

領域略称名：分子活性化
領域番号：2204

平成27年度科学研究費補助金「新学術領域研究
(研究領域提案型)」に係る事後評価報告書

「直截的物質変換をめざした分子活性化法の開発」

(領域設定期間)

平成22年度～平成26年度

平成27年6月

領域代表者 (大阪大学・大学院工学研究科・教授・茶谷 直人)

目 次

1. 研究領域の目的及び概要	14
2. 研究領域の設定目的の達成度	16
3. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況	19
4. 審査結果の所見及び中間評価で指摘を受けた事項への対応状況	20
5. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	22
6. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	26
7. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	31
8. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	33
9. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度	37
10. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況	38
11. 総括班評価者による評価	39

研究組織

研究項目	課題番号 研究課題名	研究期間	代表者氏名	所属機関 部局 職	構成員数
X00	22105001 直截的物質変換をめざした分子活性化法の開発	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	茶谷 直人	大阪大学大学院 工学研究科 教授	12
A01 計	22105002 炭素不活性結合の活性化を鍵とする触媒反応の開発	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	茶谷 直人	大阪大学大学院 工学研究科 教授	3
A01 計	22105003 協働金属触媒による不活性結合の変換反応の開発	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	中尾 佳亮	京都大学大学院 工学研究科 教授	2
A01 計	22105004 二酸化炭素の活性化を鍵とする触媒反応の開発	平成 22 年度	野崎 京子	東京大学大学院 工学研究科 教授	1
A01 計	22105005 不斉構築法としての不活性結合の切断	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	村上 正浩	京都大学大学院 工学研究科 教授	1
A02 計	22105006 高機能性反応活性種の創出に基づく炭化水素類の効率的分子変換	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	岩澤 伸治	東京工業大学大学院 理工学研究科 教授	2
A02 計	22105007 炭素—水素結合の直截的酸素化反応をめざした金属オキソ活性種の創出	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	伊東 忍	大阪大学大学院 工学研究科 教授	3
A02 計	22105008 小分子活性化能をもつ高反応性金属錯体の合成と機能解明	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	川口 博之	東京工業大学大学院 理工学研究科 教授	2
A02 計	22105009 固体表面での高反応性活性構造の創出と触媒的高効率物質変換	平成 22 年度	唯 美津木	分子科学研究所 教授	1

A03 計	22105010 遷移金属クラスター錯 体の示す特異性の解明 と触媒機能開発	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	真島 和志	大阪大学大学院 基礎工学研究科 教授	2
A03 計	22105011 巨大分子空孔を活用し た活性種反応性の自在 制御	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	後藤 敬	東京工業大学大学院 理工学研究科 教授	1
A03 計	22105012 生体反応場の高特異性 の解析と機能制御	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	城 宜嗣	理化学研究所 放射光科学総合研究センター 主任研究員	3
A03 計	22105013 タンパク質マトリクス を用いた新触媒の開拓	平成 22 年度 ～ 平成 26 年度	林 高史	大阪大学大学院 工学研究科 教授	2
計画研究 計 12 件					
A01 公	23105501 窒素固定化プロセスを 含む新規炭素－水素結 合の直接的アミノ化反 応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	佐藤 美洋	北海道大学大学院 薬学研究院 教授	1
A01 公	23105504 多様な σ 結合切断を伴 うプロパルギルオキシ ム骨格転位反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	中村 達	東北大学大学院 理学研究科 准教授	2
A01 公	23105508 炭素－硫黄結合ならび に酸素－水素結合の同 時活性化を鍵とする新 規分子変換反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	中田 憲男	埼玉大学大学院 理工学研究科 助教	1
A01 公	23105512 不活性結合活性化を鍵 とする不斉触媒反応の 開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	田中 健	東京農工大学大学院 工学研究院 准教授	1
A01 公	23105513 メタン活性化モデルと してのメチル基活性化 反応の研究	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	平野 雅文	東京農工大学大学院 工学研究院 准教授	1

A01 公	23105515 アレンと不活性結合を 反応成分とする触媒的 環化付加反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	向 智里	金沢大学大学院 医薬保健学総合研究科 教授	2
A01 公	23105516 C-H 結合の位置選択的 活性化機構の解明と新 触媒系のデザイン、開 発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	安藤 香織	岐阜大学 工学部 教授	2
A01 公	23105517 炭素－水素結合活性化 に基づく生物活性物質 の合成	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	山口 潤一郎	名古屋大学大学院 理学研究科 助教	1
A01 公	23105520 ベンゼノイド構造から キノイド構造への脱水 素化を鍵とする触媒的 C-H 連続変換	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	大村 智通	京都大学大学院 工学研究科 講師	1
A01 公	23105521 炭素ラジカル種の簡便 な発生法およびそれを 利用したカップリング 反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	白川 英二	京都大学大学院 理学研究科 准教授	1
A01 公	23105522 パラジウム触媒を用い た C-H 活性化と C-C 結 合形成反応による四級 炭素構築	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	塚野 千尋	京都大学大学院 薬学研究科 助教	1
A01 公	23105524 低級脂肪族カルボン酸 類の炭素－水素および 炭素－炭素結合切断を 伴う直截的変換	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	佐藤 哲也	大阪大学大学院 工学研究科 准教授	1
A01 公	23105529 入手容易な炭素資源 のホルミル C-H 結合 活性化を基軸とした 新分子変換	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	森本 積	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 准教授	1

A01 公	23105531 水素-ヘテロ原子結合を起点とする不活性結合の活性化	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	高井 和彦	岡山大学大学院 自然科学研究科 教授	1
A01 公	23105534 カルボニル化合物の脱水素を鍵とする δ 位脂肪族炭素-水素結合変換反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	上野 聡	九州大学大学院 理学研究科 助教	1
A01 公	23105538 共役ジエンの新規活性化に基づく高選択的炭素・炭素結合形成反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	木村 正成	長崎大学大学院 工学研究科 教授	1
A01 公	23105539 シクロアルカン C-H 結合高効率活性化法の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	尾野村 治	長崎大学大学院 歯歯薬学総合研究科 教授	1
A01 公	23105541 分子内 Redox 系を用いる炭素-水素結合活性化反応を基軸とする新規環化反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	秋山 隆彦	学習院大学 理学部 教授	1
A01 公	23105542 遷移金属錯体触媒による C-H 結合活性化を経由する多成分反応の確立	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	緒方 賢一	中央大学 理工学部 助教	1
A01 公	23105545 合成的活用を考慮した配向基による炭素-水素結合活性化の新展開	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	柴田 高範	早稲田大学 先進理工学部 教授	2
A01 公	25105701 C(sp ³)-H 結合の活性化を経る C-N 結合形成反応の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	佐藤 美洋	北海道大学大学院 薬学研究院 教授	2
A01 公	25105704 触媒的骨格転位を活用する結合活性化法の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	中村 達	東北大学大学院 理学研究科 准教授	1

A01 公	25105705C-H 活性化を鍵とする直接的ヘテロ原子導入法の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	岡野 健太郎	神戸大学大学院 工学研究科 講師	2
A01 公	25105708 炭素結合切断反応を活用する有機フッ素化合物の触媒的合成法の新設計	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	網井 秀樹	群馬大学大学院 理工学研究院 教授	1
A01 公	25105710 芳香環に直結したメチル基のニトリル及びアミドへの酸化的 1 工程変換法の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	東郷 秀雄	千葉大学大学院 理学研究科 教授	1
A01 公	25105711 Iron-Catalyzed C(sp ³)-H Bond Functionalization	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	イリエシュ ラウレアン	東京大学大学院 理学系研究科 助教	1
A01 公	25105714 不活性結合活性化を鍵とする不斉触媒反応の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	田中 健	東京工業大学大学院 理工学研究科 教授	1
A01 公	25105717 アレンを基盤とする環化反応の新展開：不活性結合の新規活性化法の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	向 智里	金沢大学大学院 医薬保健学総合研究科 教授	2
A01 公	25105718 活性官能基を持つ化合物の直截的不活性炭素—水素結合官能基化	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	芝原 文利	岐阜大学 工学部 准教授	1
A01 公	25105719 C-H 結合の位置選択的活性化機構の解明と新触媒系のデザイン、開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	安藤 香織	岐阜大学 工学部 教授	1
A01 公	25105720 多分子結合活性化による生物活性分子の合成研究	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	山口 潤一郎	名古屋大学大学院 理学研究科 准教授	1

A01 公	25105727 パラジウム触媒による 選択的C(sp ³)-H活性化 とC-C結合形成反応の 開発	平成25年度 ～ 平成26年度	塚野 千尋	京都大学大学院 薬学研究科 助教	1
A01 公	25105728 ケイ素の置換効果に基 づくsp ³ 炭素-水素結 合の触媒的高効率官能 基化	平成25年度 ～ 平成26年度	大村 智通	京都大学大学院 工学研究科 准教授	1
A01 公	25105729 炭素-炭素不飽和化合 物のカルボアミノ化反 応の開発	平成25年度 ～ 平成26年度	倉橋 拓也	京都大学大学院 工学研究科 助教	1
A01 公	25105733 カルボキシル基を配向 基とする炭素-水素お よび炭素-炭素結合の 直截的変換法の開発	平成25年度 ～ 平成26年度	佐藤 哲也	大阪大学大学院 工学研究科 准教授	1
A01 公	25105737 ホルミル化 合物のC-H結合活性化 を基軸とした新分子変 換	平成25年度 ～ 平成26年度	森本 積	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 准教授	1
A01 公	25105739 水素-ヘテロ原子結合 を起点とする不活性結 合の活性化	平成25年度 ～ 平成26年度	高井 和彦	岡山大学大学院 自然科学研究科 教授	1
A01 公	25105746 炭素-水素結合切断を 経る極性官能基をもつ アルキル基導入法の開 発と不斉反応への展開	平成25年度 ～ 平成26年度	垣内 史敏	慶應義塾大学 理工学部 教授	1
A01 公	25105748 イリジウム錯体を用い る不活性結合の切断を 伴う触媒反応の開発	平成25年度 ～ 平成26年度	柴田 高範	早稲田大学 先進理工学部 教授	2
A01 公	25105749 ニトリルのα-C-H活 性化による不斉C-C結 合形成反応の開拓	平成25年度 ～ 平成26年度	熊谷 直哉	微生物化学研究会 主席研究員	1

A02 公	23105505 金属—ゲルマニウム不飽和結合を鍵反応場とする高活性遷移金属錯体の創製とその機能	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	橋本 久子	東北大学大学院 理学研究科 准教授	1
A02 公	23105506 分子活性化を指向した反応性有機遷移金属活性種の創成と直截的合成反応への応用	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	大井 秀一	東北大学 環境保全センター 教授	2
A02 公	23105507 金属触媒による不活性結合開裂に関する理論的研究	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	森 聖治	茨城大学 理学部 准教授	2
A02 公	23105509 歪みを内包する複核遷移金属フェノキシド錯体の設計と炭素—水素結合直截変換	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	松永 茂樹	東京大学大学院 薬学系研究科 准教授	1
A02 公	23105510 熱安定性多座配位子を有する低配位型触媒活性種の発生と応用	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	山下 誠	中央大学 理工学部 准教授	1
A02 公	23105514 クラスター骨格の柔軟性を活かした新規結合形成反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	高尾 俊郎	東京工業大学大学院 理工学研究科 准教授	1
A02 公	23105518 新触媒活性種創製に基づくアミドの触媒的水素化の開拓	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	斎藤 進	名古屋大学大学院 理学研究科 准教授	2
A02 公	23105528 アルケンへの酸素求核剤の触媒的付加反応実現に向けた反応活性種の創出	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	浦 康之	奈良女子大学 理学部 准教授	1
A02 公	23105532 分子内反応を鍵段階とするホウ素置換芳香族化合物のオルトメタル化反応の開発と応用	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	河内 敦	広島大学 理学研究科 准教授	1

A02 公	23105533 大環状型とクリプタン ド型のリン配位子を用 いた多核錯体の合成と CO ₂ との反応	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	水田 勉	広島大学大学院 理学研究科 准教授	1
A02 公	23105535 反応系中で発生する活 性種による毒性試薬の 代替とその利用	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	濱崎 昭行	九州大学大学院 理学研究院 助教	5
A02 公	23105536 不活性結合活性化を可 能とする高原子価カチ オン性鉄錯体の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	砂田 祐輔	九州大学 先導物質化学研究所 助教	1
A02 公	23105540 ジメタラカルベンおよ び高周期同族体を反応 活性種とする分子活性 化	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	竹本 真	大阪府立大学大学院 理学系研究科 准教授	1
A02 公	23105543 内部アルキンからの二 置換ビニリデンの直截 合成法開発と新規分子 変換触媒への応用	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	武藤 雄一郎	東京理科大学 理学部 助教	2
A02 公	23105544 ビニリデンジアセター ト類の触媒活性化を利 用した新規合成反応の 開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	椎名 勇	東京理科大学 理学部 教授	2
A02 公	25105707 量子化学計算に基づく 分子活性化の活性種お よび反応機構の解明	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	森 聖治	茨城大学 理学部 教授	3
A02 公	25105712 求核的活性種の触媒的 発生法の開発と直截分 子変換への応用	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	松永 茂樹	北海道大学大学院 薬学研究院 教授	1
A02 公	25105713 生成物を塩基とする新 触媒サイクルによる分 子骨格構築反応の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	山下 恭弘	東京大学大学院 理学系研究科 准教授	1

A02 公	25105716 三重架橋ベンザイン錯 体を鍵としたベンゼン への直截的官能基導入 反応の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	高尾 俊郎	東京工業大学大学院 理工学研究科 准教授	1
A02 公	25105721 新触媒活性種「分子表 面触媒」を用いる不活 性アミドの水素化の深 化	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	斎藤 進	名古屋大学大学院 理学研究科 准教授	2
A02 公	25105722 オニウムヨウ素酸塩触 媒と過酸化水素又は酸 素による酸化的カップ リング反応の開拓	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	UYANIK Muhammet	名古屋大学大学院 工学研究科 助教	1
A02 公	25105730 分子活性化による有機 金属活性種の発生と高 原子効率型分子変換反 応への応用	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	西村 貴洋	京都大学大学院 理学研究科 講師	1
A02 公	25105734 アート型錯体を鍵触媒 活性種とする C-F 及び C-O 結合の切断と合成 反応への応用	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	神戸 宣明	大阪大学大学院 工学研究科 教授	2
A02 公	25105740 ジアリールヒドロボラ ンの分子内芳香族 C-H ボリル化による含ホウ 素環状化合物の合成	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	河内 敦	法政大学 生命科学部 教授	1
A02 公	25105741 front-to-front 型に配 置された 2 つの金属 ヒドリド種による CO ₂ の還元	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	水田 勉	広島大学大学院 理学研究科 教授	2
A02 公	25105742 ニッケル固体触媒から 発生する活性種の利用 と触媒機能	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	濱崎 昭行	九州大学大学院 理学研究院 助教	1

A02 公	25105743 高原子価鉄錯体の構築 を基軸とする不活性結 合活性化	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	砂田 祐輔	九州大学 先端物質化学研究所 助教	1
A02 公	25105745 メタロカルベン活性種 の創出と触媒的分子活 性化への応用	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	竹本 真	大阪府立大学大学院 理学系研究 准教授	1
A02 公	25105747 内部アルキンからの二 置換ビニリデンの直截 合成法開発と新規分子 変換触媒への応用	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	武藤 雄一郎	東京理科大学 理学部 助教	2
A03 公	23105502 金属基板表面を反応場 とする新しい触媒の開 発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	有澤 光弘	北海道大学大学院 薬学研究院 准教授	4
A03 公	23105503 規整表面上に精密集積 した金属錯体触媒の開 発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	原 賢二	北海道大学 触媒科学研究センター 准教授	1
A03 公	23105511 極性ナノ空間場による 超不安定分子の反応制 御法の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	尾中 篤	東京大学大学院 総合文化研究科 教授	2
A03 公	23105519 高分子組込み型不斉有 機分子触媒の設計	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	伊津野 真一	豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 教授	1
A03 公	23105523 配位子周辺部の修飾 による特異な反応場 の構築と高機能触媒 開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	藤原 哲晶	京都大学大学院 工学研究科 助教	1
A03 公	23105525 有機骨格包含型金属触 媒による π ポケット反 応場創出	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	安田 誠	大阪大学大学院 工学研究科 准教授	1
A03 公	23105526 無機空間分子活性化に よる新奇反応の開拓	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	南方 聖司	大阪大学大学院 工学研究科 教授	2

A03 公	23105527 活性炭中のマイクロ孔を 特異な反応場として用 いる新反応の開発	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	林 昌彦	神戸大学大学院 理学研究科 教授	1
A03 公	23105530 タンパク質反応場を基 盤とする生体分子・有 機金属ハイブリッド物 質変換システムの構築	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	松尾 貴史	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 准教授	2
A03 公	23105537 金属酵素に学びそれを 凌駕する分子活性化の 新手法開拓	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	久枝 良雄	九州大学大学院 工学研究院 教授	2
A03 公	23105546 小さな遷移金属と大き な配位子で生み出す極 小反応場での炭素－炭 素結合形成	平成 23 年度 ～ 平成 24 年度	生越 専介	大阪大学大学院 工学研究科 教授	2
A03 公	25105702 金属基板表面を反応場 として利用した新しい 触媒の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	有澤 光弘	大阪大学大学院 薬学研究科 准教授	1
A03 公	25105703 金属錯体の精密二次元 集積による新規触媒機 能の創出	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	原 賢二	東京工科大学 工学部 准教授	1
A03 公	25105723 炭素－水素活性化と直 截的炭素－炭素形成の ための光触媒ハイブリ ッドパラジウム触媒	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	吉田 寿雄	京都大学大学院 人間・環境学研究科 教授	3
A03 公	25105724 生体触媒の基質誤認識 を利用する不活性炭化 水素への酸素原子挿入 反応触媒系の開発	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	荘司 長三	名古屋大学大学院 理学研究科 准教授	1
A03 公	25105725 遷移金属と硫黄がとも に関わる結合活性化反 応と分子変換	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	大木 靖弘	名古屋大学大学院 理学研究科 准教授	1

A03 公	25105731 柔軟なナノサイズ反応場を提供する配位子の開発と遷移金属触媒反応への応用	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	藤原 哲晶	京都大学大学院 工学研究科 助教	1
A03 公	25105732 遷移金属と機能性配位子の協奏が生み出す反応場における低級アルコールの脱水素化	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	藤田 健一	京都大学大学院 人間・環境学研究所 准教授	1
A03 公	25105735 π ポケット反応場を有する金属錯体の開発と触媒設計	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	安田 誠	大阪大学大学院 工学研究科 教授	1
A03 公	25105736 歪み分子シクロブテン類の効率合成を実現する反応場構築	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	生越 専介	大阪大学大学院 工学研究科 教授	3
A03 公	25105738 タンパク質の静的構造効果と動的構造変化に基づく分子活性化の制御	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	松尾 貴史	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 准教授	2
A03 公	25105744 金属酵素に学びそれを凌駕する分子活性化の新手法開拓	平成 25 年度 ～ 平成 26 年度	久枝 良雄	九州大学大学院 工学研究院 教授	3
公募研究 計 92 件					

1. 研究領域の目的及び概要（2 ページ程度）

研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、応募時までの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

「我が国の学術水準の向上・強化につながる新たな研究領域」形成の提案：

新しい結合活性化法の開拓、新しい反応活性種の創出、新しい反応場の構築を通じて、これまで不可能あるいは困難とされてきた有機合成反応を実現する。既知反応の改良でもなく、既知反応の組み合わせによる新しい反応の開発でもない、真に新しい反応を開拓することにより**分子活性化の方法論**にブレークスルーをもたらし、物質変換手法をより直截的なものに刷新することを最終目標とする。

研究の学術的背景： 有機合成化学が社会に対して果たすべき役割の一つは、機能を持った有用化合物を安定に供給すること、および新しい機能をもった新規化合物を創製し続けることである。つまり有機合成化学は、医薬、農薬、材料科学、高分子科学などの物質科学を支える基盤科学技術である。現在の有機合成化学の力量をもってすれば、どのような複雑な化合物でも必要に応じて合成することが可能である。しかし、合成しさえすればどのような手法を用いても、また、どれだけ労力と時間をかけてもよいというわけではない。現在、有機合成化学者には、可能な限り入手容易な原料を利用する（例えば、炭化水素を直接利用する）、枯渇性資源に過度に依存しない（例えば、二酸化炭素の積極的な利用）、生物、環境に負荷を与えない（例えば、廃棄物ゼロの反応）、直截的に合成する（例えば、原子効率の高い反応）等、一昔前では考える必要もなかった様々な厳しい要求がつけつけられている。しかし、これらの高度な社会的要請を満たすには、現在の有機合成化学のレベルでは力量が不足している。本新学術領域研究でめざしている方向は、既知反応の改良ではなく、有用物質合成の実践的合成手法の開発でもない。有機合成化学が直面している課題を解決し大きく展開するためのブレークスルーにつながる新触媒反応の発見である。本分野における先駆的な研究として、領域代表者〔茶谷直人〕のグループによって発見された不活性炭素－水素結合の触媒の活性化があげられる (*Nature* 1993)。炭素－水素結合の合成化学的利用は、実現不可能な「夢の反応」といわれていた。しかし、茶谷らの発見後わずか 20 年で、炭素－水素結合活性化という新しい研究分野に大きく成長しており、世界中で活発な研究が行われている (SciFinder で 6500 件以上ヒットするホットな研究分野)。さらに、炭素－水素結合活性化反応を鍵反応とする医薬品や材料合成指向の研究も開始されている。このように、ブレークスルーにつながる新触媒反応の発見は、従来の研究分野を活性化するだけでなく、他分野へ大きな影響を与える。

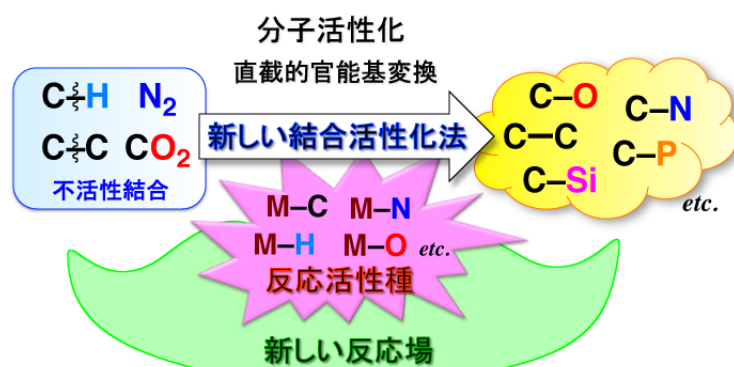


図1. 本研究領域の概要

新学術領域形成の意義と目標： 有機化合物は結合の集合体である。しかし、これまで有機合成化学者は、それらの結合のごく一部の反応性の高い使いやすい結合だけを利用してきた。もし、化学結合の斬新な活性化によって、従来法では困難と考えられていた化学変換反応が可能になり、従来とは異なった化学結合の組み合わせを利用できれば、その手法は有機合成化学の体系を一変させるほどの大きな影響力をもつ。本新学術領域研究では、次に示す3つのキーワード『**新しい結合活性化法の開拓、新しい反応活性種の創出、新しい反応場の構築**』を掲げ、画期的な触媒反応の開発を積極的に推進する。その結果として、これまで不可能あるいは困難とされてきた有機合成反応を開拓する**分子活性化の方法論**を確立し、物質変換手法を直截的なものに刷新することを最終目標とする。

本領域の発展がどのように学術水準の向上・強化につながるか： 従来不可能と考えられていた分子変換の実現や、従来予想もされなかった新反応が開発されると、そこに内在する「新しい化学」が契機となってブレークスルーがもたらされ、それによりものづくりが刷新され、医薬、農薬、材料科学、高分子科学などの関連研究分野が大きく発展することになる。**新しい分子活性化法の創製**は、有機合成化学の手法、ひいてはものづくりを大きく変革、刷新するポテンシャルを有している。有機合成手法の刷新は、医薬、

農業、材料科学、高分子科学などの、有機合成化学が支えている物質科学分野へ高い機能を持った新規化合物の供給を可能にし、これらの分野の進展と共に、研究手法そのものを変革することにつながると期待される。

基本的な研究戦略・研究項目の考え方

本新学術領域研究では、既知反応の改良、既知反応の組み合わせによる新しい合成手法の開発、あるいは実践的合成法の改善をめざすのではなく、有機合成化学にイノベーションをもたらす『新しい触媒反応、新しい現象の化学』の発見を目的とする。具体的には、新しい結合活性化法の開拓、新しい反応活性種の創出、新しい反応場の構築をキーワード

に、これまで不可能とされてきた反応の実現による新しい触媒反応の開発をめざし、物質変換手法を直截的なものに刷新することを目的とする。

研究は以下の3班構成とする。

A01 班：不活性結合の化学変換： 不活性（あるいは比較的安定）な炭素－水素、炭素－炭素、炭素－酸素、炭素－フッ素結合等、これまで利用困難であった様々な結合の活性化に果敢に挑戦し、これら結合を足がかりとする新反応の発見と直截的分子変換をめざす。

A02 班：高反応性活性種の創出と反応： 金属錯体と基質の斬新な組み合わせに基づく、高度な反応活性種を創出し、新たな分子活性化法を実現する。例えば二酸化炭素や窒素の固定化や炭化水素の直接酸化などを超効率的に実施し、低反応性のため未利用のままであった炭素・窒素・酸素資源の活用を図る。

A03 班：自在反応場の構築と利用： 巧みな金属錯体の配位子、分子骨格で組み上げた空間、酵素の基質結合部位まで、様々な反応場を設計・利用して、遷移状態の安定化、反応の制御、基質選択性向上、不斉合成等をめざし、常識を覆すような反応性の発現・制御を図る。

各研究項目、各計画研究の必要性及び研究項目間、計画研究間での連携を図るための具体的な方法

まずは、個々の計画研究により新触媒反応、新現象の発見に努める。しかし、今までの研究は研究者個人の資質に依存してきたが、「今まで不可能と思われてきた触媒反応の開発」は、個人の資質だけでは解決不可能である。計画研究間だけではなく、公募研究も含めた有機的な連携が必要である。A01 班は、不活性化学結合の活性化を基軸とする新しい触媒反応の開拓に専念することで、本新学術領域研究の中心的役割を担う。A02 班および A03 班が創出する高度に設計された高反応性中間体、あるいは金属・配位子・酵素協働反応場などのツールを取り入れることで、共同研究を積極的に実施し、A01 班の進める結合活性化を機軸とする触媒反応の開発を支援する。

一方で、各計画班員の専門分野を眺めると、有機合成化学が専門分野である茶谷領域代表をはじめとする5名の計画班員とともに、高分子合成化学から野崎、錯体化学から伊東・川口、触媒化学から真島・唯、さらには生体触媒（酵素）化学から城・林が参画し、多彩な分野の知識と経験を総動員して、有機的な連携を図りながら新有機反応の開拓を目標とする特筆すべきメンバー構成と言える。さらには、理研放射光施設(SPring-8)の主任研究員の城が加わることにより、世界トップレベルの施設を使用した不安定中間体や固体触媒表面の複雑な構造解析が可能となり、新反応活性種の同定と設計が容易になることも、大きなメリットである。

以上、上図に示すような研究組織を構築し、班員間の頻繁な討論と情報交換に基づいた新しい分子活性化法の革新的提案をめざす。



図2. 本研究領域の位置づけ



図3. 本領域の研究項目の必要性と連携

2. 研究領域の設定目的の達成度（3 ページ程度）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか、また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らしての達成度合いについて、具体的に記載してください。必要に応じ、公募研究を含めた研究項目ごとの状況も記述してください。

本新学術領域研究でめざしているのは、既知反応の改良でもなく、既知現象の組み合わせによる新しい反応の開発でもなく、有用物質合成の実践的合成手法の改善でもない。これまで不可能とされてきた触媒反応の実現による、物質合成手法の刷新である。新反応を開発するにあたってのメンバーの達成目標は、具体的には温和な条件下での飽和炭素－水素結合の直截的分子変換、炭化水素類の自在分子変換、二酸化炭素、一酸化炭素を活用した簡便な増炭反応、酸素分子の活性化や窒素の固定等である。この達成目標に対し、新しい結合活性化法の開拓 (A01 班)、新しい反応活性種の創出 (A02 班)、新しい反応場の構築 (A03 班) の3つの手法により達成を試み、想定以上の結果が得られた。以下、それぞれの班について具体的に記載する。

○A01 班の研究目的達成度

A01 班では、新たな結合活性化法の開拓に焦点を絞り触媒反応の開発をめざした。例えば、有機化合物で普遍的な化学結合である炭素－水素結合および炭素－炭素結合の活性化を経る触媒反応の開発に代表される炭化水素類の効率的な変換反応の開発は、本新学術領域研究のめざしている直截的分子変換反応の最も重要な課題である。これに加え、各種の不活性な炭素－ヘテロ元素結合、さらには炭素原子を含まないヘテロ元素間の結合等の活性化法の開拓とそれらを鍵過程とする触媒反応の開発、また、一酸化炭素や二酸化炭素、窒素や酸素、単純アルカン、アルケン等の小分子の効率的な活性化を利用する革新的な直截的変換反応の実現などを目標とした。

炭素－水素結合活性化

本新学術領域研究のめざしている直截的分子変換反応の最も重要な課題である炭素－水素結合活性化反応については、新たな形式の反応を数多く達成した。特に、本新学術領域研究「分子活性化」で最大の目標であった sp^3 炭素－水素結合の直截的分子変換については、茶谷、ラウレアンらは、二座配向基を利用することで、中尾らは遷移金属とルイス酸の協働作用を利用することで、塚野らは触媒と反応する配向基を利用することで、困難な sp^3 炭素－水素結合の新しい結合活性化の方法論を創成し、 sp^3 炭素－水素結合の活性化を経る新しい触媒反応の開発に成功している。これまで達成されたことのない位置の炭素－水素結合として、大村らは、ケイ素の α 位の炭素－水素結合がロジウムにより活性化できることを明らかとし、上野らは、カルボニルの β 位選択的な炭素－水素結合の変換反応を達成した。炭素－水素結合活性化を可能とする配向基についても研究が進み、新たな配向基を利用した炭素－水素結合官能基化反応も達成した。佐藤らは、ホスフィン酸、ホスフィンオキシド、含硫黄配向基を、芝原らは、チオカルボニル化合物を配向基として利用した触媒的炭素－水素結合官能基化反応の開発に成功した。柴田らは、炭素－水素結合の切断を起点とするエナンチオ選択的触媒反応の開発に成功した。炭素－水素結合官能基化を全合成へも展開した。岡野らは、含窒素複素環の炭素－水素結合酸化反応を鍵としたジテルペンアルカロイドの網羅的全合成を達成するための検討を行った。山口らは、ヘテロ芳香環の直接アリアル化を利用した、生物活性化合物の新合成戦略を確立した。緒方らは、炭素－水素結合活性化を経由する多成分反応を開発し、垣内らは、炭素－水素結合切断により生じたアリアル金属種と環状アルケニル炭酸エステルの反応により、極性官能基をもつアルキル基を導入した。熊谷らは、アルキルニトリルの α 水素の脱プロトン化を経る触媒的不斉炭素－炭素結合形成反応を達成した。尾野村らは、トリフルオロ酢酸と亜硝酸ナトリウムから発生する NO ラジカルや NO カチオンを利用した炭素－水素結合のヒドロキシ化を、秋山らは分子内 redox 反応を利用した炭素－水素結合切断を経る環化反応を開発した。東郷らは、臭素とヨウ素の化学的特性を利用した金属シアン化物を用いない芳香族ニトリルの 1 工程合成反応に成功した。安藤らは、茶谷、岩澤らが開発した炭素－水素結合活性化を経る一酸化炭素、二酸化炭素との反応を分子軌道計算により詳細に検討し、炭素－水素結合活性化における遷移状態に関する知見が得られた。

炭素－炭素結合活性化

炭素－炭素結合切断反応についても、村上らは、環ひずみを利用した炭素－炭素結合切断を経る変換反

応を達成し、不斉反応への展開も行っている。また、ひずみを持つ化合物を、光エネルギーを利用して合成する手法の開発にも成功した。中尾らは、炭素-炭素結合活性化のアルカロイド全合成への応用に成功した。木村らは、環ひずみを利用した炭素-炭素結合切断を経る[2+2+2]付加環化を達成し、向らは、ひずみの小さいシクロペンタンの炭素-炭素結合切断にも成功した。

不活性な炭素-ヘテロ元素結合、ヘテロ元素間結合の活性化

様々な不活性な炭素-ヘテロ元素結合、さらには炭素原子を含まないヘテロ元素間の結合等の活性化法の開拓とそれらを鍵過程とする触媒反応の開発については、茶谷らが、もっとも強い結合の一つである炭素-フッ素結合の活性化を2種金属の協働作用を利用することで達成している。倉橋らは、脱カルボニル、脱炭酸を巧みに利用し、炭素-ヘテロ原子結合を不飽和化合物へと付加させる反応を達成している。高井らは、ヘテロ原子-水素結合切断を鍵とする炭素-水素結合の官能基化反応を開発した。中村らは、 π 酸性金属触媒を用いた骨格転位反応として、*O*-プロパルギルオキシムの触媒的2,3-転位反応による*N*-アレニルニロン中間体を利用し、他手法では調製困難な化合物の合成を達成した。金属を用いない変換反応の開発として、白川らは、炭素ラジカル種の発生を鍵とするカップリング反応を達成し、また、網井らは、入手容易なフッ素源を用いた新たなトリフルオロメチル化剤の開発および含フッ素官能基の新たな導入法の開発を達成した。

小分子の活性化

一酸化炭素や二酸化炭素、窒素や酸素、単純アルカン、アルケン等の小分子の効率的な活性化を利用する革新的な直截的変換反応の実現を目標とした。田中らは、カチオン性ロジウム錯体を用いて、ジインと二酸化炭素との[2+2+2]付加環化反応を達成し、 sp^2 炭素-水素結合活性化を経る[3+2]付加環化反応にも成功している。佐藤らは、ロジウム、ニッケルによる酸化的環化反応を巧みに利用し、[2+2+2]環化反応を選択的に行うことで多環式化合物の合成や二酸化炭素を一炭素源とした反応の開発に成功した。森本らは、ホルムアルデヒドの活性化をカルボニル供給プロセスとしたカルボニル化反応を達成した。

○A02 班の研究目的達成度

A02 班では、不活性な結合や不活性な分子を効率よく活性化し直截的な分子変換反応を実現するための基盤として、新たな反応活性種の創出に焦点を絞り研究を推進した。革新的な分子変換を可能とする分子触媒活性種、小分子の効率的な活性化を可能とする高反応性活性種、固体表面を活用する高機能性活性種、高度に設計された固体触媒等、新たな概念に基づく独創的な反応活性種の創出をめざし研究を遂行した。

革新的な分子変換を可能とする分子触媒活性種

岩澤らは、独自の Pincer 型配位子を持つボリルパラジウム錯体の創出、ならびにこれを用いたアルケンからのアルケニルボロン酸エステルの合成法を実現した。また、山下、浦らも独自の Pincer 型錯体を反応活性種とする反応開発を積極的に行っている。橋本らは、高周期 14 族元素と遷移金属間に多重結合を有する錯体の特異な反応性を明らかとした。松永らは、求核的コバルト種を触媒的に発生させ、複素環炭素-水素結合の官能基化反応を達成した。ウヤスクらは、超原子価ヨウ素を利用した炭素-水素結合切断を経る酸化的な炭素-ヘテロ元素結合形成反応を開発した。西村らは、炭素-水素結合切断により生じたアリーリジウム種の酸化的環化反応を利用した高原子効率反応を達成した。神戸らは、アニオン性遷移金属錯体の形成を鍵とする炭素-フッ素結合および炭素-酸素結合切断を経る触媒反応を達成した。武藤らは、内部アルキンから炭素置換基の転位を鍵とする二置換ビニリデンを形成する手法を開発し、その特異な反応性を明らかとした。砂田らは、高原子価鉄錯体の発生を鍵とした不活性結合の変換反応を達成した。椎名らは、新規キラル求核触媒を開発し、速度論的光学分割へと適用した。山下らは、酸性度の低い水素原子を有する基質の効率的な活性化を可能にした。

小分子の効率的な活性化を可能とする高反応性活性種

岩澤らは、活性化されていない芳香族炭素-水素結合のカルボキシル化反応を達成した。配向基を有さない単純な芳香族化合物にも適用可能であった。伊東らは、オキソ錯体の形成を鍵とする、炭素-水素結合の直接酸化反応を実現し、ベンゼンからのフェノール合成を達成した。水田らは、複数の金属ヒドリド種が一つの二酸化炭素と相互作用できる反応場を構築し、二酸化炭素の効率的還元反応を達成した。川口らは、精密に制御した前周期金属錯体により窒素分子の活性化が可能であることを明らかとした。高尾ら

は、3核ルテニウム錯体がベンゼンを直接活性化しベンザイン中間体を形成することを明らかとし、本手法を利用した芳香族化合物の直接官能基化反応を達成した。竹本らは、メタロカルベン種の発生を行い、二酸化炭素の活性化や Fischer-Tropsch 合成に類する段階的な炭素鎖成長反応を達成した。森らは、計算科学的研究により、野崎らが開発した鉄-コロール錯体触媒による、プロピレンオキシドと二酸化炭素の交互共重合における高い交互性の解明、また、茶谷らが開発した炭素-シアノ結合のポリル化反応における機構解明を行った。

高度に設計された固体触媒

濱崎らは、ニッケル担持金ナノ粒子からニッケルカルボニル類似の活性種が発生することを見だし、種々の変換反応を達成した。斎藤らは、均一/不均一触媒のインターフェース構築を目指し分子表面触媒の創成を行った。

○A03 班の研究目的達成度

A03 班では新しい分子変換反応を可能とする反応場の設計と構築に焦点を絞り研究を推進した。特に反応活性種や中間体の安定化、高度な基質特異性の発現、不斉反応の制御などにおける反応場の役割を意図した研究を積極的に実施した。具体的には、金属錯体反応場、タンパク質反応場、かさ高いナノサイズ分子空孔反応場、精密に制御した表面反応場、そして高分子反応場について新たなアイデアに基づき、新規触媒系の構築、不安定化学種の生成への取り組み、ユニークな分子活性化法を創製した。

金属錯体反応場

真島らは、イリジウム二核錯体を触媒とすることで複素芳香環化合物の不斉水素化反応を達成し、生成物による不斉自己増幅が起こることを明らかとした。生越、大木らは、金属と配位子を極小の反応場とした触媒反応開発を行った。藤田らは、金属と機能性配位子が生み出す反応場を利用したアルコール類の脱水素化反応を達成した。

タンパク質反応場

林らは、タンパク質を反応場として利用した反応の開発を進めており、特異な選択性を示すことを明らかとした。松尾らは、タンパク質を反応場として利用した反応の開発を進め、外部刺激により反応場が変化する機能スイッチングを達成した。城らは、細菌の嫌気呼吸 (NO を N_2O へ変換) に関係する2種類の一酸化窒素還元酵素の酵素反応機構を詳細に検討し、嫌気呼吸の触媒反応機構を解明した。荘司らは、巨大菌由来の長鎖脂肪酸水酸化酵素を利用し、デコイ分子により酵素の誤作動を誘起することでアルカンのヒドロキシ化を達成した。

嵩高いナノサイズ分子空孔反応場

後藤らは、bowl 型 dendrimer 骨格に基づく巨大分子空孔の開発を行い、特異な選択性の発現、不安定化学種の安定生に関する知見を得ることに成功している。藤原らは、遠隔位の立体効果を利用した分子空孔の研究を進め、含窒素複素環カルベン配位子を開発し、オレフィンメタセシス反応が効率よく進行することを明らかとした。安田らは、かご型ルイス酸を π ポケット反応場とした反応の開発を行った。

精密に制御した表面反応場

有澤らは、硫黄修飾金に担持したパラジウム触媒を開発し、種々の触媒反応が進行することを明らかとした。構造規整されたメソポーラスシリカ表面を利用した金属種の固定化とその触媒的応用を行った。吉田らは、金属を添加した酸化チタン光触媒を表面反応場として種々の変換反応を達成した。南方らは、シクロデキストリンやメソポーラスシリカを反応場としたフラーレンの化学修飾を実現した。尾中らは、ゼオライト細孔内を反応場とした不安定分子の反応性制御を行った。

高分子反応場

久枝らは、高分子を反応場として利用した光駆動型の人工酵素システムを開発した。伊津野らは、有機分子触媒を高分子化することで、反応後の分離を容易にした不斉触媒を開発した。

3. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況（1 ページ程度）

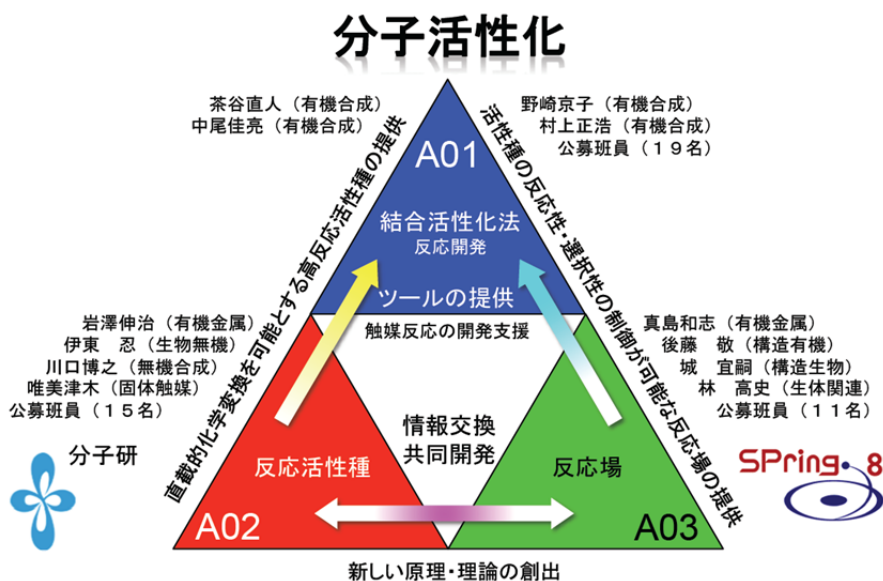
研究推進時に問題が生じた場合には、その問題点とそれを解決するために講じた対応策等について具体的に記述してください。また、組織変更を行った場合は、変更による効果についても記述してください。

総括班では、領域代表者 茶谷直人 (A01 班長兼務)、A02 班長の岩澤伸治、A03 班長の真島和志、事務担当の林 高史、広報担当の伊東 忍が中心となり、密に連絡をとりながら本領域の推進に努力してきた。また、他 5 名（発足時 7 名）の計画研究班員と 6 名の評価班員からなる総括班会議を定期的に開催し、研究の推進状況を確認するとともに、情報交換や運営方針の確認を密に行ってきた。総括班員は本新学術領域研究の中心となり、本研究の推進に大きく貢献してきた。しかし、当初、各分野の専門性の違いなどの理由により、各班ならびに各研究者間の連携が必ずしも十分でなかったため、総括班が中心となり先導的に共同研究を推進できるように指導し、結果としては、後半において、共同研究に基づく論文数の増加につながった。特に、分子活性化の新しい反応開発において、反応と理論、反応と構造解析で顕著な共同研究の成果が得られた。

もう一つの研究推進時の変更点は、若手セミナーの内容である。当初は、若手班員あるいは班員の若手連携研究者・研究協力者が参加した会であったが、分子活性化の成果の海外への発信と国際交流の観点から、第 3 回若手セミナー以降、海外からの若手研究者を数名招聘し、セミナーそのものを英語で行った。開催前には、効果の度合いは半信半疑であったが、実際には若手班員にも大好評であり、予想以上の若手同士による盛んな交流が得られた。

本研究では、従来の研究分野の範疇を超えた未知の現象に出会う可能性を多々秘めており、これに迅速に対応できる研究体制を確立することが必須である。このためにも有機的に連携した異分野の研究者が積極的に交流を図り、共同研究を積極的に推進できるような研究環境の整備になお一層の努力が必要と感じた。その取り組みとして、発足時は計画していなかったが、第 6 回公開シンポジウムを新学術領域「有機分子触媒」と共同開催したことである（平成 26 年 6 月 於北大）。それまでは、「分子活性化」領域内での情報交換は密に実施していたが、他領域との情報交換によるさらなる研究の活性化をめざす目的から開催に踏み切った。それぞれの領域で、公開シンポジウムの形式が異なっていたため、準備には多少の時間を要したが、会場では活発な議論が繰り広げられ、多くの刺激を得て、お互いに問題意識を共有する部分も多く、成功裡に終わることができた。

組織変更については、大きな組み替えは不必要であったが、発足時に計画班員として参画していた野崎京子 (A01 班) および唯美津木 (A02 班) が、それぞれ平成 23 年 2 月に最先端・次世代研究開発支援プログラムに採択されたため、辞退することになった。しかし、その後も、本新学術領域のアカデミック班友として属し、公開シンポジウムや国際会議において講演を依頼し、密な情報交換と交流を深めることができた。また、企業班友は、本新学術領域の成果を企業の研究者に発信し、企業との交流や共同研究への展開を目的として設立したものであったが、企業の研究者からの関心が高く、発足時は 7 社であったが、最終的には 10 社の班友と情報の共有ができた。



4. 審査結果の所見及び中間評価で指摘を受けた事項への対応状況（2ページ程度）

審査結果の所見及び中間評価において指摘を受けた事項があった場合には、当該コメント及びそれへの対応策等を記述してください。

<審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況>

【審査結果の所見】本研究領域は、不活性な化学結合を切断し、分子変換の刷新につなげることを目的とした研究領域であり、その実現は合成化学における最重要課題のひとつである。また、多段階反応を経由しない直接的合成は、グリーンケミストリーの観点からも時代の要請に沿った研究課題である。先駆的な研究実績を有する領域代表者のもと、有機金属化学、錯体化学、生物無機化学の分野から力量のあるトップクラスの研究者が参画し研究組織が構成されており、高水準の研究成果が期待される。

しかしながら、本研究領域において各分野が連携し、目的を達成していくための戦略および方向性がやや不明瞭であるとの意見があった。また、理論的研究を行う体制が不足しており、理論化学、構造化学の研究者の参加が望まれるとの意見があった。

《対応状況》非常に高い評価を得たので、研究計画書に従って研究を推進した。公募研究に関しても、当該分野におけるトップクラスの研究者の中から、特に多くの若手研究者の参画を仰ぎ、目標に向け強力に研究を推進させた。研究目的を達成していくための戦略および方向性を明確にするため、各公開シンポジウムでは、「本新学術領域の最終目標は、物質変換手法をより直截的なものに刷新することにある」と全班員に徹底した。さらに、評価委員の意見を基に、総括班会議で研究の方向性を確認すると共に、3年目で15名の公募班員を入れ替え、目的達成への軌道修正を行った。また、理論研究を行う体制を整えるため、2名の理論化学者を公募研究として採用し、積極的に共同研究を行った。

<中間評価で指摘を受けた事項への対応状況>

【総合所見】本研究領域は、これまでほとんど利用されなかった不活性な炭素-水素結合や炭素-炭素結合を活性化し、直截的物質変換を可能にする新しい触媒反応の開発を目指すものである。ノーベル化学賞受賞者の顔ぶれを見ても明らかのように、有機合成化学・有機金属科学の分野で我が国は世界をリードしており、今後もこの優位性を持続させる必要がある。一方で、最近この分野では中国をはじめアジアの化学者が急速に実力をつけている。この中において本研究領域が担う役割は、純粋基礎研究の推進にとどまらず人材育成や応用研究を含むなど、重要性が増している。

本研究領域は、目標設定が明確で領域代表者のリーダーシップがうまく発揮され、当初の予想より研究の進捗が早く、既に顕著な成果が上がっている。

《対応状況》概ね高い評価を得た。「人材育成」については、若手育成に積極的に取り組んできた。例えば、若手研究者の海外講演派遣・国際若手セミナーの開催を積極的に行ってきた。年1回、分子活性化国際シンポジウム (International Symposium on Molecular Activation) を開催し、若手班員の講演を優先的に採用した。また、この研究領域を国際的にも広げるために、積極的に外国でのシンポジウムを開催してきた。2013年は、7月にアメリカ・コロラドで開催された The Seventeenth International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-17) において、現地で分子活性化に関するプレ OMCOS シンポジウムを開催した。また、2012年8月に札幌で開催された The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) において、分子活性化のナイトセッションを開催した。さらに、2014年には、7月にカナダのオタワで開催された The Seventeenth International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-17) において、プレ ISHC シンポジウムを開催した。これらのシンポジウムでは、若手班員を招待講演者として積極的に招待した。また、分子活性化の分野で活躍している特に若手の海外研究者を招へいし、日本の若手研究者との交流を通じて、刺激し合い、共同研究の推進を図ってきた。「応用研究」については、企業から積極的に班友を迎え、各公開シンポジウムなどで講演を依頼すると共に、班員との積極的な議論を通じて、各班員の応用研究に対する意識向上に努めてきた。その結果、有機合成に適用可能な汎用性の高い反応の開発にも数多く成功した。

【研究の進展状況】「当該領域の研究の発展が他の研究領域の研究の発展に大きな波及効果をもたらすもの」としては、領域の形成によって、これまで困難であった炭素-水素結合及び二酸化炭素の活性化をは

じめとする新しい反応が次々と生み出されている点が高く評価でき、応募時の研究目的を着実に達成しつつある。これらの新反応は、他領域の研究者にも理解しやすく、近い将来大きな波及効果をもたらすことは疑い得ない。以上により、本研究領域は順調に進展していると考えられる。

今後、「未踏でチャレンジングな目標課題」を明示し、世界的に大きなインパクトのあるテーマに領域全体として最優先で取り組むことが望まれる。

《対応状況》非常に高い評価を得ることができた。「未踏でチャレンジングな目標課題」を掲げ、更なる発展に努め、2座配向基を精密に設計することで、あるいは2種類の異なった金属による協働作用を利用することで新規カルボニル化反応、環化反応、フェニル化反応などの炭素-水素結合の変換反応開発に成功した。また、炭素-水素結合の活性化だけでなく、炭素-炭素結合、炭素-酸素結合、炭素-フッ素結合など他の不活性な結合の活性化に関する方法論も創成することができ、新しい形式の触媒反応を数多く見出した。さらに、炭化水素類の炭素-水素結合の直截官能基化反応や、アルコールやフェノールの酸素-水素結合などの触媒的活性化にも成功した。また、配向性官能基を持たない単純芳香族化合物の炭素-水素結合の直接的カルボキシル化反応やアルケンの酸化反応、アミドの還元反応などの新しい型式の触媒反応の開発においても大きな成果をあげることができた。

【研究成果】「当該領域の研究の発展が他の研究領域の研究の発展に大きな波及効果をもたらすもの」としては、多数の学術論文発表や学会発表が行われ、国際的にも認められる顕著な研究成果があがっている。また、新聞報道発表も比較的多く、社会への発信を行っている点も高く評価できる。アカデミアにおいて開発された反応が、医農薬、機能性材料、高分子を含む広範な領域に波及する例はこれまでも数多く見られ、本研究領域の成果も時間とともに広く波及するものと考えられる。今後、チャレンジングな目標課題をより強く意識した目標設定が行われ、一層インパクトの高い研究成果が得られることを期待する。

一方で、研究グループごとに研究が完結しやすい合成化学分野のため、共同研究が少なく、新学術領域として研究を行う意味が分かりにくい。今後、新しい概念から出発した化学（触媒）反応を想定し、班員の連携を介して実現する試みをさらに推進する必要であろう。

《対応状況》アルカン（飽和炭素-水素結合）の活性化、二酸化炭素の固定、窒素の固定を本新学術領域として最優先に取り組む挑戦的課題と設定し、他研究分野との共同研究を積極的に推進しながら、これらの挑戦的な課題に取り組んできた。これを達成するために、それぞれの計画班の計画研究においては、研究計画調書にそれらの取り組みを反映させるように、各班員に指導してきた。また、公募研究募集に際しても、これらの設定課題および共同研究についての方針を周知させるために、HP上で設定課題および共同研究について詳しく記載した。また、共同研究については、「研究成果」でも指摘されているように本新学術領域の班員の大部分が、研究グループごとに研究が完結しやすい有機合成化学分野が中核となっているため、例えば、新規物質の合成と物性測定が混在する領域とは異なり、異分野との共同研究を進めることが難しかった。しかし、本新学術領域では、新しい方法論に基づく触媒反応の開発が中心となるので、理論化学、計算科学との共同研究により反応機構を明らかにすることで、さらに新しい触媒反応の開発に結びつけて行けるように努めてきた。

【研究組織】企業班友の導入など、実用化へ意識も高いと思われるが、企業との共同研究においては情報管理と連携のバランスに留意する必要がある。

《対応状況》企業から積極的に班友を迎え、各公開シンポジウムなどで講演を依頼すると共に、班員との積極的な議論を通じて、各班員の応用研究に対する意識向上に努めてきた。しかし、企業との共同研究に関しては、十分達成できたとは言えず、この点については反省の余地は残る。

【研究費の使用】若手研究者の海外講演派遣・情報交換等を積極的に支援している点が評価できる。

《対応状況》特に問題点は指摘されなかったので、予定通り予算の執行を行った。

【今後の研究領域の推進方策】海外講演派遣・国際若手セミナー開催など、若手研究者への支援が充実しており、人材育成が着実に進んでおり、若手の班員、大学院生などの研究発表や情報交換を活性化する工夫は、引き続き継続・発展させることが望まれる。

《対応状況》高い評価を得たので、引き続き、若手の班員、大学院生などの研究発表や情報交換を活性化を行った。

5. 主な研究成果（発明及び特許を含む）[研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理する]

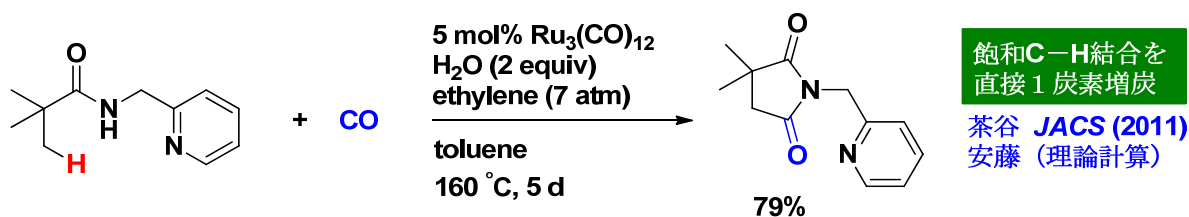
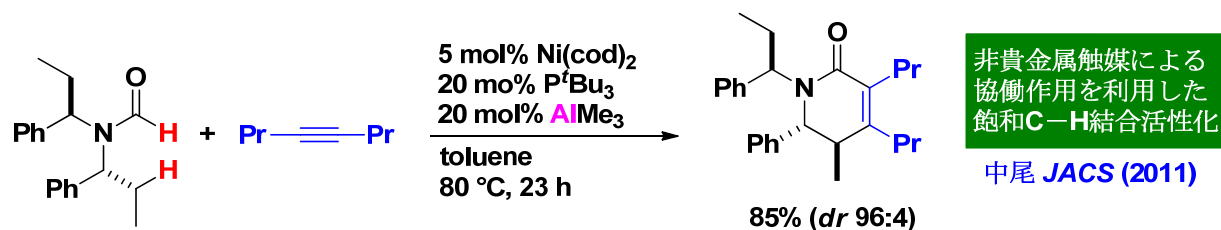
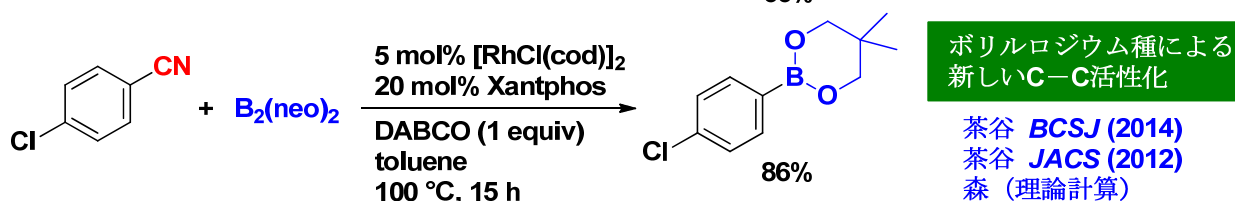
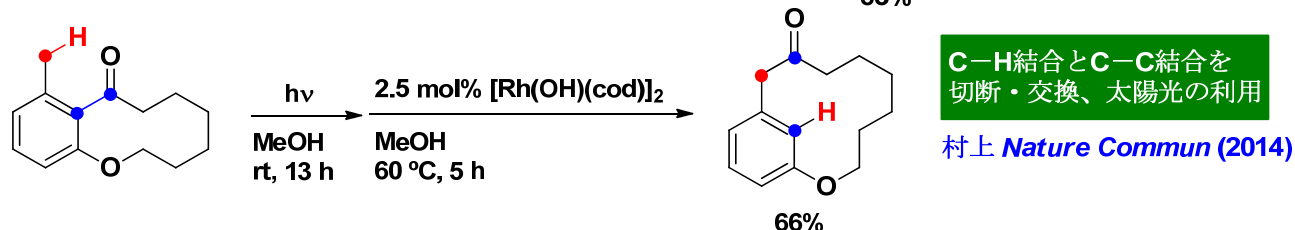
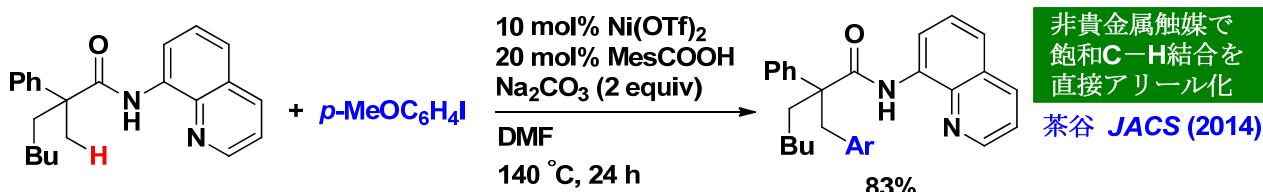
（3 ページ程度）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果（発明及び特許を含む）について、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。

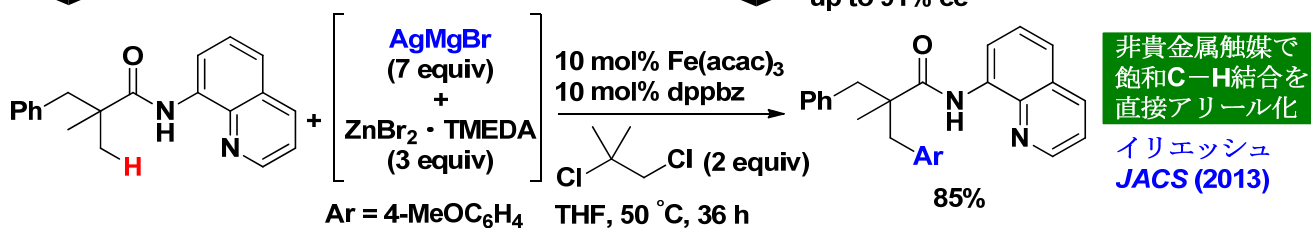
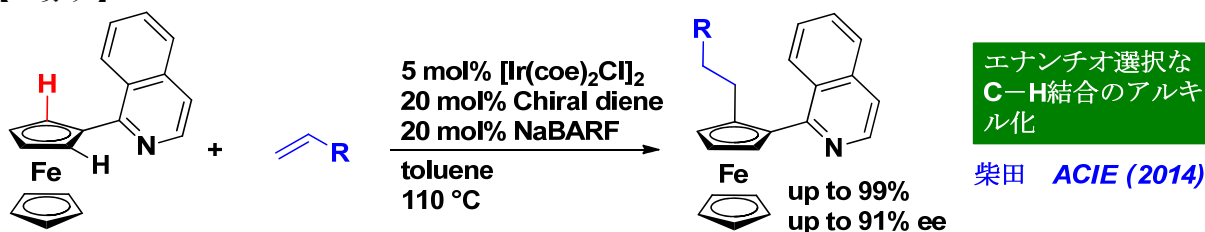
A01 班：新しい結合活性化法の開拓

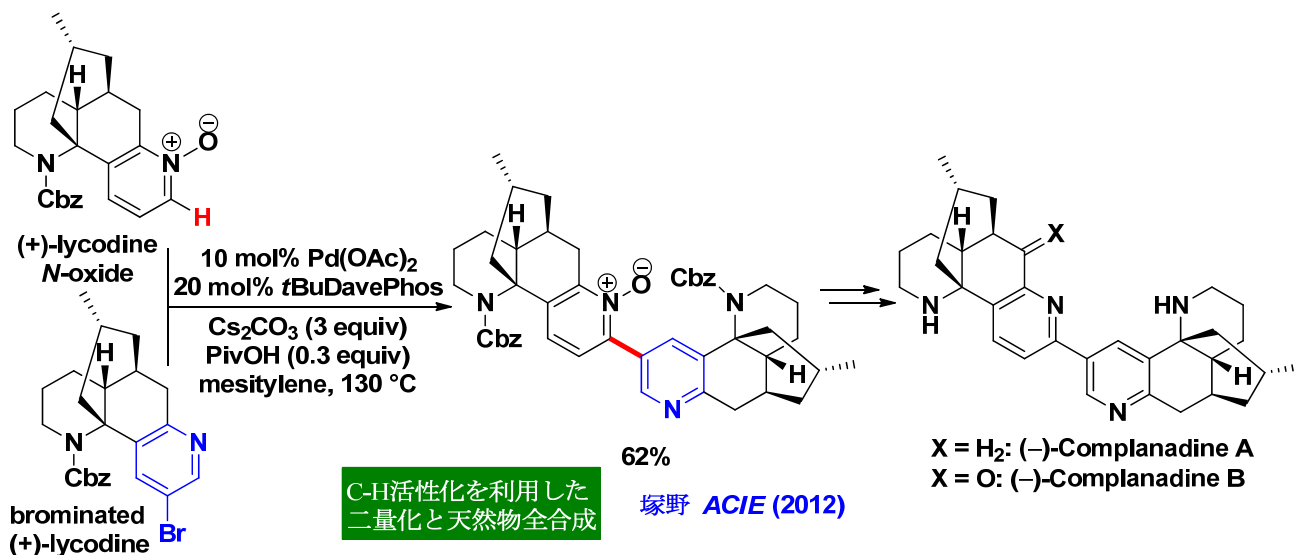
炭素-水素（特に飽和炭素-水素結合）、炭素-炭素、炭素-酸素、炭素-フッ素結合等、これまで利用困難と言われてきた結合の活性化に挑戦し、新反応の発見と直截的分子変換の開発をめざしてきた。元素戦略とも大きく関連する多くの新規触媒反応の開発に成功した。以下に、特に注目すべき成果を示す。

【計画班】



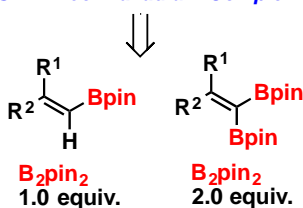
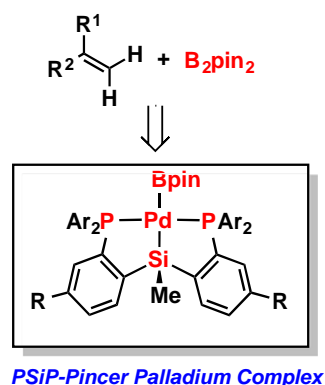
【公募班】



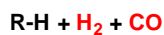
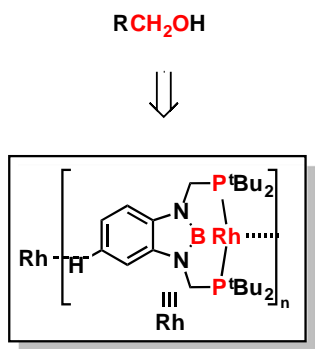


A02 班：新しい反応活性種の創出

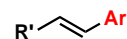
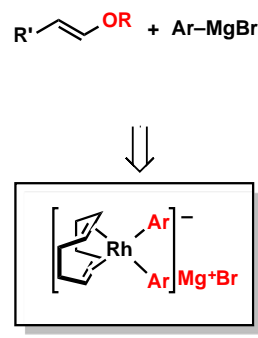
革新的な分子変換を可能とする分子触媒活性種



Iwasawa, *JACS*, 2011.

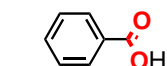
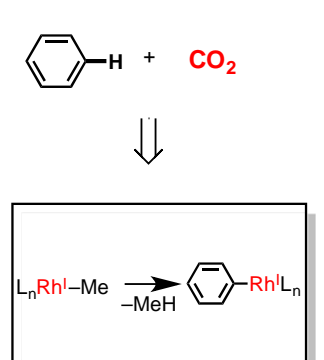


Yamashita, *AC*, 2012.

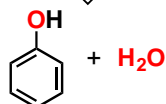
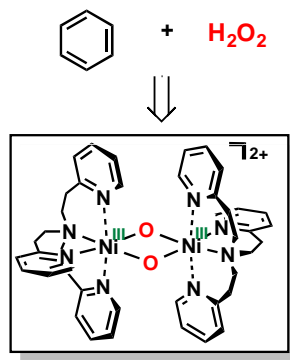


Kambe, *JACS*, 2014.

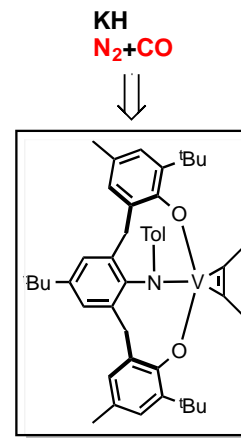
小分子の効率的活性化を可能とする高反応性活性種



Iwasawa, *CC*, 2014.

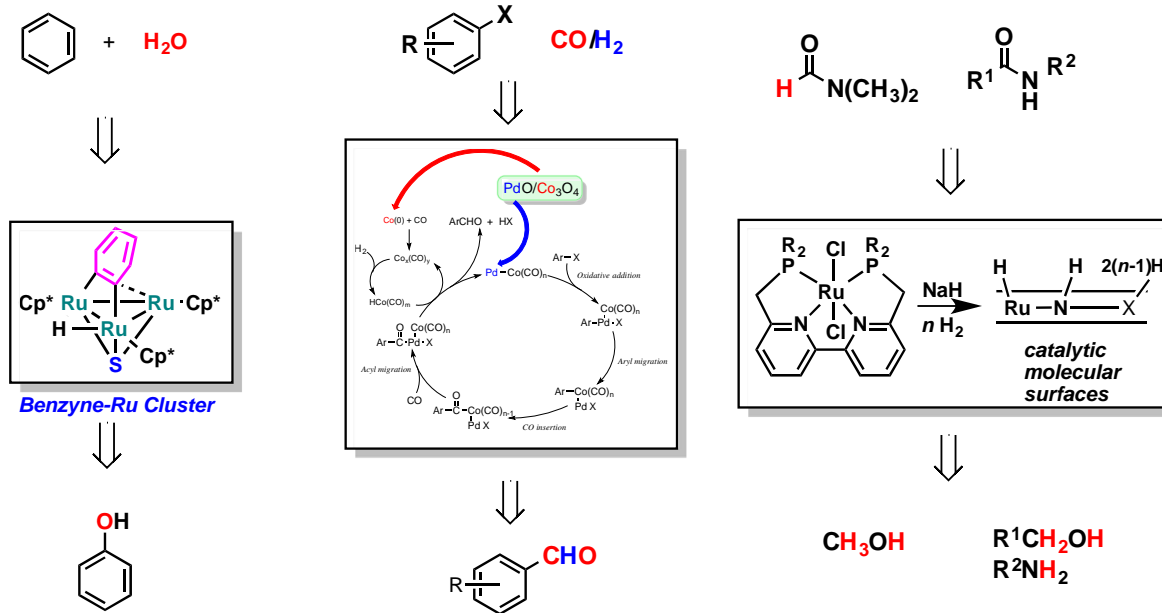


Itoh, *JACS*, 2015.



Kawaguchi, *JACS*, 2014.

高度に設計された固体触媒



Takao, Unpublished.

Hamasaki, *Appl. Catal. A*, 2014.

Saito, Submitted

A03 班：新しい反応場の構築

【計画研究】

イリジウム複核錯体を反応場として利用することにより、種々の複素芳香環化合物の不斉水素化反応を達成し、キノキサリン類では生成物が錯体の触媒活性と不斉収率の向上現象を見だし、従来の触媒では困難であったイソキノリン類やピリジン類の不斉水素化では基質を塩酸塩へと誘導することで触媒活性種をアニオン性の化学種へと変化させることで効率的に水素化が進行することを見いだした (真島)。

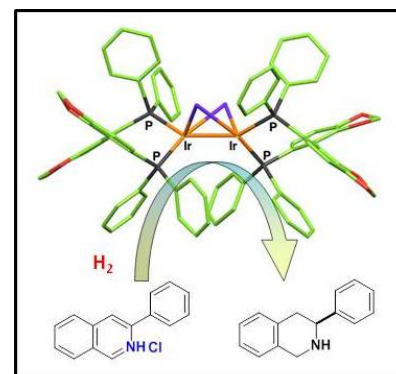
ユニークな空孔を有するタンパク質を反応場として触媒活性を有する金属錯体を固定化することにより人工生体触媒を開発している。βバレル構造を有するニトロバインディンの疎水空孔に Rh 錯体を結合したハイブリッドバイオ触媒を構築し、Rh 近傍の反応場キャビティーのサイズを変異導入で調整することによって、フェニルアセチレンの重合反応におけるトランス体生成率を 82% へと飛躍的に向上させることに成功した (林)。

素活性部位の構造的特性をモデル化したナノサイズ巨大分子空孔を開発し、その内部空間を活用することで、従来合成が困難であった生体反応活性種の安定化について検討した。硝酸エステルが生体内活性化における鍵中間体として提案されてきたシステインチオニトラートの合成にはじめて成功し、また、抗酸化酵素の重要な中間体である第一級アルキル置換セレネン酸の合成にも成功した (後藤)。

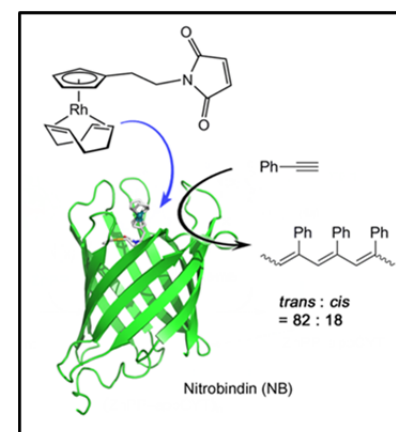
一酸化窒素還元酵素 ($2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$) の結晶構造を世界で初めて明らかにした。この酵素は、2つの鉄からなる複核活性中心で、N-O 結合の開裂と N-N 結合の生成を触媒する。その反応機構を提案し、新たな触媒創製の基盤を提供した (城)。

【公募研究】

金属錯体の配位子や分子骨格で組み上げた空間を反応場として利用した研究では、ピピリドナート系機能性配位子を有するイリジウム錯体が与える反応場を活用することにより、メタノールから高効率的に水素を製造する触媒系を開発した (藤田)。分極した金属-硫黄結合を反応場として用い、



真島 ACIE (2013)



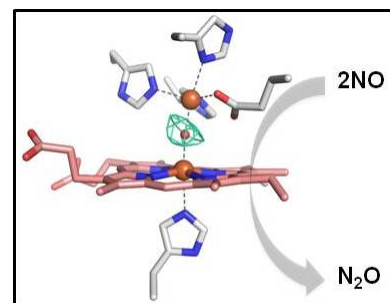
林CC (2012) ChemCatChem (2014)



後藤 ACIE (2015)

不均一な Si-H/B-H 結合の活性化を達成した (大木)。NHC 配位子を有するニッケル錯体を反応場とした交叉テリッシュェンコ反応やシリル基上の置換基の転位によるベンズオキサシロールの合成に成功した (生越)。

固体やナノ粒子の表面を反応場として利用した研究では、硫黄修飾金に担持したパラジウム触媒 (SAPd) を開発し、この触媒が均一系触媒用ナノ粒子と不均一系触媒用ナノ粒子の両方の特性を有することを明らかとし、それぞれ特徴的な触媒反応を見いだした (有澤)。金属を添加した酸化チタン光触媒を反応場としたアセトニトリルを直接的に用いたシクロヘキサンのシアノメチル化やベンゼン環のシアノメチル化を見いだした (吉田)。メソポーラスシリカ上に担持下白金微粒子が低濃度エチレンを 0 °C においても完全に酸化分解する高い触媒活性を有することを見いだした (原)。



城 PROTEINS (2014)

酵素などのタンパク質を反応場として利用した研究では、アデニル酸キナーゼの表面アミノ酸残基にピレン分子やフェナトロリン銅錯体を導入して、タンパク質構造変化に利用した修飾分子の発光特性や DNA 切断活性の「機能 ON/OFF スイッチングシステムの構築」が達成されている (松尾)。巨大菌由来の長鎖脂肪酸水酸化酵素を利用し、デコイ分子により酵素の誤作動を誘起することでアルカンのヒドロキシ化を達成した (荘司)。

ナノサイズ分子空孔を反応場として利用した研究では、特殊な有機骨格で包含されたホウ素は、特異な反応場を提供し、芳香族化合物を分子間相互作用により選択的に認識する。錯体のらせん型を P 型に固めた分子は、芳香族アミンの高い不斉認識を実現した。また、不斉付加反応触媒として高い不斉収率を達成した (安田)。遠隔位の立体効果を利用した分子空孔の研究を進め、含窒素複素環カルベン配位子を開発し、オレフィンメタセシス反応が効率よく進行することを明らかとした (藤原)。

高分子反応場として利用した研究では、ビタミン B12 と光増感機能を持つルテニウム錯体が結合した高分子を反応場として利用した光駆動型の DDT のような汚染物質分解触媒の開発に成功した (久枝)。

6. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5ページ程度）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果の公表の状況（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。論文の場合、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に*印を付してください。また、一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。また、別添の「(2) 発表論文」の融合研究論文として整理した論文については、冒頭に◎を付してください。

主な論文

A01 班、計画研究

Rhodium-Catalyzed Borylation of Aryl 2-Pyridyl Ethers through Cleavage of the Carbon-Oxygen Bond: Borylative Removal of the Directing Group

Kinuta, H.; *Tobisu, M.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1593–1600.

Synthesis of *trans*-Cycloalkenes via Enantioselective Cyclopropanation and Skeletal Rearrangement

*Miura, T.; Nakamuro, T.; Liang, C.-J.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15905–15908.

Ni(II)-Catalyzed Oxidative Coupling between C(sp²)-H in Benzamides and C(sp³)-H in Toluene Derivatives

Aihara, Y.; Tobisu, M.; Fukumoto, N.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15509–15512.

Arylboration of Alkenes by Cooperative Palladium/Copper Catalysis

*Semba, K.; *Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7567–7570.

Enantioselective Insertion of a Carbenoid Carbon into a C–C Bond to Expand Cyclobutanols to Cyclopentanols

Yada, A.; Fujita, S.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7217–7220.

Construction of Homoallylic Alcohols from Terminal Alkynes and Aldehydes with Installation of *syn*-Stereochemistry

*Miura, T.; Nishida, Y.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6223–6226.

Cleavage of C–C and C–Si σ -Bonds and Their Intramolecular Exchange

Ishida, N.; Ikemoto, W.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5912–5915.

Nickel-Catalyzed Reductive and Borylative Cleavage of Aromatic Carbon-Nitrogen Bonds in N-Aryl Amides and Carbamates

*Tobisu, M.; Nakamura, K.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5587–5590.

Intramolecular Aminocyanation of Alkenes by Cooperative Palladium/Boron Catalysis

Miyazaki, Y.; Ohta, N.; Semba, K.; *Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3732–3735.

Intramolecular Dearomatizing [3+2] Annulation of α -Imino Carbenoids with Aryl Rings Furnishing 3,4-Fused Indole Skeletons

*Miura, T.; Funakoshi, Y.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2272–2275.

Nickel-Catalyzed Direct Arylation of C(sp³)-H Bonds in Aliphatic Amides via Bidentate-Chelation Assistance

Aihara, Y.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 898–901.

Stereospecific ring expansion from orthocyclophanes with central chirality to metacyclophanes with planar chirality

Ishida, N.; Sawano, S.; *Murakami, M. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3111.

1,5-Rhodium Shift in Rearrangement of *N*-Arenesulfonylazetidins into Benzosultams

Ishida, N.; Shimamoto, Y.; Yano, T.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19103–19106.

Stereoselective Synthesis of 2,3-Dihydropyrroles from Terminal Alkynes, Azides, and α,β -Unsaturated Aldehydes via *N*-Sulfonyl-1,2,3-triazoles

*Miura, T.; Tanaka, T.; Hiraga, K.; Stewart, S. G.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13652–13655.

Enantioselective Synthesis of anti-Homoallylic Alcohols from Terminal Alkynes and Aldehydes Based on Concomitant Use of a Cationic Iridium Complex/a Chiral Phosphoric Acid

*Miura, T.; Nishida, Y.; Morimoto, M.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11497–11500.

©Oxidative Addition of a Strained C–C Bond onto Electron-Rich Rhodium(I) at Room Temperature

Masuda, Y.; Hasegawa, M.; *Yamashita, M.; *Nozaki, K.; Ishida, N.; *Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142–7145.

Nickel-Catalyzed Direct Alkylation of C–H Bonds in Benzamides and Acrylamides with Functionalized Alkyl Halides via Bidentate-Chelation Assistance

Aihara, Y.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5308–5311.

Palladium-Catalyzed Direct Synthesis of Phosphole Derivatives from Triarylphosphines via Cleavage of Carbon-Hydrogen and Carbon-Phosphorus Bonds

Baba, K.; *Tobisu, M.; *Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11982–11985.

Catalytic Functionalization of C(sp²)-H and C(sp³)-H Bonds Using Bidentate Directing Groups

Rouquet, G.; *Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11726–11743.

Highly Chemoselective Carbon–Carbon σ -Bond Activation: Nickel/Lewis Acid-catalyzed Polyfluoroarylcyanation of Alkynes

*Minami, Y.; Yoshiyasu, H.; *Nakao, Y.; *Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 883–887.

Rhodium-Catalyzed Carbon-Silicon Bond Activation for Synthesis of Benzosilole Derivatives

Onoe, M.; Baba, K.; Kim, Y.; Kita, Y.; *Tobisu, M.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19477–19488.

Rhodium(I)-Catalyzed Borylation of Nitriles through the Cleavage of Carbon-Cyano Bonds

*Tobisu, M.; Kinuta, H.; Kita, Y.; Rémond, E.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 115–118.

Alkylation of Pyridone Derivatives by Nickel/Lewis Acid Catalysis

Tamura, R.; Yamada, Y.; *Nakao, Y.; *Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5679–5682.

Nickel-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reaction of Aryl Fluorides

*Tobisu, M.; Xu, T.; Shimasaki, T.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19505–19511.

Nickel-Catalyzed Chelation-Assisted Transformations Involving the ortho C–H Bond Activation: The Regioselective Oxidative Cycloaddition of Aromatic Amides to Alkynes

Shiota, H.; Ano, Y.; Aihara, Y.; Fukumoto, Y.; *Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14952–14955.

Palladium-Catalyzed Direct Ethynylation of C(sp³)-H Bonds in Aliphatic Carboxylic Acid Derivatives
Ano, Y.; Tobisu, M.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12984–12986.

Highly Regioselective Carbonylation of Unactivated C(sp³)-H Bonds by Ruthenium Carbonyl
Hasegawa, N.; Charra, V.; Inoue, S.; Fukumoto, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8070–8073.

Dehydrogenative [4 + 2]-Cycloaddition of Formamides with Alkynes through Double C–H Activation
Nakao, Y.; Morita, E.; Idei, H.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3264–3267.

Selective C-4 Alkylation of Pyridine by Nickel/Lewis Acid Catalysis
Nakao, Y.; Yamada, Y.; Kashiwara, N.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13666–13668.

A01 班、公募研究

Synthesis and Characterization of Hexaarylbenzenes with Five or Six Different Substituents Enabled by Programmed Synthesis

Suzuki, S.; Segawa, Y.; Itami, K.; Yamaguchi, J. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 227–233.

Catalytic Generation of α -CF₃ Enolate: Direct Catalytic Asymmetric Mannich-type Reaction of α -CF₃ Amide
Yin, L.; Brewitz, L.; Kumagai, N.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17958–17961.

Synthesis of Anthranilic Acid Derivatives through Iron-Catalyzed Ortho Amination of Aromatic Carboxamides with *N*-Chloroamines

Matsubara, T.; Asako, S.; Iies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 646–649.

A02 班、計画研究

Developing Mononuclear Copper Active-oxygen Complexes Relevant to Reactive Intermediates of Biological Oxidation Reactions.

Itoh, S. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, in press.

©Generation, Characterization, and Reactivity of a Cu^{II}-alkylperoxide/anilino-radical Complex: Insight into the O–O Bond Cleavage Mechanism.

Paria, S.; Ohta, T.; Ogura, T.; Sugimoto, H.; Morimoto, Y.; Fujieda, N.; Goto, K.; Asano, K.; Suzuki, T.; Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, in press.

Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol Using Hydrogen Peroxide Catalyzed by Nickel Complexes Supported by Pyridylalkylamine Ligands.

Morimoto, Y.; Bunno, S.; Fujieda, N.; Sugimoto, H.; Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5867–5870.

Nitrogen Atom Transfer from a Dinitrogen-Derived Vanadium Nitride Complex to Carbon Monoxide and Isocyanide

Ishida, Y.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16990–16993.

Cobalt-Salen Complex Catalyzed Oxidative Generation of Alkyl Radicals from Aldehydes for the Preparation of Hydroperoxides

Watanabe, E.; Kaiho, A.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11744–11747.

Palladium(II)-Catalyzed Direct Carboxylation of Alkenyl C-H Bonds with CO₂

Sasano, K.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10954–10957.

©Two Reversible σ -bond Metathesis Pathways for Boron-Palladium Bond Formation : Selective Synthesis of Isomeric Five-coordinate Borylpalladium Complexes” Kirai, N.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2493–2496.

©An Osmium(III)/Osmium(V) Redox Couple Generating Os^V(O)(OH) Center for cis-1,2-Dihydroxylation of Alkenes with H₂O₂: Os Complex with a Nitrogen-based Tetradentate Ligand

Sugimoto, H.; Kitayama, K.; Mori, S.; Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19270–19280.

Chromium(0)-Catalyzed Tandem Cyclization of α,β -Unsaturated Thioimides Containing an Enyne Moiety
Karibe, Y.; Kusama, H.; Iwasawa, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6214–6218.

PSiP-Pincer Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes: Efficient Route to Mono- and Diborylalkenes From Alkenes and Diboron

Takaya, J.; Kirai, N.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12980–12983.

Post-translational His-Cys Cross Linkage Formation in Tyrosinase Induced by Copper(II)-Peroxo Species

Fujieda, N.; Ikeda, T.; Murata, M.; Yanagisawa, S.; Aono, S.; Ohkubo, K.; Nagao, S.; Ogura, T.; Hirota, S.; Fukuzumi, S.; Nakamura, Y.; Hata, Y.; Itoh, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1180–1183.

A02 班、公募研究

High-turnover Hypoiodite Catalysis for Asymmetric Synthesis of Tocopherols

Uyanik, M.; Hayashi, H.; Ishihara, K. *Science*, **2014**, *345*, 291–294.

©Facile Estimation of Catalytic Activity and Selectivities in Copolymerization of Propylene Oxide with Carbon Dioxide Mediated by Metal Complexes with Planer Tetradentate Ligand

Ohkawara, T.; Suzuki, K.; Nakano, K.; Mori, S.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10728–10735.

A03 班、計画研究

Aminomethylation Reaction of *ortho*-Pyridyl C-H Bonds Catalyzed by Group 3 Metal Triamido Complexes

Nagae, H.; Shibata, Y.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 640–643.

©*meso*-Dibenzoporphycene has a Large Bathochromic Shift and a Porphycene Framework with an Unusual *Cis* Tautomeric Form

Oohora, K.; Ogawa, A.; Fukuda, T.; Onoda, A.; Hasegawa, J.; Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6227–6230.

© Synthesis of a Stable Selenoaldehyde (RCH=Se) by Self-Catalyzed Thermal Dehydration of a Primary-Alkyl-Substituted Selenenic Acid (RCH₂SeOH)

Sase, S.; Kakimoto, R.; Goto, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 901–904 [Inside Cover Picture].

1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadienes as Strong Salt-free Reductants for Generating Low-valent Early Transition Metals with Electron-donating Ligands

Saito, T.; Nishiyama, H.; Tanahashi, H.; Kawakita, K.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5161–5170.

©An in vivo Inhibitory Effect on the Heme Uptake of *Pseudomonas aeruginosa* by Its Hemophore (HasAp) Carrying Synthetic Metal Complexes

Shirataki, C.; Shoji, O.; Terada, M.; Ozaki, S.; Sugimoto, H.; Shiro, Y.; Watanabe, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*

2014, 53, 2862–2866.

© Fabrication of Enzyme-degradable and Size-controlled Protein Nanowires using Single Particle Nano-fabrication Technique

Omichi, M.; Asano, A.; Tsukuda, S.; Takano, K.; Sugimoto, M.; Saeki, A.; Sakamaki, D.; Onoda, A.; Hayashi, T.; *Seki, S. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3718.

©C(sp³)-H Bond Hydroxylation Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Manganese Porphycene

Oohora, K.; Kihira, Y.; Mizohata, E.; Inoue, T.; *Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17282–17285.

Salt-free Reducing Reagent of Bis(trimethylsilyl)cyclohexadiene Mediates Multi-electron Reduction of Chloride Complexes of W(VI) and W(IV)

Tsurugi, H.; Tanahashi, H.; Nishiyama, H.; Fegler, W.; Saito, T.; Sauer, A.; Okuda, J.; *Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5986–5989.

Asymmetric Hydrogenation of Isoquinolinium Salts Catalyzed by Chiral Iridium Complexes: Direct Synthesis for Optically Active 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolines

Imuro, A.; Yamaji, K.; Kandula, S.; Nagano, T.; Kita, Y.; *Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2046–2050.

Crystal Structure of Quinol-Dependent Nitric Oxide Reductase from *Geobacillus Stearothermophilus*

Matsumoto, Y.; Tosha, T.; Pislakov, A. V.; Hino, T.; Sugimoto, H.; Nagano, S.; Sugita, Y.; *Shiro, Y. *Nat. Strl. Mol. Biol.* **2012**, 19, 238–245.

Chemically Programmed Supramolecular Assembly of Hemoprotein and Streptavidin with Alternating Alignment

Oohora, K.; Burazerovic, S.; Onoda, A.; Wilson, Y. M.; *Ward, T. R.; *Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3818–3821.

Photocurrent Generation of Hierarchical Zinc-substituted Hemoprotein Assemblies Immobilized on Gold Electrode

Onoda, A.; Kakikura, Y.; Uematsu, T.; Kuwabata, S.; *Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2628–2631.

A03 班、公募研究

Copper-Catalyzed Regiodivergent Silacarboxylation of Allenes with Carbon Dioxide and a Silylborane

Tani, Y.; Fujihara, T.; Terao, J.; *Tsuji, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17706–17709.

Homogeneous Perdehydrogenation and Perhydrogenation of Fused Bicyclic N-Heterocycles Catalyzed by Iridium Complexes Bearing a Functional Bipyridonate Ligand

*Fujita, K.; Tanaka, Y.; Kobayashi, M.; *Yamaguchi, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4829–4832.

書籍

岩澤伸治、茶谷直人、村上正浩 編集、CSJ Current Review 05 「不活性結合・不活性分子の活性化 革新的な分子変換反応の開拓」、日本化学会編、化学同人、2011 年。

7. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2ページ程度）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、どのように研究組織間の連携や計画研究と公募研究の調和を図ってきたか、組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

◎ 総括班

計画班

茶谷直人（阪大院工：領域代表・A01 班長）
岩澤伸治（東工大院理工：A02 班長）
真島和志（阪大院基礎工：A03 班長）
林 高史（阪大院工：事務担当）
伊東 忍（阪大院工：広報担当）
その他5名

評価班

岩澤康裕（電気通信大学大学院情報理工学研究科）
田中晃二（京都大学物質-細胞統合システム拠点）
檜山爲次郎（中央大学研究開発機構）
宮浦憲夫（北海道大学大学院工学研究院）
村井眞二（奈良先端科学技術大学院大学）
渡辺芳人（名古屋大学大学院理学研究科）

計画班（平成23年度12名、平成24-26年度10名）

A01 班

茶谷直人（阪大院工）、野崎京子（東大院工）*、中尾佳亮（京大院工）、村上正浩（京大院工）

A02 班

岩澤伸治（東工大院理工）、川口博之（東工大院理工）、唯美津木（分子研）*、伊東 忍（阪大院工）

A03 班

真島和志（阪大院基礎工）、後藤 敬（東工大院理工）、林 高史（阪大院工）、城 宜嗣（理研播磨）

*平成22年度のみ

公募班（平成23年度43名、平成24年度44名、平成25,26年度46名）

A01 班

佐藤美洋（北大院薬）、中村 達（東北大院理）、岡野健太郎（東北大院薬）****、網井秀樹（群馬大学院理工）****、中田憲男（埼玉大院理工）***、東郷秀雄（千葉大学院理）****、ラウレアン イリエッシュ（東大院理）****、田中 健（東京工大院理工）、平野雅文（東京農工大院工）***、向 智里（金沢大院医薬保健）、安藤香織（岐阜大工）、芝原文利（岐阜大工）****、山口潤一郎（名大院理）、大村智通（京大院工）、倉橋拓也（京大院工）****、白川英二（京大院理）***、塚野千尋（京大院薬）、佐藤哲也（阪大院工）、森本 積（奈良先端大物質）、高井和彦（岡山大院自然）、上野 聡（九大院理）***、木村正成（長崎大院工）***、尾野村治（長崎大院医歯薬***）、秋山隆彦（学習院大理）**、緒方賢一（中央大理工）***、垣内史敏（慶応大理工）****、柴田高範（早稲田大先進理工）、熊谷直哉（微生物化学研）****

平成23年度のみ、*平成23,24年度のみ、****平成25,26年度のみ、

A02 班

橋本久子（東北大院理）***、大井秀一（東北大環境保全）、森 聖治（茨城大理）、山下恭弘（東大院理）****、松永茂樹（東大院薬）、高尾俊郎（東工大院理工）、斎藤 進（名大院理）、ムハメット ウヤヌク（名大院理）****、浦 康之（奈良女大理）***、西村貴洋（京大院理）****、神戸宣明（阪大院工）***、河内 敦（広大院理）、水田 勉（広大院理）、濱崎昭行（九大院理）、砂田祐輔（九大先端研）、竹

本 真 (府大院理), 武藤雄一郎 (東京理科大), 山下 誠 (中央大理工) ***, 椎名 勇 (東京理科大)
理) ***

A03 班

有澤光弘 (北大院薬), 原 賢二 (北大触媒), 尾中 篤 (東大院総合) ***, 伊津野真一 (豊橋大院工)
, 荘司長三 (名大院理) *, 大木靖弘 (名大院理) ****, 藤原哲晶 (京大院工), 吉田寿雄 (京大
院人間) ****, 藤田健一 (京大院理) ****, 安田 誠 (阪大院工), 南方聖司 (阪大院工) ***, 生越専
介 (阪大院工), 林 昌彦 (神戸大院理) ***, 松尾貴史 (奈良先端大物質), 久枝良雄 (九大院工)

アカデミック班友 (2名) 平成 23 年度より

野崎京子 (東大院工), 唯 美津木 (分子研)

企業班友 (10社)

宇部興産(株) 研究開発本部有機化学研究所・所長 宮田博之

(株)エーピーアイコーポレーション ヘルスケア事業部応用開発研究所・主席研究員 関 雅彦

(株)クラレ くらしき研究センター合成研究所・所長 大木弘之

住友化学(株) 有機合成研究所・フェロー 池平秀行

ダイセル化学工業(株) 研究統括部コーポレート研究所・主任研究員 高瀬一郎

(株)日本触媒 基盤技術研究所・所長 中川浩一

富士フイルム(株) R & D 統括本部有機合成化学研究所・研究主幹 中村剛希

三井化学(株) 触媒科学研究所・所長 田脇新一郎

(株)三菱化学科学技術研究センター 合成研究所 大瀧央士

三菱レイヨン(株) 中央技術研究所・所長 吉川雅博

本新学術領域の最終目標は、物質変換手法をより直截的なものに刷新することである。そのための中心となるのが、結合活性化法の創成を経る新しい直截的変換反応の開発を行う A01 班である。A02 班は、高反応性活性種の創出、A03 班は反応場の構築から得られた知見、経験を A01 班に提供あるいは共同研究により A01 反応の進める触媒反応の開発を支援してきた。

毎月 1 回、レターを発行し、班員間の研究情報の共有を図るだけでなく、本新学術領域研究の最終目標を再確認した。

結合活性化の機構を明らかにし、結合活性化の方法論をさらに大きく展開するために実験と計算科学との共同研究が必要と考え、公募班として 2 名の計算化学者を採択した。

8. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）（1ページ程度）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

研究領域で共用するために初年度に購入した設備は、以下の通りである。

- ① 核磁気共鳴装置 日本電子製 JEOL ECS-400
設置場所：大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
- ② 微小結晶用 X線回折装置 リガク製 VariMax with Saturn
設置場所：東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻
- ③ イオンスプレー付飛行型質量分析計 ブルカーダルトニクス製 micrOTOF-II
設置場所：大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
- ④ 微小結晶用 X線回折装置 リガク製 VariMax with IP (image plate)
設置場所：大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻
- ⑤ タンパク質結晶化装置（ナノリッター分注システム） Bio-Lab 製 mosquito
設置場所：理化学研究所播磨研究所城生体金属科学研究室

いずれも新学術領域ホームページ

<<http://www.molecular-activation.jp/contact/index.html>>に掲載し（右の写真付き）、班員間の有効な共同利用を図り、領域の研究全体のスムーズな遂行に寄与している。



総括班としての主な活動として、年2回の分子活性化公開シンポジウムおよび分子活性化国際シンポジウム（International Symposium on Molecular Activation）を開催し、分子活性化に関する情報の発信・交換・共有を図った。さらに、日本化学会春季年会、錯体化学討論会、酸化反応討論会などの学会、討論会等において、分子活性化に関連するシンポジウムを共催、後援することで、本新学術領域研究の活動の広報をサポートした。さらに、毎月1回、レターを発行し、班員間の研究情報の共有を図るだけでなく、本新学術領域研究の最終目標を再確認することに努めた。また海外で開催された国際シンポジウムで、プレシンポジウムを企画し、本領域の海外発信を積極的に行った。

また、本新学術領域研究では、特に「若手研究者の育成」について、積極的に取り組んできた。例えば、若手研究者（研究代表者だけでなく、共同研究者、連携研究者も含む）の海外講演派遣の補助および国際若手セミナーの開催を行ってきた。海外講演派遣、国際若手セミナーでは、彼らに旅費の負担をかけないため、旅費全額を総括班で負担した。さらに、国際化促進のため、若手セミナーにも若手の外国研究者を招へいし、すべて英語での発表・討論を行った。年1回、分子活性化国際シンポジウムを開催したが、若手班員の講演を優先的に採用した。また、分子活性化の分野で活躍している特に若手の海外研究者を招へいし、若手班員の所属する大学を訪問することで日本の若手研究者との交流を通じて、刺激し合い、共同研究の推進を図ってきた。その結果、10. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況でも記載したように、若手班員や若手連携研究者から多くの昇進や自然科学全般および有機合成化学分野において顕著な成果を挙げた40歳以下の研究者に与えられる国内および国際的な賞の多くが、領域内若手研究者に与えられた。

・研究費の使用状況

(1) 主要な物品明細 (計画研究において購入した主要な物品 (設備・備品等。実績報告書の「主要な物品明細書」欄に記載したもの。) について、金額の大きい順に、枠内に収まる範囲で記載してください。)

年度	品名	仕様・性能等	数量	単価 (円)	金額 (円)	設置(使用)研究機関
22	極微小結晶用 X 線回折装置	㈱リガク	1	39,900,000	39,900,000	東京工業大学
	400MHz FT-NMR	日本電子(株) JNM-ECS400	1	24,885,000	24,885,000	大阪大学
	湾曲イメージングプレート X 線構造解析装置	㈱リガク MicroMax-007HF	1	23,982,000	23,982,000	大阪大学
	超高精度 ESI-TOF MS システム	独国ブルカー・ダルトニクス社 micrOTOF II-HE システム	1	23,415,000	23,415,000	大阪大学
	ナリッター自動分注システム Mosquito	蛋白質結晶化用タイプ 2-way	1	13,700,000	13,700,000	理化学研究所
	分子間カプロブ顕微鏡	アサイラムテクノロジー製	1	10,815,000	10,815,000	大阪大学
23	ガス循環精製機付きグローブボックス装置	DBO-2LKH-NPSL 型	1	6,972,065	6,972,065	京都大学
	グローブボックスシステム	VAC105282-OMNI-LAB STCO-A	1	6,794,550	6,794,550	京都大学
	液浸透過プロブ付きポータブル FTIR	日本分光社製	1	5,979,750	5,979,750	東京工業大学
	AKTA purifier10 ベースシステム	英国 GE ヘルスケア製 AKTA PURIFIER10	1	4,512,690	4,512,690	大阪大学
24	グローブボックス	KIYON 社製 KK-011-AS	1	7,140,000	7,140,000	大阪大学
	粒子径・分子量測定装置	英国 Malvern Instruments 社製 ゼータサイザー	1	5,397,000	5,397,000	大阪大学
	リサイクル分取 HPLC	日本分析工業 LC-9210NEXT	1	4,488,750	4,488,750	京都大学
25	高反応金属錯体分システム (合算使用の例外)	独国 MBRAUN 社製・ Labmaster DP	1	8,998,500	8,998,500 (6,998,833)	東京工業大学
	グローブボックスシステム	Korea Kiyon 社製 KK-011AS	1	6,405,000	6,405,000	京都大学

(2) 計画研究における支出のうち、旅費、人件費・謝金、その他の主要なものについて、年度ごと、費目別に、金額の大きい順に使途、金額、研究上必要な理由等を具体的に記述してください。

【平成22年度】

・旅費

Christophe John Cramer 教授招へい旅費 [総括班] 689,000 円、分子活性化に関する研究討議
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 649,930 円、若手（中尾）支援
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 392,060 円、若手（剣）支援
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 377,410 円、若手（小野田）支援

・人件費・謝金

ポストク雇用経費 [計画班：唯] 2,208,809 円、研究支援
アルバイト給与 [総括班：茶谷] 221,350 円、領域運営支援
アルバイト給与 [計画班：伊東] 209,432 円、研究支援

・その他

Web サイトプログラム制作費 [総括班：茶谷] 735,000 円、領域の広報
Web サイトコンテンツ制作費 [総括班：茶谷] 651,000 円、領域の広報
Web サイト改修費 [総括班：茶谷] 577,500 円、領域の広報

【平成23年度】

・旅費

第1回国際シンポジウム（29名）旅費 [総括班：茶谷] 1,986,130 円、シンポジウムの運営
第2回若手セミナー（16名）旅費 [総括班：茶谷] 1,146,560 円、セミナーの運営
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 413,270 円、若手（大橋）支援
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 350,200 円、若手（佐藤）支援

・人件費・謝金

アルバイト給与 [総括班：茶谷] 634,600 円、領域運営支援
実験補助 [計画班：城] 600,000 円、研究支援
アルバイト給与 [計画班：伊東] 186,581 円、研究支援

・その他

第1回国際シンポジウム会場費 [総括班：茶谷] 2,122,137 円、シンポジウム運営
第1回国際シンポジウム要旨集印刷費 [総括班：茶谷] 226,800 円、シンポジウム運営
第1回全体会議会場費 [総括班：茶谷] 225,300 円、会議費
平成22年度研究成果報告書印刷費 [総括班：茶谷] 224,125 円、領域の成果広報

【平成24年度】

・旅費

第3回国際若手セミナー（19名）旅費 [総括班：茶谷] 1,187,110 円、セミナーの運営
第2回国際シンポジウム（19名）旅費 [総括班：茶谷] 659,700 円、シンポジウムの運営
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 559,675 円、若手（山口）支援
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 481,560 円、若手（松尾）支援
若手海外講演旅費 [総括班：茶谷] 459,388 円、若手（有澤）支援

・人件費・謝金

ポストク雇用経費 [計画班：真島] 4,213,743 円、研究支援
実験補助（2名） [計画班：城] 1,200,000 円、研究支援
RA 経費（4名） [計画班：岩澤] 792,000 円、研究支援

・その他

平成23年度研究成果報告書印刷費 [総括班：茶谷] 614,250 円、領域の成果広報
平成24年度研究成果報告書印刷費 [総括班：茶谷] 535,500 円、領域の成果広報
中間ヒアリング資料印刷費 [総括班：茶谷] 283,500 円、領域の成果報告
第4回国際シンポジウム要旨集印刷費 [総括班：茶谷] 224,910 円、シンポジウム運営

【平成25年度】

・旅費

第3回国際シンポジウム（20名）旅費 [総括班：茶谷] 2,241,070円、シンポジウムの運営
第4回国際若手セミナー（21名）旅費 [総括班：茶谷] 1,538,550円、セミナーの運営
Pierre Pascal Braunstein 教授招へい旅費 [総括班] 771,310円、分子活性化に関する研究討議
Alois Furustner 教授招へい旅費 [総括班] 770,427円、分子活性化に関する研究討議

・人件費・謝金

ポスドク雇用経費 [計画班：伊東] 5,085,784円、研究支援
ポスドク雇用経費 [計画班：真島] 2,968,195円、研究支援
ポスドク雇用経費 [計画班：岩澤] 1,592,700円、研究支援
ポスドク雇用経費 [計画班：林] 933,506円、研究支援

・その他

平成25年度研究成果報告書印刷費 [総括班：茶谷] 588,800円、領域の成果広報
第3回国際シンポジウム Web サイト制作費 [総括班：茶谷] 336,263円、シンポジウムの運営
第3回国際シンポジウム会場費 [総括班：茶谷] 336,263円、シンポジウムの運営
第4回国際若手セミナー会場費 [総括班：茶谷] 250,200円、セミナーの運営

【平成26年度】

・旅費

第4回国際シンポジウム（20名）旅費 [総括班：茶谷] 3,084,660円、シンポジウムの運営
第5回国際若手セミナー（23名）旅費 [総括班：茶谷] 1,519,068円、セミナーの運営

・人件費・謝金

ポスドク雇用経費 [計画班：真島] 5,094,456円、研究支援
ポスドク雇用経費 [計画班：中尾] 4,936,283円、研究支援
ポスドク雇用経費 [計画班：岩澤] 4,790,000円、研究支援
ポスドク雇用経費 [計画班：林] 3,600,171円、研究支援

・その他

(3) 最終年度（平成26年度）の研究費の繰越しを行った計画研究がある場合は、その内容を記述してください。

・[計画班：茶谷] 3,000,000円 他の研究グループが新しい配向基を利用した炭素-水素結合変換反応を発表し、本研究領域の目的達成には非常に重要な知見であるため、再度事前準備・予備調査を行った上で解析する必要が生じた。

・[計画班：岩澤] 1,750,000円 平成27年3月までにアルキンの求電子的な活性化法の応用を終え高機能性反応活性種の創出に基づく炭化水素類の効率的分子変換の研究成果を取り纏める予定であったが、その途上で、アルキンの求電子的な活性化法に関し新たな重要な展開をもたらす発見があり、これを合成反応として一般化することが本研究を遂行する上で必要不可欠であった。そのため、この新反応について早急に検討を行い、この反応を含めアルキンの求電子的な活性化反応の応用に関する検討を行う必要が生じた。

・[計画班：伊東] 1,000,000円 直截的酸素化反応実験を実施していたところ、当初予定していた錯体より、より高い活性を示すものが得られ、新たな錯体は本研究遂行に大きな影響を与えるため、新規錯体を詳細に調査する必要が生じた。

・[計画班：林] 3,500,000円 最終年度にマンガンポルフィセンをアポミオグロビンに挿入した再構成タンパク質で、予想以上の顕著な水酸化活性が得られた。このメカニズムを是非とも解明すべきところであったが、必要なラベル化試薬等の調達に時間がかかり、優れた触媒開発の指針を得るために翌年度にさらなる追加実験を計画するに至った。

9. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度（1 ページ程度）

研究領域の研究成果が、当該学問分野や関連分野に与えたインパクトや波及効果などについて記述してください。

炭素－水素結合の活性化あるいは二酸化炭素の活性化など単一の結合あるいは物質を対象とした狭い範囲の類似のプロジェクトは、その重要性から世界中で行われている。例えば、炭素－水素結合活性化では、アメリカの Huw Davies が代表を務める NSF Center for Selective C-H Functionalization や韓国の Sukbok Chang が代表の Center for Catalytic Hydrocarbon Functionalizations などがある。また、二酸化炭素の利用に関しては、デンマークの Troels Skrydstrup が代表の Center of Excellence Carbon Dioxide Activation Center が昨年度から活動を始めた。しかし、本新学術領域のように総括的に不活性な分子、不活性な結合を含むプロジェクトの例は、今までなかった。この発想自体が独創的である。本新学術領域研究で、「分子活性化」という研究分野を創成することができた。

本新学術領域の多くの班員が、分子活性化に関連する国際シンポジウムの立ち上げ、運営に深くかかわっている。例えば、領域代表者の茶谷は、International Advisory Board Member の中心メンバーの一人として平成 24 年度に中国で開催された The First International Symposium on C-H Activation の立ち上げに深く関わった。それ以降、2 年ごとに開催されており、平成 30 年度に The Fourth International Symposium on C-H Activation を日本で開催する予定である。平成 26 年度には、A01 班の村上が、炭素－炭素結合活性化の国際シンポジウムとしては初めてとなる The First Conference on C-C Bond Cleavage を組織委員長として立ち上げ、成功裏に終わった。また、茶谷、真島（A03 班）、野崎（班友）は、日本から 3 名の International Advisory Board Member として、The Second International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat-2014)（2 回目であるが、実質は第 1 回目）を奈良で開催した（茶谷組織委員長）。分子活性化に関連する多くの研究者が一堂に会して、分子活性化について討論することができ、有意義な会であった。さらに、炭素－酸素結合活性化の国際シンポジウムとしては初めてとなる The First International Symposium on C-O Activation（茶谷組織委員長）を平成 28 か 29 年度に日本で開催する予定で、現在、準備を進めている。いずれも本新学術領域の班員が、これらの分子活性化に関連する国際シンポジウムの開催運営に中心的にかかわっていることから、班員が当該分野に大きなインパクトを与え、分野の創成に大きく関わっていることがわかる。

本新学術領域は、今まで困難とされてきた有機合成反応を開拓する分子活性化の方法論を確立するという純粋にアカデミック指向の研究領域である。ただ、最終目標は物質変換手法を直截的なものに刷新することにある。そのために、企業の研究者を企業班友として、本新学術領域に参画していただき、企業からの意見をいただいていた。すでに日本農薬（株）が、パラジウムを触媒とするオルト位ヨウ素化反応を利用して、園芸用殺虫剤を工業化し、販売しているが、その他にもルテニウムを触媒とするアリール化など炭素－水素結合活性化を工業化に利用する動きがでてきた。幾つかの企業から、炭素－水素結合活性化に関する相談も受けており、産業に結びつく研究領域になると期待している。

ドイツ Wiley 社の Angewandte Chemie は、現代化学の注目すべき 15 個のホットトピックスをあげているが、その一つが本新学術領域の中心課題である炭素－水素結合の活性化（C-H Activation）である。また、日本化学会が発行している雑誌である Chemistry Letters は、Focus Collection という注目すべき研究論文をテーマごとに集めた open access を始めているが、その 3 つ目のテーマに Catalytic C-H Activation が選ばれ、平成 27 年度から運用されることになった。

本新学術領域では、有機合成化学や有機金属化学の研究者が多くを占めていたが、金属酵素やそのモデル錯体を扱う生物有機化学や生物無機化学の班員も含まれていた。彼らは、炭素－水素結合の酸化反応などの研究を行っているが、有機合成化学とは違った多様な観点で議論が進むなど、分野創成に大きく貢献した。実際、酸化反応討論会などで、「分子活性化」に関するセミナーを開催するなど、積極的に分野間の融合を図った。

10. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況（1 ページ程度）

研究領域内での若手研究者育成の取組及び参画した若手研究者の研究終了後の動向等を記述してください。

若手研究者育成のための取組として P33 でも記載したが、本領域では、若手の班員および連携研究者だけで企画から研究発表・討議まで行う合宿形式の若手セミナーを定期的に開催した。同年代の欧米あるいはアジアの外国人若手研究者を 2～3 名招待し、国際会議形式で行った。また、若手班員および連携研究者の欧米でのレクチャーツアーを支援した。これらの活動を通じて領域内若手研究者は、国際的な親交を深めるとともに、世界ですでに注目されている同年代の外国人研究者から刺激を受け、モチベーションのさらなる向上と成長のきっかけとなる機会を多数得ることができた。また、2013 年にアメリカ・コロラドで開催された OMCOS-17 では、プレ OMCOS を開催し、ここでは、教員と学生は別のセッションとした。学生セッションでは欧米の学生に混じって、積極的に討論に加わっていた姿が印象的であった。

これらの取組の成果は、研究期間中（平成 27 年 4 月 1 日時点まで）の領域内若手研究者（同時点で 45 歳以下）の教授昇進 5 件（京都大学 2 件、名古屋大学、中央大学、明治薬科大学各 1 件）、講師・准教授昇進 21 件につながった。また、同期間中に文部科学大臣表彰若手科学者賞受賞者 7 件、日本化学会進歩賞 3 件、日本化学会女性化学者奨励賞 1 件、井上リサーチアワード 2 件、Tetrahedron Young Investigator Award 1 件、Merck-Banyu Lectureship Award 3 件、Banyu Chemist Award 8 件、有機合成化学協会奨励賞 4 件、天然物化学談話会奨励賞 2 件、Thieme Chemistry Journals Award 5 件など、自然科学全般および有機合成化学分野において顕著な成果を挙げた 40 歳以下の研究者に与えられる国内および国際的な賞の多くが、領域内若手研究者に与えられた。

11. 総括班評価者による評価（2ページ程度）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

総括班評価者の先生方には、公開シンポジウム・国際シンポジウムへの参加、総括班会議への出席、情報発信（ニュースレター、成果報告書の発送等）などを行い、その都度、評価をいただいていた。

電気通信大学大学院情報理工学研究科 岩澤康裕 先生

新学術領域研究「分子活性化」は、わが国が強い有機合成研究領域をさらに発展させて、特に、結合活性化法、新しい反応活性種、新しい反応場という3つの王道ともいべき柱とチャレンジすべき課題を設定し、それらに正面から力強く向きあい、5年間で各班とも幾つもの注目される世界を先導する研究成果を挙げてきた。また、マネージメントにも工夫がみられリーダーシップを十分に発揮して、全体をまとめ、また班間の研究協力の成果もみられ、若手研究者が育って今後の期待を一層強く抱かせる。

具体的に概術すると、

(1) 炭素-水素結合活性化だけでなく、炭素-炭素、炭素-酸素、炭素-窒素、炭素-リン、炭素-フッ素結合など様々な結合の活性化が可能となり、本学術領域研究において新しい形式の触媒反応が多く見つかかり、結合活性化の範囲を広げたことは特筆に値する。

(2) もっともチャレンジングな飽和の炭素-水素結合の活性化においても計画班だけでなく、公募班からも大きな成果がでており、優れた若手研究者の応募、適正な審査採択が成されたことを示している。

(3) 新学術領域「有機分子触媒」と合同公開シンポジウムの開催をはじめ、触媒化学、生命科学など他分野との領域を超えた取り組みも多いことは本学術領域のみならず関連領域への貢献も評価できる。

(4) 若手研究者の海外講演派遣・国際若手セミナー開催など、充実した支援の実施により若手研究者が国際性を持って、研究成果、姿勢などで応えるなど、今後が期待できる。

(5) このグループは、分子活性化で世界の先頭を走っているが、特に中国などからの追従研究も多くみられるようになってきたので、重要な研究領域でもあり、日本の優位性を保つためにも、今後の支援が必要である。

(7) メタンなどの天然資源の活性化や窒素の活性化など極めて困難な課題も本学術領域研究により手が届く挑戦課題となってきたと考えられる。

以上、本学術領域研究「分子活性化」の発展は、根本的なものづくり基礎科学の強化だけでなく人類社会の豊かで健康な持続的発展を目指す我が国の国策とも一致しており、十分な研究成果と若手育成および研究領域発展は高く評価でき、今後も支援すべき研究領域と考える。

京都大学物質-細胞統合システム拠点 田中晃二 先生

大阪大学名誉教授の村井教授のグループが見出した反応基質に含まれるヘテロ原子と錯体触媒との弱い相互作用を利用して、近接の炭素-水素結合開裂を引き起こし、種々の有機グループを導入する分子変換反応は、この20年間で世界的に発展を遂げている。本新領域研究においても、その原理を利用して多種多様な有機合成反応が開発されている。触媒として用いる金属錯体は、Pt, Ir, Ru, Pdからユビキタスマタルへの大きなシフトが起こり、Fe, Co, Ni錯体を用いた分子変換に大きな発展が見られる。さらに、炭素-水素結合開裂も芳香像 sp^2 炭素から sp^3 炭素-水素結合にホウ素化、アミノ化、シリル化を含めて多彩な官能基の導入が報告されている。さらに、最近注目を集めているフッ素材料としてトリフルオロメチル化を目指したクロスカップリングが開発された。また、生体内反応での活性点周辺での厳密な分子認識に基づく酵素反応を、周辺タンパクの修飾により生体触媒の誤作動状態を誘起させて、室温下でのベンゼンの水酸化によるフェノール合成は、生体を利用する有機合成に弾みを与えると予想される。固体触媒の反応としては、メソポーラス上に分散させた白金による希薄エチレンの完全酸化反応は、食料保存の観点から極めて注目され、白金以外での反応系の構築が期待される。

通常、物質変換は反応の前後でエネルギー的に有利な反応条件下で行われているが、資源・エネルギー・環境問題を抱えた現代社会では、未開発資源を用いた反応系の開発と共に、反応の前後で熱力学的に不利な物質変換（エネルギー蓄積物質）を可能にする触媒反応の開発が望まれる。この問題は分子間電子移動が1電子過程のため、光反応や電極反応では、必然的にラジカル性の不安定反応中間種が生成することが問題となっている。そのため、光反応では分子内環化反応を除いて炭素-水素結合開裂を経由して分子間での基質の導入を経る選択的物質変換の大きな障害となっている。したがって、「分子活性化」で示された光半導体を用いるアセトニトリルとベンゼンとの反応による水素発生を伴った1段階でのシアノメチルベンゼン生成は極めて興味もたれ、光エネルギーを用いたエネルギーのupconversionによる有用物質合成の観点から、これからの発展が期待される。

「分子活性化」では若手研究者を対象として海外講演派遣・国際若手セミナー開催など、若手研究者への支援を積極的に行い、若手研究者に大きな学術的刺激を与えた。また、金属錯体触媒を用いない分子変換も、大きな発展を遂げつつあり、二つの新学術領域「有機分子触媒」と「分子活性化」が合同公開シンポジウムを開催したことは、分野の垣根を乗り越えて若手研究者が新たな知見を得る機会を与えており、

新分野開拓にチャレンジするための機会を与えたと大いに評価できる。

最後に、新領域研究「分子活性化」の研究グループが見出した多くの新規反応は、物質変換の研究領域で世界の研究に大きな影響を与え、リーダーとしての役割を果たした。我が国がこれからも、物質合成研究分野で世界の中で優位性を保つためには、省エネルギーでの物質変換にとどまらず、生体系に匹敵する物質変換と共役した化学エネルギー蓄積・放出を可能にする反応系の開発を目指していただきたい。その実現のためには、より一層の公的援助を差し向けることが必要不可欠であり、その結果として我が国の化学が持続性社会構築に向け世界のリーダーとしての役割を果たすことが期待できる。

中央大学研究開発機構 檜山爲次郎 先生

普段は安定な結合を、しかるべき手段によって活性化させてやると、ノーベル賞に輝いたクロスカップリング反応と同様の炭素-炭素結合形成反応ほか、いろいろな官能基導入が可能になる。この新学術領域研究では、その可能性を多角的に追求した。クロスカップリング反応に必須な金属官能基や脱離基の導入工程を省くことができ、グリーンケミストリーの観点から望ましいからでもある。さらに、金属塩も副生しない。有機化学や有貴金属化学をより根源的に洞察して、不活性結合を活性化し、合成目的に合致する変換反応を実現する。この研究チームは、いろいろな視点から徹底的に検討を加え、21世紀に求められる合成反応をいくつも確立してきた。したがって、この5年間で当初の目標は相当程度達成されていると判断する。研究がスタートした時点で若手であった方々もこの間で十分経験を積み、一人前に成長した。また、研究グループ間の共同研究のみならず新学術領域間での相互乗り入れシンポジウムを開催するなど、学術情報、人的交流に大きな進展がみられた。しばしば開催された国際シンポジウムには世界中から先導的な一流研究者を招聘して、わが国の研究者への刺激となっただけでなく、わが国からの情報発信にもおおいに成果があった、この分野は、わが国では研究者層が厚く、わが国の得意分野であると断言できるので、今後もひきつづき世界の研究を先導することを期待したい。そのためには、引き続きなんらかの研究支援がなされることを強く希望する。

北海道大学大学院工学研究院 宮浦憲夫 先生

本新学術領域研究は、結合活性化法の開拓、反応活性種の創出、反応場の構築の3つのキーワードのもと我が国を代表する研究者間の共同研究により推進された。実施期間内に8回の公開シンポジウム、4回の国際シンポジウム、5回の国際若手シンポジウム、さらには日本化学会春季年会における共済シンポジウムなどの開催を通じて成果の発信と領域内の親密な情報共有を維持しながら達成された。このように多数の事業を同時に推進するには、広報やシンポジウム運営に対する領域代表はじめ総括班の多大な努力があったもの考えられる。また、公開シンポジウムや国際会議に加えて若手を対象とした国際会議を5回も開催しており、若手の育成を通じて学問領域研究を後世に継承する観点から大きな意義を有する。その成果は世界主要な学術雑誌、Science, Angew. Chem., J. Am. Chem. Soc. などインパクトファクターの高い雑誌に数多く投稿されている。また、多くの研究成果が投稿誌のハイライト、スポットライト、カバーピクチャーに採択されている。また、研究成果がChem. Eng. News誌などに取り上げられるなど、本学術領域研究の質の高さが世界的反響を得たものと判断される。本プロジェクトの成果が卓抜したものであることは、日本化学会賞、学術賞、進歩賞、有機合成化学協会賞、Tetrahedron Young Investigator Awardなど国内外の著名な学会賞を受賞していることから明らかであろう。

奈良先端科学技術大学院大学 村井眞二 先生

学術的・社会的に要請されている物質の入手のための合成法の革新を追求するプロジェクトであり、斬新で波及効果を持つすぐれた成果が多数見られ、期待以上にうまく進行している。本領域は、ドイツ学術雑誌で現代化学の10数個のホットな研究領域の一つとして認定されるなど、世界的に活発な研究分野である。この中であってわが国が本研究領域のワールドリーダーとしての地位を確固たるものにするため、本新学術研究は遺憾なく貢献した。このことは、高く評価できる。今後本領域の成果が社会的要請に応じていくであろうことを期待したい。

名古屋大学大学院理学研究科 渡辺芳人 先生

分子活性化プログラムは、有機合成化学で重要な炭素-炭素結合の形成や転位、酸化還元など様々な反応を速やかに進行させるための触媒開発者がお互いの研究成果を意識しながら、自らの研究目標を高いレベルに設定し、切磋琢磨している様子を目の当たりにし、非常に清々しいものを感じる事が出来た。一方で、有機合成化学を直接的には目的としていない金属酵素やそのモデル錯体による反応を扱っているグループなどは、上記で紹介した触媒分子活性化を研究しており、同一の化学反応を対象にしながらも、多様な観点で議論が進むなど、今後、本プログラムに参加した研究者が、複眼的に研究対象を捉えるための良い訓練の場を提供したのではないかと考える。こうした若手研究者間の切磋琢磨を継続させるために、本プログラム終了後は、Facebook等でお互いの研究成果を議論するような仕掛けを考えてみてはどうか。