山子 茂 (課題名: 新しいリビングラジカル重合による有機ナノ分子合成)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 (TERP) を実践的に利用するための問題点の解明と、生成する重合体の分子量およびその分布を高度に制御する方法の確立、そして開発した方法による構造の制御された有機材料、有機-無機ハイ

ブリッド材料などのナノ構造材料の創製を目的とした。研究結果を以下に示す。

①反応機構の解明により、第 1 世代 TERP では熱解離による重合開始ラジカルの供給過程が律速段階であることが判明した。そこでアゾ開始剤を炭素ラジカル供給源として加えることで、交換連鎖反応のみを利用した高速重合系の開発に成功した。本重合系は高い汎用性を持ち、スチレン系、(メタ)アクリル酸エステル、アミド、様々な極性官能基を持つビニルモノマーなどの重合に適用できる。②上記反応機構解析の結果は、用いるヘテロ元素化合物を選択することで交換連鎖反応をより活性に行い、さらに高度に重合を制御できる可能性を示唆している。そこで有機アンチモン化合物を用いて重合反応 (SBRP) の検討を行った結果、上記と同じ共役モノマーや非共役モノマーの重合を高度に制御できることがわかった。③さらに有機ビスマス化合物を使用した重合反応 (BIRP) の検討を行った結果、BIRP は重合速度および反応制御のいずれにおいても、TERP や SBRP より優れていることを明らかにした。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2005-7 年度基盤研究(A)「高周期 15 族元素化合物を用いる新ラジカル化学の創製」では、新たに設計、合成した有機アンチモンおよびビスマス化合物をリビングラジカル重合の連鎖移動剤として使用し、有機テルル化合物を上回る重合体の分子量と分子量分布の制御を達成した。②2006 年度特定研究領域「ヘテロ元素の高次活用による新しい連続的な分子変換法」では、有機テルル化合物とルイス酸を用い、高い重合制御でビニルエーテルのリビングカチオン重合を行うことに成功。また、有機ビスマス化合物を炭素ラジカル前駆体として用い、それに基づく新しいリビングラジカル重合系の開発に成功した。③2006-9 年度特定研究領域「高周期ヘテロ元素の相乗効果を利用したラジカル反応の高次制御」では、光刺激を用いる高効率的で高い重合制御を示す新しいリビングラジカル重合条件の開発や、ヘテロ元素種の反応性を活かしたリビング重合体の末端における反応の開発による、高分子化合物の超精密合成法の開発を行った。④2010 年度 JST CREST「超分子化学的アプローチによる環状 π 共役分子の創製とその機能」では、カーボンナノチューブの部分構造を持つシクロパラフェニレンに代表される環状 π 共役分子の創製と、これらの π 共役分子が積層した高次構造体の構築による機能化と共に基礎物性の解明を行い、未開拓分野である環状 π 共役分子の科学・技術の確立を目指している。

(c) 主要論文

① Yamago, S., Precision polymer synthesis by Degenerative transfer controlled/living radical polymerization using organotellurium, organostibine, and organobismuthine Chain-Transfer agents, *Chemical Reviews*, 109 (11), pp. 5051-5068 (2009)

②Yusa, S.-I., Yamago, S., Sugahara, M., Morikawa, S., Yamamoto, T., Morishima, Y., Thermo-responsive diblock copolymers of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) synthesized via organotellurium-mediated controlled radical polymerization (TERP), *Macromolecules*, 40 (16), pp. 5907-5915 (2007)

③ Yamago, S., Development of organotellurium-mediated and organostibine-mediated living radical polymerization reactions, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 44 (1), pp. 1-12 (2006)

2.2.3 3期生(6名)

(1) 侯 召民 (課題名 : d-f 遷移金属混合型錯体による新反応場の構築)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、希土類の錯体を利用した触媒反応場の構築、特に複数の金属核が協奏的に作用する多核構造を持つ新しい希土類錯体触媒や、希土類を性質の異なる他の遷移金属と結び付けた錯体触媒 (d-f 遷移金属混合型錯体) の開発、さらに、それらの新しい触媒を用いた新しい物質変換反応の開発を目的とした。研究結果を以下に示す。

①これまで合成が困難とされてきた一連のハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体の合成を、トリアルキル錯体を出発原料として各種配位子との酸-塩基交換反応により達成した。また、同様の手法を用いて二核ビスアルキル錯体、非メタロセン型ビスアルキル錯体の合成を行なった。②カチオン性モノアルキル希土類種が各種オレフィンの重合反応において特異な触媒活性を示すことを見出した。例えば、ビスアルキルイットリウム錯体から調製したカチオン種を用いることで、イソプレンのアイソ特異的 3,4-重合反応を極めて高い位置及び立体選択性にて達成した。③複数の希土類金属核によって構成される協奏的反應場の構築については、上記ハーフサンドイッチ型希土類錯体と水素または Ph_3SiH と反応させることで四個の希土類核をもつ一連のポリヒドリド錯体の合成と構造解析に初めて成功した。④上記ハーフサンドイッチ型希土類ビスアルキル錯体と多核ポリヒドリド希土類錯体に関する知見に基づき、希土類と d-ブロック遷移金属をヒドリド等で架橋した種々の異種遷移金属混合型多核ポリヒドリド錯体の合成に成功した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2006-8 年度基盤研究 (A) 「希土類錯体を基盤とする新触媒の開発」では、希土類ジアルキル錯体から調製される触媒活性種を用い、従来の触媒では得ることが出来なかった新規ポリマーの合成や、希土類ヒドリドクラスターを基盤とする d.f 異種金属クラスターの合成に成功。②2006-9 年度特定研究領域「希土類ヒドリドクラスターを基盤とする多金属触媒」では、希土類を基盤とする多金属触媒により、一酸化炭素からの選

択的エチレン生成反応や、末端アルキンとイソシアニドの選択的クロスカップリング反応、イソプレンの位置・立体選択的重合反応などを開発。③2009-11年度基盤研究(S)「希土類元素を基盤とする新反応場の構築」では、立体的に小さい配位子を有するハーフサンドイッチ型スカンジウム錯体を用いた触媒系がイソプレンとエチレンのランダム共重合反応に高い触媒活性を示し、一方、より立体的に嵩高い配位子を持つスカンジウム錯体を用いた系により、エチレンとイソプレンの交互共重合反応をほぼ完璧な選択性で進行させることに成功した。

(c) 主要論文

①Ohishi, T., Nishiura, M., Hou, Z., Carboxylation of organoboronic esters catalyzed by N-heterocyclic carbene copper(I) complexes, *Angewandte Chemie - International Edition*, 47 (31), pp. 5792-5795 (2008)

②Zhang, L., Suzuki, T., Luo, Y., Nishiura, M., Hou, Z., Cationic alkyl rare-earth metal complexes bearing an ancillary bis(phosphinophenyl)amido ligand: A catalytic system for living cis-1,4-polymerization and copolymerization of isoprene and butadiene, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (11), pp. 1909-1913 (2007)

③Hou, Z., Luo, Y., Li, X., Cationic rare earth metal alkyls as novel catalysts for olefin polymerization and copolymerization, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (14), pp. 3114-3121 (2006)

(2) 忍久保 洋 (課題名：水の特異性を活かした新反応系の開発)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、水を有機溶媒の単なる代替として用いるのではなく、水の極性、水中での基質間の相互作用など有機溶媒にはない特異な性質を活用し、水中に特異的な新現象を発見すること、あるいは有機溶媒中では達成できない特徴ある反応を実現することを目的とした研究を行い、以下の成果を得た。

①水溶性ロジウム触媒を用いて二相系でアセチレン化合物から、大量の溶媒を用いることなく中員環・大員環化合物を一般性よく合成できることを示した。②水溶性パラジウム錯体を用いて、室温でアミンやジケトン類を求核剤とする典型的な辻-Trost 反応がアリルアルコールをアリル源として水中で円滑に進行することを見出した。③水素化やヒドロシリル化などに高い触媒活性を示すロジウムカチオン性錯体を、水中で塩化ロジウム錯体をアニオン性の界面活性剤とともに水に溶解させるだけで水和により得られることを明らかにした。④ポルフィリン合成におけるアルデヒドとピロールの脱水縮合反応を水中で行うと、通常得られるはずの環拡張ポルフィリンはほとんど生成せず、それらより架橋炭素が少ない環拡張コロールが生成していることを発見した。⑤イリジウム

触媒による芳香族化合物のホウ素化をポルフィリンに適用し、従来は合成が困難であったβ置換ポルフィンを合成する手法を開発した。これから空气中室温でも安定なピラジカル分子である二重縮環コロール二量体の合成につながった。

(b) さきがけ終了後の発展状況

以下のようなポルフィリン化学を中心とした発展研究を行っている。①2007年度特定領域研究「ポルフィリンの内外に二つの金属をもつ複核錯体の触媒機能」、②2006-2008年度若手研究(A)「遷移金属触媒反応を活用した革新的ポルフィリン変換法の開発」、③2006-2008年度萌芽研究「水中での新規環拡張ポルフィリンの合成と機能」では、さまざまな新しいポルフィリン誘導体を合成した。④2008-2009年度特定領域研究「ポルフィリンの内外に2つの金属をもつ複核錯体の触媒機能」では、β-ビピリジルポルフィリンとターピリジニルテニウム(II)錯体を混合しルテニウムがポルフィリンにη²配位したπ錯体が得られた。⑤2009-2010年度新学術領域研究(研究領域提案型)「曲面ポルフィリン二量体「ポルフィリノファン」の合成と物性」では、かさ高い置換基としてトリフェニルメチル基を導入したジアミノポルフィリンの合成に成功。⑥2009-2011年度若手研究(A)「ホウ素化ポルフィリンを活用した機能性分子の合成」では、β,β'-ジボリルポルフィリンと1,4-ジブromoピリジンとの鈴木-宮浦カップリングによって、大環状ポルフィリン多量体をサイズ選択的に最大8量体まで効率よく合成することに成功。

(c) 主要論文

①Shinokubo, H., Osuka, A., Marriage of porphyrin chemistry with metal-catalysed reactions, *Chemical Communications*, (9), pp. 1011-1021 (2009)

②Tanaka, Y., Saito, S., Mori, S., Aratani, N., Shinokubo, H., Shibata, N., Higuchi, Y., Yoon, Z.S., Kim, K.S., Noh, S.B., Park, J.K., Kim, D., Osuka, A., Metalation of expanded porphyrins: A chemical trigger used to produce molecular twisting and Möbius aromaticity, *Angewandte Chemie - International Edition*, 47 (4), pp. 681-684 (2008)

③Hisaki, I., Hiroto, S., Kim, K.S., Noh, S.B., Kim, D., Shinokubo, H., Osuka, A., Synthesis of doubly β-to-β 1,3-butadiyne-bridged diporphyrins: Enforced planar structures and large twophoton absorption cross sections, *Angewandte Chemie - International Edition*, 46 (27), pp. 5125-5128 (2007)

(3) 浜地 格 (課題名: 巨視的応答性を有する超分子ポリマーの創製)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、固相合成法による超分子形成能を持った小分子化合物ライブラリーの構築

とその超分子構造の精密な構造解析を行ない、得られた知見を基にした合理的デザイン指針を確立し、ナノメートルレベルの分子設計によってマクロ動的機能を制御できる新機能材料としての超分子ポリマーの探索・創製を目的とした。研究結果を以下に示す。①糖脂質を基本骨格とする、低濃度で水をゲル化することのできる小分子ヒドロゲル化剤をリード化合物として、固相合成法および液相合成法の両方を用いて、ヒドロゲルを形成する糖脂質誘導体を新たに 10 種類以上見出した。②超分子型ゲルの形成は熱可逆的であり、ゲル化剤は水をゲル化する過程で自己組織的に繊維状の会合体を形成する事が確認された。③光応答性超分子ヒドロゲルと pH 応答性の超分子ヒドロゲルの開発に成功した。④超分子ヒドロゲル中での酵素反応について検討し、ヒドロゲルの内水相では酵素が安定に存在できるだけでなく、酵素反応自体も阻害されないことが確認された。この知見を基に、超分子ヒドロゲルをダウンサイジングしたタンパク質のマイクロアレイ化に成功した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2005 - 2008 年度特定領域研究「生体シグナル解析用分子材料群の創製」では、細胞機能を制御する生体機能シグナルをハイスループットに検出・分析できるセンサーやプローブを、人工小分子から核酸、ペプチド、タンパク質、ナノ構造体を基盤として開発することに成功した。②2006 - 2009 年度基盤研究(A)「細胞複雑系での適用をめざしたタンパク質有機化学の新手法開発」では、細胞のような様々な生理活性物質が共存している複雑なシステムにおいて、特定のタンパク質だけを選択的に標識(ラベル化)することを可能にする化学的手法の開発に成功した。③2009 - 2011 年度新学術領域研究(研究領域提案型)「準安定状態の動態を分子レベルで可視化する 1 分子観測技術の開発」は、特定のタンパク質を選択的に小分子プローブによりラベル化する新手法/技術を開発し、様々な分光学的手法でタンパク質機能解析を可能とするための新しい方法論の確立を目的としている。④2008 - 2011 年度 JST CREST「動的応答特性を有するナノ構造体の構築と精密バイオ機能化」では、細胞の内側に侵入し、あるいは外側からソフトに作用することによって、細胞や組織の状態を精密センシングし、あるいはその機能を制御できる 3 次元自己組織化ナノ構造体の創製を目的としている。

(c) 主要論文

- ① Ojida, A., Takashima, I., Kohira, T., Nonaka, H., Hamachi, I., Turn-on fluorescence sensing of nucleoside polyphosphates using a xanthene-based Zn(II) complex chemosensor, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (36), pp. 12095-12101 (2008)
- ② Matsumoto, S., Yamaguchi, S., Ueno, S., Komatsu, H., Ikeda, M., Ishizuka, K., Iko, Y., Tabata, K.V., Aoki, H., Ito, S., Noji, H., Hamachi, I., Photo gel-sol/sol-gel

transition and its patterning of a supramolecular hydrogel as stimuli-responsive biomaterials, *Chemistry - A European Journal*, 14 (13), pp. 3977-3986 (2008)

③Koshi, Y., Nakata, E., Yamane, H., Hamachi, I., A fluorescent lectin array using supramolecular hydrogel for simple detection and pattern profiling for various glycoconjugates, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (32), pp. 10413-10422 (2006)

(4) 古田 弘幸 (課題名: 異種ポルフィリノイドの創製)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

π 共役系化合物は光・電子・磁気機能性材料を始めとして、医療、診断など、幅広い分野への応用展開が期待されている。本研究は、代表的 π 共役環状分子であるポルフィリンを変異させることにより異種ポルフィリノイドを創製し、従来のポルフィリン化合物ではなし得ない特性を持つ機能性分子群を出現させることを目的とし、以下の成果を得た。

①ピロール環の結合位置を α から β 位へ変化させるという「混乱アプローチ」法により、多様な種類の「混乱型」ポルフィリノイドを合成し、本法がポルフィリン変異種創製の有効かつ一般性のある手法になりうることを証明した。②混乱ピロールの導入がもたらす影響・効果について、構造、物性、機能のそれぞれの側面から検討し、反転による環拡張系の構造安定化作用、アニオン認識相互作用、近赤外発光のダイナミクスの詳細を明らかにした。③N-混乱ピロールユニットを持つ NCP 以外の各種縁体について、その合成を試み一連の新規混乱ポルフィリノイドの合成に成功した。ヘキサフィリンやオクタフィリンは近赤外領域に発光することが確認され、光通信用レーザー光源や生体内イメージングなどへの応用展開の可能性が示唆された。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2009 - 2010 年度新学術領域研究(研究領域提案型)「四重 N - 混乱オクタフィリンの合成と機能」では、任意の位置に任意の数の混乱ピロールを配置した多重 N-混乱ポルフィリノイドを合成する目的で、中間体となるピロール二量体(ジピロメタン)、三量体(トリピラン)、四量体(ビラン)、五量体を合成、さらに 10 数種類に及ぶ混乱型オリゴピロール化合物の効率的な合成に成功した。そのほか、ピロール環の結合位置をシフトする「混乱アプローチ法」を指導原理とする合成戦略の下、②2011 年度新学術領域研究(研究領域提案型)「N-混乱ポルフィリノイドを用いる高次 $d\pi$ 共役系の創製」、③2010 - 2011 年度基盤研究(B)「N-混乱コロールの合成と金属錯化に関する研究」、④2010 - 2011 年度挑戦的萌芽研究「カルベン型配位子能をもつ N-混乱ポルフィリノイドの合成と応用」などの研究を通して、光・電子・磁気機能性材料、多電子酸化還元触媒などを目指し、従来のポルフィリン化合物では実現できなかったような高機能を発揮

する異種ポルフィリノイド化合物の創製を目指して研究を行っている。

(c) 主要論文

- ①Togano, M., Ikeda, S., Furuta, H., Synthesis, reactivity, and properties of N-fused porphyrin rhenium(I) tricarbonyl complexes, *Inorganic Chemistry*, 46 (23), pp. 10003-10015 (2007)
- ②Maeda, H., Furuta, H., A dozen years of N-confusion: From synthesis to supramolecular chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 78 (1), pp. 29-44 (2006)
- ③Srinivasan, A., Furuta, H., Confusion approach to porphyrinoid chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 38 (1), pp. 10-20 (2005)

(5) 松田建児 (課題名: フォトクロミック情報処理システムの構築)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

フォトクロミック分子の双安定な二つの状態の間では、吸収スペクトルだけでなく様々な物性が変化し、これを情報の変化としてとらえると、フォトクロミック反応による光スイッチングは、情報の光スイッチングを行っている事になる。本研究は、このような光スイッチング分子としての熱不可逆、高い繰り返し耐久性などの特徴を持つジアリールエテンに着目し、その誘導体を用いて新しい情報伝達系の構築を目的とし、以下の成果を得た。

①ジアリールエテンで連結された2個のニトロニルニトロキシド (NN) 間の磁気的相互作用は、150倍以上の効率で光スイッチされるが、光反応量子収率が著しく低下するという問題点があった。そこでスイッチングユニットをオリゴマーの中央に配置し、また、NNの反応点のメチル基をメトキシ基に置き換え、変換率を82%まで向上することができた。②ある種のジアリールエテンが電気化学的な酸化により閉環反応や開環反応することを見出し、その反応機構を解明した。③フォトクロミック分子をスイッチング素子として用いるために金をインターフェースとしてジアリールエテンの末端にチオール基とアルキル基を導入すると、金微粒子上でもフォトクロミック反応が進行することを明らかにした。さらに、両方にチオール基が付いた化合物で金微粒子ネットワークを形成させ、楕型電極の上において電導性の光スイッチングを試みたところ、電導性は紫外光の照射とともに増加し、可視光の照射で減少した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

以下のような発展的研究を行っているが、結果はいずれも未発表である。①2007-10年度若手研究(A)「ジアリールエテン-金微粒子複合系での電導性光スイッチング」では、ジアリールエテンに代表される環状6 π 電子系の分子の右と左に配置した有機ラジカル間の交換相互作用が起こすスイッチングを用いて「分子エレクトロニクス」分野に

おける分子の電気伝導性のスイッチングを達成することを目的とした。②2007-10 年度特定領域研究「アバランシェ型フォトクロミック反応系の構築」では、環状 6 π 電子系の光による一部の閉環/開環反応が連鎖的に反応することに着目し、光・電気という二つの刺激に応答し、アバランシェ(連鎖)反応性を持つフォトクロミック-エレクトロクロミック反応系を構築することを目的とする。③2011 年度基盤研究(B)「表面・界面での多機能スイッチング分子ナノサイエンス」

(c) 主要論文

①Matsuda, K., Yamaguchi, H., Sakano, T., Ikeda, M., Tanifuji, N., Irie, M., Conductance photoswitching of diarylethene-gold nanoparticle network induced by photochromic reaction, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (43), pp. 17005-17010 (2008)

②Ikeda, M., Tanifuji, N., Yamaguchi, H., Irie, M., Matsuda, K., Photoswitching of conductance of diarylethene-Au nanoparticle network, *Chemical Communications*, (13), pp. 1355-1357 (2007)

③Hirose, T., Matsuda, K., Irie, M., Self-assembly of photochromic diarylethenes with amphiphilic side chains: Reversible thermal and photochemical control, *Journal of Organic Chemistry*, 71 (20), pp. 7499-7508 (2006)

(6) 和田 健彦 (課題名: 生体高分子組織化の可逆的制御と機能材料への展開)

(a) さきがけ期間中の主な研究成果

本研究は、アンチセンス法などの遺伝子治療において外部刺激により核酸認識制御機能を有する人工核酸を用いる事により、がん細胞で治療効果を発現するのみならず、ごく初期の見えないガン細胞においても抑制機能を発現しうる、次世代の遺伝子治療薬として期待される人工核酸の創製を目的とする。研究結果を以下に示す。

①生体適合性と高い細胞膜透過性を有し、がん細胞特異的遺伝子治療に適用可能なペプチドリボ核酸 (PRNA) 誘導体合成のために、種々の配列を有する 24 量体程度のオリゴ PRNA の簡便かつ高収率固相合成法を確立し、PRNA 主鎖骨格への機能性アミノ酸や、ペプチド核酸 (PNA) そして DNA の簡便な導入を可能とした。②PRNA はホウ酸存在下 pH などを外部刺激として、標的 RNA との錯体形成・解離の可逆的制御が可能な次世代の遺伝子治療薬としての潜在能力を有することを明らかにした。③ PRNA に細胞膜透過性を付与するため、アルギニンを α -PRNA 骨格に組み込んだ非常に高効率に細胞内に取り込まれる新規 PRNA を設計・合成した。④細胞内へのホウ酸類の投与方法・投与濃度の問題を解決するため、ホウ酸を塩基部配向規制因子として内部因子化した新規 α -PRNA を設計・合成した。⑤アンチセンス分子として DNA の両末端に PRNA を導入した新核酸モデルである PRNA-DNA-PRNA キメラ分子を設計した。

(b) さきがけ終了後の発展状況

①2009-2010 年度挑戦的萌芽研究「クリックケミストリーを活用した自己複製・増幅能を有するナノバイオシステムの創製」では、アジド基を導入したリボヌクレオシド誘導体の合成と、アルキン部位を導入したイソポリグルタミン鎖を骨格とするアミノ酸誘導体の合成を検討し、課題としたナノバイオシステム構築に供するモノマーならびに主鎖骨格合成法の確立に成功した。②2009 - 2010 年度新学術領域研究(研究領域提案型)「生体高分子を足場とするソフトインターフェースを活用した超分子不斉光反応系の創製」では、実用的な光反応基質としてアントラセン-2-カルボン酸(AC)ならびに 2-ヒドロキシアントラセン(HA)に着目し、これまでに中程度の収率で HA の合成法の確立に成功した。③2009 - 2011 年度基盤研究(B)「テーラーメイド生体高分子を活用した環境調和型不斉光反応ナノバイオリアクターの創製」では、生体高分子をキラル反応場とする超分子不斉光化学反応における不斉源効率の飛躍的な向上を目指し、キラル生体高分子ナノバイオリアクターの触媒的機能付与を実現する光反応基質の検討を中心に研究を推進。また、④2011 年度新学術領域研究(研究領域提案型)「生体高分子の有するソフトインターフェースを活用した新奇超分子不斉光化学反応系の構築」の研究も開始している。

(c) 主要論文

- ①Wada, T., Sawa, N., Sato, H., Kikkawa, M., Onodera, K., Sakamoto, S., Inoue, Y., Active control by external factors of DNA recognition behavior of α -peptide ribonucleic acids containing basic amino acid residues, *Chemistry Letters*, 39 (2), pp. 112-113 (2010)
- ②Sawa, N., Wada, T., Inoue, Y., Synthesis and DNA-recognition behavior of a novel peptide ribonucleic acid with a serine backbone (oxa-PRNA), *Tetrahedron*, 66 (1), pp. 344-349 (2010)
- ③Wada, T., Sawa, N., Sato, H., Futaki, S., Inoue, Y., Effects of arginine residue introduction upon interaction and complexation behavior of peptide ribonucleic acids (PRNAs) with RNA: synthesis and properties of alpha-containing arginine, *Nucleic acids symposium series*, (52), pp. 673-674 (2008)

2.3 第2章のまとめ

当研究領域は、持続可能な社会に必要とされる物質の合成を賢い制御によって実現することを目指したもので、表 2-5 に各研究課題の成果が引用した主な反応と、それを実

現させた制御をまとめておいた。制御方法については、評価報告書では必ずしも明確でない研究課題もあり、それらについてはややあいまいではあるが「反応条件」としておいた。

また、表 2-5 には前章の 1.3 節に記したものと一部重複するが、研究総括の所見を要約して示した。これからわかるように、当初狙いとした新現象、新反応、新概念に基づく有機合成の革新的手法と新機能物質の創製について、次世代の有機合成を先導する研究成果が多数得られた。直接的な成果とともに、2.1.3 項に述べたようにその成果がきっかけに推定 20 件近い民間企業との共同研究が発足しており、今後の実用化への道筋が付き、社会への具体的な還元が期待できる。

以上を裏付ける数値を上げると、まず全研究者から国内で出願された総特許数は 178 件で、内さきがけ研究の成果によるものと思われる数は 118 件にも及んでおり、また海外出願数は、それぞれ 42、32 件であった。いろいろな理由はあるが、さきがけ研究の成果としての特許が出されていない研究者も 7 名に及ぶことは、今後のプロジェクト運営の課題と思われる。研究論文については、さきがけ期間中に発表された論文数が 463 件、終了後には 1108 件で、総論文数は 1571 件にも及ぶ。

また、2.1.5 項で述べたようにほとんどの研究者が潤沢な助成金を受けてさきがけ研究の発展研究を行っている。これらの中には科研費によるプロジェクトのみならず、JST の SORST (山口 (茂)、二木)、CREST (杉野目、袖岡、山口 (茂)、山子、浜地)、ERATO (金井、杉野目、袖岡) に採択されたプロジェクトも多くあることを特記しておく。研究者の受賞は研究期間中に 14 人の研究者が計 23 件、終了後には 17 人が計 46 件の受賞を果たしている。

人材の育成の面でも、本研究領域は多大な成功を収めたと言える。大学所属の研究者についてみると、応募時に助手・講師であったものが 13 名にのぼるが、現時点でそのうち 11 名が教授・助教授に昇任しており活躍が十分に認められたと思われる。また、本領域はポスドク参加型であり、このことは、さきがけ研究者のアイデアを実際の研究として進める上で非常に効果的であったといえる。専門技術を身につけたポスドクの参加により境界領域への研究者の挑戦を支援できたことも大いに評価できる。

表 2-5 主な反応とその制御方法、および研究総括の所見要約

終了年度	研究者	研究課題名	主な反応	制御方法	研究総括の所見要約
2004	有本	集積型生物活性物質の合成と機能制御に関する研究	バイコマイシンのマルチバレント化による2量体の生成	オリゴマーの重合度制御	天然物化学のフロンティアを拓き、抗生物質バイコマイシンのオリゴマー、さらには2量体の抗菌活性の研究において、目覚ましい成果を挙げた。
2004	内山	金属アート錯体創製による芳香族化合物の多様化	芳香環上に直接金属を導入や三重結合を作る	アート錯体による触媒作用	有機金属化学の手法で、斬新な反応性を有する亜鉛アート錯体を開発し、この利用が有用な有機合成手法となり得ることを示した。
2004	金井	遷移状態相補的反応場の設計と不斉触媒化	ケトンやケトイミンの触媒的不斉シアノシリル化反応	不斉希土類金属触媒	人工的にしかも効率よくそれを実現することは容易でない、新しい多点認識不斉触媒のいくつかの系を開発し、さらに有用化合物の簡単合成を達成している。
2004	杉野目	研究課題名:機能性ホウ素化合物のデザイン・創製・新反応	不斉シリルホウ素化反応による光学活性β-ボリルアルシルラン	遷移金属触媒	これまでほとんど研究されていないシリルホウ素、シアノホウ素、アミノホウ素などの基本的化合物の創生、反応性の解明から有用合成反応を開発した。
2004	袖岡	配位子としての水の特性を生かした触媒反応	プロトン酸なしでの触媒的不斉マイケル反応	Pd エノラートによる触媒作用	遷移金属上の水や水酸基配位子というあまり注目されてなかった要素を、触媒設計の中に取り入れ、種々の優れた不斉合成手法を開発した。
2004	直田	閉殻構造を有する多核有機金属分子の合成と機能創出	閉殻構造を有する多核有機金属分子を用いたブロック共集合、交互共集合	音響照射	2重板状配位子をもつ金属錯体が、溶液状態で超音波照射することにより、ゲル化するという従来想像もされていなかった現象を見出した。
2004	中谷	DNA-ドラッグ間相互作用の精密制御	G-AとC-C mismatches 認識分子	擬似塩基二量体	DNA中の塩基対の認識方法の展開を図り、特に、ミスマッチ塩基対を認識する分子の設計と開発に成功し、将来の診断や治療への応用の可能性を開いた。
2004	山口(茂)	有機エレメントπ電子系の構築と組織化	アセチレン類の分子内還元的二重環化反応によるケイ素架橋スチルベン類	基質の適切な設計と反応条件の最適化	有機構造化学、理論化学、合成化学より出発し、多くの優れた成果を生みだしつつ、物性、電子材料まで研究の枠を拓き、有機ELとして実用化まで達成した。

2004	山口 (正)	機能的ナノ錯体の創製	ルテニウム三核錯体をピピリジンで連結した dendritic 型多量体	反応条件	多様な新しい型の錯体の合成に成功し、金属錯体の持つ大きな可能性を示したが、期待された優れた物性を有する系を見出していない。
2004	横澤	重縮合における分子量と分子量分布の制御	縮合系高分子の連鎖重縮合	重合触媒移動法	新しい方法論に基づく研究を行い、特に、共鳴効果の利用、誘起効果の利用により、分子量分布の狭い縮合系高分子を得る優れた方法を開発した。
2005	岩本	ケイ素単体表面構造をもつ配位不飽和ケイ素分子の創製	四員環状ジクロロシランの還元縮合による縮合二環式ジシレン	反応条件	歪のかかった構造を持つケイ素 2 重結合を含む一連の化合物を合成し、この新しい化合物がケイ素表面の良いモデルになることを提案した。
2005	垣内	研究課題名:触媒的不活性炭素結合切断反応の設計・開発・展開	芳香族ケトンのオルト位選択的なアリール化反応	触媒および溶媒の選択	炭素-水素結合を直接有用基へと変換するという手法の展開を図り、この手法が炭素-酸素結合などヘテロ環原子結合にも使えることを示した。
2005	澤村	研究課題名:遷移金属錯体触媒の精密組織化と応用	ケイ素官能性かご型トリアルキルホスフィン SMAP の合成	反応条件	立体的に小さく、反応性官能基を持つリン配位子を金表面やシリカゲル表面に規則正しく配列することに成功。こうして作った修飾触媒は、高い活性を示した。
2005	塩見	スピン波動関数変調型有機フェリ磁性体の開拓	2 種類の開殻分子を共結晶化	有機酸・有機塩基にそれぞれスピン多重度の異なるラジカルを導入	有機物質のみでマイクロの磁石をつくることは、永年の懸案であるが、本研究で始めて、2 成分系の結晶構造の制御に成功した。
2005	徳山	天然物の構造モチーフを基盤とした機能的分子の開発	光学活性チアゾリンの鎖状及び環状オリゴマー	反応条件	天然物中に存在するヘテロ環の繰り返し構造を取り込むという新しい方法論の開発を試み、チアゾール環などを鍵構造として新物質の合成に成功した。
2005	中村	不飽和炭化水素を活用する精密有機合成	エチレン類の高選択的合成反応による光学活性なカルボニル化合物群	触媒開発	単純な原料から、高負荷価値型変換を行うことを念頭に、アルケンやアルキンといった非極性型出発物質も使える新反応を見出した。
2005	西川	次世代型天然物合成を目指した基礎的研究	ふぐ毒テトロドトキシンの単段階合成	保護基をできるだけ使わない合成ルート	フグ毒テトロドトキシンの短縮合成を完成させた。そのとき保護基の役割について深く研究し、特にトリクロロアセトアミド基の多機能性を明らかにした。

2005	二木	細胞を標的とする機能性ペプチドの開発と展開	マイクロピノサイトーシスによるアルギニンペプチドの細胞内取り込み	配列と立体構造	アルギニンペプチドが効率よく細胞内へ移行する方法を見出し、その作用機構を明らかにした。さらに遺伝子導入のための新しいタイプのナノ脂質粒子を創出した。
2005	眞鍋	糖鎖迅速合成と多様性合成への挑戦	可溶性高極性である低分子量ポリエチレングリコールのグリコシル化反応、一時的保護基の除去反応の素反応の繰り返し	反応条件	ポリエチレングリコールを基盤として順次糖鎖を延長する方法を使った自動合成装置を開発した。また、この方法で糖鎖ライブラリー構築への利用に成功した。
2005	村上	蛋白核外移行を制御する生物活性物質の合成	不斉合成による 1'-acetoxychavicol acetate (ACA)	反応条件	新しい着眼点で薬剤開発を行い、エイズウイルスやガン細胞の増殖抑制のため、タンパクの核外移行を阻害する方法を明らかにした。
2005	森田	スピン非局在型有機中性ラジカルの創製とその電子構造・物性の解明	三つの t-ブチル基を有するフェナレニル誘導体の合成	構成分子の組成とイオン化度	スピン非局在型ラジカルの立体障害による安定化に成功。これらのラジカルの溶液状態の温度による変化を検討し、サーモクロニズムの新しい型を創出した。
2005	山子	新しいリビングラジカル重合による有機ナノ分子合成	有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP	アゾ開始剤を炭素ラジカル供給源として使用	テルル、アンチモン、ビスマスという炭素との結合エネルギーの小さい元素の系を用いて、開始剤をうまく組合せると、狭い分子量分布が達成できることを示した。
2006	侯	d-f 遷移金属混合型錯体による新反応場の構築	各種オレフィンのカチオン性モノアルキル希土類種による重合反応	特異な触媒活性	希土類金属錯体の系統的研究を行い、数々の新現象、新物質を見出すと共に、これらの新物質の触媒作用を研究し、新しい重合反応を見出した。
2006	忍久保	水の特異性を活かした新反応系の開発	アセチレン化合物の水溶性ロジウム触媒を用いて二相系反応による中員環・大員環化合物	異なる相間の物質移動という物理現象	水-有機溶媒二相系では大員環への閉環反応、水中反応では水酸基を脱離基として直接用いる反応など、通常は起こり難い変換反応を達成した。
2006	浜地	巨視的応答性を有する超分子ポリマーの創製	ヒドロゲルを形成する糖脂質誘導体の合成	モジュールに分けての糖親水部、疎水テール部などの構造多様性の付与	画期的な数々の分子集積手法を生み出し、低分子から巨視的巨大大構造の形成に至る過程で、プログラムされた自己組織化への道筋を示した。
2006	古田	異種ポルフィリノイドの創製	[2+2] 及び [3+1] 型のピロール誘導体環化縮合反応による一連の無置換 N-混乱ポルフィリン	ピロールのポルフィリン環内での結合位置を変更	ポルフィリンの構成ユニットであるピロールのポルフィリン環内での結合位置を変更するという分子設計を行い、相当する化合物を合成し評価した。

2006	松田	フォトクロミック情報処理システムの構築	ジアリールエテンのニトロニルニトロキシド(NN)誘導体	NNの反応点のメチル基をメトキシ基に置き換え	フォトクロニズムをスイッチング機能の基盤として、ジアリールエテン誘導体を用いて新しい系を構築し、新しい情報伝達系を実証した。
2006	和田	“生体高分子組織化の可逆的制御と機能材料への展開 - がん細胞特異的遺伝子治療薬創成を目指して - ”	種々の配列を有する24量体程度のオリゴPRNA	ペプチド固相法	遺伝情報発現の積極的な制御に取り組み、がん細胞を標的とする特異的遺伝子治療薬創製を目的とする多くの有用な知見が蓄積された。

第3章 研究成果から生み出された科学技術的、社会的及び経済的波及効果

研究成果から生み出された科学技術的、社会的及び経済的な波及効果について、詳しく知るために、第2章の調査結果で得られた、原著論文、特許、および受賞等のデータを基に、研究総括と討議して、本領域の代表事例について、研究課題を3件選定した。

3.1 研究課題「遷移状態相補的反応場の設計と不斉触媒化」

(研究者 金井 求)

3.1.1 研究成果の発展状況

(1) ケトン、ケトイミンの不斉触媒反応の創製

さきがけ研究では、基質の活性化と反応剤の活性化を同時に行う多点認識不斉触媒を基本的概念として、高活性な不斉金属触媒の創製を目指して研究が進められた。D-グルコース由来の新規不斉配位子と金属塩を用いて金属錯体触媒を開発し、開発された不斉チタン触媒を用いたケトンの不斉シアノシリル化、同じく不斉希土類金属（ガドリニウム、サマリウムなど）触媒を用いたケトンの不斉シアノシリル化及びケトイミンの不斉シアノ化、などの新しい合成反応を創製した。また、BINOL（1,1'-ビ-2-ナフトール）を母核、アルミニウムをルイス酸、キラルなスルホキsidをルイス塩基とする新規多点認識不斉触媒を開発し、ピリジンの不斉ライセルト反応（脱芳香族化を伴う不斉シアノ化）に成功した。

(2) ソフトメタル-ハードアニオン共役不斉触媒の創製

さきがけ研究における特筆すべき成果として、これまで困難とされていたアリルシランを求核剤とするケトンの触媒的不斉アリル化反応に対して、キラルフッ化銅触媒が極めて優れた効果を有することを発見した。この研究は当初、これまで金井等が研究を進めてきた多点認識触媒の概念に基づいて着手され、求核剤を活性化するルイス塩基としてのフッ素アニオンとケトンを活性化するルイス酸としての金属との組み合わせが研究された。結果としては、一般にはルイス酸としての効果が大きくない1価銅を用いた時に反応が速やかに進行し、この触媒系の機構は従来のものとは大きく異なるものであることが明らかになった。ソフトな金属である銅とハードなフッ素アニオンからフッ化銅が生成、その後交換反応によりアリル銅が生成し、これが活性求核剤として作用するという機構であることが分かり、「ソフトメタル-ハードアニオン共役触媒」という新しい概念の提唱に至った。

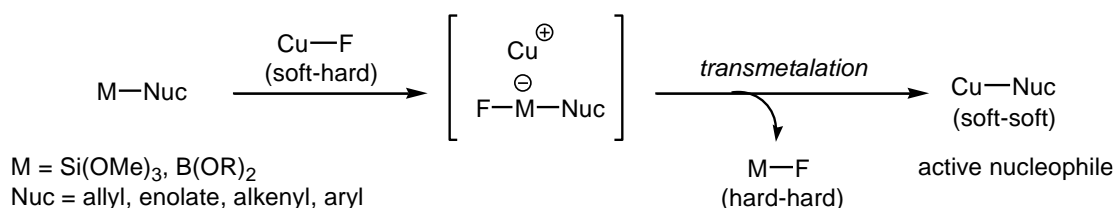


図 3.1.1 フッ化銅を用いたソフトメタルーハードアニオン共役触媒

更にこの概念を不斉触媒系に適用する研究が進められ、アリル化剤としてアリルボロネートを用い、銅に対する不斉配位子及び助触媒として最適な組み合わせを見出して、エナンチオ選択性が高く反応性も高い触媒系を開発することができた。

本概念は更に次のような反応系に展開された。

- ・ ケトイミンの触媒的不斉アリル化反応
- ・ ケトンの触媒的不斉アルドール反応
- ・ ケトンの触媒的不斉還元的アルドール反応
- ・ ケトイミンの触媒的不斉マンニッヒ型反応
- ・ アルデヒドおよび活性ケトンの触媒的不斉アルケニル化、アリアル化反応
- ・ 直接的触媒的不斉ニトリルアルドール反応

(3) ERATO「金井触媒分子生命」プロジェクト

2011年に、金井教授を研究総括とする上記 ERATO 研究プロジェクトが発足した。このプロジェクトは、「触媒」をキーワードに2つの方向性により医薬開発に貢献することを目指している。第1の方向性は、複雑な構造を持つ医薬候補物質を短い工程で、かつ地球環境を汚染せずに合成できる革新的触媒を開発し、合成技術の問題で排除されてきた分子も医薬候補物質として利用可能にすることである。特に、銅や鉄などの汎用金属を用いた遷移金属触媒の活性は極性官能基により失われにくいことに着目し、官能基の保護が不要となる合成法の確立を目指している。第2の方向性としては、生体内の酵素機能と置き換えられる人工触媒システムを開発し、細胞内に導入することで、触媒自体が医薬となるという新しい概念を提唱している。特に、これまでのように酵素の活性を調節するのではなく、酵素の機能を丸ごと人工触媒システムに置き換えることで治療するという新しい概念を提唱している。

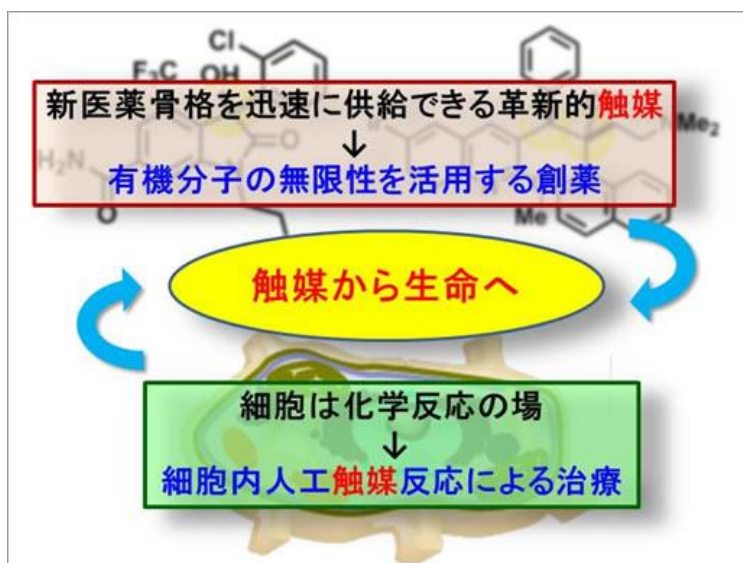


図 3.1.2 ERATO「金井触媒分子生命」プロジェクトのねらい

3.1.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献

不斉触媒を利用したキラルな化合物合成の研究に関して、野依良治教授の研究などに代表される不斉水素化反応についてはこれまでに多くの研究が行われ、既に実用化が行われている例も少なくない。それに対して、生物活性天然物や医薬品のキラスビルディングブロックとして重要な不斉4置換炭素の形成を制御できる触媒は21世紀が始まる時点でほとんど存在していなかった。このような状況の中で、本研究は、炭素骨格形成と立体化学制御とを同時に実現できる不斉触媒を創製するという画期的な成果を挙げ、世界に先駆けて新しい合成化学の分野を開いたと評価できる。創薬という観点からは、これまでに有機合成の手法により造られてきた医薬品は基本的に低分子化合物であり、複雑な構造の分子を合成することが大変困難であった。本研究は不斉触媒化学という手法によって従来の限界を乗り越え、天然の生物活性物のような複雑な医薬品を人工的に合成する道を開くものであると期待される。

3.1.3 研究成果の応用に向けての発展状況

本研究により開発された不斉触媒反応は次のように医薬関連物質の合成に適用された。

① 癌治療薬 Camptothecin の合成

希土類触媒を用いたケトンの不斉シアノシリル化反応を鍵反応として、上記化合物の合成に成功した。

② 抗腫瘍性医薬 Forstrieicin の全合成

希土類触媒触媒を用いたケトンのシアノシリル化反応を利用して、上記天然化合物の合成に成功した。

③ 抗アルツハイマー病薬 **GarsubellinA** の合成

上記化合物の世界初の全合成に成功した。

④ 成長ホルモン分泌促進作用 **SM-130686** の合成

ソフトメタル（銅）－ハードアニオン（フッ素アニオン）共役不斉触媒にハードメタルに（亜鉛）助触媒を添加した系によりイサチン誘導体に対するアルケニルケイ素などの触媒的不斉付加反応を行い、上記化合物の合成に成功した。

⑤ 抗インフルエンザ薬 **Tamiflu** の合成

バリウム の 3 核錯体がシロキシブタジエンとフマル酸エステルとの高エナンチオ選択的ディールス・アルダー型反応に有効な触媒であることを見出し、この反応を基盤としてタミフルの実用的合成に成功した。

⑥ 抗結核薬リード **R207910** の触媒的不斉合成

希土類金属触媒による不斉プロトン転位反応とフッ化銅触媒による立体選択的アリル化反応を組み合わせて、上記化合物の世界初の不斉合成に成功した。

以上のように、本研究は単なる基礎研究に止まらず、医薬物質合成への展開に特筆すべき成果を挙げている。本研究の発展により、今後更に多くの新しい医薬物質の創製が進むと期待される。

3.2 研究課題「有機エレメント π 電子系の構築と組織化」

(研究者名 山口 茂弘)

3.2.1 研究成果の発展状況

(1) ラダー型 π 電子系有機分子の創製

有機エレクトロニクス分野の発展の鍵となる π 電子系有機分子の研究は、従来、C、N、O を構成元素とする有機分子を中心に発展してきたが、山口はさきがけ研究の中で、上記以外の元素としてケイ素を π 共役骨格に組み込んだ新 π 電子系分子群の構築に取り組んだ。優れた光・電子物性を発揮させるためには、 π 共役が最も有効に起こり、かつ、分子構造がゆらがないように、強固にかつ平面に固定された π 電子系骨格を創ることが必要であり、この考えから、オリゴ (p-フェニレンビニレン) をケイ素を含む5員環骨格で固定したラダー型 π 電子系の分子設計を行った。アセチレン類の分子内還元的二重環化反応という概念的にも新しい反応を開発したことにより、実際にこの分子の合成に成功した。合成されたケイ素架橋スチルベン誘導体の光物性評価を行った結果、例えば、スチルベンという最も基本となる構造において炭素架橋体では可視領域に全く蛍光を示さないのに対しケイ素架橋体では強い青色蛍光を示すなど、特異な特性を有することを明らかにした。

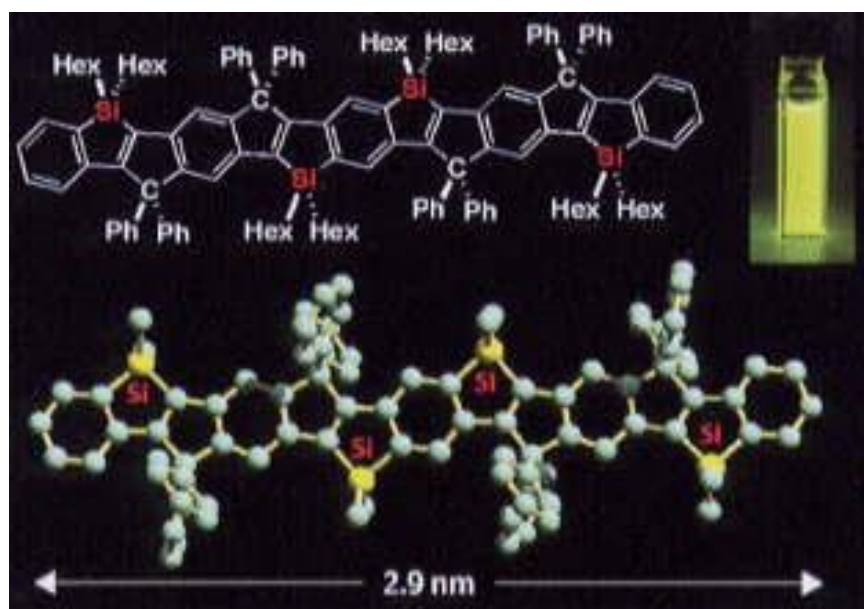


図 3.2.1 ケイ素架橋ラダー型オリゴ(p-フェニレンビニレン)

(2) 典型元素を組み込んだ π 電子系分子創製への発展

さきがけ研究後、JSTの発展研究 (SORST) に採択され、研究課題「有機エレメント π 電子系の創製と応用」(平成16年12月～20年3月)として研究は更に発展した。この

発展研究の中で、14族元素ケイ素に続き、13族～16族の典型元素であるホウ素、硫黄、リン、セレンを架橋構造に組み込んだラダー型 π 電子系分子の創製を目指して研究が進められ、分子内二重環化反応を基軸とする合成手法の発展により、次のような新しい化合物群の合成に成功した。

- ・ 14族ケイ素とともに、16族硫黄またはセレンを組み込んだ架橋スチルベン
- ・ 15族リンを組み込んだ架橋スチルベン
- ・ 13族ホウ素と15族リンを組み込んだ架橋スチルベン

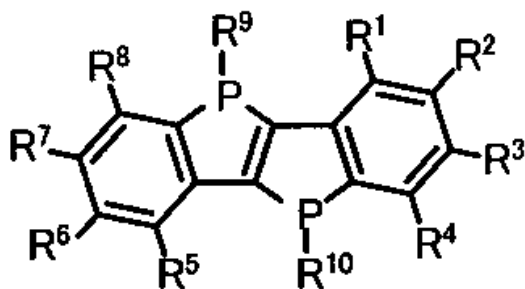


図 3.2.2 リン架橋スチルベン

これらの新奇化合物群の中から、特異な発光特性、電子伝導特性などが発見されている。

その後、更に、CREST 研究領域「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」において、研究課題「ソフト π マテリアルの創製と機能発現」（平成22年～）として採択され、更に研究が進められている。

3.2.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献

本研究は、従来、有機分子を構成する主たる元素であるC、N、O 以外に、13族～16族の構成元素を骨格に導入した π 電子系分子群というそれまでになかった全く新しい化合物の科学を切り開いた。それを可能としたのは、分子内二重環化反応という新しい合成化学の開拓であり、これによって、ラダー型平面 π 電子系の合成が可能となった。また、これらの化合物群は、全可視光域に亘る発光特性、電子受容性から供与性に亘る電子的特性など、特異な優れた光・電子物性を発揮することも明らかになった。このように本研究は、今後、典型元素の化学を機能性材料に展開させる「機能性典型元素化学」とも言うべき新融合領域を切り開くものとして大きな注目を集めている。

3.2.3 研究成果の応用に向けての発展状況

本研究の成果として、ケイ素架橋化合物であるシロール化合物を電子輸送材料として

有機 EL 素子に応用する研究開発が進められており、実用化に近づいている。

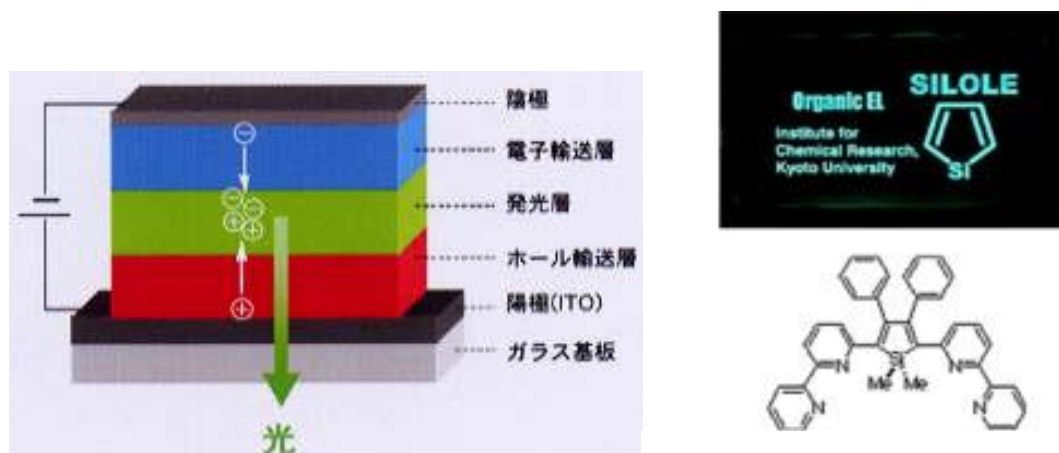


図 3.2.3 有機 EL 用電子輸送材料としてのシロール

また、ホウ素架橋化合物に陰イオンが配位することにより溶液としての発光波長が変化することを利用してイオンセンサーとしての応用が進められている。

本研究により新しい分子科学の領域として開拓された典型元素導入 π 電子系分子群から特異な特性を有する新奇分子が次々と生み出されてくることが期待され、今後、有機ディスプレイ、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機レーザー、さらに分子エレクトロニクスなどの新しい有機機能性材料の応用に大きな貢献をすると期待される。

3.3 研究課題「スピン非局在型有機ラジカルの創製とその電子構造・物性の解明」

(研究者名 森田 靖)

3.3.1 研究成果の発展状況

(1) スピン非局在型安定 π ラジカル(フェナレニル系)の創成

中性ラジカルなどの開殻有機分子は一般には非常に不安定な物質であり、安定な中性ラジカルとしてそれまでに報告されている化合物もあったが、それらは全てスピン局在型であった。これに対して、さきがけ研究の中で森田は、世界で初めて、空气中で安定なスピン非局在型のラジカルの創成に成功した。これは、フェナレニルに立体保護のための嵩高い *t*-ブチル基 3 つを導入した化合物を設計し合成に成功することによって実現された。

上記のトリ *t*-ブチルフェナレニル、及びこの骨格中の炭素原子 2 つを窒素原子に置換した誘導体であるジアザフェナレニルは、溶液中でのダイマーの会合挙動に伴って連続的な色調変化のサーモクロミズを示すことを明らかにし、特に後者は溶液中だけでなく単結晶固体としてもこのようなサーモクロミズを示す画期的な物質であることを発見した。

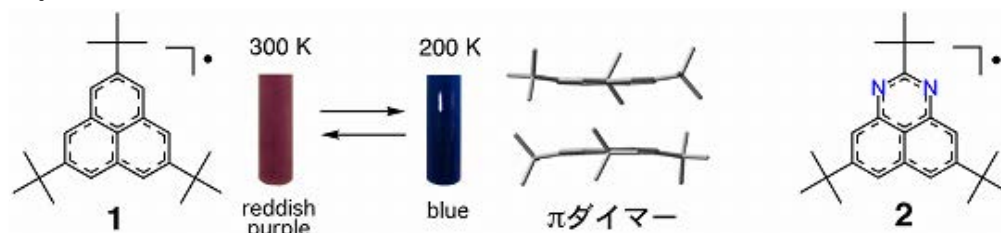


図 3.3.1 溶液中における会合挙動に伴うサーモクロミズムの発現

化合物 1 : トリ *t*-ブチルフェナレニル

化合物 2 : ジアザフェナレニル

さきがけ研究後、フェナレニル系スピン非局在型安定 π ラジカルの分子設計と合成の研究は発展し、ジアザフェナレニルに酸素、メトキシ基、ピリミジンなどを置換基として導入した誘導体、また更に窒素を骨格中の炭素に置換したヘキサアザフェナレニルなどの安定中性ラジカルの開発に成功、これらの化合物の構造と物性を明らかにした。

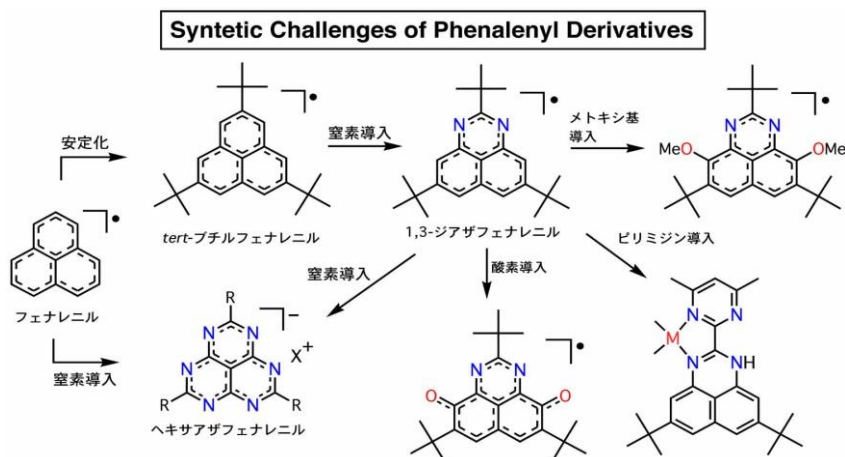


図 3.3.2 フェナレニル系スピノン非局在型安定 π ラジカル

(2) 新たなスピノン非局在型安定 π ラジカル：トリアンギュレン系の創成

さきがけ研究後、縮合多環型（ベンゾノイド） π ラジカルの研究は更に発展し、ピラジカルであるトリアンギュレンに *t*-ブチル基 3 つを立体保護のために導入することにより、安定な中性ラジカルの合成に成功した。

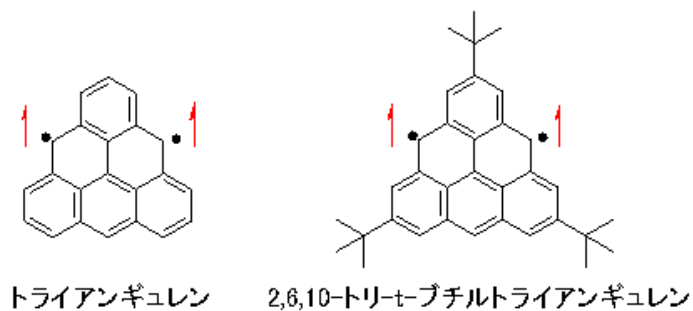


図 3.3.3 トリアンギュレン系スピノン非局在型 π ラジカル

(3) 3次元共役 π 電子系安定中性ラジカルの創成

フラーレンの部分骨格であるコラヌレンを基盤にした曲面 π 拡張共役型の中性ラジカルを分子設計し、合成に成功した。



コラヌレン

図 3.3.4 コラヌレンを基盤にした曲面 π 拡張共役型中性ラジカル

3.3.2 研究成果の科学技術の進歩への貢献

開殻有機分子の研究の歴史を通じて空気中で安定なラジカルはスピン局在型であるという常識があった中で、本研究は実現が極めて困難と考えられていたスピン非局在型の安定な π ラジカルの合成に成功し、「縮合多環型 π ラジカル」という画期的に新しい有機化合物の科学の領域を創成した。森田が大学院生時代に名古屋大学・野依研究室において鍛えられた精密有機合成化学だけではなく、構造有機化学、物性有機化学などを学際的に融合することによって、電子構造や結晶構造をも含めた分子設計技術とその分子構造を実際にも実現させる有機合成技術の構築が成し遂げられ、それによって初めて研究の成功に至ったと言える。これは、有機合成化学を主な基盤とする森田と物性有機化学を主な基盤とするポスドクとが一体となって研究を進めたことが非常に重要であったと森田自身が述べていることにも示されている。（註：本さきがけ研究領域はポスドク参加型であり、研究者がポスドクを雇用することが可能であった。）既存の科学技術の壁を破る画期的な研究は、多くの場合それまでの限界を超える研究の方法論・手法の構築によって成し遂げられ、それはしばしば異分野の融合が鍵となっていることを、本研究は実例として示していると言えよう。

化学的に安定な縮合多環型 π ラジカルの創成の意味は、単なる新規有機化合物群の創成には止まらない。不対電子を有し充満されない分子軌道を持つ化合物は導電性を示す。また、電子スピンは磁性の基となりこれを持つ有機化合物は磁性を示し、従来の金属・無機化合物系の「原子磁性」とは異なる「分子磁性」への発展を意味する。このように本研究は、安定な π ラジカルという新しい有機導電性材料、有機磁性材料の領域を開いたと言うことが出来よう。

3.3.3 研究成果の応用に向けての発展状況

(1) レアメアタルを使わないリチウムイオン電池

安定 π ラジカルの 1 つであるトリオキソトリアンギュレン (TOT) は、分子軌道準位の特徴から 4 段階の可逆な酸化還元能力を有する。従来の電池では電極活物質に金属化合物系物質を使用しており、電荷の変化に対応した 1 段階の酸化還元能力が利用されているのに対して、TOT を電極活物質に用いることにより格段に大きな蓄電容量

が期待される。森田らは企業との共同研究により、臭化トリオキソトリアンギュレンを正極活物質として用いたリチウムイオン電池を試作し、従来のコバルト化合物系活物質を用いたリチウムイオン電池の 1.3 倍の放電容量を実験室レベルで実現した。この研究成果はレアメタルを使わない電池の実現のための有望技術として大きな注目を集め、多くの企業が関心を示し、マスメディアにも大きく取りあげられた。特に、この種の科学技術関連記事を掲載することの極めて希な若者向け一般雑誌“Meets Regional” 2012 月 1 月号（京阪神エルマガジン社）にて世界の先端技術として 1 ページを割いて紹介されたことは注目に値する。

第4章 研究総括 総評

さきがけ研究「合成と制御」を進めるに当たり、まず、領域アドバイザーとしてはそれぞれの分野で文字通りワールドリーダーである方々と企業の研究所長にお願いし、この構成は密かにドリームチームと呼ばれていた。この研究領域の目指すところは、第一級の研究成果をあげることと、次の世代を担うべき若手研究者を見出し、ワールドリーダーに育て上げることと考え、領域アドバイザー一同、採択方針としてはそのような研究を進める上のメリット、即ち、研究の将来性と研究者の将来性だけを見ることと合意した。強い研究グループには強い若者がいる、というのが事実であり、結果として、アドバイザーの研究室に所属しているスタッフやその卒業生から少なからぬ数が採択された。この採択結果に対して、利益相反に当たるとのではないかとコミュニティからの苦情がなかったわけではないが、アドバイザー各位の見識の下、真摯で公平な採択が行われた結果と自他ともに確信している。

運営にはいくつかの点を心掛けた。採択した研究者1人1人には時間をかけて面談し、その研究者にどのような支援が必要かを把握した。提案した計画を実行するのもよく、提案以外の興味湧いた研究を行うのもよいと伝えた。30人中2～3人が提案以外のテーマで良い成果を得た。研究者の時間を奪う負荷を少なくした。特に研究論文については、数を出すことを考えず、数は少なくても良いからインパクトの大きい論文を発表するよう助言した。外部発表報告会は3年に1度しかしない、また全員が集まる勉強会は1年に1度しかしない。この勉強会ではアドバイザーがほぼ全員出席で白熱した本音の議論を行った。

結果はどうであったか。本さきがけ研究から育った研究者の現状を見ると、ほとんどがその分野で文字通り卓越したワールドリーダーとなっている。特に、安易に応用を求めることなく基礎研究をしっかりと進めた結果、将来大きな価値を生み出す可能性のある研究に発展し産業界からも大いに注目されている研究が少なくない。インパクトの大きな基礎研究は応用も早い、ということを示す重要な事例となっているであろう。誠に喜ばしいことである。

この「さきがけ」の研究総括を担当することができ、大変よかったと思っている。研究者とアドバイザー一同は事業終了後もしげしげと同窓会を開いている。2012年3月末には横浜中華街萬珍楼で20数人が集まった。

なお付言すれば、公募があり、そのテーマと年齢が運よくフィットした研究者は幸せである。実際、大多数の研究者は「さきがけ」という素晴らしいプロジェクトとはテーマや年齢の点ですれ違い、応募の機会すらないのが残念である。

村井 眞二（奈良先端大学副学長）