

アクティビティレポート 2004

早稲田大学理工学部化学科

学科構成員

● 有機化学部門

構造有機化学研究室

教授	新田 信
助手	三ツ本 祐樹
客員研究助手	納谷 真一

化学合成法研究室

教授	中田 雅久
助手	岩本 充広
助手	鈴木 孝洋
助手	高野 真史
日本学術振興会特別研究員(DC)	本間 将博

反応有機化学研究室

助教授	柴田 高範
-----	-------

● 無機錯体化学部門

無機錯体化学研究室

教授	松本 和子
客員教授	牧内 正男
理工総研研究員	橋野 仁一
理工総研研究員	西岡 琢哉
理工総研研究員	福井 孝一
客員講師	山口 佳則
客員助手	植村 一広
客員助手	杉山 浩康
客員助手	Brian Breedlove

無機反応化学研究室

教授	石原 浩二
客員研究助手	岩月 聡史

錯体化学研究室

助教授 山口 正
理工総研客員研究員 濱口 智彦

● 構造化学部門

分子構造化学研究室

教授 高橋 博彰

固体構造化学研究室

教授 伊藤 紘一

分光化学研究室

教授 古川 行夫
助手 本多 光太郎
客員研究助手 細井 宜伸

● 量子化学部門

電子状態理論研究室

教授 中井 浩巳
助手 袖山 慶太郎
日本学術振興会特別研究員(PD) 今村 穰
日本学術振興会特別研究員(PD) 大塚 教雄
日本学術振興会特別研究員(DC) 河村 芳海
日本学術振興会特別研究員(DC) 中田 彩子

● 特任教授 浅野 茂隆

● 客員部門

客員教授 秋葉 欣哉
客員教授 関 一彦

論文と著書

● 原著論文

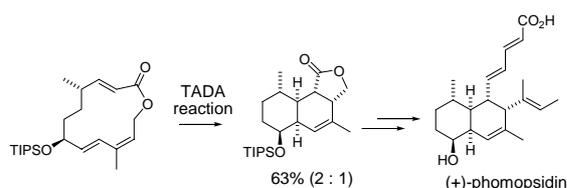
1. New synthesis, properties, and oxidizing ability of 1,3-dimethyl-5,10-methanocycloundeca[4,5]furo[2,3-*d*]pyrimidin-2,4(1,3*H*)-dionylium tetrafluoroborate: S. Naya, M. Warita, Y. Mitsumoto, and M. Nitta, *J. Org. Chem.*, **69**, 9184-9190 (2004).
2. Ring transformation of cyclohepta[*b*]pyrimido[5,4-*d*]furan-8(7*H*),10(9*H*)-dionylium ion to the corresponding pyrrole derivatives via troponimine intermediates: photo-induced autorecycling oxidizing reactions of some amines: S. Naya and M. Nitta, *Tetrahedron*, **60**, 9139-9148 (2004).
3. Novel synthesis and oxidizing ability of tropylium ions annulated with two 2,4-dimethylfuro[2,3-*d*]pyrimidine-1(2*H*),3(4*H*)-diones: S. Naya, T. Tokunaka, and M. Nitta, *J. Org. Chem.*, **69**, 4732-4740 (2004).
4. Synthesis and properties of 7,7-bis(1-heteraazulen-3-yl)-8,8-dicyano-1,4-benzoquinodimethanes: S. Naya, K. Yoda, and M. Nitta, *Tetrahedron*, **60**, 4953-4958 (2004).
5. Synthesis, properties, and redox ability of optically active 3-carbamoyl-1,6-dimethylpyrimido[4,5-*c*]pyridazine-5,7(1*H*,6*H*)-dione and related pyrimido-annulated pyridine analogues: S. Naya, K. Shibayama, and M. Nitta, *Heterocycles*, **63**, 1393-1408 (2004).
6. Novel synthesis, properties, and structural characteristics of 1,6-dialkylpyrimido[5,4-*e*][*n*](2,4)-pyridinophane-5,7(1*H*,6*H*)-diones: M. Nitta, H. Kanda, H. Yamamoto, and S. Naya, *Heterocycles*, **63**, 319-331 (2004).
7. Alternative synthesis and novel oxidizing ability of 6,9-disubstituted cyclohepta[*b*]pyrimido[5,4-*d*]pyrrole-8(6*H*),10(9*H*)-dione derivatives: S. Naya, Y. Iida and M. Nitta, *Tetrahedron*, **60**, 459-467 (2004).
8. Novel synthesis and properties of 1,6-methanocycloundeca[*b*]pyrimido[5,4-*d*]pyrrole-12,14-dione derivatives: autorecycling oxidation of some amines and alcohols: Y. Mitsumoto and M. Nitta, *J. Org. Chem.*, **69**, 1256-1261 (2004).

化学合成法研究室 (中田研究室)

研究レビュー

微小管重合阻害物質 (+)-phomopsidin の世界初不斉全合成

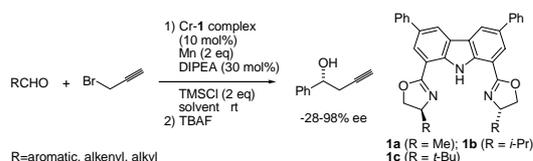
ジアステレオ選択的 TADA 反応を鍵反応とし, (+)-phomopsidin の世界初全合成に成功した. *E,Z*ジエン, *E*-ジエノフィルを有する 13 員環マクロリドの TADA 反応としては最初の例である.



1. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 553-556.

新規不斉配位子を用いる触媒的不斉野崎-檜山プロパルギル化反応の研究

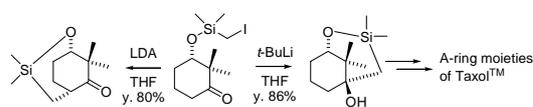
新規不斉リガンドを利用した触媒的不斉野崎-檜山プロパルギル化を研究し, 51 - 98% ee で生成物を得ることに成功した. このエナンチオ選択性はリガンドの構造変化に伴って変化することも判った. また, その選択性の変化を説明できるモデルを提案した.



2. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2977-2980.

ジアステレオケイ素架橋型分子内求核付加反応の研究

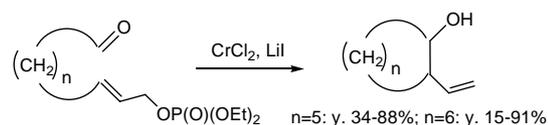
ジアステレオ選択的ケイ素架橋型分子内求核付加反応を新たに見出した. この不斉 3 級アルコールを構築する反応により Taxol のキラルな A 環部位の合成にも成功した.



3. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8647-8651.

リン酸エステルを用いた分子内野崎-檜山反応による中員環合成研究

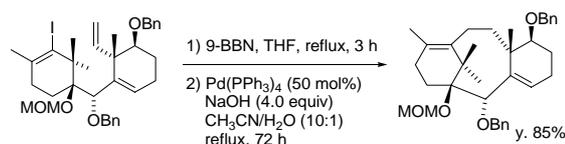
アリルアルコールのリン酸エステルを用いた分子内野崎-檜山反応による 7, 8 員環の環化合成に初めて成功した.



4. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8653-8657.

鈴木 宮浦カップリングによる 8 員環合成研究

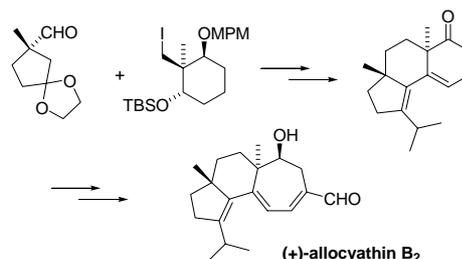
鈴木 宮浦カップリングが 8 員環構築に有力な反応であること, タキソールの 8 員環部分を高収率で与えることを世界で初めて見出した.



5. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4491-4494.

(+)-alloycthin B₂ の世界初全合成

サイアチン類は, 神経成長因子 (NGF) 合成促進活性など顕著な生物活性を有し, *trans* に縮環した新奇な 5-6-7 員環炭素骨格を持つ. 当研究室で見出した高エナンチオ選択的触媒的不斉分子内シクロプロパン化反応, パン酵母, または CBS 触媒を利用した触媒的不斉還元を利用し, (+)-alloycthin B₂ の世界初不斉全合成に成功した.



6. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4897-4900.

● 原著論文

1. First Total Synthesis of Antimitotic Compound, (+)-Phomopsidin
Suzuki, T.; Usui, K.; Miyake, Y.; Namikoshi, M.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 553-556.
2. Studies on Catalytic Asymmetric Nozaki-Hiyama Propargylation
Inoue, M.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2977-2980.
3. Development of silicon-tethered anionic reaction and its application to the synthesis of chiral A-ring moieties of TaxolTM
Iwamoto, M.; Miyano, M.; Utsugi, M.; Kawada, H.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8647-8651.
4. Synthetic Studies on the Seven and Eight-membered Rings by the Intramolecular Nozaki-Hiyama Reaction of the Allylic Phosphates
Iwamoto, M.; Miyano, M.; Utsugi, M.; Kawada, H.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8653-8657.
5. Synthetic Studies on the Eight-membered Carbocyclic Rings by the Intramolecular Suzuki-Miyaura Coupling Reaction
Kawada, H.; Iwamoto, M.; Utsugi, M.; Miyano, M.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4491-4494.
6. Synthetic Studies on Erinacines: Enantioselective Total Synthesis of (+)-Alloocythin B₂
Takano, M.; Umino, A.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4897-4900.

● 国際会議のプロシーディングス

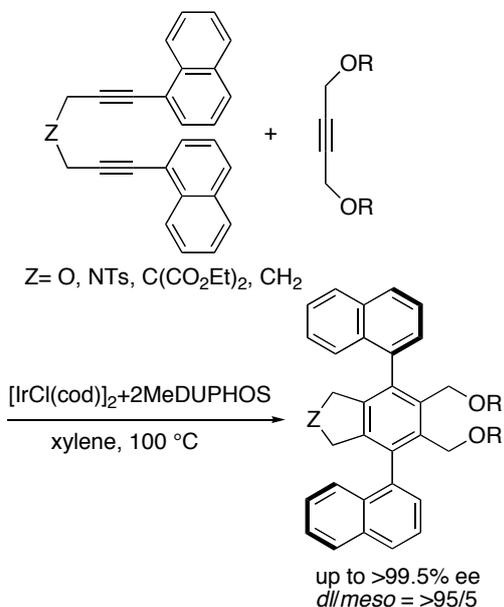
1. First Total Synthesis of Antimitotic Compound, (+)-Phomopsidin
Suzuki, T.; Usui, K.; Miyake, Y.; Namikoshi, M.; Nakada, M.
Fifteenth International Conference on Organic Synthesis (ICOS-15) (August 1-6, 2004, Nagoya, Japan), Prof. Minoru Isobe and Hisashi Yamamoto, ed. Organizing Committee of ICOS-15, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 3-B-28, pp. 168 (2004).
2. Synthetic Studies on Taxol
Iwamoto, M.; Utsugi, M.; Kawada, H.; Miyano, M.; Nakada, M.
Fifteenth International Conference on Organic Synthesis (ICOS-15) (August 1-6, 2004, Nagoya, Japan), Prof. Minoru Isobe and Hisashi Yamamoto, ed. Organizing Committee of ICOS-15, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 5-A-26, pp. 368 (2004).
3. Synthetic Studies on Cyathin Core
Takano, M.; Umino, A.; Tanaka, T.; Kashiwa, S.; Nakada, M.
Fifteenth International Conference on Organic Synthesis (ICOS-15) (August 1-6, 2004, Nagoya, Japan), Prof. Minoru Isobe and Hisashi Yamamoto, ed. Organizing Committee of ICOS-15, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 5-H-07, pp. 555 (2004).

4. First total synthesis of antimitotic compound, (+)-phomopsidin
Suzuki, T.; Usui, K.; Miyake, Y.; Namikoshi, M.; Nakada, M.
The 229th ACS National Meeting (San Diego, CA, March 13-17, 2005), The American Chemical Society, 558 (2005).
 5. Synthetic Studies on Taxol
Iwamoto, M.; Utsugi, M.; Kawada, H.; Miyano, M.; Nakada, M.
The 229th ACS National Meeting (San Diego, CA, March 13-17, 2005), The American Chemical Society, 559 (2005).
 6. Synthetic studies on FR182877
Suzuki, T.; Matsumura, T.; Tanaka, N.; Nakada, M.
The 229th ACS National Meeting (San Diego, CA, March 13-17, 2005), The American Chemical Society, 560 (2005).
 7. Synthetic studies on Erinacines
Masashi Takano, Akinori Umino, Syuhei Kashiwa, Masahisa Nakada
The 229th ACS National Meeting (San Diego, CA, March 13-17, 2005), The American Chemical Society, 562 (2005).
- 招待講演
1. 「不斉リガンド創出に基づく不斉触媒反応の開発と天然物合成への応用」
有機合成化学ミニシンポジウム，東京工業大学，大岡山，東京，2004年9月
 2. 「生物活性多環式天然物の合成研究」
第1回バイオメディカルフォーラム，バイオメディカル研究会，新大阪ワシントンプラザ，大阪，2004年12月

研究レビュー

(1) 触媒的不斉[2+2+2]付加環化反応による軸不斉ビアリール骨格の合成

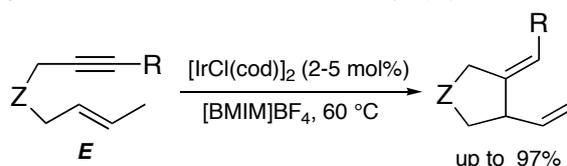
[2+2+2]付加環化反応，中でもアルキンの三量化は，多置換ベンゼン化合物を与える最も原子効率が高い反応であり，これまで種々の遷移金属錯体を用いる触媒反応が数多く報告されている．今回，本反応を軸不斉ビアリール骨格合成反応へ展開した．すなわち，オルト置換アリール基を末端に有する α ， ω -ジインと，二置換アセチレンとの反応を光学活性イリジウム錯体を不斉触媒として行ったところ，[2+2+2]付加環化反応が極めて高ジアステレオ，かつエナンチオ選択的に進行した．これまで，軸不斉ビアリール骨格の触媒的合成法として，いくつかの不斉アリールアリールカップリングが知られている．一方，ベンゼン環の構築により軸不斉を誘起させる本法は，軸不斉骨格構築への新規なアプローチであり，ジインとアルキンを選択することで軸不斉をもつ多彩な C_2 対称光学活性化合物群を与える．



2. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8382-8383.

(2) イオン性液体中で加速されるイリジウム触媒による分子内エン型反応

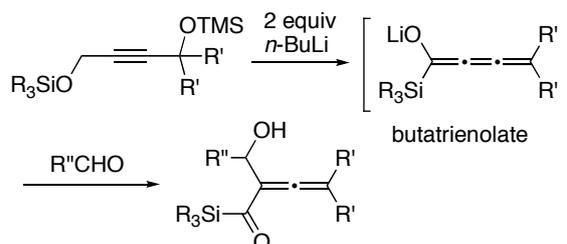
イオン性液体とは，広い温度範囲において液体である不揮発性化合物であり，再利用可能で環境に優しい反応媒体として注目を浴びている．今回イリジウム触媒による 1,6-エンインの環化異性化反応が，イオン性液体のひとつであるイミダゾリウム塩中で効率的に進行するだけでなく，有機溶媒中での反応より加速されることを見出した．



5. *Synlett*, **2004**, 2812-2814.

(3) ブタトリエノラートを求核試剤として用いるアルドール反応

二重結合が連続すると，単独では達成し得ない反応性が創出される．例えば2つ連続した「アレン」は，その特有の反応性を利用し，三炭素試剤として多くの合成反応に利用されている．一方3つ連続した「ブタトリエン」は，その不安定性から，合成的利用はこれまでほとんど報告例がない．今回，2-ブチニルシリルエーテルから，1,4-脱離，レトロ Brook 転位により系中でブタトリエノラートを調製し，それを四炭素求核試剤として用い，アルデヒドとのアルドール反応を開発した．



4. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 1937-1938.

論文など

● 原著論文

1. “Discovery and Development of Asymmetric Autocatalysis”
(K. Soai), T. Shibata, and (I. Sato)
Bull. Chem. Soc. Jpn., **2004**, *77*, 1063-1073.
2. “Iridium Complex-Catalyzed Highly Enantio- and Diastereoselective [2+2+2] Cycloaddition for the Synthesis of Axially Chiral Teraryl Compounds”
T. Shibata, (T. Fujimoto), (K. Yokota), and (K. Takagi)
J. Am. Chem. Soc., **2004**, *126*, 8382-8383.
3. “Chemo- and Regioselective Intramolecular Hydrosilylative Carbocyclization of Allenynes”
T. Shibata, (S. Kadowaki), and (K. Takagi)
Organometallics, **2004**, *23*, 4116-4120.
4. “The Reaction of Butatrienolates with Aldehydes for the Syntheses of α -Vinylidene Acylsilanes”
T. Shibata, K. Takami, Y. Arai, and K. Tsuchikama
Bull. Chem. Soc. Jpn., **2004**, *77*, 1937-1938.
5. “Iridium Complex-Catalyzed Intramolecular Ene-Type Reaction of 1,6-Enynes Accelerated in Ionic Liquid”
T. Shibata, (M. Yamasaki), (S. Kadowaki), and (K. Takagi)
Synlett, **2004**, 2812-2814.

● 総説と本

1. “Alkylation of Carbonyl groups”
(K. Soai) and T. Shibata
“Comprehensive Asymmetric Catalysis (Supplement),” edited by E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, and H. Yamamoto, Springer Pub., Berlin, **2004**, pp.95-106.
2. “Asymmetric Autocatalysis and the Origin of Homochirality of Biomolecules”
(K. Soai), (I. Sato) and T. Shibata
“Methodologies in Asymmetric Catalysis,” edited by S. V. Malhotra, ACS Symposium Series 880, Washington DC, **2004**, pp.85-102.
3. 「不斉化学進化」
(碓合 憲三)、(佐藤 格)、柴田 高範
第5版実験化学講座 19、有機化合物の合成 VII、不斉炭素-炭素結合合成、

2004、pp.324-353.

- 招待・依頼講演

1. “Iridium complex-catalyzed [2+2+2] cycloaddition for the synthesis of axially chiral compounds”

ファインケミカルズ合成触媒国際会議 2004, 香港理工大学 (香港), 2004年12月12-15日。

- 競争的資金

1. 文部科学省科学研究補助金 特別推進研究「不斉自己増殖反応の開拓および超高感度不斉認識・不斉の起源解明への応用」(分担)
2. 文部科学省科学研究補助金 基盤研究(B)「メタラクムレン類の特性を活かした炭素骨格形成法の開発」(代表)

- 賞

1. 有機合成化学協会 奨励賞

研究レビュー

(1) アミド架橋白金(III)二核錯体とアルキンとの反応で生じるケトニル白金(III)二核錯体とアミン類との反応

当研究室ではこれまでアミドにより架橋された白金(III)二核錯体(1)(Fig. 1)と水溶液中におけるアルケンやジエンなどの不飽和有機基質との反応を検討してきた。同様の反応をアルキンに対して行ったところ、ケト-エノール互変異性

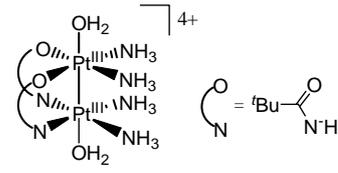
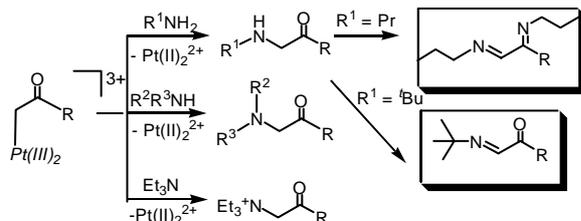


Fig. 1 Structure of the complex 1

によりケトニル錯体を得られることが分かった。このようにして得られたケトニル白金(III)二核錯体と様々なアミン類との反応を検討した結果、二級アミンとの反応に対しては、対応するアミノケトンが収率よく得られたが、一級アミンとの反応では一旦生成したアミノケトンがさらに錯体と反応しそこからケトンが脱離することでイミノケトンが生じることが分かった。立体障害の小さい1級アミンを反応させた場合にはさらにカルボニル基への攻撃により対応するジイミンが得られることも分かった。また、3級アミンとの反応においても対応する4級アンモニウム塩を生じることが分かった(Scheme1)。このようにケトニル錯体はアルキン類の変換反応の中間体として重要であることが示された。



Scheme 1 Reaction of the ketonyl-Pt(III) complex with amines

J. Am. Chem. Soc., **126**, 2536 (2004).

(2) 白金 - タリウム結合を有する錯体の NMR 特性

アミド架橋白金 - タリウム錯体 2 及び 3 (Fig. 2) の J_{Pt-Tl} は極めて大きいことが ^{195}Pt NMR 及び ^{205}Tl NMR 測定により見出された。この強い結合定数は、LUMO における Tl の 6s の寄与が大きいこと及び HOMO - LUMO ギャップが小さいことにより生じることが、量子計算により明らかとなった。

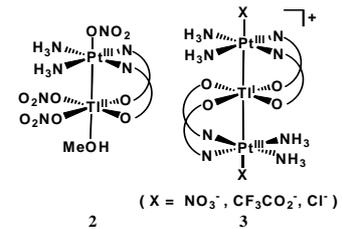


Fig. 2 Structure of the complexes 2 and 3

Magn. Reson. Chem., **42**, S99 (2004).

(3) 新規ユウロピウム蛍光性ナノパーティクルの合成と時間分解蛍光イムノアッセイへの応用

シリカゲルをベースとし、共有結合的に BHHCT-Eu³⁺錯体を導入した新規蛍光性ナノパーティクルの合成に成功し、蛍光プローブとして生体物質検出に応用した。このナノパーティクルの特徴は、蛍光団が共有結合で導入されていることで、精製および生体物質検出の過程における蛍光団の染み出しが起こらない。また、BHHCT-Eu³⁺錯体より強い蛍光を与え、ヒト B 型肝炎表面抗原(HBsAg)の検出では BHHCT-Eu³⁺を用いた場合の検出限界が 84 pg/ml に対しパーティクルでは 23 pg/ml とより高感度であった(Fig. 3)。

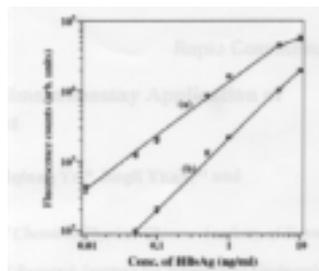


Fig. 3 Calibration curves of TR-FIAs using the nanoparticle-labeled SA (a) and the BHHCT-Eu³⁺-labeled SA (b) for human HBsAg.

Anal. Sci., **20**, 245 (2004).

論文など

● 原著論文

1. " NMR Properties of Platinum-thallium Bonded Complexes: Analysis of Relativistic Density Functional Theory Results "
B. L. Guennic, K. Matsumoto, and J. Autschbach
Magn. Reson. Chem., **42**, S99-S116 (2004).
2. " Preparation and a Time-Resolved Fluoroimmunoassay Application of New Europium Fluorescent Nanoparticles "
X. Hai, M. Tan, G. Wang, Z. Ye, J. Yuan, and K. Matsumoto
Anal. Sci., **20**, 245-246 (2004).
3. " Reactions of a Platinum(III) Dimeric Complex with Alkynes in Water: Novel Approach to α -Aminoketone, α -Iminoketone, and α,β -Diimine via Ketonyl-Pt(III) Dinuclear Complexes "
M. Ochiai, Y-S. Lin, J. Yamada, H. Misawa, S. Arai, and Kazuko Matsumoto
J. Am. Chem. Soc., **126**, 2536-2545 (2004).
4. " Mechanism of the Axial Ligand Substitution Reactions on the Head-to-Tail α -Pyridonato-Bridged *cis*-Diammineplatinum (III) Dinuclear complex with Olefins"
M. Arime, K. Ishihara, and K. Matsumoto
Inorg. Chem., **43**, 309-316 (2004).
5. " Novel C-H activation and C-S formation reactions on disulfide and diselenide ligands in dinuclear ruthenium complexes "
K. Matsumoto, and H. Sugiyama
J. Organometal. Chem., **689**, 4564-4575 (2004).

● 特許

1. 特願 2000-011771 , 米国特許 6,830,889 B1, "METHOD OF DETECTING DNA BY DNA HYBRIDIZATION METHOD WITH THE USE OF FLUORESCENT RESONANCE ENERGY TRANSFER"
Kazuko Matsumoto, Shinji Sueda (2004 年 12 月)
2. 特願 2004-237767, “希土類蛍光錯体を用いた標識方法と分析検出法”
松本和子、山口佳則、橋野仁一 (2004 年 8 月)

● 招待・依頼講演

1. “Lanthanide Fluorescence Labels for DNA Detection”
Rare Earths '04 in Nara, Nara, Nov 7-12, 2004.
2. “A Time Resolved Microarray System Using Fluorescent Lanthanide Labels”
5th International Symposium on Electrochemical Micro & Nano System Technologies, Tokyo, Sept 29-30, 2004.

3. “Modification of Fluorescent Lanthanide Complexes for Specific Detection of Bio-Molecules”
The XIth International Symposium on Luminescence Spectrometry-Detection Techniques in Biomedical and Environmental Analysis, Beijing, Sept 19-22, 2004.
4. “Nanowires Complexes Having Pt(III) - Other Metal Bonds Supported by Amidate Bridged Ligands”
The 5th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Okazaki, Jul 30-Aug 1, 2004.
5. “Modification of Fluorescent Lanthanide Complexes for Specific Detection of Bio-Molecules”
3rd International Conference on Metals and Genetics: Metals and Biochemistry, Disease, Environment, Toronto, May 28, 2004.
6. “Nanowires of Platinum and Other Metal Complexes Having Delocalized Metal-Metal Bonds”
19th Philippine Chemistry Congress, Iloilo, May 25, 2004.
7. “Modification and Tuning of Fluorescent lanthanide Complexes for Specific Detection of Bio-Molecules”
The 8th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry, Hong Kong, Apr 4, 2004.
8. “Nanowires of Platinum and Other Metal Complexes Having Metal-Metal Bonds”
Seminar at New York State University, Buffalo, Mar 10, 2004.
9. “Nanowires of Platinum and Other Metal Complexes Having Metal-Metal Bonds”
1st Japan-Korea Joint Symposium on Chemistry of Transition Metal Compounds, Fukuoka, Feb 19-21, 2004.

● **競争的資金**

1. 独立行政法人科学技術振興機構(JST)
戦略的創造研究推進事業「医療に向けた化学・生物系分子を利用したバイオ素子・システムの創製」領域
「金属錯体プローブを用いる遅延蛍光バイオイメージング」
2. 財団法人化学物質評価研究機構
「発現プロファイル測定技術の高感度化に関わる検討」
3. 独立行政法人科学技術振興機構(JST)
研究成果最適移転事業プレベンチャー
「希土類錯体 SNPs(一塩基多型)解析システム」

研究レビュー

(1) ランタン型白金(III)二核錯体の反応機構

触媒作用のある HH 型および HT 型アミド架橋白金(III)二核錯体と、反応性や反応機構の差異を比較検討するために、リン酸水素イオン架橋のランタン型白金(III)二核錯体とハロゲン化物イオンとの反応の速度論的研究を行った。この反応系については、既に 2 報の報告があるが、いずれも測定条件が不適切な上、基本的な測定が行われておらず、信頼性に乏しい。本研究では、基本的な熱力学的なパラメーターを測定後、その情報に基づいて条件設定を行い、得られた速度論的結果を精密に解析し、反応に参与する化学種の特定と、反応機構の解明を行った。

分光光度滴定法により、リン酸水素イオン架橋ランタン型白金(III)二核錯体の酸解離定数と、ハロゲン化物イオン($X^- = Cl, Br$)との反応の逐次生成定数を決定した。図 1 に結果の一例を示す。

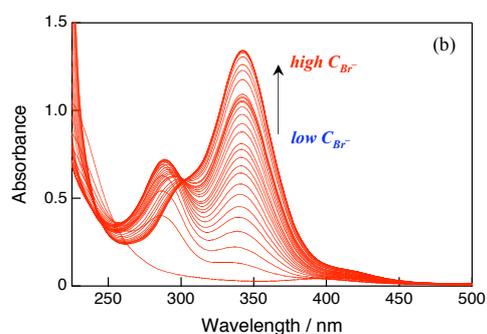


図 1. ランタン型錯体の吸収スペクトルの臭化物イオンの濃度(C_{Br^-})による変化

ランタン型錯体の濃度に対し、 X^- の濃度(C_{X^-})が大過剰の擬一次の条件下で、反応は一段階の完全な一次反応であった(図 2)。この結果は、二段階の逐次反応であるアミド架橋白金(III)二核錯体の場合と対照的である。 ^{31}P NMR の測定結果や速度定数の pH 依存性などから、この反応の反応機構はスキーム 1 のよう

であると考えられる。¹⁾

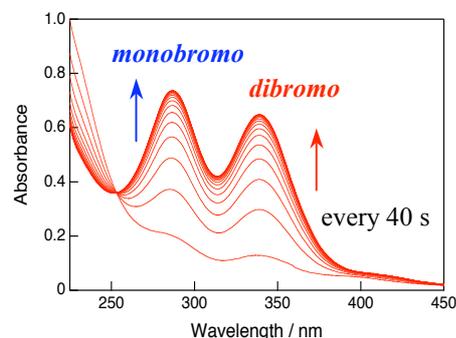
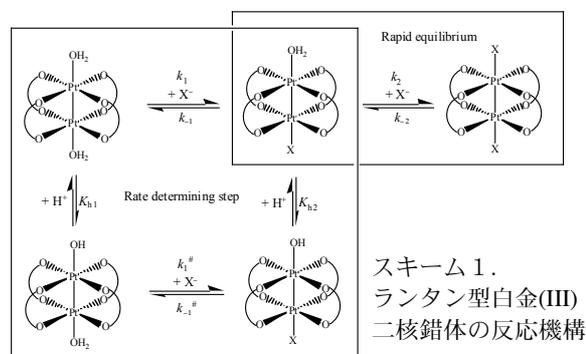


図 2. ランタン型錯体の臭化物イオンとの反応の吸収スペクトルの経時変化



1. 投稿準備中。

(2) ホウ素の配位構造変化の速度論

平面三配位のボロン酸の錯形成は、金属イオンの錯形成とは異なり、キレート閉環が律速である。²⁾したがって、ホウ素周りの三配位平面型から四配位四面体への構造変化は、通常の方法では直接測定することはできない。我々は、最近、特殊な反応系を考案することにより、低温ストップフロー分光光度計を用いて、三配位—四配位の構造変化の過程の速度定数の直接測定に初めて成功した。用いた反応系は、*m*-ニトロフェニルボロン酸と 4-イソプロピルトロポロン酸ナトリウムのアセトニトリル中での反応であり、速度定数は $-30^{\circ}C$ において、 $2.7 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$ であった。³⁾

2. *Inorg. Chim. Acta*, 投稿中。

3. *Inorg. Chem. Commun.*, 投稿中。

論文

・ 原著論文

1. "Mechanism of the Axial Ligand Substitution Reactions on the Head-to-Tail α -Pyridonato-bridged *cis*-Diammineplatinum(III) Dinuclear Complex with Olefins"
M. Arime, K. Ishihara, and K. Matsumoto
Inorg. Chem., **43**, 309-316 (2004).
2. "Oxidation Reaction of $[\text{Ni}(1,4,7\text{-triazacyclononane})_2]^{2+}$ by $[\text{Fe}(o\text{-phenanthroline})_3]^{3+}$ in Aqueous Acidic Solution at Elevated Pressures: Determination of the Activation and Reaction Volumes for the Ni(III)/(II) Couple"
S. Itoh, N. Koshino, M. Katsuki, T. Noda, K. Ishihara, M. Inamo, and H. D. Takagi
Dalton Trans., 1862-1866 (2004).
3. "Electron Transfer Reactions between Copper(II) Porphyrin Complexes and Various Oxidizing Reagents in Acetonitrile"
M. Inamo, H. Kumagai, U. Harada, S. Itoh, S. Iwatsuki, K. Ishihara, and H. D. Takagi
Dalton Trans., 1703-1707 (2004).

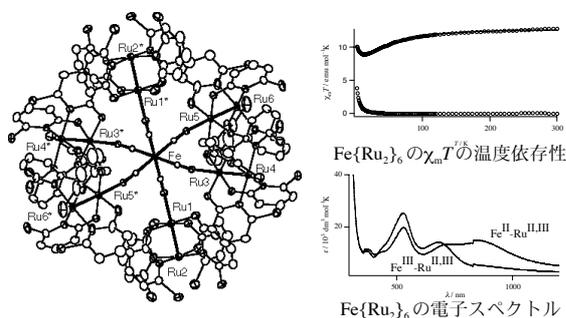
・ 国際学会のプロシーディングス

1. "Kinetic Study on the Ligand Substitution of Head-to-Head Amidato-Bridged Platinum(III) Dinuclear Complexes under High Pressure"
S. Iwatsuki, H. Shinkura, R. Yokota, H. Sekiya, K. Ishihara, and K. Matsumoto
Proceedings of 2nd Asian Conference on High Pressure Research (ACHPR-2),
(Nara-Ken New Public Hall, November 1-5, 2004)

研究レビュー

(1) Ru 複核クラスター集積体

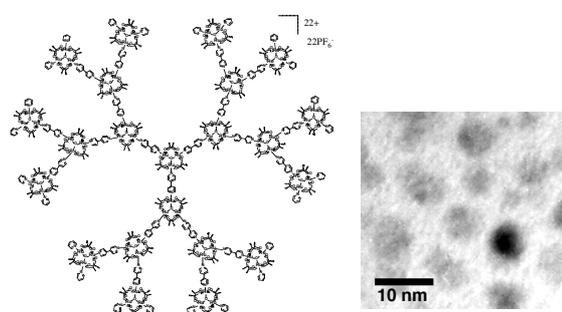
大きな磁気異方性を示すランタン型ルテニウム複核錯体 $[\text{Ru}_2(\text{chp})_4(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($\text{Hchp} = 6\text{-chloro-2-hydroxy pyridinate}$) を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を中心に集積化することにより 13 核錯体 $[\{\text{Ru}_2(\text{chp})_4\}_6\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]^-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ を得た. この錯体の磁化率を測定したところ, 極低温部で $\chi_m T$ 値の増加が見られ, Ru 複核ユニット間に反磁性金属イオンを通した強磁性的相互作用が発現していることが明らかとなった. また, この錯体は近赤外部に強い M-M 電荷移動吸収 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}_2^{\text{II,III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ru}_2^{\text{II,II}}$) が見られた, 電荷移動相互作用のために磁氣的相互作用が強まったものと考えられた.



(2) ルテニウム三核錯体をユニットとした dendritic 型多量体

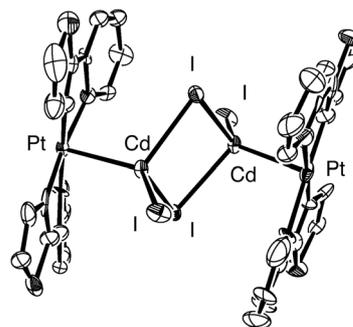
ルテニウム三核錯体, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6]^+$, をユニットとし, 4,4'-bipyridine を架橋配位子とした dendritic 型多量体の合成をおこなった. CO 配位子を保護基とし, 末端部から逐次的に多量化を進めることにより酢酸イオン架橋及びプロピオン酸イオン架橋の二種の Ru_3 ユニットを用いて第 1 世代から第 3 世代の dendritic 型 4 量体, 10 量体, 22 量体を得ることに成功した. これらの dendritic 型多量体は全てのユニットがほぼ同

じ酸化還元電位を持つことから, 一度にユニットの数に応じた多電子を出し入れすることができる. また, 第 3 世代 dendritic 型多量体である 22 量体は分子量 2 万以上, 直径約 9 nm の巨大分子であり, 酢酸イオン架橋 Ru_3 ユニットの 22 量体については TEM によりその金属部分の直径に相当する約 8 nm の大きさの分子像が観測された.



(3) 供与結合型金属-金属間結合を有する錯体

白金錯体, $[\text{Pt}(\text{thpy})_2]$, をドナーとし CdI_2 をアクセプターとした多核錯体を合成した. 得られた錯体は 2 つの I イオンにより架橋され 2 量化した, 四核錯体, $[\{\text{Pt}(\text{thpy})_2\}_2\{\text{CdI}_2\}_2]$, であった. Cd-Cd 距離は 3.868(3) Å あり結合はないが Pt-Cd 距離は 2.683(2), 2.669(2) Å あり非常に強い供与型金属-金属結合が形成されていることが明らかになった.



論文など

● 原著論文

1. "Observation and Dynamics of "Charge Transfer Isomers" "
T. Ito, N. Imai, T. Yamaguchi, T. Hamaguchi, C. H. Londergan, C. P. Kubiak
Angew. Chem. Int. Ed., 43, 1376-1381 (2004).
2. " An Unbridged Platinum(III) Dimer with Added Chloro Ligands in Equatorial Sites, [Pt₂Cl₂(phpy)₄] (Hphpy = phenylpyridine), Synthesized by an Oxidation with Aurous Complex "
T. Yamaguchi, O. Kubota, T. Ito
Chem. Lett., **33**, 190-191 (2004).
3. " Synthesis, characterization, and stereochemistry of S-bridged Co^{III}MCo^{III} (M = Pd^{II}, Pt^{II}) trinuclear complexes containing two non-bridging thiolato groups: building blocks for the construction of chiral heterometallic aggregates"
Y. Chikamoto, M. Hirotsu, T. Yamaguchi, T. Yoshimura, T. Konno
J. Chem.Soc., Dalton Trans., 3654-3661 (2004).

● 競争的資金

1. 科学技術振興機構 さきがけ研究「合成と制御領域」「機能性ナノ錯体の創製」
2. 文部科学省科学研究補助金 特定領域研究（動的錯体・公募）「供与結合型金属-金属結合を用いた多核錯体の自在構築」（代表）
3. 文部科学省科学研究補助金 萌芽研究「分子型量子ドットセルラーオートマトンを目指した混合原子価環状四核錯体」（代表）

構造化学研究室（伊藤研究室）

研究レビュー

（１）抗生物質と細胞膜モデルとの相互作用に関する構造化学的研究

和周波発生(SFG)分光法を用いて抗生物質の1つである polymyxin B(PMB)と細菌の細胞膜との相互作用を構造化学的に明らかにするために、水表面に展開した dipalmitoylphosphatidylglycerol(DPPG) や dipalmitoylphosphatidylcholine(DPPC) と PMB との混合単分子膜について、その SFG スペクトルと表面圧-分子占有面積(π -A)等温線の測定・解析を進めた。その結果、(i) マイナス電荷をもつ DPPG 単分子膜はプラス電荷をもつ PMB と強く結合し混合比 PMB/ DPPG=1/5 のときに最も安定な膜を形成すること、(ii) zwitter ion 型の親水性側鎖をもつ DPPC 単分子膜に PMB は結合しないこと、(iii) DPPG の脂肪酸側鎖は PMB との相互作用によって all-trans 構造から gauche 型を含む不規則構造に変化すること、などが明らかになった。これらの結果は、PMB が細胞膜の規則構造を破壊して、細胞膜の透過性を増大することが抗生物質の作用の要因の一つであることを示している。

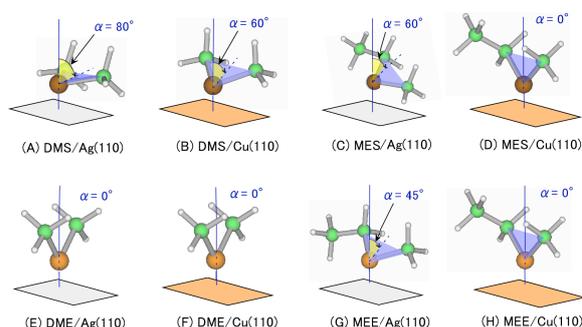
（２）コレステロール(Chol)とリン脂質膜との相互作用に関する研究

水表面に展開した Chol/DPPC 混合単分子膜の SFG スペクトルと π -A 等温線の測定・解析結果をもとに、Chol-リン脂質間の相互作用が細胞膜の構造を如何に規定するかを明らかにするべく研究を進めている。これまでに各膜圧での SFG スペクトルと π -A 等温線の同時測定結果をもとに(i) 単分子膜は混合比 Chol/

DPPC=ca. 6/4 においてもっとも安定な膜構造を形成すること、(ii) Chol-DPPC の特異的相互作用により DPPC 膜中の脂肪酸側鎖の構造規則性 (all-trans 構造の増加) と配向規則性が増加すること、などを明らかにした。

（３）ジメチルスルフィド(DMS)とメチルエチルスルフィド(MES)の Ag(110)および Cu(110)表面での吸着構造

超高真空下における DMS および MES の Ag(110)および Cu(110)表面における吸着構造を、各試料の表面被覆率による赤外反射スペクトル変化の測定と B3LYP/6-31G*レベルでの ab initio 計算によるスペクトルシミュレーションをもとに明らかにした。それらの結果を、ジメチルエーテル(DME)とメチルエチルエーテル(MEE)の場合と比較して下図に示した。これらの結果は、(i) DME では酸素原子の2つの孤立電子対を介した bidentate 型配位構造(bridge 型吸着)をとるのに対して、DMS では硫黄原子の一方の孤立電子対を介した monodentate 型配位構造(on-top 型吸着)をとること、(ii) MEE と MES ではエチル基と基板との分散力も配向を決める要因になっていること、などを示している。



論文と著書

* 原著論文

1. “Infrared reflection absorption spectroscopic study on the rotational isomerism of methyl propyl ether on Cu(110) and Ag(110)”,
H. Shinihara, T. Kasahara, K. Kadokura, Y. Uryu, and K. Itoh,
J. Phys. Chem. B, **108**(11), 3584-3591 (2004).
2. “Infrared reflection absorption spectroscopic studies on the adsorption structures of dimethyl sulfide and methyl ethyl sulfide on Ag(110) and Cu(110)”,
T. Kasahara, H. Shinihara, Y. Oshima, K. Kadokura, Y. Uryu, and K. Itoh
Surface Sci., **558**, 65-79 (2004).
3. “Investigations of polymyxin B-phospholipid interactions by vibrational sum frequency generation spectroscopy”,
C. Ohe, Y. Ida, S. Matsumoto, T. Sasaki, Y. Goto, M. Noi, T. Tsurumaru, and K. Itoh
J. Phys. Chem. B, **108** (46), 18081-18087(2004).
4. “和周波発生分光法によるパルミトイル - L - 、 - DL - オルニチンとパルミトイル - L - 、 - DL - リジンの単分子膜の構造”
大江 親臣、伊藤紘一
真空, **47**(7), 535-543 (2004).

研究レビュー

(1) ポリパラフェニレンビニレン誘導体を材料とした電界効果トランジスタ

Si 基板の上に、3 種類のポリパラフェニレンビニレン (PPV) 誘導体を半導体層とした有機電界効果トランジスタ (OFET) を作製した。素子構造は図 1 に示したボトム電極型を作製した。図 1 に化学構造を示した MEH-PPV は最も良いトランジスタ特性を与えた。MEH-PPV OFET のドレイン電圧・電流特性 (真空中) を図 2 に示した。ドレイン電流の飽和が観測された。得られたトランジスタ特性の飽和電流から、移動度は $3.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、オン・オフ比は 1.5×10^6 であった。オン・オフ比が大きいのが特徴であり、実用にも耐える大きな値であった。また、MEH-PPV では大気中でも特性の低下が小さかった。

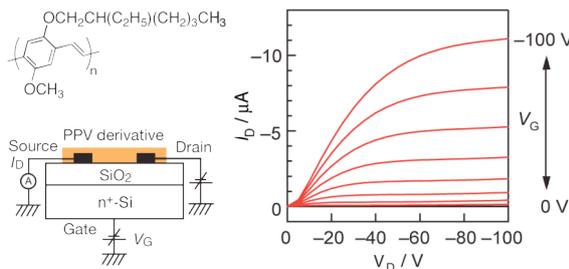


図 1

図 2

3. *Chem. Lett.*, **33**(11), 1480–1481 (2004).

(2) スパッタ法により作製した Ta₂O₅ ゲート絶縁体を用いた低電圧動作有機電界効果トランジスタ

n⁺-Si 基板の上に RF スパッタ法により作製した酸化タンタル Ta₂O₅ 薄膜を絶縁体層として有機電界効果トランジスタ (OFET) を作製した。素子構造は図 3 に示したトップ電極型であった。酸化タンタル膜の比誘電率は 20–23 であり、OFET の動作電圧が低くなると予測される。実測したドレイン電圧・電流特性を図 4 に示した。3 V 程度のゲート電圧 (V_G) で動作させることができた。電

圧・電流特性から求めた移動度は、MEH-PPV で $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、ペンタセンで $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

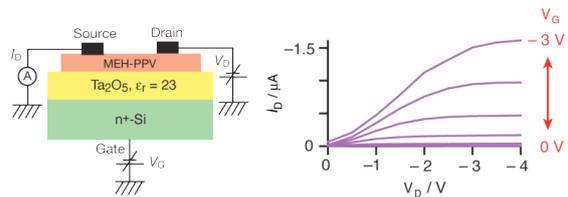


図 3

図 4

2. *Chem. Lett.*, **33**(9), 1172–1173 (2004).

(3) 高分子電界効果トランジスタからの電圧誘起赤外吸収

位置規則性ポリ(3-オクチルチオフェン)を半導体層に、SiO₂ または酸化アルミニウム、ポリ(p-キシリレン)を絶縁体層に使用した金属・絶縁体・半導体 (MIS) ダイオードを作製し、FT-IR 差スペクトル法により、電荷誘起赤外吸収を測定した。観測されたバンドは、電界効果により高分子層に注入されたキャリアに由来する。図 5 にゲート電圧 -5, -10, -20, -30, -40 V のスペクトルを示した。1300 cm⁻¹ 付近に観測された赤外吸収バンドは、キャリア密度が高くなると高波数シフトした。この結果は、キャリアの構造がキャリア密度に依存して変化することを示している。

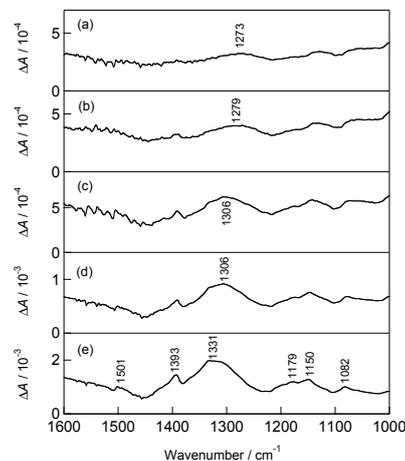


図 5

1. *Macromol. Symp.*, **205**, 9–17 (2004).

論文など

● 原著論文

1. "Voltage-induced infrared spectra from polymer field-effect transistors"
Y. Furukawa, J. Yamamoto, (D.-C. Cho), and (T. Mori)
Macromol. Symp., **205**, 9–17 (2004).
2. "Low-voltage organic field-effect transistors with a gate insulator of Ta₂O₅ formed by sputtering"
H. Sakai, Y. Furukawa, (E. Fujiwara), and (H. Tada)
Chem. Lett., **33**(9), 1172–1173 (2004).
3. "Field-effect transistors based on poly(p-phenylenevinylene) derivatives"
M. Muratsubaki, Y. Furukawa, (T. Noguchi), (T. Ohnishi), (E. Fujiwara), and (H. Tada)
Chem. Lett., **33**(11), 1480–1481 (2004).
4. "Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) with potassium using vibrational spectroscopy: examination of possible isomerization upon K doping
(Y. Sakurai), Y. Hosoi, (H. Ishii), (Y. Ouchi), (G. Salvan), (A. Kobitski), (T.U. Kampen), (D.R.T. Zahn), and (K. Seki)
J. Appl. Phys., **96**(10), 5534–5542 (2004).
5. "Adsorption of cata-condensed aromatics on a Si(100)-2 x 1 surface investigated by infrared absorption spectroscopy"
(K. Okamura), Y. Hosoi, (Y. Kimura), (H. Ishii), and (M. Niwano)
Appl. Surf. Sci., **237**(1–4), 439–443 (2004).

● 総説と本

1. 「有機発光ダイオードの赤外吸収とラマンスペクトル」
古川行夫
化学工業, **55**(3), 185–190 (2004).
Infrared and Raman spectroscopy of organic light-emitting diodes
Y. Furukawa
Chemical Industry, **55**(3), 185–190 (2004).
2. 「低温剛体溶媒」
古川行夫
改訂5版化学便覧基礎編I, 丸善, 東京, pp. 778-779 (2004).

● 国際学会のプロシーディングス

1. "Density functional theory study on the vibrational spectra of PPV and its derivatives"
K. Honda and Y. Furukawa
Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (Wollongong, Australia, June 28 – July 2, 2004).

● 招待・依頼講演

1. 「有機薄膜トランジスタにおけるキャリアのその場観測」
東北大学電気通信研究所共同研究プロジェクト研究会「有機デバイスの基礎と応用」, 東北大学電気通信研究所 (仙台), 2004年3月5,6日.
2. 「有機 EL 素子の赤外・ラマン分光」
応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「有機 EL 素子の基礎物性—高性能化, 耐久性向上のための基盤技術—」, 機械振興会館 (東京), 2004年3月9日.
3. 「有機電界効果トランジスタの特性と電荷誘起赤外吸収」
文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト 分子・物質総合合成・解析グループ合同シンポジウム, 九州大学 (箱崎), 2004年3月15日.
4. 「ラマン分光の応用: 基礎科学」
日本分光学会第40回夏期セミナー「ラマン分光法と固体の表面を測る」, 幕張メッセ国際会議場 (幕張), 2004年9月1日.
5. 「共役高分子/絶縁体界面における電界注入電荷の赤外吸収による評価」
日本物理学会2004年秋季大会, シンポジウム「ヘテロ界面における新しい電子状態と制御」, 青森大学 (青森), 2004年9月12日
6. 「有機 EL 素子の赤外・ラマン分光」
月刊ディスプレイ技術セミナー「長寿命化とテレビ市場を睨む有機 EL ディスプレイ技術」, 神田明神会館 (東京), 2004年9月16日.
7. 「共役高分子のキャリア: ポーラロンとバイポーラロン」
有機デバイスの基礎と応用研究会, 東北大学電気通信研究所 (仙台), 2004年11月19日.
8. 「研究開発と IR 分光」
第21回湘南ハイテクセミナー 機器分析入門, KU ポートスクエア (横浜), 2004年12月3日.

● 競争的資金

1. 文部科学省科学研究補助金 萌芽研究「導電性ポリマーの電場効果ドーピング超伝導の探索」(代表)
2. 文部科学省科学研究補助金 基盤研究(A)「顕微ラマン分光法を用いた有機薄膜多層構造における電気化学現象の解明と物性制御」(代表)

研究レビュー

(1) 電子反発積分の高速計算法の開発

大規模系の電子状態計算を妨げるボトルネックとして、系の大きさの 4 乗に比例して計算コストが増加する電子反発積分(ERI)の計算がある。この高速化を図るため、ERI 計算の新しい手法、元素基底アルゴリズム(EBA)と随伴座標展開-漸化関係式(ACE-RR)法を開発した。これらを用いることで、ERI の計算時間を大幅に短縮することができた。

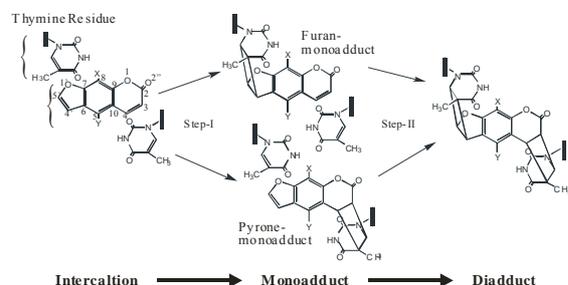
[2] *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 50 (2004).

[4] *J. Chem. Phys.*, **121**, 4050 (2004).

(2) 光励起状態における化合物の挙動や反応メカニズムの理論的検討

ソラレン化合物は、UV-A 照射により DNA のチミン残基に付加してモノ付加体、ジ付加体を作る。これらの励起状態を TDDFT 法で検討した。S₀→S₁ 励起エネルギーは単体(329nm)、フランモノ付加体(310nm)、ピロンモノ付加体(276nm)の順でブルーシフトしており、ピロンモノ付加体は UV-A 光の範囲では励起されない。

[1] *J. Comput. Chem.*, **25**, 179 (2004).



ジベンゾスベレン(DBCH)とその誘導体の励起状態を MCQDPT 法により詳細に検討した。DBCH やジベンゾスベノールのピコ秒およびナノ秒での過渡種は S₁, T₁ であるのに対し、ジベンゾスベレンはともに T₁ であり、S₁ 過渡種の寿命はピコ秒より短い。また、その S₁ 状態は(n-π^{*}), T₁ 状態は(π-π^{*})であり、その系間交差の確率に対応するスピン 軌道カップリングの計算値も非常に大きくなった。

[8] *J. Mol. Structure*, **735-736**, 211 (2005).

(3) 表面-吸着子相互作用のクラスターサイズ依存性に対するエネルギー密度解析

Si(100)表面に対する H₂, C₂H₂, C₂H₄, CO₂ 吸着現象に対するクラスターサイズ依存性を、エネルギー密度解析(EDA)を用いて検討した。そ

の結果、吸着分子と表面の相互作用は吸着サイトから遠くなるにつれて減衰し、Si₂₁H₂₀ 以上のクラスターを用いることで化学的精度が達成されることが示された。

[5] *J. Chem. Phys.*, **121**, 4893 (2004).

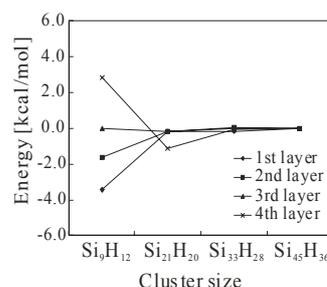


Fig. 1. Cluster size dependence of energy density change in CO adsorption on Si(100) clusters.

(4) EDA とエネルギー分割法との組み合わせ: Interaction-EDA の提案

EDA を Kitaura-Morokuma 法などのエネルギー分割法と組み合わせることにより、相互作用エネルギーを局所的な寄与に分割する解析法 Interaction-EDA を提案した。Si 表面に対する CO 吸着に適用し、各相互作用成分の局所性の評価に成功した。

[6] *J. Comput. Chem.*, **25**, 1882 (2004).

(5) Ab initio 分子動力学(AIMD)シミュレーションの短時間フーリエ解析(STFT)

化学反応にともなう分子振動の時間発展を記述するために、AIMD シミュレーション結果に STFT を組み合わせた解析方法を提案した。さらに、アンモニアクラスターイオンとアンモニアモノマーの衝突反応にこの手法を適用し、振動状態の変化と反応選択性の関係を明らかにした。

[7] *J. Chem. Phys.*, **121** 11098 (2004).

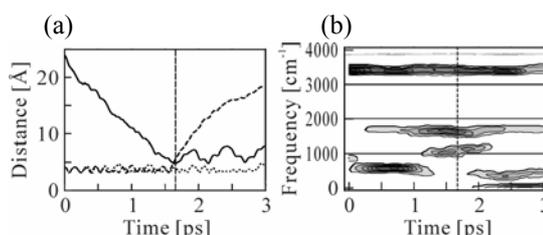


Fig. 2 AIMD simulation results for the collision reaction of NH₄⁺(NH₃)₂ with NH₃. (a) Time change of distances between NH₄⁺ and three NH₃; (b) Spectrogram obtained by the ST-FT.

論文と著書

● 原著論文

1. “Theoretical study on the excited states of psoralen compounds bonded to a thymine residue”,
A. Nakata, T. Baba, H. Takahashi, and H. Nakai,
J. Comput. Chem., **25** (2), 179-188 (2004).
2. “New algorithm for the rapid evaluation of electron repulsion integrals: elementary basis algorithm”,
H. Nakai and M. Kobayashi,
Chem. Phys. Lett., **388** (1-3), 50-54 (2004).
3. “*Ab initio* molecular orbital study of the electron emission mechanism of TiCl_3 as a reductant for an electroless deposition process”,
T. Shimada, I. Komatsu, T. Homma, H. Nakai, and T. Osaka,
Electrochemistry, **72** (6), 462-465 (2004).
4. “New recurrence relations for the rapid evaluation of electron repulsion integral based on accompanying coordinate expansion formula”,
M. Kobayashi and H. Nakai,
J. Chem. Phys., **121** (9), 4050-4058 (2004).
5. “Energy density analysis of cluster size dependence of surface-molecule interactions: H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , and CO adsorption onto $\text{Si}(100)$ -(2×1) surface”,
H. Nakai, M. Katouda, and Y. Kawamura,
J. Chem. Phys., **121** (10), 4893-4900 (2004).
6. “A hybrid approach combining energy density analysis with the interaction energy decomposition method”,
Y. Kawamura and H. Nakai,
J. Comput. Chem., **25** (15), 1882-1887 (2004).
7. “Short-time Fourier transform analysis of *ab initio* molecular dynamics simulation: collision reaction between NH_4^+ (NH_3)₂ and NH_3 ”,
Y. Yamauchi, H. Nakai, and Y. Okada,
J. Chem. Phys., **121** (22), 11098-11103 (2004).

● 国際学会

1. “Nuclear dynamics analysis of core-excited BF_3 by wavelet transform technique”,
T. Otsuka and H. Nakai,
1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry,
(Okazaki), May 12-15, 2004.
2. “Combination of energy density analysis and energy decomposition methods”,
Y. Kawamura and H. Nakai,
1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry,
(Okazaki), May 12-15, 2004.
3. “Many-body effects in nonadiabatic molecular theory for simultaneous
determination of nuclear and electronic wave functions”,
K. Sodeyama, H. Kiryu, K. Miyamoto, and H. Nakai,
1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry,
(Okazaki), May 12-15, 2004.
4. “Spectrogram analysis of collision reaction using *ab initio* molecular dynamics
simulation”,
Y. Yamauchi, Y. Okada, and H. Nakai,
1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry,
(Okazaki), May 12-15, 2004.
5. “New algorithm for the rapid evaluation of electron repulsion integrals”,
M. Kobayashi, H. Nakai, M. Katouda, and S. Nagase,
1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry,
(Okazaki), May 12-15, 2004.
6. “Energy density analysis for chemical bonds in molecules”,
Y. Kikuchi, M. Ishii, T. Baba, and H. Nakai,
1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry,
(Okazaki), May 12-15, 2004.
7. “Density functional theory study of the oxidation mechanisms of reductants at the
metal surface for electroless deposition processes”,
T. Shimada, K. Sakata, S. Odagiri, H. Nakai, T. Homma, and T. Osaka,
EMT2004 the 5th International Symposium on Electrochemical Micro & Nano
System Technologies, (Tokyo), September 29-30, 2004.

- **招待講演**

1. “大規模・高精度電子状態計算から何がわかるか - EDA によるアプローチ”, 第4回スーパーコンピュータワークショップ, 分子科学研究所(岡崎), 2004年3月4日~5日.
2. “Energy density analysis for surface-molecule interacting system”, 1st Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, (Okazaki), May 12-15, 2004.

- **競争的資金**

1. 科学研究費補助金 若手研究(A)「量子化学計算における Linear-Scaling 法の開発とその応用」(研究代表, 平成 14-16 年度).
2. 科学研究費補助金 萌芽研究「電子および原子核波動関数の同時決定法の開発とその応用」(研究代表, 平成 16-18 年度).
3. 早稲田大学理工学総合研究センター・プロジェクト研究「量子化学計算に特化した高性能計算機環境の構築とその応用」(研究代表, 平成 16-18 年度).

その他

1. NAREGI ナノサイエンス実証研究 機能性ナノ分子(グループ代表:永瀬茂教授)「固体表面のナノ構造に対する量子化学計算」(研究分担, 平成 16 年度).
2. ハイテクリサーチセンター研究プロジェクト 第1期継続『分子設計による機能性新素材』(研究代表:高橋博彰教授)「機能性新素材の開発に向けた量子化学的手法の開発とその応用」(研究分担, 平成 13-18 年度).
3. 21 世紀 COE『実践的ナノ化学教育研究拠点』(プロジェクト代表:竜田邦明教授)分子ナノ科学「ナノ分子設計に向けた量子化学的手法の開発とその応用」(研究分担)