

統合物質創製化学推進事業 第一回若手研究会



開催日：2010年6月11日(金)～12日(土)

会場：休暇村 志賀島

主催：統合物質創製化学推進事業（文科省特別教育研究経費）

講演プログラム

平成22年6月11日（金曜日）

14:00-14:30 参加登録

14:30-14:35 世話人の挨拶

14:35-14:45 開会の挨拶（オブザーバー：吉澤一成教授）

ステーションメンバー紹介

14:45-15:00 九州大学

15:00-15:15 京都大学

15:15-15:30 名古屋大学

15:30-15:45 北海道大学

研究発表

座長 徳田陽明（京都大学）

15:45-16:00 大塚英幸（九州大学・高原研究室）

動的共有結合化学を基盤とする架橋高分子デザイン

16:00-16:15 河野慎一郎（名古屋大学・田中研究室）

機能的ナノ化学空間の構築を目指した大環状金属錯体の合成とその物性

16:15-16:30 磯崎勝弘（京都大学・中村研究室）

核酸塩基対形成アミノ酸によって安定化された β -ヘアピンペプチドの合成と相補的認識

16:30-16:45 休憩

座長 中 寛史（名古屋大学）

16:45-17:00 角山寛規（北海道大学・佃研究室）

PVP 保護Au クラスタにおける魔法数の発見と触媒作用

Exploring Magic Numbers in PVP stabilized Au clusters and their catalytic activities

17:00-17:15 松本 剛（名古屋大学・巽研究室）

S/O 架橋二核 Ge-Ru 錯体による水素、シランおよびCO活性化

17:15-17:30 中川尚久 (京都大学・中村研究室)

遷移金属触媒によるホスホニウム塩の選択的炭素-リン結合開裂反応

17:30-17:45 田中宏昌 (九州大学・吉澤研究室)

遷移金属錯体による窒素分子変換反応に関する理論的研究

招待講演

座長 太田雄大 (九州大学)

17:45-18:30 西林仁昭 (東京大学大学院工学系研究科)

複数の金属を利用した革新的分子変換反応の開発を目指して

18:30-18:40 写真撮影

19:00-20:30 夕食

21:00-23:00 研究交流会

平成22年6月12日（土曜日）

招待講演

座長 鬼束聡明（九州大学）

8：30- 9：15 徳永 信（九州大学大学院理学研究院化学部門）

金ナノ粒子触媒による有機合成反応の展開

研究発表

座長 瀬川泰知（名古屋大学）

9：15- 9：30 井川和宣（九州大学・友岡研究室）

キラルシラノールを不斉合成素子として用いたキラルシラカルボン酸の合成

9：30- 9：45 田中慎二（名古屋大学・北村研究室）

チオールおよびチオカルボン酸の脱水的 S-アリル化

9：45-10：00 内田太郎（北海道大学・大澤研究室）

電極表面に吸着したビピリジンが触媒する水素発生反応機構

10：00-10：15 原 賢二（北海道大学・福岡研究室）

金表面上でのロジウム-ジイソシアニド錯体単分子層の形成と触媒反応への応用

10：15-10：30 休憩

座長 金川慎治（九州大学）

10：30-10：45 石田真敏（九州大学・成田研究室）

骨格修飾を鍵とした新規ジピリン類縁化合物の合成と物性

10：45-11：00 黒飛 敬（京都大学・村田研究室）

水分子内包フラーレン C₆₀ の有機合成

11：00-11：15 吉川浩史（名古屋大学・阿波賀研究室）

分子性物質の機能開拓

11 : 15-11 : 30 齊藤尚平 (名古屋大学・山口研究室)
巨大ポルフィリン化学から典型元素 π 電子系化学へ

座長 村山 徹 (北海道大学)

11 : 30-11 : 45 刘 涛 (九州大学・佐藤研究室)
Control of Metal-to-Metal Charge Transfer Induced Spin Transition

11 : 45-12 : 00 正井博和 (京都大学・横尾研究室)
酸化物半導体含有ナノ結晶化ガラスの作製
Fabrication of Glass-Ceramics containing Oxide Semiconductor

12 : 00-12 : 15 謝 頌海 (北海道大学・佃研究室)
The Applications of Electron Microscope in the Mechanism of Crystal Growth

12 : 15-12 : 30 大沼 明 (北海道大学・大谷研究室)
偏心構造をもつ金属-ポリマーハイブリッドコロイド粒子の調製と応用

12 : 30-13 : 00 総括後に解散

招待講演要旨



徳永 信 (とくなが まこと)

所属・連絡先

九州大学大学院理学研究院化学部門複合領域化学・教授
812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

Tel: 092-642-7528

E-mail: mtok@chem.kyushu-univ.jp

URL: <http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Hiheikou/index.html>

略歴

- 1990 年 名古屋大学理学部化学科卒業 (野依・北村研)
- 1993 年 Yale 大学化学科留学 (J. W. Faller 研)
- 1995 年 名古屋大学大学院理学研究科 博士課程修了 (野依・北村研)
- 1995 年 Harvard 大学博士研究員 (E. N. Jacobsen 研)
- 1997 年 理化学研究所基礎科学特別研究員 (若槻研)
- 2001 年 北海道大学触媒化学研究センター 助教授 (辻研)
- 2006 年 九州大学大学院理学研究院化学部門 教授

受賞等

- 2003 年 有機合成化学協会研究企画賞 (大正製薬)
- 2004 年 有機合成化学奨励賞

金ナノ粒子触媒による有機合成反応の展開

九州大学大学院理学研究院

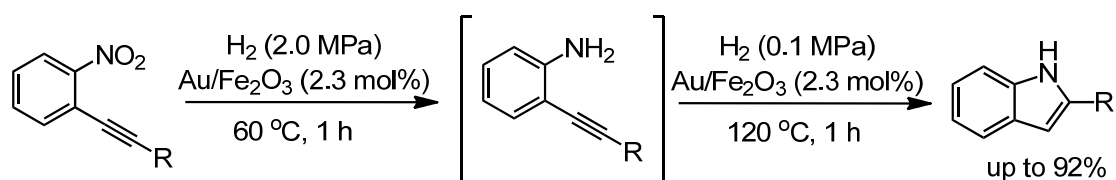
徳永 信

固体触媒は触媒の単離が容易であり、流通式の反応が行えたりするなど均一系触媒に比べ実用性で有利である。しかし、触媒の構造や反応機構などについて不明な点が多いことから、表面化学や物理化学的手法による機構解明や触媒構造の制御を目指した研究が主流となっている。一方、分子触媒である均一系触媒では構造は明確であることが多く、また有機合成との相性が良いことから、多数回の反応検討を行い有用な機能を見つけ出す研究が相対的に多い。

我々は最近、典型的な固体触媒の一つである酸化物担持金(Au)ナノ粒子触媒¹について、多数回の検討から反応を探索するスタイルの研究を行った。その結果として、酸化物担持金ナノ粒子の新たな触媒活性を見出した。すなわち、金ナノ粒子そのものの触媒機能だけでなく、還元的な雰囲気下では金ナノ粒子が担体である酸化物の還元を促進して担体から活性種を出す反応が行えることを見出している。

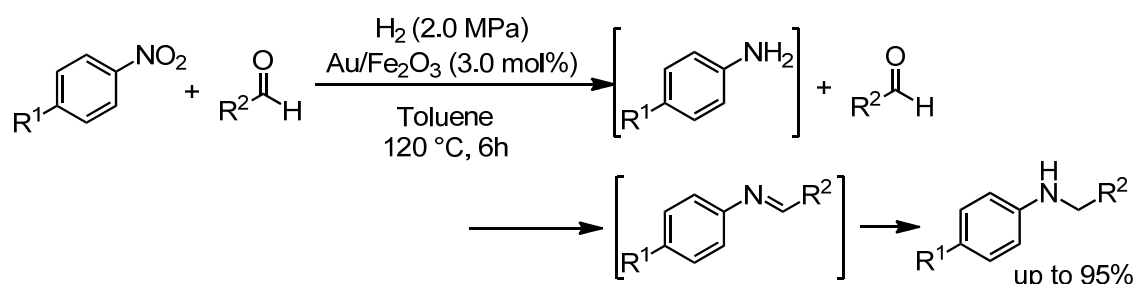
金ナノ粒子自体の触媒機能を利用した合成反応

酸化物担持やポリマー担持の金ナノ粒子の触媒作用としては、酸化反応と還元反応で大半を占める。我々はまず、従来から知られているこの触媒作用の合成的応用を試した。Corma らが報告しているニトロ基選択的水素化²の機能に着目し、*o*-ニトロアルキニルベンゼンからの水素化によるインドールのワンポット合成を行った³。これは重要なインドールの合成ルートであるが、ニトロ選択的な還元が難しいため、鉄やスズの量論還元剤を用いて還元したあとにパラジウム等でヒドロアミノ化を行う手法が採られてきたルートである。



ここでは、金ナノ粒子 (Au/Fe₂O₃) がソフトなルイス酸としても機能してヒドロアミノ化の触媒としても働き、ワンポットでのインドール合成に成功した。

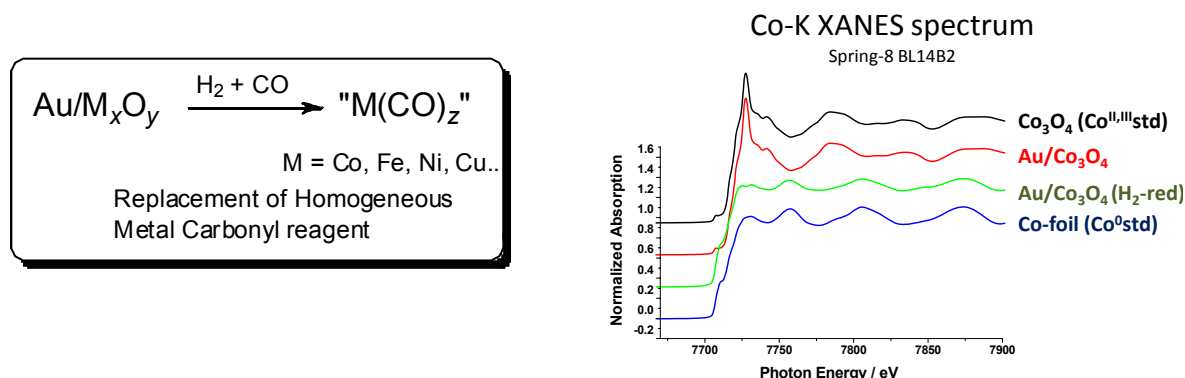
次に同様の条件で、ニトロアレンによるアルデヒドの還元的アミノ化を行った³。アミ



ンによる還元的アミノ化は多数の報告例があるが、ニトロ化合物からの例はこれまでほとんどなかった。

金ナノ粒子からのスピルオーバー水素により還元された担体から活性種が出る反応

金ナノ粒子の新しい触媒作用を見出すことを目標に反応を検討した結果、酸化コバルト担持金ナノ粒子 (Au/Co₃O₄) がヒドロホルミル化^{4,6}、ヒドロアミノメチル化⁵、アミドカルボニル化、Pauson-Khand 反応、Fischer-Tropsch 反応など、様々な反応の触媒となることを見出した。ここでは、水素の存在下で、金ナノ粒子により活性化されたスピルオーバー水素が担体を還元して 0 価金属の活性種を出すと考えている。実際に、合成ガス下では Co⁽⁰⁾が発生し、前述した反応を触媒し、コバルトカルボニルの代替触媒となる。均一系のコバルトカルボニル錯体は一酸化炭素の圧力が低い場合、凝集メタル化して失活しやすい欠点があるが、この触媒は活性種が表面で発生するため、極めて安定である。例えば、Co₂(CO)₈を用いたヒドロホルミル化では、失活を防ぐために 300 気圧以上の高压の CO/H₂ ガスが必要であるが、この触媒では 40 気圧という低压で反応を行うことができる。



右上の図は還元前後の Au/Co₃O₄ の XANES スペクトルを比較したものであるが、ほぼ Co⁽⁰⁾に還元されていることがわかる。金属酸化物の還元には 300—400 °C など比較的高い温度を必要とするが、金ナノ粒子の存在により大幅に還元されやすい状況が生じている。

金属酸化物としては、コバルト以外に、鉄、ニッケル、銅などが還元されやすいと予想され、現在、これらの酸化物担体の還元が進行するかどうか、また、それらを活性種とした触媒反応が行えるかどうかを検討中である。さらに貴金属として金 (Au) 以外に白金やパラジウムも水素の活性化を行うことから、これらのとの組み合わせや、貴金属と担体両方を活性種として活用する反応などを検討している。

文献

- 1) Haruta, M. *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75-87.; Hashmi, A. S. K.; Hutcings, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7896-7936.
- 2) Corma, A.; Serna, P. *Science* **2006**, *313*, 332-334.
- 3) Yamane, Y.; Liu, X.; Hamasaki, A.; Ishida, T.; Haruta, M.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 5162-5165.
- 4) Liu, X.; Haruta, M.; Tokunaga, M., *Chem. Lett*, **2008**, *37*, 1290-1291.
- 5) Hamasaki, A.; Liu, X.; Tokunaga, M. *Chem. Lett*, **2008**, *37*, 1292-1293.
- 6) Liu, X.; Hu, B.; Fujimoto, K.; Haruta, M.; Tokunaga, M. *Appl. Catal. B*, **2009**, *92*, 411-421.



西林 仁昭 (にしばやし よしあき)

所属・連絡先

東京大学大学院工学系研究科総合研究機構・准教授

113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16

Tel: 03-5841-1175, Fax: 03-5841-1175

E-mail: ynishiba@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

URL: <http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>

略歴

- 1991年 3月 京都大学工学部石油化学科卒業
- 1993年 3月 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻修士課程修了
- 1994年 4月 日本学術振興会特別研究員(DC2)
- 1995年 11月 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士後期課程修了
(京都大学博士(工学))
- 1995年 12月 東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 助手
- 2000年 4月 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 助手
- 2005年 4月 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構 助教授 現在に至る

受賞等

- 2001年 日本化学会 進歩賞
- 2005年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞受賞

最近の主な論文

- (1) “Catalytic Cycloisomerization of 1,5-Enynes to 1,3-Cyclohexadienes via Ruthenium-Vinylidene Intermediates,” K. Fukamizu, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2534-2537 (2009).
- (2) “Enantioselective Ring-Opening Reactions of Racemic Ethynyl Epoxides via Copper-Allenylidene Intermediates: Efficient Approach to Chiral β -Amino Alcohols,” G. Hattori, A. Yoshida, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *J. Org. Chem.*, **74**, 7603-7607 (2009) (selected as Featured Articles and highlighted at cover picture).
- (3) “Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Carbon-Carbon Bond Formation via Allenylidene-Ene Process: A Novel Synthetic Approach to Chiral Heterocycles such as Chromane, Thiochromane, and 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline Derivatives,” K. Fukamizu, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10498-10499 (2008).

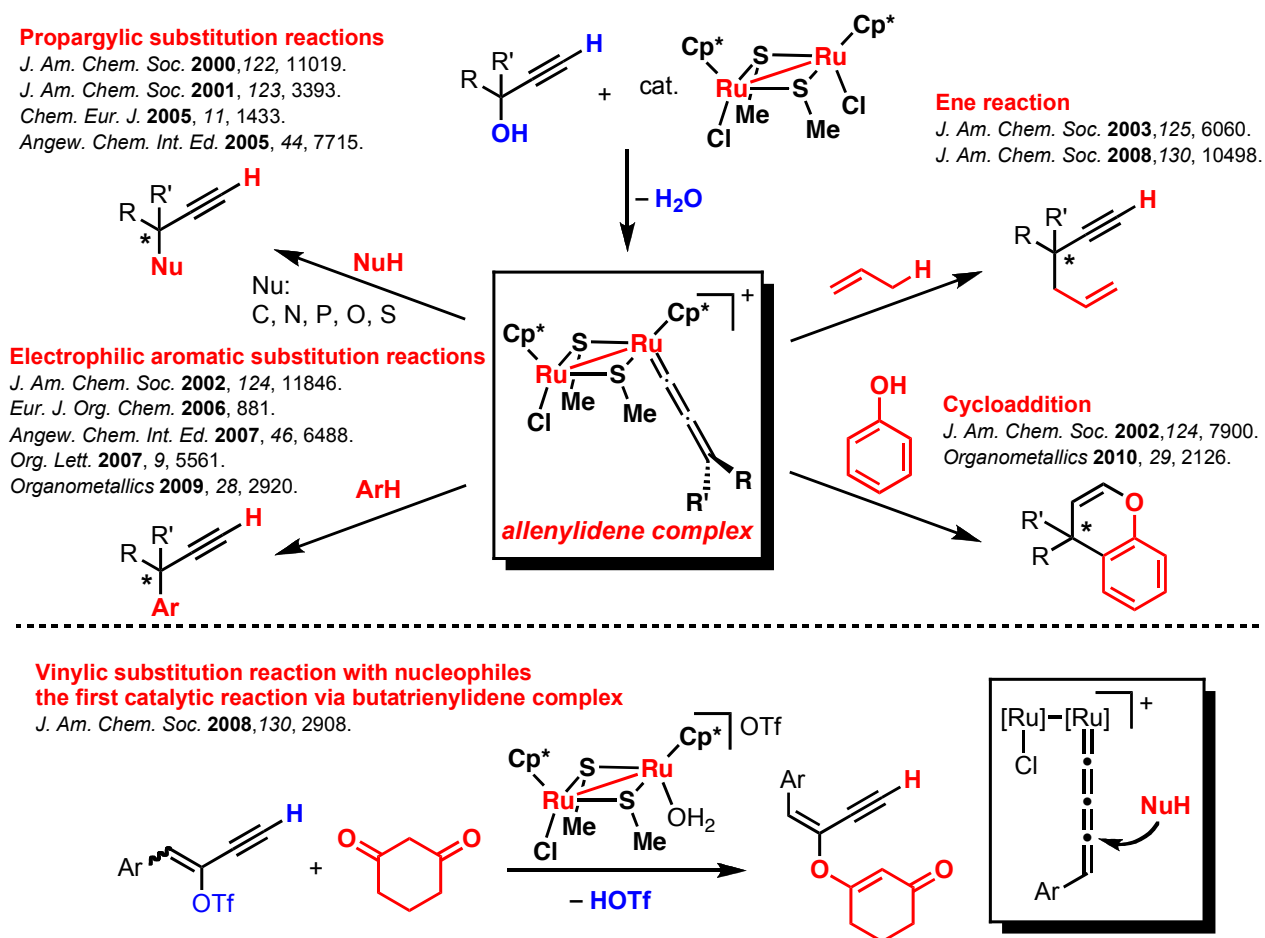
複数の金属を利用した革新的分子変換反応の開発を目指して

東京大学大学院工学系研究科・准教授

西林 仁昭

複数の金属を同時に用いるとそれらの協同効果が期待でき、単一の金属を用いた時には見られない特異な反応性の発現が達成可能となる。この様な概念は古くからあるが、実際にこの概念を適用し特異な反応性を達成した例は非常に限られてきた。我々の研究グループでは、硫黄架橋二核ルテニウム錯体に着目し、この二核錯体存在下でのみ特異的に進行するプロパルギル位置換反応に代表されるプロパルギルアルコールを基軸とする種々の新規触媒反応の開発に成功してきた。講演では、これらのプロパルギル位置換反応に加えて、アレニリデン錯体を鍵中間体として進行する一連の新規触媒反応及び光学活性硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いて開発に成功した触媒反応の不斉化について紹介する。

ごく最近開発に成功した穏和な反応条件下での二核モリブデン錯体を用いた窒素ガスからのアンモニアへの触媒的変換反応の開発についても時間があれば紹介する予定である。



講演要旨

動的共有結合化学を基盤とする架橋高分子デザイン

九大先導研 ○大塚英幸、天本義史、蘇 婧、西原正通、高原 淳

1. はじめに

共有結合でありながら可逆的な解離と付加を容易に実現できる平衡性を持つ「動的共有結合」への関心が最近高まってきている¹⁾。動的共有結合を有する分子構造体は、熱力学的に安定な構造をもつ一方で、平衡系に影響を及ぼすような外的要因（例えば、温度変化、光照射、触媒・鑄型添加など）によって、大きな構造変化を起こす可能性がある。従って、動的共有結合化学を基盤とする高分子は、平衡系に基づく精密構造変換、環境応答性スマートマテリアル、高分子のナノ複合化、刺激修復性材料、リサイクル性高分子など、多くの発展的な潜在性を有する²⁾。演者らのグループでは、様々な動的共有結合を持つ反応性高分子、すなわち動的共有結合ポリマー(Dynamic Covalent Polymers)の構造再編成に着目し、研究を精力的に展開してきた³⁻⁸⁾。

例えば、一般に架橋高分子は不溶不融であるため分解性やリサイクル性には乏しいが、このような平衡系の共有結合を架橋部位に導入することで、結合の組み換え反応に基づく構造変換が期待できる。これまでに、安定ラジカルより誘導されたアルコキシアミン誘導体の酸素-炭素結合が熱という刺激を与えることでラジカル的に解離し (Fig.1)、アルコキシアミンの結合組み換え反応が進行することを明らかにした³⁾。本発表では、架橋部位にアルコキシアミン骨格を有する架橋高分子、コア部がアルコキシアミンで架橋された星型高分子の合成と反応を紹介する。

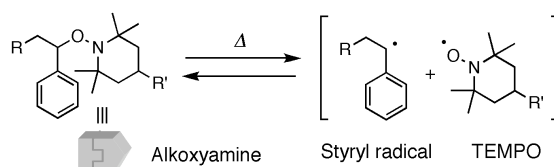


Fig.1 Chemical structure and reaction of alkoxyamine.

2. 架橋部位に動的共有結合を有する反応性高分子デザイン

アルコキシアミンユニットを高分子骨格中に巧みに導入することで、様々な形状をもつ高分子のデザインが可能となる⁴⁾。例えば、アルコキシアミン骨格が非対称構造を有することを利用して、側鎖にアルコキシアミン骨格を有するメタクリレート系高分子の側鎖間でのラジカル交換反応による架橋を検討した (Fig.2)。高分子のアニソール溶液を 100°C で加熱すると、分子間反応が優先される高濃度条件においてのみ溶液のゲル化が観測され架橋高分子の生成が確認された⁵⁾。架橋点の相対量と分子量の相関関係は、分子運動性と分子内・分子間架橋反応の濃度に大きく依存する。低分子量のアルコキシアミンを過剰に添加して平衡反応系の化学量論比の制御することで、架橋高分子からの脱架橋反応が進行し出発原料の直鎖状ポリマーを再生することも明らかとなった。

また、アルコキシアミン骨格を有するジビニルモノマーとスチレンとのラジカル共重合により架橋高分子を

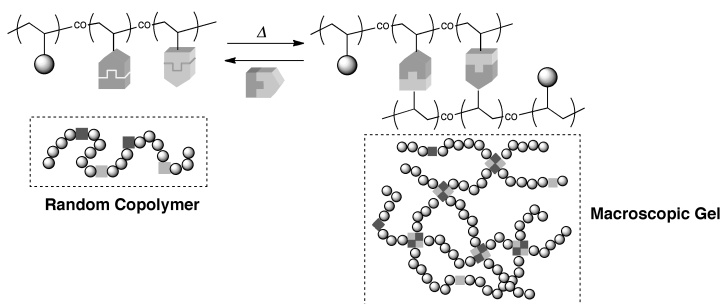


Fig.2 Reversible formation of macroscopic gel from linear copolymers by dynamic covalent exchange.

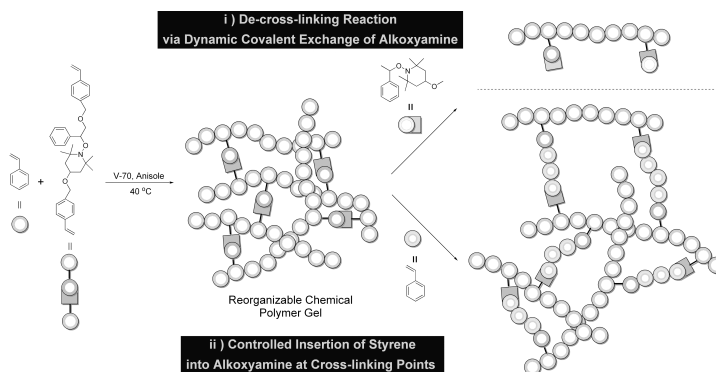


Fig.3 A model of the de-cross-linking reaction via a radical crossover reaction of alkoxyamine units and insertion of styrene into the alkoxyamine units at cross-linking points.

調製できた。こうして得られた架橋高分子は、i)スチレン存在下で加熱することによる架橋点のアルコキシアミンからのラジカル重合、ii)アルコキシアミン誘導体の存在下で加熱することによる結合組み換え反応、の二つの反応モードを利用できる (Fig.3)。

得られた溶媒不溶のネットワークポリマーは架橋部位に重合開始能を有するアルコキシアミンを有しているため、スチレンとアニソールの混合物で膨潤し、加熱を行うことで重合反応を行った。反応の進行に伴い、ネットワークポリマーの平衡膨潤度が高くなることが明らかになった。このことはアルコキシアミン部位にポリスチレンが挿入されたことで、架橋密度が小さくなったためと考えられる。小角X線散乱(SAXS)測定を行うことで、溶媒で膨潤したゲル状態における網目サイズを評価することができるが、実際に反応の進行に伴い架橋構造が変化していることが明らかとなった⁶⁾。

星型高分子を指向した動的共有結合を有する反応性高分子デザイン

高分子設計をさらに工夫することで、コア部がアルコキシアミンで架橋された星型高分子の合成を行うことができる (Fig.4)^{7,8)}。

具体的には臭素末端を有するポリメタクリル酸メチルを高分子開始剤として、メタクリル酸メチルとアルコキシアミン骨格を有する二種類のメタクリル酸エステルを原子

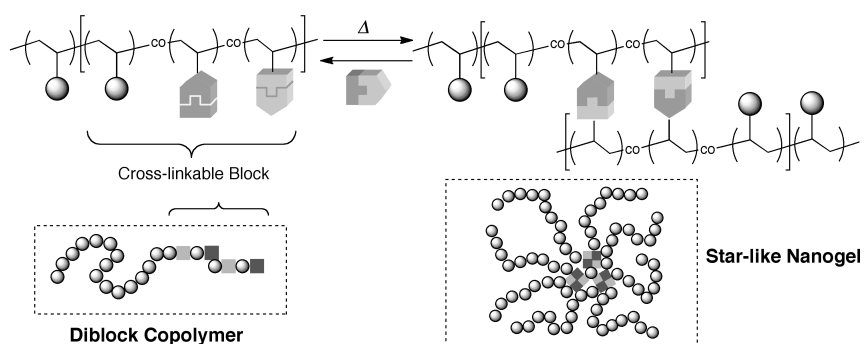


Fig.4 Reversible formation of star-like nanogel from linear copolymers by dynamic covalent exchange.

移動ラジカル重合によりランダム共重合することで、側鎖にアルコキシアミン骨格を有するブロック共重合体を合成した。ブロック共重合体のアニソール溶液を 100°C で 24 時間、加熱して星型高分子を調製した結果、マクロゲルの生成は確認されなかった。そこで各反応時間、反応濃度、混合比における絶対分子量をゲル浸透クロマトグラフィー-多角度レーザー光散乱 (GPC-MALS) 測定、サイズを SAXS 測定、形状を原子間力顕微鏡により評価した。

GPC プロファイルにおいて、反応時間の増加とともに分子量の増大、直鎖状高分子に対応するピークの減少が確認され、12 時間で一定となり星型高分子の生成が示唆された。星型高分子の形成過程において、絶対分子量ならびに回転半径の増大も確認され、反応時間 8 時間で最大となった後、徐々に減少した。このように可逆的な共有結合架橋の形成に基づく、最適化を伴った星型高分子の生成が確認された⁸⁾。さらに、過剰量のアルコキシアミン誘導体存在下、星型高分子を加熱することでブロック共重合体の再形成が可能であることも明らかとなった。

参考文献

- 1) (a) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 898 (2002); (b) 高田十志和, 大塚英幸, *有機合成化学協会誌*, **64**, 194 (2006). 2) (a) T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Prog. Polym. Sci.* **34**, 581(2009); (b) 大塚英幸, *化学と工業*, **62**, 626 (2009). (c) T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Ed. B. L. Miller; Dynamic Combinatorial Chemistry in Drug Delivery*, Wiley & Sons (2009). (d) H. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, T. Maeda, A. Takahara, *Chem. Commun.*, **2009**, 1073. (e) H. Otsuka, S. Nagano, Y. Kobashi, T. Maeda, A. Takahara, *Chem. Commun.*, **46**, 1150 (2010). 3) (a) H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, A. Takahara, *Chem. Commun.*, **2002**, 2838. (b) H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, Y. Amamoto, A. Takahara, *Macromolecules*, **40**, 1429, (2007). 4) (a) Y. Higaki, H. Otsuka, T. Endo, A. Takahara, *Macromolecules*, **36**, 1494 (2003). (b) G. Yamaguchi, Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules* **38**, 6316 (2005). (c) H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, A. Takahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4064 (2003). (d) Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules*, **37**, 1696 (2004). 5) Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules*, **39**, 2121 (2006). 6) Y. Amamoto, M. Kikuchi, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules*, **42**, 8733 (2009). 7) (a) Y. Amamoto, Y. Higaki, Y. Matsuda, H. Otsuka, A. Takahara, *Chem. Lett.*, **35**, 1098 (2006). (b) Y. Amamoto, T. Maeda, M. Kikuchi, H. Otsuka, A. Takahara, *Chem. Commun.*, **2009**, 689. (c) Y. Amamoto, M. Kikuchi, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules*, **43**, 1785 (2010). 8) (a) Y. Amamoto, Y. Higaki, Y. Matsuda, H. Otsuka, A. Takahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13298 (2007). (b) Y. Amamoto, M. Kikuchi, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules*, **43**, (2010), *in press*.

機能的ナノ化学空間の構築を目指した大環状金属錯体の合成とその物性

河野慎一郎¹, 田中健太郎^{1,2}

名古屋大学大学院理学研究科¹, JST/CREST²

【緒言】

サイズや形状を精密にデザインしたナノサイズの空間は、分子の認識、集積、配向、輸送、反応などで特異な現象を生み出す新しい「場」として期待されている。例えば、溶液中の分子カプセルの内部空孔や Metal-Organic Frameworks に代表される固体中のナノ空間では、特異な分子集積や化学反応の例が報告されており、大変興味深い現象が見いだされている。本研究では、柔軟な媒体の中に分子レベルでサイズや形状が明確なナノ空間を構築し、そのソフトなナノポラス物質を機能化することを目指している。我々は、その構築法として、大環状錯体をカラムナー状に組織化することにより、チャンネル構造を持つナノ空間を形成するという階層的な自己集積法を用いて研究を行っている。

【結果と考察】

(1) ヒドロキシピリドン型配位子を用いた大環状錯体の合成

2つの二座配位子と長い脂肪鎖を持つ金属配位子 **L** を合成した。配位子 **L** は、2つのヒドロキシピリドンが互いに 60° に配向しており、平面四配位型金属イオンと 3:3 錯体を形成することによって、ディスクリートの大環状三核金属錯体を構築する。この環状錯体の空孔サイズは約 1 nm であり、これらをポリメリックに組織化して構築するソフトなナノ空間で様々なゲスト分子とのインターアクションを検討することに興味を持たれる (図 1)。

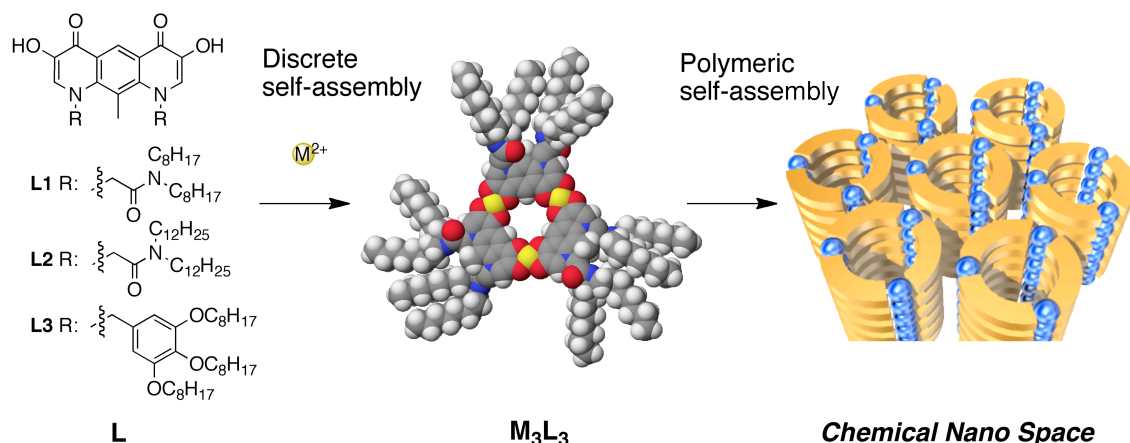


図 1 階層的自己集積によるナノポラス液晶の構築

この配位子 **L** を $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ と重クロロホルム中で混合したところ、 ^1H NMR より対称性の高いシグナルが得られ、 Pd_3L_3 環状錯体の生成が示唆された。また、 $\text{Cu}(\text{II})$ イオンに関してもディスクリートの環状錯体の構築に成功することができた。具体的には、ク

ロロホルム中での UV-Vis 吸収スペクトルを用いた Cu(II)イオンの滴定実験や、配位子 L と Cu(NO₃)₂•3H₂O の加熱攪拌により得られた生成物の元素分析、質量分析からも Cu₃L₃ 環状錯体の形成が示唆された。

液晶性は、脂肪鎖の形状や密度により制御ができるため、脂肪鎖の異なる一連の配位子を合成した。これらは、側鎖の違いによって、異なるサーモトロピック性を持つ液晶となることが明らかとなった。また、Cu(II)イオンとの錯体合成により得られた Cu₃L₂₃ をジクロロメタンに溶解してガラス基板の上にキャストし、偏光顕微鏡観察を行った。Cu₃L₂₃ のキャスト薄膜は、室温において粘性を示し、215 °C で分解するまで複屈折性が見られ、分子が配向して集合していることが明らかとなった¹。発表時には、分子デザインの拡張や、熱測定および構造に関する知見も含めて議論する。

(2) サレン-ベンゾチオフェン部位を有する大環状錯体の合成

2つのサリチルアルデヒド構造を持つジベンゾチオフェンと長いアルキル鎖を導入したエチレンジアミンを 1:1 で脱水縮合することにより極めて高い収率で 4:4 の大環状化合物が得られた。この大環状化合物は室温を挟む広い範囲でメソフェーズを形成し、複屈折性が見られた(図 2)。詳細な構造、熱的特性の解析を現在行っている。また、大環状構造中、4つのサレン部位に Pt(II)イオンや Pd(II)イオンが集積化する予備的な知見を得ている。

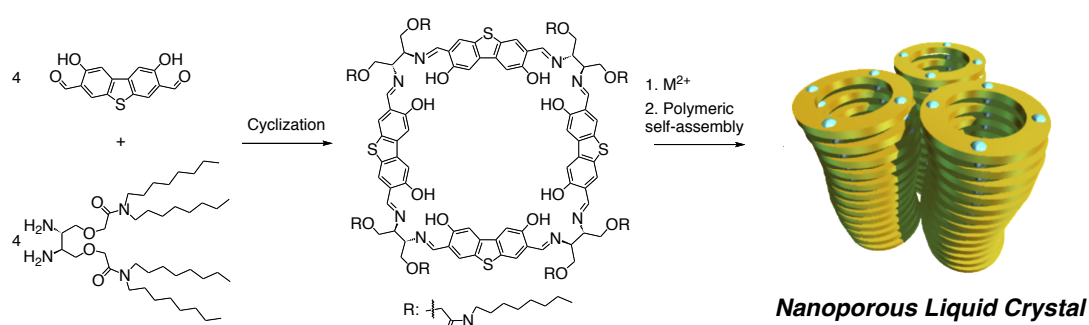


図 2 サレン-ベンゾチオフェン型大環状錯体によるナノポーラス液晶の構築

本研究では、サイズや形状を精密にデザインした分子空間を持つ環状錯体の合成を行った。これらの環状錯体をポリメリックに自己集積させることで、ディスクリートかつソフトなナノ化学空間の構築を目的としている。現在、それらの機能化に向けて研究を進めている。

発表論文

- 1). S.-i. Kawano, K. Ideta, and K. Tanaka, manuscript in preparation.

核酸塩基対形成アミノ酸によって安定化された β -ヘアピンペプチドの合成と相補的認識

京都大学化学研究所元素科学国際研究センター中村研究室
磯崎 勝弘

ナノ構造を精密に制御することのできる自己組織化系では、多数の分子が構造規制—集積化されることで単分子では獲得できない高度な機能発現を行うことができると期待されている。特に、生命機能を司るペプチドやDNAなどの生体分子が非常に精密な自己組織化システムを構築することから、これらの構造特性を人工系に組み込むことで新たな自己組織化系を生み出す試みが近年盛んに行われている。ここ十数年来、ペプトイドや非天然ペプチドの側鎖に核酸塩基を有するペプチド核酸 (PNA) が盛んに研究されているが、これらはいずれもDNAを模倣した二重らせん構造を誘起することを目的として核酸塩基に基づく相補的認識能を利用しているだけで、ペプチドの特徴である水素結合に基づく立体構造形成能は全く無視した分子設計しか行われていない。そこで、我々は生体超分子システムを凌駕する革新的な自己組織化系を創出するためにペプチドの立体構造形成能とDNAの相補的認識能を併せ持つ人工ペプチドの開発を目的として研究を行った。

我々は研究の第一段階として、ペプチドの立体構造の中でも最小で安定な二次構造である β -ヘアピンに着目して分子設計を行った。¹分子力学計算に基づいて種々のペプチドの安定配座解析を行った結果、核酸塩基部位を側鎖ではなく主鎖に組み込むことで安定な β -ヘアピン構造が誘起されることを見出した。実際に、我々はチミン骨格を有するアミノ酸 T_{aa} を組み込んだヘプタペプチド Boc-AFVT_{aa}AFV-OMe (**1**) の合成を行い、CD、IRスペクトルおよび二次元NMR測定から溶液中で安定な β -ヘアピン構造が誘起されることを明らかにした。また、クロロホルム中における会合実験から、ペプチド**1**はチミン骨格と相補的水素結合を形成するジアミノピリジン化合物に対して単純なチミン分子と同等の分子認識能を示すことが明らかになった (図1)。

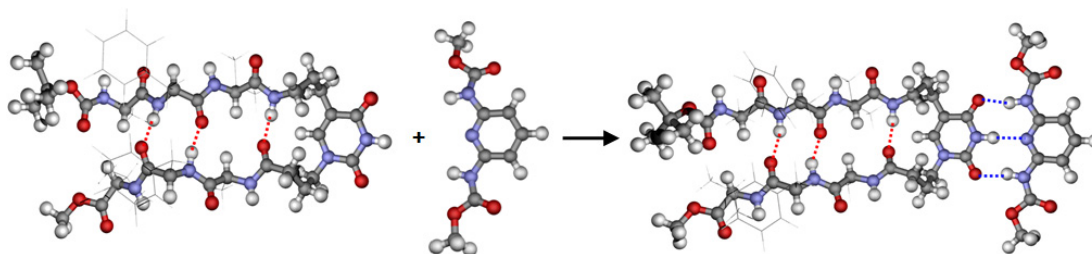


図1. 塩基対形成 β -ヘアピンペプチドの相補的水素結合に基づく分子認識の模式図

本講演では、上記の研究成果を元に、統合物質創製化学推進事業において目指す、相補的認識ペプチド-メタル化ペプチド-金属ナノ粒子からなるハイブリッド型ナノ材料の構想についても触れたいと思う。

Reference

1. K. Isozaki, K. Miki *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2947-2949.

PVP 保護 Au クラスターにおける魔法数の発見と触媒作用

Exploring Magic Numbers in PVP stabilized Au clusters and their catalytic activities

(北大触セ) ○角山 寛規, 佃 達哉

【序論】ポリビニルピロリドン (PVP) で保護した Au クラスター (Au:PVP) は、アルコールの空気酸化反応の触媒として作用し、特に 1 nm 程度の領域で活性が増大する[1]。この領域では、わずかな原子数の違いによる劇的な活性の変化が予想されることから、原子数レベルでのサイズ評価が極めて重要である。本研究では、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析法によって、PVP によって保護された Au クラスターのサイズを評価し、魔法数の系列を明らかにした[2]。

【調製】Au:PVP クラスターは、40°C の PVP 水溶液中で HAuCl_4 を NaBH_4 で還元することにより調製した。2 つの溶液をバッチ式またはマイクロミキサーによって混合することで得たサンプルをそれぞれ **1**, **2** とした。比較のためサンプル **1'**, **2'** を 0°C にて合成した。DCTB をマトリックスとしてサンプルと混合し、 N_2 レーザーを用いて脱離・イオン化し、負イオンモードで MALDI 質量スペクトルを測定した。クラスターの解離を抑えるようにマトリックスの混合比やレーザー強度を調節した上で質量スペクトルを測定した。

【魔法数の発見と触媒作用】図 1 に Au:PVP クラスターの典型的な質量スペクトルを示す。いずれの場合も、PVP が結合していない裸の Au クラスター負イオン (Au_n^-) の系列が観測されている。その中でも、43, 58 量体などのピークが他に比べて強く、この特徴は、PVP の平均分子量よらず観測された。サンプル **1**, **2** の質量スペクトルを統計的に解析することで、 35 ± 1 , 43 ± 1 , 58 ± 1 , 70 ± 3 , 107 ± 4 , 130 ± 1 , 150 ± 2 が Au:PVP クラスターにおける魔法数であることを明らかにした。これらが Woods-Saxon ポテンシャルに基づく電子殻を閉殻とするサイズとほぼ一致することから、Au:PVP クラスターの安定性は、電子的な要因に支配されると考えられる (図 1)。一方、低温で合成した **1'**, **2'** については魔法数の相対量が少ないことが見て取れる。そこで、これら 4 種のクラスターについてアルコール酸化反応に対する活性を定量し、比較した (図 2)。まず、**1**, **1'** の活性がほぼ同程度であることから、少なくともこの反応および 70 量体以下の領域においては、魔法数クラスターの活性が他と同定であることが予想される。一方、**2'** では **1'** と平均サイズが同程度であるにも関わらず活性は低下しており、**2** ではさらに低下が著しい。70 量体以下の活性がほぼ同程度であることを考慮すると、この活性の傾向は 70 量体以下のポピュレーション [98% (**1**), 95% (**1'**), 82% (**2**), 19% (**2'**)] と相関していると考えられる。すなわち、少なくとも本条件においては魔法数クラスターの活性に対する効果は顕著ではないが、70 量体以下で急激に活性が高まると考えられる。

- 1) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7086 (2009).
- 2) H. Tsunoyama and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18216 (2009).

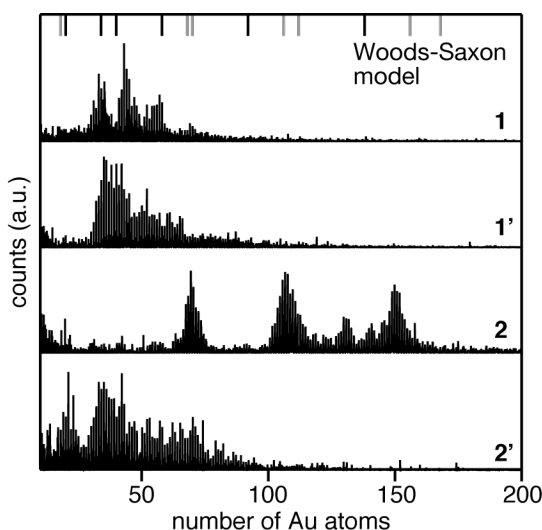


図 1. Au:PVP サンプル (**1**, **1'**, **2**, **2'**) の MALDI 質量スペクトル。

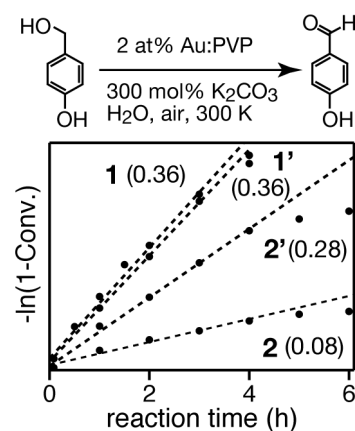


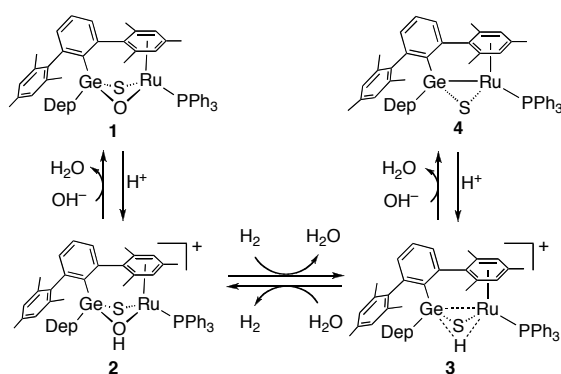
図 2. Au:PVP 触媒を用いたアルコール酸化の収率時間変化。() 内は反応速度定数。

S/O 架橋二核 Ge-Ru 錯体による水素、シランおよび CO 活性化

(名大院理・名大物質国際研) ○松本 剛・巽 和行

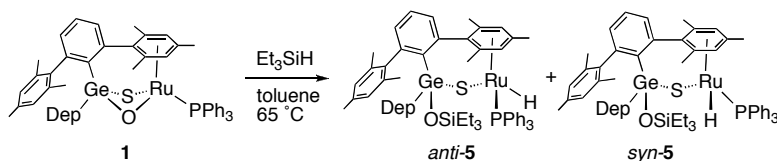
tmatsu@chem.nagoya-u.ac.jp

生体内に存在する還元系金属酵素の中には、穏和な条件で小分子を活性化するのが知られている。我々は、カルコゲン配位子で架橋された二核錯体を活性部位に有する[NiFe]ヒドロゲナーゼの機能に注目し、ルテニウムとゲルマニウムが S/O で架橋された錯体 **1**、およびそのプロトン化で得られるカチオン性 S/OH 架橋錯体 **2** と水素分子の反応をそれぞれ検討した¹。その結果、錯体 **2** が **1** に比べてはるかに高い水素活性化能を有し、水素のヘテロリシスによって錯体 **3** が生成し、さらにその脱プロトン化によって **4** が生成し、その過程で水素分子は2つのプロトンと電子に変換されることを見いだした (Scheme 1)^{2,3}。そこでこの反応を利用し、シラン類の活性化を検討した。また **2** と CO との反応も検討した。



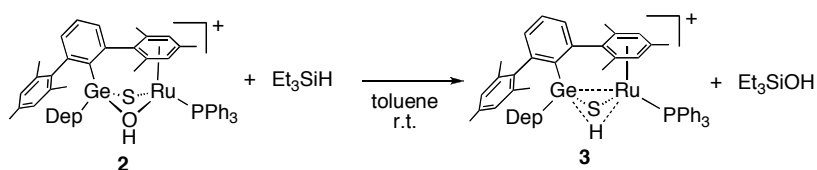
Scheme 1. Activation of H₂ by the S/OH-bridged Dinuclear Ge-Ru Complex **2**.

錯体 **1** はトルエン中 65 °C でトリエチルシランと反応し、Si-H 結合の切断をともなってゲルマニウム上にシロキシ基、ルテニウム上にヒドリドを有する2種類の立体異性体 *anti-5* および *syn-5* を 3:7 の生成比で与えた (Scheme 2)。得られた *anti-5* と *syn-5* の混合物を 100 °C に加熱したところ、*syn-5* から錯体 **4** が生成することがわかった。錯体 **4** は、形式的にはゲルマニウム上のシロキシ基とルテニウム上のヒドリドがトリエチルシラノールとして還元的脱離すれば生成するが、その生成機構はよくわかっていない。



Scheme 2. Activation of Et₃SiH by Complex **1**.

一方、錯体 **2** とトリエチルシランの反応は常温で速やかに進行し、シラノールの脱離とともにヒドリド架橋錯体 **3** を与えた (Scheme 3)。錯体 **3** は NEt₄OH を加えると架橋ヒドリドがプロトンとして脱離し、定量的に **4** に変換された。



Scheme 3. Activation of Et₃SiH by Complex **2**.

このシラン活性化は Scheme 1 に示した水素活性化に類似した反応であるが、水素分子の活性化が可逆であるのに対し、シランとの反応は不可逆であった。そこで、本反応を水素活性化反応と組み合わせることによって、触媒的にシランをシラノールに変換し、同時に水から水素を合成する反応を検討した。

エーテル中 5 mol% 量の錯体 **2** 存在下、室温でトリエチルシランに過剰の H₂O を加え、7 時間後に、反応を停止したところ、定量的にトリエチルシラノールが生成した (Table 1)。ジメチルフェニルシランを用いた場合にも同様に反応が進行し、定量的に対応するシラノールが生成し期待どおりに触媒反応が進行することがわかった。反応を ¹H NMR スペクトルで追跡すると、反応中は **3** のみが観測され、**2** は観察されなかったことから、反応の律速は **3** と H₂O から水素が生成する過程と考えられる。

R₃SiH (2) → R₃SiOH (3)
ether, r.t.
H₂ and H₂O

Table 1,^{a)}

silanes	time	products
Et ₃ SiH	r.t., 7 h	Et ₃ SiOH
Me ₂ PhSiH	r.t., 7 h	Me ₂ PhSiOH

a) condition; complex **2** (5 mol%) in ether at r.t.

本反応系を利用すると、CO や末端アセチレンの C–H 結合活性化も可能である。それらの結果についてもあわせて発表する予定である。

References

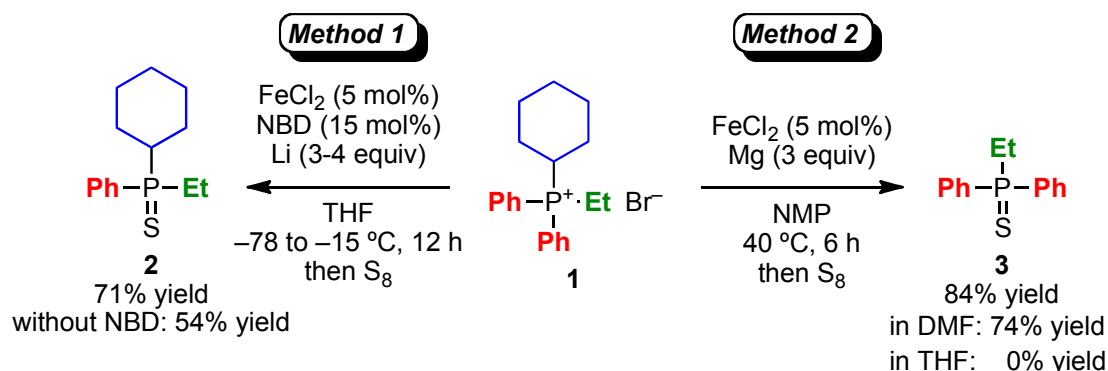
1. T. Matsumoto, Y. Nakaya, and K. Tatsumi, *Organometallics*, **25**, 4835-4845 (2006).
2. T. Matsumoto, Y. Nakaya, N. Itakura, and K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2458-2459 (2008)
3. T. Matsumoto, Y. Nakaya, and K. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1913-1915 (2008).

遷移金属触媒によるホスホニウム塩の 選択的炭素-リン結合開裂反応

京都大学化学研究所元素科学国際研究センター中村研究室
中川 尚久

ホスフィン類は求核剤、塩基あるいは金属の配位子として有機合成化学において広く用いられる化合物群である。その重要性からこれまで様々な合成法が開発されて来たが、リン上に異なる有機基を有する非対称ホスフィンの合成はしばしば多段階を要することから、その直裁的かつ効率的な合成法の開発が望まれている¹。今回我々は、鉄などの3d遷移金属塩を触媒として、配位子、還元剤、溶媒を適切に選択する事で、異なる有機基を有するホスホニウム塩のC-P結合を選択的に切断することに成功したので報告する²。

触媒量の塩化鉄(II)および2,5-ノルボルナジエン(NBD)存在下、3-4当量の金属リチウムを-78℃で加え、室温で1時間攪拌した。次に-78℃でホスホニウムブロミド**1**を加え-15℃で12時間攪拌を行なった結果、フェニル基が選択的に切断されたシクロヘキシルエチルフェニルホスフィンが生成した。反応溶液を硫黄で後処理することで、ホスフィン sulfide **2**が71%の収率で得られた(Method 1)。ここでNBDを添加しない場合は反応性、収率ともに低下する。一方、還元剤として金属マグネシウムを用いると、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中、40℃でシクロヘキシル基が選択的に切断されることが明らかとなった(Method 2)。同様の反応はDMF中でも進行するが、THFなどの低極性溶媒においては進行しない。Method 1あるいは2では、コバルト塩や銅塩も触媒として有効であることを見出しており、鉄触媒反応と合わせた最近の研究結果を報告する。



Reference

1. K. M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375-1411.
2. 中川 尚久, 吉本 祐也, 畠山 琢次, 中村 正治 日本化学会第 90 春季年会, 2F1-13, 2010 年 3 月.

遷移金属錯体による窒素分子変換反応に関する理論的研究

(九大先導研) 田中宏昌・吉澤一成

e-mail: h-tanaka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

【序論】自然界において窒素固定を担う酵素であるニトロゲナーゼの一つであるモリブデン-鉄ニトロゲナーゼの活性中心には、FeMo-cofactor と呼ばれるキュバン型骨格を有する金属-硫黄錯体が存在する。酵素反応の鍵と考えられているキュバン型金属-硫黄錯体の研究により、未だ不明である窒素固定機構に関する有用な知見が得られると期待される。最近溝部らが、初めての窒素分子が配位したキュバン型金属-硫黄クラスター **1** (図 1) の合成を報告した。配位子の一部を簡略化した量子化学計算は、**1** を触媒とした窒素-アンモニア変換が可能であることを示唆したものの、窒素へプロトンが付加した実験的証拠は得られておらず、アンモニア生成には至っていない。我々は **1** を超えた窒素分子活性化能をもつ新規錯体の提案を目的とし、キュバン骨格中の金属元素を置換したいくつかの錯体について活性化能およびプロトンとの反応性の違いを詳しく調べた。

【計算手法】 Jaguar 7.0 プログラムを用い、計算レベルを B3LYP/LACVP+* とした。窒素配位サイトの金属元素として Ru, Mo および W の 3 種類を選び、計算コスト軽減のため Cp* 基を Cp 基に置き換えた。このモデル錯体を $[M(N_2)]$ と表す (図 1)。プロトン化の検討にはプロトン化試薬として LutH⁺ (Lut = 2,6-dimethylpyridine) を採用した。原子上の電荷を Natural Population Analysis を用いて計算した。

【結果および考察】 構造最適化した $[M^*(N_2)]$ における窒素配位子の N-N 間距離、N-N 伸縮振動数および窒素上の電荷の比較から、Mo および W が Ru と比べて顕著に N=N 三重結合を活性化できることがわかった。M-N₂ 結合解離エネルギーはいずれも同程度であり、窒素錯体を合成できれば十分単離可能であると予想される。LutH⁺ によるプロトン付加のエネルギープロファイルを図 2 に示す。LutH⁺ との反応性は窒素配位サイトの金属種に強く依存する。M = Ru では生成物である $[Ru(N_2H)]^+$ がエネルギー的に非常に不利であり、活性化障壁も非常に高く室温で反応は進行しないと考えられる。一方 M = Mo および W では生成物が有利であり、プロトン付加の活性化障壁もきわめて低い。この結果は MoIr₃S₄ および WIr₃S₄ クラスタが窒素分子変換により適していることを示唆する。

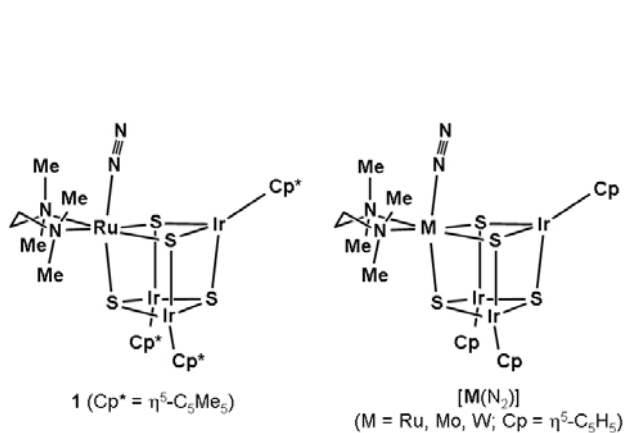


図 1. キュバン型 RuIr₃S₄ クラスタ **1** および検討したモデル錯体 $[M(N_2)]$.

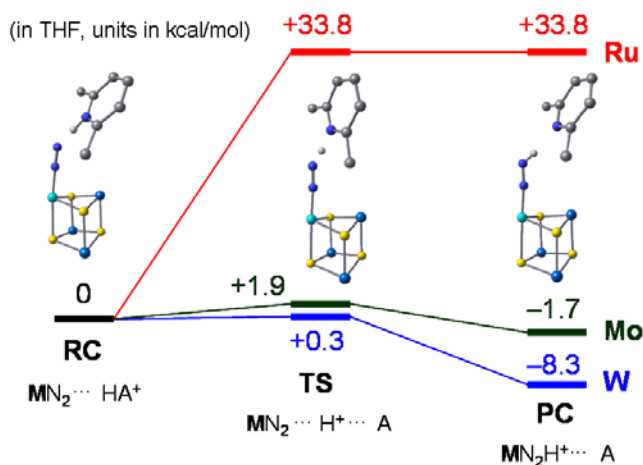


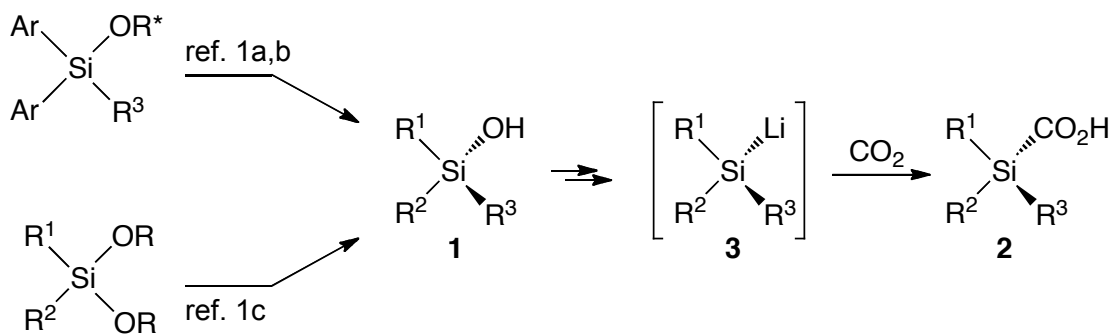
図 2. LutH⁺ による $[M^*(N_2)]$ のプロトン化のエネルギープロファイル。

キラルシラノールを不斉合成素子として用いた キラルシラカルボン酸の合成

(九大先導研¹, 東工大院理工²) ○井川和宣¹, 古閑直人², 友岡克彦¹

ケイ素不斉中心を有するキラル分子の化学は、その潜在的価値にも関わらず、これまでほぼ未開拓であった。その主たる要因の一つは、キラルケイ素化合物が非天然型のキラル分子であり、入手可能な光学活性体がごく限られていることにある。これに対して先に我々は、多様なキラル有機ケイ素化合物の不斉合成素子となりうるキラルシラノール**1**の不斉合成に成功している¹⁾。今回、新たなキラル有機ケイ素化合物の創製と、キラルシラノールを基盤とする不斉合成法の展開を目指して、光学活性なシラノール**1**から、ケイ素不斉中心にカルボキシル基が置換したキラルシラカルボン酸**2**の不斉合成を検討したので以下報告する²⁾。

シラノール**1** (>98% ee) を4工程でシリルリチウム**3**とした後に、二酸化炭素を作用させることで、対応するシラカルボン酸**2**を合成した。その光学純度の検定と、絶対立体化学の解析を行った結果、全ての変換反応がケイ素上立体保持で立体特異的に進行していることが明らかになった。講演時には、シラカルボン酸のさらなる変換についても言及する。



(1) (a) K. Tomooka, A. Nakazaki, T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 408. (b) A. Nakazaki, J. Usuki, K. Tomooka, *Synlett* **2008**, 2064. (c) K. Igawa, J. Takada, T. Shimono, K. Tomooka *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16132.

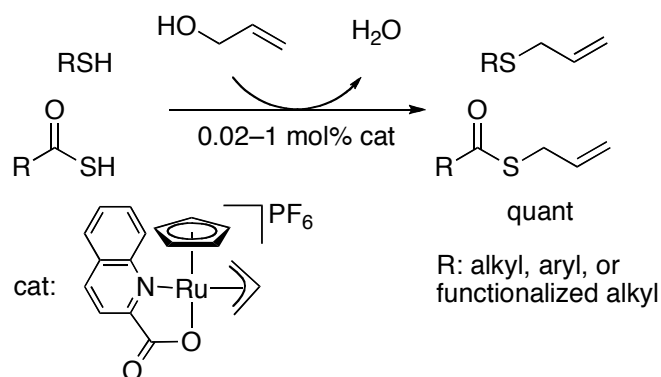
(2) K. Igawa, N. Kokan, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 728.

チオールおよびチオカルボン酸の脱水的 S-アリル化

名古屋大学物質科学国際研究センター・北村研究室
田中慎二

アリルスルフィドやその α -オキシ置換体であるS-アリルチオエステルは、生物化学において重要な役割を果たすとともに有機合成における重要な合成中間体として知られる。アリル基のオレフィン二重結合やアリル位水素、硫黄官能基いずれも特異な化学変換が可能であるため様々な合成目的に利用される。その合成法は様々な知られているが、対応するチオールやチオカルボン酸とアリルアルコールとを用いて脱水的に縮合するのが最も直接的で、原子効率、E-ファクター、操作性や安全面など環境調和の観点からも理想であることはいままでもない。すでに、ルテニウムやパラジウムを用いる反応が数例報告されている。当研究室ではこれまでに、「ドナー・アクセプター二官能性触媒」機能に基づく新しいアリルオキシ結合活性化触媒を独自に開発した。 $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ と2-キノリンカルボン酸(QAH)共存下、あるいは対応する π -アリル錯体である $[\text{CpRu}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{QA}]\text{PF}_6$ を用いると、アルコールを高い反応性で対応するアリルエーテルへと脱水的に変換できる。本研究では、これらO-アリル化触媒機能をS-アリル化反応へと展開した。

その結果、上記触媒系を用いると、アリルアルコールを活性化することなく、高い反応性でチオールやチオカルボン酸をアリル化できることがわかった。共生成物は水のみである。本触媒はプロトン性溶媒、非プロトン性溶媒いずれを用いても進行する。水混合溶媒中であっても反応は完結する。1級、2級、3級チオールやチオフェノール類いずれを基質に用いてもよい。二官能性化合物である2-チオエタノールや2-チオエチルアミンの塩酸塩を反応させると高い化学選択性で硫黄原子のみがアリル化された生成物を与える。チオールだけでなく、より求電子性の低いチオカルボン酸を基質にしてもよい。多官能性高極性化合物である、システイン塩酸塩でも、水系溶媒中で定量的にS-アリル化できる。本結果はリポペプチド化学への展開の可能性を示すものとしても注目される。



電極表面に吸着したビピリジンが触媒する水素発生反応機構

北海道大学 触媒化学研究センター

内田 太郎, 山方 啓, 佐々木 陽一, 大澤 雅俊

uchidat@cat.hokudai.ac.jp

水素は 21 世紀における低環境負荷エネルギー源として注目されており、水素を燃料とする燃料電池の開発が盛んに行われている。同時に、水素の製造ならびに貯蔵、輸送といったインフラの研究も進められている。水素は現在主として化石燃料の水蒸気改質もしくは部分酸化などで製造されている。古典的ではあるが、水の電気分解でも水素製造が可能である。電気エネルギーを必要とするが、変換効率が非常に高いため、電気エネルギー貯蔵に役立つことが考えられる。水の電気分解で最も活性な電極は Pt であるが高価で CO により容易に被毒されるという問題もあり、安価な代替触媒が求められている。本研究では、Pt に比べて数桁以上も低活性な Ag ならびに Cu 電極を用いて、中性・アルカリ水溶液に微量の 4,4'-ビピリジン (BiPy) を添加すると、活性が数十倍増加することを見出した¹⁾。

電気化学および表面増強赤外分光(SEIRAS)²⁾の同時測定より、吸着 BiPy の 1 電子 1 プロトン還元に伴い水素発生が開始されることがわかった。SEIRA スペクトルより、吸着 BiPy ならびにその還元体の monohydro BiPy radical(BiPy-H[•])は、一方の N 末端で Ag 表面に吸着し、ほぼ垂直に配向している(Fig. 1)。水素発生の起こる電位では BiPy-H[•] の被覆率がほぼ一定であったが、水素発生に伴う還元電流は指数関数的に増大した(Tafel slope = 130 mV)。Tafel slope は水素発生電位で BiPy-H[•] がさらに 1 電子還元されることを示す。溶存した BiPy は 2 電子 2 プロトン還元され、*N,N'*-dihydro BiPy(H-BiPy-H)を生成することが報告されている³⁾が、吸着分子の場合では一方の N 末端がふさがれているので、H-BiPy-H は生成されない。DFT 計算で予測される還元体は *N,N*-dihydro BiPy(BiPy-H₂)であった。この BiPy の 2 電子還元体は SEIRA で検出されなかったため、不安定なために直ちに H₂ と BiPy に分解すると考えられ、水素発生電位では BiPy は再度 BiPy-H[•] に還元されるので、Figure に示した触媒サイクルが形成される。Cu 電極においても Ag 電極の場合と同様の結果が得られ、Cu 電極でも Ag 電極同様の反応機構で水素発生が促進されることが分かった。

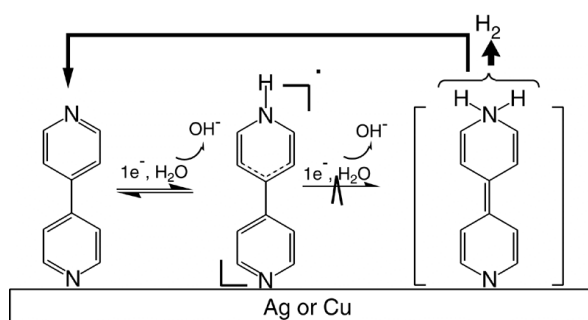


Figure: Proposed mechanism for hydrogen evolution reaction catalyzed by adsorbed BiPy

【参考文献】

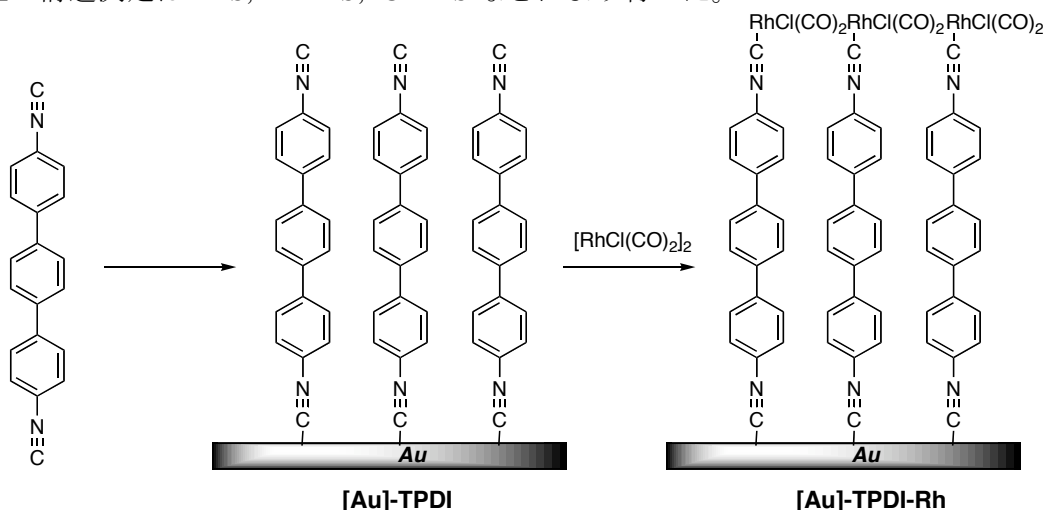
- (1) Uchida, T. Mogami, H. Yamakata, A. Sasaki, Y. Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10862.
- (2) Osawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2861.
- (3) Lu, T. H. Cotton, T. M. Birke, R. L. Lombardi, J. R. *Langmuir* **1989**, *5*, 406.

金表面上でのロジウム-ジイソシアニド錯体単分子層の形成 と触媒反応への応用

原 賢二、梶 義規、福岡 淳
北海道大学触媒化学研究センター
hara@cat.hokudai.ac.jp

我々は、規整表面上に設計した分子の高密度な集合体を形成することによって触媒反応場を構築する手法の開発に挑戦している。金表面上に形成するアルカンチオール
の自己組織化単分子層を利用する研究例が数例報告されているが、未発展の研究分野
である¹。我々は近年、コンパクトなホスフィンを末端に持つアルカンチオールを用いて
金表面を修飾し、Rh 触媒によるアルコールの脱水素シリル化反応に適用した²。今回、
金表面上におけるロジウム-ジイソシアニド錯体単分子層の形成とアルキンの触媒的水
素化反応への応用を報告する。

単分子層の形成は 4,4'-terphenyldiisocyanide (TPDI)を用いて行い、続いて[RhCl(CO)₂]₂
を前駆体にして錯形成することによりロジウム錯体単分子層([Au]-TPDI-Rh)を得た。表
面上の構造決定は XPS, IR-RAS, ICP-MS などにより行った。



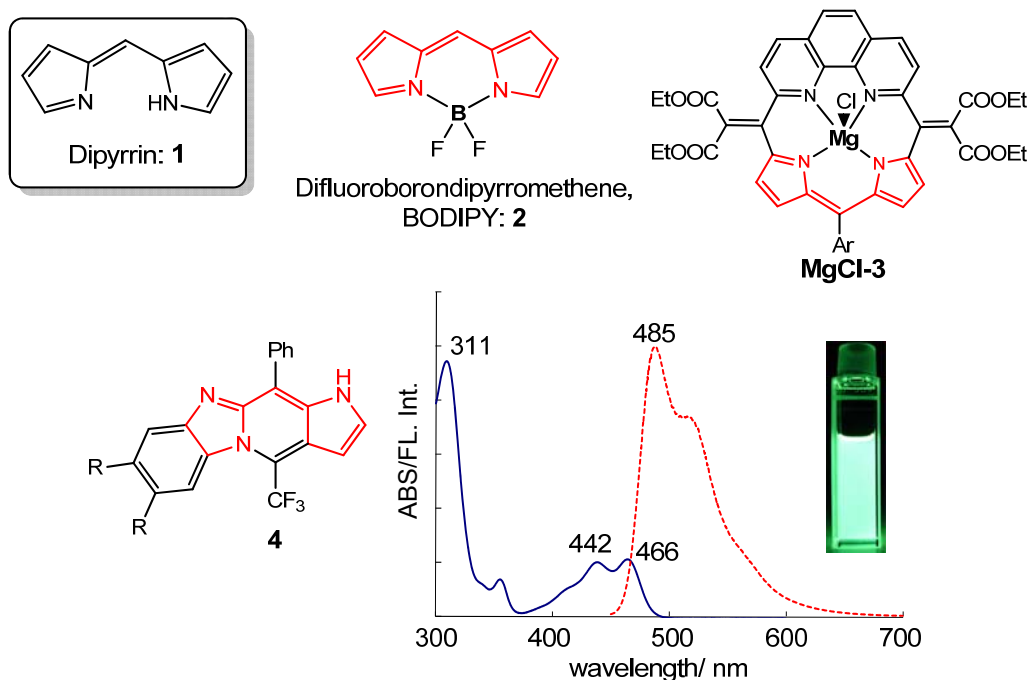
ロジウム錯体単分子層([Au]-TPDI-Rh)はアルキンの水素化に高い触媒活性を示した。フェニルアセチレンを基質として1気圧の水素下、アセチレン/Rh モル比 14 600、ヘキサン中、60°C の条件で反応を行うと 23 時間でエチルベンゼンにまで完全に水素化が進行した。反応は室温でも進行し、触媒の繰り返し利用も可能であった。本研究結果は、アルカンチオールのみでなくジイソシアニドも高密度な単分子層を基盤とする触媒反応場の形成に利用可能であることを示している。

1. Bartz, M., Küther, J., Seshadri, R. and Tremel, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 2466 (1998); Gao, H., and Angelici, R. J., *Can. J. Chem.* 79, 578 (2001); Belser, T., Stöhr, M. and Pfaltz, A., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8720 (2005).
2. Hara, K., Akiyama, R., Takakusagi, S., Uosaki, K., Yoshino, T., Kagi, H. and Sawamura, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 5627 (2008).

骨格修飾を鍵とした新規ジピリン類縁化合物の合成と物性

九州大学先導物質化学研究所 成田研究室 石田 真敏

2つのピロールがメチン炭素で架橋されたジピリン (Dipyrrin: **1**) は、ポルフィリン骨格の部分構成ユニットとして知られ、興味深い π 共役化合物の一つである。ジピリンは三フッ化ホウ素との錯形成によってボロン錯体 (BODIPY: **2**) を与え、高い吸光係数、発光量子効率、光安定性などの特異的な性質を有するために蛍光センサーやレーザー色素、光学デバイスなどの幅広く応用されている。我々は、ジピリンと 1,10-フェナントロリンを1つの環構造として組み込んだポルフィリン類縁環状体(**3**)を合成し、この類縁体 **3** がマグネシウムイオン (Mg^{2+}) の配位を伴って蛍光波長および強度が変化することを見出し、マグネシウムイオンの蛍光センサー分子として働くことを報告している¹。得られるマグネシウム錯体 ($MgCl$ -**3**) は 1, 10-フェナントロリンをサポート配位子としたマグネシウム-ジピリン錯体と見なすことができ、ジピリン部位が蛍光基として働いていることを DFT 計算から明らかとした。以上の背景から、我々はジピリン骨格に興味を持ち、BODIPY に対応する新たな骨格を有する新規ジピリン類縁化合物(**4**)を合成した。化合物 **4** はベンゾイミダゾリルメタノールからワンポットで合成することが可能であり、興味深いことに縮合剤として用いたトリフルオロ酢酸由来と考えられるトリフルオロメチル炭素架橋された連結環状構造を形成していることが明らかとなった。X線結晶構造から、ピリドベンゾイミダゾール骨格は高い平面性を有した π 共役構造を示し、DFT 計算より π 電子密度が四つの縮環全体に広がった BODIPY 様な電子構造を有していることが推測された。それに伴って、**4** のエタノール溶液は 485nm に蛍光発光ピーク ($\lambda_{ex} = 440nm$) を持つ緑色の蛍光発光を示し、その発光量子効率は非常に高く、今後、この蛍光化合物のさらなるセンサー分子への応用が可能であることを示唆している。



1. M. Ishida, Y. Naruta, F. Tani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 91.

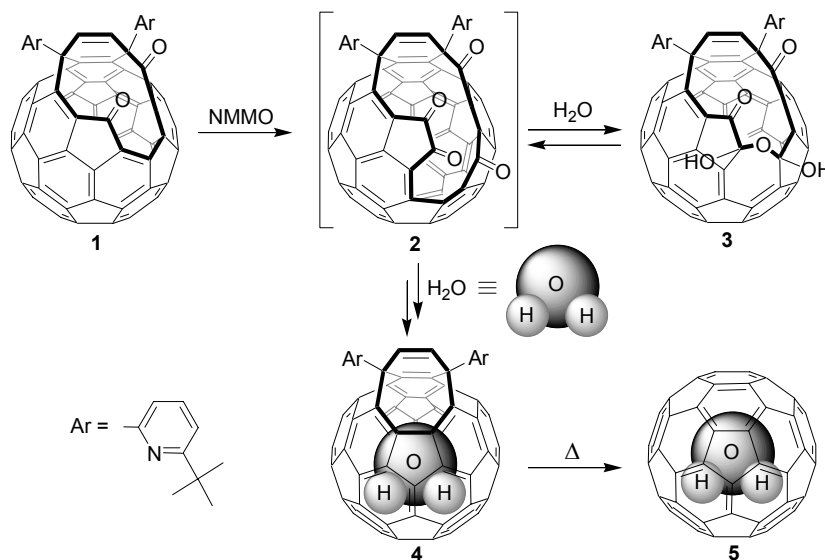
水分子内包フラーレン C₆₀ の有機合成

京都大学 化学研究所 村田研究室
研究員 黒飛 敬

近年、金属・小分子内包フラーレンの魅力的な物性が明らかになりつつあるが、その合成は依然困難を極めており、効率的な合成法は確立されていない。現在、当研究室で開発された小分子内包フラーレンの有機合成的手法は、H₂、D₂などの限られた小分子ではあるがフラーレンの内部へ閉じ込めることを可能としている。しかし、より大きく且つフラーレン骨格と強く相互作用する化学種を閉じ込めることはフラーレン化学の進歩に必要な不可欠な課題である。本研究の目的は、フラーレン C₆₀ に穴を開け、開口部を広げることで様々な分子をフラーレンケージ内部に挿入する方法を開発し、さらに開口部を閉じることで分子内包フラーレンを効率的に合成することにある。

難溶性のフラーレン類の有機合成において、反応中間体の溶解性向上は鍵反応の開発に欠かせない。これまでに開発した様々な骨格変換反応を通して、溶解性を向上させることによって多種の有機反応を検討することが容易になった。溶解度の高い12員環開口体 **1** を用いて開口部の拡張反応を種々検討した結果、THF 中室温で N-メチルモルホリン N-オキシド (NMMO) と反応させるとハイドレート **3** が定量的に得られることを見出した。**3** は不飽和カルボニルのNMMOによる求核的酸化開裂反応で生成したテトラケトン **2** の水付加体であると考えられ、トルエン中で還流すると脱水を伴い **2** へと変換可能であることが判明した。**2** は室温では速やかに空气中

で安定な **3** へと戻るが、含水トルエン中で 120°C 9000 気圧に加圧するとフラーレンのケージ内部へ水分子を 100% 挿入することができる。その後、水分子を内包したままの **2** を過剰量の亜リン酸トリイソプロピルと反応させることで、2 段階のカルボニルカップリングを経て、水分子内包 8 員環開口体 **4** を得ることができた。最後に **4** を真空中熱分解して C₆₀ 骨格を再生する



ことによって、水内包フラーレン H₂O@C₆₀ (**5**)の合成に初めて成功した。**2** は 16 員環開口体であり、C₆₀まで閉じられるものとしては最大の開口部を有するフラーレン誘導体であるため、種々の分子の挿入反応への応用が期待される。これまでの金属及び原子内包フラーレンに続く新しい分子内包フラーレンの有機合成について成果を報告する。

分子性物質の機能開拓

吉川 浩史 (名大院理)

e-mail:yoshiakwah@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp

名古屋大学 大学院理学研究科 物質理学専攻 分子機能化学研究室 (阿波賀 邦夫教授) では、主に物理化学の立場から、分子が示す新しい機能性の開拓を目指しており、未来の機能性のシーズとなるような新しい現象、主に電子磁気機能、の発掘を行っている。有機分子から無機物質まであらゆる物質を研究対象としており、合成から測定、理論的解釈までを一つのサイクルとして研究を進めている。ここではごく最近、発表者が中心となっておこなっている『分子クラスター電池』の研究について述べる。

携帯電話やポータブル電子機器の市場拡大に伴い、高容量かつ急速充電可能な二次電池の開発が求められている。現在広く使用されている二次電池としてリチウムイオン二次電池があるが、その正極には金属酸化物が用いられており、充放電には Li の浸入・排出過程を伴うことから充放電時間が長いという欠点があった。近年、このような欠点を補うため、正極にニトロキサイドラジカルを用いた有機ラジカル電池が開発されてきた。この電池はニトロキ

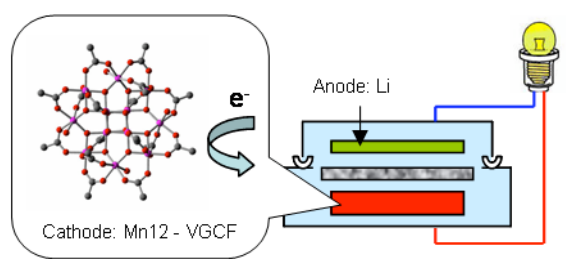


Fig. 1. Mn12-Li 分子クラスター二次電池

サイドラジカル分子の酸化還元反応を利用しているため、従来の金属酸化物を利用したものよりも高速な充放電ができる。しかしながら、ラジカル 1 分子につき一電子の酸化還元しか起きないため、容量が少ないという課題があった。我々は、両方の欠点を克服する、高容量かつ急速充電可能な電池の開発を目的として、Fig. 1 に示すように電池の正極活物質に配位子を介して遷移金属が結合した金属錯体クラスター分子を用いた『分子クラスター二次電池』^[1]の開発を試みた。金属錯体クラスター分子は多数の金属イオンを含むため、多段階の酸化還元反応に由来する電子プールとしての利用が可能であり、高容量が実現できると考えられる。また、分子に基づいた酸化還元反応であるため、迅速な充電も可能である。我々は、単分子磁石として磁気的性質がよく知られており、可逆な多電子の酸化還元を示す安定な Mn12 クラスター関連化合物を正極活物質として、新たな 2 次電池を設計・製作し、その充放電特性について検討した。その結果、Fig. 2 に示すように、1 回目の放電過程においては 3.4 V 付近と 2.5 V 付近に電位が一定で放電されるプラトー領域が観測され、最終的には約 200 Ah kg⁻¹ の放電容量が観測された。この値は、従来の Li イオン電池よりも大きい値である。しかしながら、2 回目の放電容量は約 90 Ah kg⁻¹ 程度となった。この値は 1 回目の放電容量よりも小さいが、一般的な有機ラジカル電池の放電容量とほぼ同程度であった。3 回目以降の充放電特性は 2 回目のものとほぼ同じであった。このように分子クラスターが二次電池の正極活物質として利用できることを初めて示した。現在、より安定なサイクル特性かつ高容量を有する分子クラスター電池の開発を目指し、正極材料の改良と XAFS を用いた反応機構の解明をおこなっている。

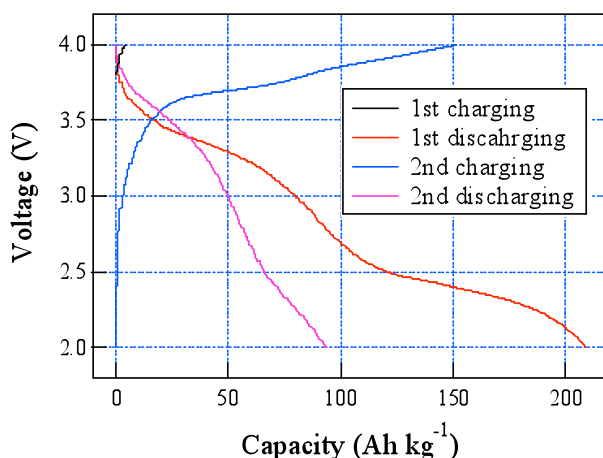


Fig. 2. Mn12 Ac 分子クラスター電池の充放電曲線

なお、当日はフタロシアニン類縁体薄膜の電気化学ドーピング、有機ラジカル薄膜を用いた交流太陽電池の創製などについても話す予定である。

[1] H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh, and J. Wada, *Chem. Commun.* **2007**, 3169-3170.

巨大ポルフィリン化学から典型元素π電子系化学へ

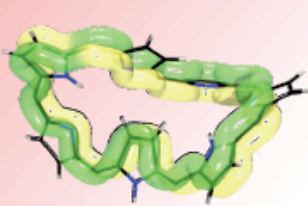
研究紹介

発表者: 齊藤尚平 (名大院理・山口研究室)

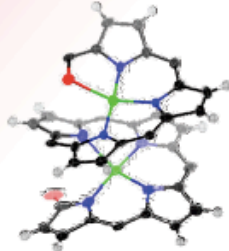
発表者のこれまでの研究

柔軟な環状π共役系 (巨大ポルフィリノイド) の構造、芳香族性、光物性、錯形成能、反応性

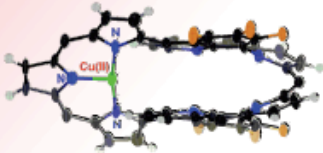
➡ 偶然得られた化合物の物性追究



メビウス芳香族分子



完全π共役らせん分子



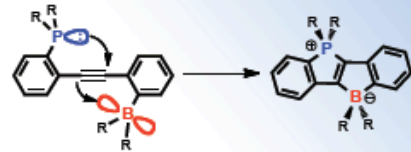
2価3配位銅錯体

山口研のこれまでの研究

典型元素を含むπ電子系の蛍光、電子状態解析



アセチレンを媒介とした剛直なπ電子骨格形成反応



深澤、山口ら *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 5582.



若宮、山口ら
JACS 2009, 131, 10850

これから何をやるか？

- ・これまでにないπ電子系の形とは
- ・“機能性π電子材料”の実現
- ・π電子系を「広げる」「曲げる」「並べる」のさらに先へ
- ➡ 動かせるπ電子系の開発と秩序集積化

Control of Metal-to-Metal Charge Transfer Induced Spin Transition

Tao Liu

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6-1

Kasuga, 816-8580, Fukuoka, Japan

E-mail: liutaone@gmail.com

Photoinduced Metal-to-Metal Charge Transfer towards Single-Chain Magnet

Single-chain magnets (SCMs) that exhibit slow relaxation of their magnetization are attracting considerable attention. To tune the properties of such materials with external stimuli such as light, heat, and pressure, is a challenge. We successfully designed and synthesized a two dimensional compound $\{[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]_2\text{Co}(4,4'\text{-bipyridine})\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) by linking the cyanide bridged double Fe_2Co zigzag chain with a long ditopic spacer possessing two potential nitrogen coordination sites. Through the exploitation of light and heat induced transformation between diamagnetic $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{III}}_{\text{LS}}$ (LS = low spin) units and paramagnetic $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LS}}(\mu\text{-CN})\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ (HS = high spin) units, we show the photoswitched transformation from a paramagnetic state to an antiferromagnetic ordered SCM state, and the thermally induced reverse transformation, and thus providing an effective way to control the spin topology of the SCM via light or a thermally induced metal-to-metal charge transfer.

Water-Switching of Metal-to-Metal Charge Transfer Induced Spin Transition in a Microporous Framework

We aimed at combining porosity and metal-to-metal charge transfer (MMCT) phenomenon to realize guest tunable MMCT through guest adsorption, as guest-host interactions have a profound and subtle effects on the redox potential of the redox pairs. Although many examples involving MMCTs have been documented, the direct coupling of porous properties and charge transfer are still undeveloped. We successfully synthesized a microporous compound combining porosity and the metal-to-metal charge transfer (MMCT) phenomenon. The hydrated phase $\{[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tp = hydrotris(pyrazoly)borate; bpe = 1,2-Bis(4-pyridyl) ethane) showed light and heat induced MMCT. However, no MMCT was observed in the dehydrated phase $\{[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{bpe})\}$. Through de- and rehydration, the light and heat induced charge transfer can be reversibly switched, providing water-switchable MMCT in a microporous framework.

References: (1) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152-2187. (2) M. Morimoto, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9823-9835. (3) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4861-4865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4767-4771.

酸化物半導体含有ナノ結晶化ガラスの作製

Fabrication of Glass-Ceramics containing Oxide Semiconductor

正井博和¹、高橋儀宏²、藤原巧² (¹京都大学化学研究所、²東北大学)

H. Masai¹, Y. Takahashi², and T. Fujiwara² (¹ICR Kyoto Univ. ²Tohoku Univ.)

概要 ガラスから機能性結晶を析出させた結晶化ガラスは、ガラスの賦形性と結晶独自の機能性を併せ持つ機能性材料として注目を集めている。本稿では、これまで筆者のグループがおこなってきたナノサイズの酸化物半導体 (TiO₂、ZnO) 結晶が析出した結晶化ガラス創製に関する研究について報告をおこなう。

1. 背景

結晶化ガラスは、ガラスと析出結晶の複合化により、各々の機能のみならず、その組織構造に由来する新規機能が発現しうるため、従来のガラス材料とは異なる機能材料として多方面への応用が検討されている。これまでに低熱膨張ガラスに代表される多くの結晶化ガラスが開発されてきたが、一方で、TiO₂やZnOのような酸化物半導体結晶を析出させた透明結晶化ガラスに関する報告例はほとんどなされていない。酸化物半導体結晶化ガラスは、析出結晶の特徴を生かして、光触媒、蛍光材料など種々の機能材料への応用が期待できる。

2. 酸化チタン結晶化ガラス^[1-3]

TiO₂は、優れた化学的安定性や高い屈折率を有する結晶であり、特に光触媒材料として工業的に様々な分野で応用されている。そのため、透明なTiO₂結晶化ガラスが作製できれば、従来のTiO₂薄膜やTiO₂微粒子とは異なる一体型バルク材料としての新しい応用が期待される。しかし、TiO₂はガラス中において他の結晶の結晶核生成も促進する核生成剤として機能するため、ガラス中からTiO₂が選択的に析出した例はこれまでになかった。また、TiO₂は高い屈折率を有するため、得られる結晶化ガラスは、通常、母ガラスとの屈折率差により白色を呈するという問題があった。

我々は、CaO-Bi₂O₃-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂ (CaBBAT)ガラス、あるいはRO-ZnO-B₂O₃-Al₂O₃-TiO₂ (RZBAT、R:アルカリ土類金属、又はZn)ガラスにおいて、熱処理により選択的にTiO₂の結晶化が達成できることを見出した。ガラスからのTiO₂の選択的な析出は、世界初の成果である。図1

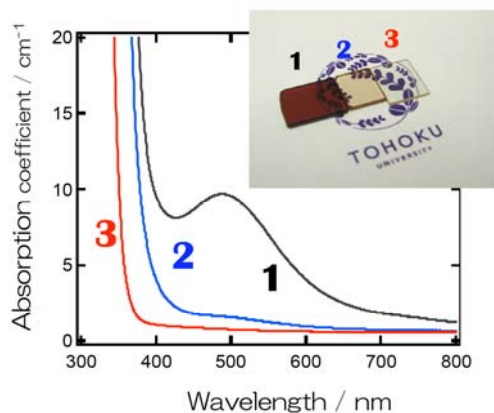


Fig. 1 CaBBAT ガラス 1、SnO ドープ CaBBAT ガラス 2、および RZBAT ガラス 3 の光吸収スペクトル

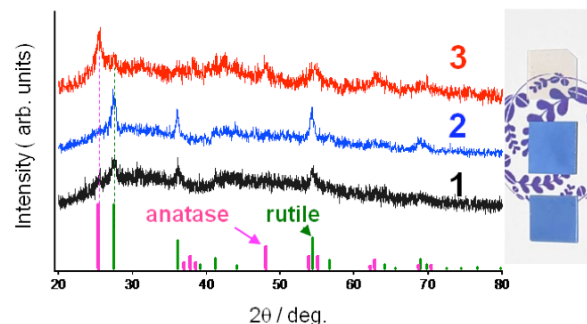


Fig. 2 CaBBAT ガラス 1、SnO ドープ CaBBAT ガラス 2、および RZBAT ガラス 3 を 630°C で 3 時間熱処理して得られる結晶化ガラスの XRD パターンとそれらの結晶化ガラスの写真。

に本研究で得られたガラスの光吸収スペクトルを示す。Bi を含有する CaBBAT ガラスは可視域において Bi 種に由来する吸収を有するが、Bi フリーの RZBAT ガラスは、可視光領域に渡って高い透明性を有していることがわかる。図 2 に図 1 のガラスを 630°C 3 時間熱処理することによって得られる結晶化ガラスの XRD パターンとその外観を示す。両ガラス系においてナノサイズの TiO₂ 結晶が単相で析出し、その析出相はガラス組成に依存することが判る。得られた RZBAT 結晶化ガラスは高い透明性を有しているため、透明光触媒材料などへの応用を検討している。

3. 酸化亜鉛結晶化ガラス^[4]

ZnO は、高い屈折率を有するバンドギャップが 3.37eV の半導体である。これまでの ZnO 結晶化ガラスに関する唯一の報告は SiO₂-Al₂O₃-ZnO-K₂O 組成のガラスであるが、熔融温度が 1560~1650°C と高い、また、結晶化ガラスの透明性が十分ではないという問題があった。そこで本研究では、透明性が高く、熔融温度が低いホウ酸塩系ガラスを用いて組成検討をおこない、ZnO 結晶の選択的な析出および透明結晶化を試みた。

CaO-B₂O₃-ZnO-K₂O-SiO₂-Al₂O₃ を組成とするガラスは、アルミナ坩堝を用いて 1400°C で熔融急冷法により作製した。また、前駆体ガラスを熱処理することにより対応する結晶化ガラスを得た。得られた結晶化ガラスの XRD パターンを Fig. 3 に示す。粉末試料の XRD パターンより選択的に ZnO 結晶が析出した結晶化ガラスを得ることに成功したことが判る。また、バルク状の結晶化ガラスにおける XRD パターンは、試料表面からナノサイズの ZnO 結晶が一部配向して析出した構造を有していることを示している。更に、Fig. 4 に示すように、結晶化ガラスに紫外光(325 nm) を照射し、析出 ZnO 結晶由来の発光を確認した。結晶化ガラスと ZnO 単結晶の発光スペクトルの類似性により、欠陥構造の少ない単結晶 ZnO が表面近傍に析出していることが推測される。ZnO の屈折率は母ガラスの屈折率に比べ大きい、表面近傍に結晶が析出しているため、および、析出結晶子がナノサイズのため、透明性の保持が達成されたと考えられる。本結晶化ガラスは、ガラスの賦形性を生かした新規 ZnO 光学材料として興味深い。

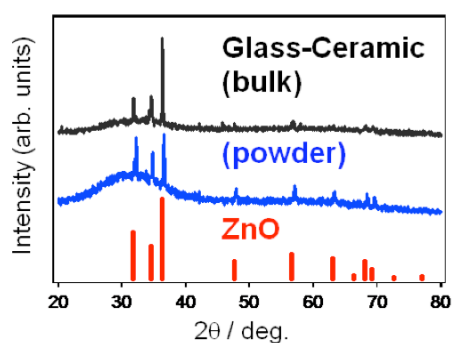


Fig. 3 バルク状、および粉末状の ZnO 結晶化ガラスの XRD パターン。単結晶 ZnO の JCPDS カード(No. No. 00-021-1272)を併せて示す。

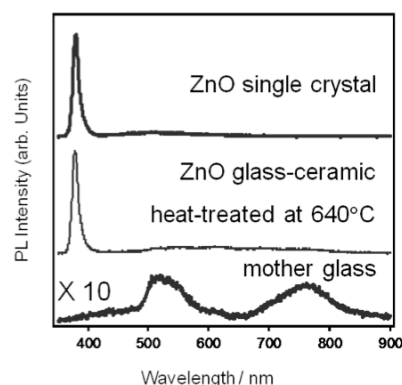


Fig.4 ZnO 単結晶、ZnO 結晶化ガラス、および母ガラスの発光スペクトル(光源 He-Cd レーザー)

参考文献

- [1] H. Masai *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081907 (2007).
- [2] H. Masai *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **92**, 141902 (2008).
- [3] H. Masai *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **94**, 151910 (2009).
- [4] H. Masai *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **94**, 151908 (2009).



MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis

The Applications of Electron Microscope in the Mechanism of Crystal Growth

Songhai Xie (谢颂海)

Catalysis Research Center, Hokkaido University

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, China

Part I: Introduction

Part II. Some works on EM

SEM and TEM: See Me and Tell Me

SEM and TEM are powerful method to study mechanisms in the crystalline growth especially in the micro-area. Here are three samples from our research work to give a brief show on that.

1. Formation Mechanism of Mg_2SiO_4 Fishbone-like Fractal Nanostructures
2. Self-Construction of Core-Shell and Hollow Zeolite Analcime Icositetrahedra: A Reversed Crystal Growth Process via Oriented Aggregation of Nanocrystallites and Recrystallization from Surface to Core.
3. Preparation of zeolite ANA crystal from zeolite Y by in-situ solid phase iso-structure transformation

Part III. Acknowledgement

偏心構造をもつ金属-ポリマーハイブリッドコロイド粒子の調製と応用

(Washington Univ.¹・北大触媒セ²) ○大沼明^{1,2}・大谷文章²・Younan Xia¹

E-mail: ohnuma@cat.hokudai.ac.jp

【緒言】 微粒子を用いた様々なアプリケーションにおける新しい機能を獲得するため、個々の微粒子の構造・表面組成を制御する研究がさかんである。なかでも、等方的である球状粒子の一部分のみに化学的に異方性を与える手法の開発は、基本的な課題でありながら、これまで報告されているものは二次元的あるいは多段階な手法のものが多く、機能材料へと応用できるほど十分な量を得られるものがほとんどなかった。本研究では、スチレンの沈殿重合途中に金属コロイド溶液を導入するという比較的簡便な方法により、異方性ハイブリッドコロイド粒子を調製した。

【実験】 偏心構造をもつ金 (Au) -ポリスチレン (PS) ハイブリッドコロイド粒子調製法の模式図を図1に示す。エタノール、水、4-スチレンスルホン酸ナトリウムおよび過硫酸カリウムの混合物を攪拌下70℃まで昇温した後、スチレンおよびジビニルベンゼンの混合物を添加し、その2分後にクエン酸ナトリウムにより安定化されたAuコロイド溶液を導入した。さらに4時間反応させた後、得られた生成物をエタノールおよび水により洗浄した。

【結果】 偏心構造をもつAu-PSハイブリッドコロイド粒子のTEM像を図2に示す。それぞれの表面ちかくに約50 nmのAu粒子1個が包埋された、大きさの揃ったサブミクロンサイズのPS球状粒子が得られた。重合の初期段階においてPSのオリゴマーとAu粒子の表面修飾剤とが置換され、Au粒子上にPSが成長したものと考えられる。

本調製法は溶液中での攪拌により三次元的に行われるだけでなく、高収率かつ簡便な方法であり大量合成への展開が可能である。また、小分子により安定化された金属コロイドであれば白金、パラジウムなど異なる種類・サイズにも適用できる。さらに、架橋剤濃度を変えればハイブリッド粒子内部における金属粒子の位置を変化させることも可能である。

【参考文献】

- (1) Ohnuma, A.; Cho, E. C.; Camargo, P. H. C.; Au, L.; Ohtani, B.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1352.
- (2) Ohnuma, A.; Cho, E. C.; Jiang, M.; Ohtani, B.; Xia, Y. *Langmuir*, **2009**, *25*, 13880.

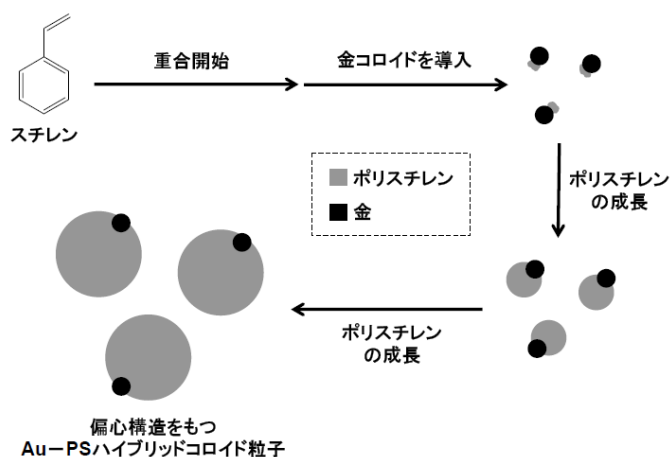


図1 偏心構造をもつAu-PSハイブリッドコロイド粒子調製法の模式図

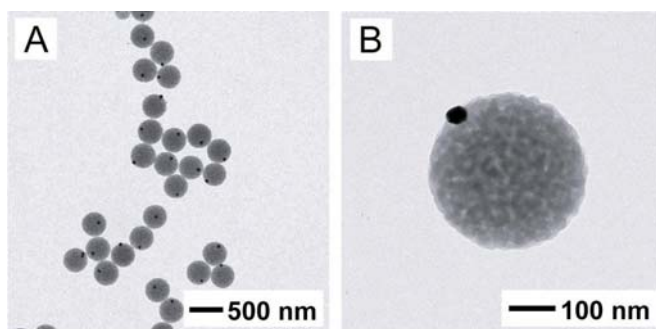


図2 偏心構造をもつAu-PSハイブリッドコロイド粒子のTEM像

参加者名簿（*は発表者）

九州大学 15名 発表5件

稲永研究室

古野裕史/助教/furuno@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

鬼束聡明/助教/onitsuka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

石塚賢太郎/博士研究員/ishizuka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

酒井研究室

今野陽介/特任助教/konnoy@chem.kyushu-univ.jp

佐藤研究室

金川慎治/助教/kanegawa@cm.kyushu-u.ac.jp

刘涛*/博士研究員/liutaone@gmail.com

張艷娟/博士課程3年/st-y-chan@mms.kyushu-u.ac.jp

高原研究室

大塚英幸*/准教授/otsuka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

友岡研究室

井川和宣*/助教/kigawa@cm.kyushu-u.ac.jp

成田研究室

太田雄大/助教/takehiro@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

石田真敏*/博士研究員/ishidam@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

丸山研究室

嶋田直彦/特任助教/shimada@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

吉澤研究室

塩田淑仁/助教/shiota@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

蒲池高志/助教/kama@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

田中宏昌*/博士研究員/h-tanaka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

京都大学 10名 発表4件

小澤研究室

脇岡正幸/博士研究員(連携)/wacky@t06.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

王奇峰/博士研究員/wangqf09@scl.kyoto-u.ac.jp

金光研究室

岡野真人/博士研究員(連携)/okano.makoto.8m@kyoto-u.ac.jp

時任研究室

吾郷友弘/助教/agou@boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp

津留崎陽大/博士研究員(連携)/tsuru@boc.kuicr.kyoto-u.ac.jp

中村研究室

磯崎勝弘*/博士研究員(連携)/isozaki@scl.kyoto-u.ac.jp

中川尚久*/博士課程 2 年/n.nakagawa@ax7.ecs.kyoto-u.ac.jp

村田研究室

黒飛敬*/博士研究員(連携)/kurotobi@scl.kyoto-u.ac.jp

横尾研究室

徳田陽明/助教/tokuda@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

正井博和*/助教/masai_h@noncry.kuicr.kyoto-u.ac.jp

名古屋大学 10 名 発表 5 件

阿波賀研究室

吉川浩史*/助教/yoshikawah@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp

伊丹研究室

瀬川泰知/助教/ysegawa@nagoya-u.jp

北村研究室

田中慎二*/助教/tanaka@os.rcms.nagoya-u.ac.jp

巽研究室

松本剛*/助教/tmatsu@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp

太田俊/博士課程 3 年/ohata@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp

田中研究室

河野慎一郎*/助教/skawano@chem.nagoya-u.ac.jp

野依研究室

中寛史/助教/naka.hiroshi@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

山口研究室

斉藤尚平*/助教/s_saito@mail.chem.nagoya-u.ac.jp

渡辺研究室

荘司長三/助教/osami@mbox.chem.nagoya-u.ac.jp

川上了史/博士研究員/kawakami.norifumi@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

北海道大学 8名 発表5件

上田研究室

村山徹/助教/murayama@cat.hokudai.ac.jp

大澤研究室

内田太郎*/統合研究フェロー・特任助教/uchidat@cat.hokudai.ac.jp

大谷研究室

大沼明*/統合研究フェロー・特任助教/ohnuma@cat.hokudai.ac.jp

高橋研究室

宋志毅/統合研究フェロー・特任助教/songzhiyi@cat.hokudai.ac.jp

佃研究室

角山寛規*/助教/htsuno@cat.hokudai.ac.jp

謝頌海*/統合研究フェロー・特任助教/shxie@cat.hokudai.ac.jp

福岡研究室

原賢二*/准教授/hara@cat.hokudai.ac.jp

太田英俊/統合研究フェロー・特任助教/hohta@cat.hokudai.ac.jp

オブザーバー

成田吉徳教授(九州大学)/naruta@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

吉澤一成教授(九州大学)/kazunari@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

統合物質創製化学推進事業
第一回若手研究会 講演要旨集

主催：統合物質創製化学推進事業（文科省特別教育研究経費）

会場：休暇村 志賀島

〒811-0325 福岡県福岡市東区勝馬 1803-1

発行日：2010年6月11日

編集者：九州大学先導物質化学研究所 太田雄大，鬼束聡明