

## 研究レビュー

### (1) 顕微ラマン分光法による SERS-不活性銀基板および SERS-活性銀基板でのジアセチレン誘導体 Langmuir-Blodgett 膜の重合過程の比較研究

表面増感ラマン(SERS)不活性な銀基板(厚さ=ca.1000Å)と SERS-活性な銀島状フィルム(厚さ=ca.60Å)上に層数を 3-9 の範囲で変化させつつ作成した 10,12-pentacosadiynoic acid(DA) の Langmuir-Blodgett(LB)膜の 532-nm レーザー光照射による重合過程を生成ポリジアセチレンの Blue Phase(B 相)と Red Phase(R 相) の C=C 伸縮バンド強度の時間変化をもとに解析した。SERS-不活性銀基板上の DA-LB 膜における -110°C での重合過程の解析から B 相の生成速度と B→R 相転移速度が DA-LB 層の増加とともに増大することが分かった。とくに DA-LB(3) について -120~-100°C の範囲での重合過程の定量的解析を行った結果、DA→B 相→R 相の逐次変化の速度定数を決定し、層数の増加による反応速度の増大が表面の抑制効果が減少することで説明されると結論した。SERS-活性基板上に作成した DA-LB 膜では照射直後に B 相の生成がほぼ完了するなど、重合機構には SERS 不活性基板の DA-LB 膜と著しい相違が観測された。特に DA-LB(3)での重合過程の温度依存性を詳しく解析した結果、B 相→R 相と B 相→R 相→D 相の 2 つの反応過程が存在することが明らかにされた(D 相は光分解生成物)。後者は SERS-活性基板上で島状部分のいわゆる "hot spot" での反応過程に帰属された。

このサイトでの B→R 反応の活性化エンタルピーが SERS-不活性基板では 24.8 kJ/mol であるのに対し SERS-活性基板では 8.9 kJ/mol で著しく減少することも分かった。

### (2) 偏光変調赤外分光法を用いた L-, DL-リジン誘導体の水表面単分子膜の構造解析

偏光変調赤外分光(PM-IR)装置を作成して palmitoyl-L-および DL-lysine (L-PL, DL-PL)の水表面単分子膜の IR スペクトルの表面圧依存性を測定した。1640 $\text{cm}^{-1}$  と 1550 $\text{cm}^{-1}$  付近に観測される amide I および II バンドの相対強度からペプチド結合とその水素結合鎖の配向を明らかにする新しい計算手法を開発して水表面で L-PL と DL-PL が形成する水素結合鎖の構造や配向の相違を明らかにした。

### (3) 和周波発生(SFG)分光法による poly(ethylene oxide)(PEO)修飾リン脂質を含む水表面単分子膜の構造解析

和周波発生(SFG)分光法を用いて水表面に展開した、PEO で修飾された distealoyl phosphatidyl ethanolamin (DSPE-EO<sub>45</sub>)と DSPE の混合単分子膜(DSPE-EO<sub>45</sub> のモル分率を 1-12 % の範囲で変化させた。)の 3500-3000 $\text{cm}^{-1}$  領域 (主として結合水の OH 伸縮振動バンドが観測される)と 3000-2800 $\text{cm}^{-1}$  領域 (主として DSPE の CH 伸縮振動バンドが観測される) の SFG スペクトルの膜圧依存性を解析して DSPE-EO<sub>45</sub> のモル分率と膜圧による (i) 単分子膜中での PEO 鎖の配向と結合水の構造変化、(ii) DSPE の配向と構造変

化を明らかにした。

## 論文と著書

### \* 原著論文

1. “Infrared external reflection absorption spectroscopic study on the structures of the Langmuir-Blodgett films of palmitoyl-L and DL-lysine on a Ge plate”,  
H. Yasukawa, C. Ohe and K. Itoh,  
*J. Mol. Str.* **735-736**, 53-62 (2005).
2. “Raman microscopic study on polymerization and degradation processes of a diacetylene derivatives at surface enhanced Raman active scattering active surfaces. 1. Reaction kinetics”,  
K. Itoh, T. Nishizawa, J. Yamagata, M. Fujii, N. Osaka, and I. Kudryashov,  
*J. Phys. Chem. B*, **109**, 264-270(2005).
3. “Raman microscopic study on polymerization and degradation processes of a diacetylene derivatives at surface enhanced Raman active scattering active surfaces. 2. Confocal Raman microscopic observation of polydiacetylene adsorbed on active sites ”,  
K. Itoh, I. Kudryashov , T. Nishizawa, J. Yamagata, M. Fujii, and N. Osaka,  
*J. Phys. Chem. B*, 109(1), 271-276(2005).

研究レビュー

(1) 振動分光法と密度汎関数法計算による p-ターフェニルの立体構造解析

p-ターフェニルの安定構造, 赤外・ラマンスペクトルを, B3LYP/6-311G\*\*レベルの密度汎関数法で計算し, p-ターフェニルの溶液, 融解状態における赤外・ラマンスペクトルを解析した. 観測スペクトルは, リング間 CC 結合回りの 2 つの回転異性体, らせん構造( $D_2$ )と交互ねじれ構造( $C_{2h}$ ), が共存することで説明できた. らせん構造の 518 と 375  $\text{cm}^{-1}$  バンドが, 交互ねじれ構造の 483 と 329  $\text{cm}^{-1}$  バンドに, それぞれ対応しており, これらのバンド波数は回転異性に鋭敏であることがわかった.

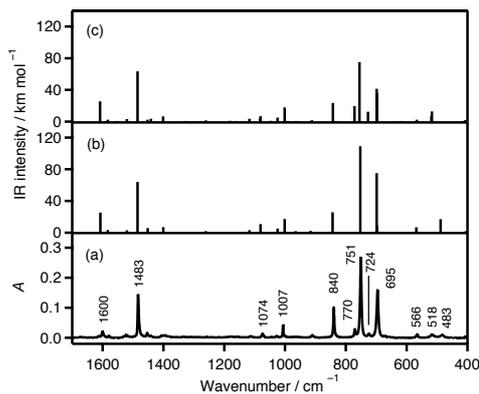


図 1. p-ターフェニルの赤外スペクトル: (a) 実測スペクトル ( $\text{CCl}_4$  溶液); (b) 交互ねじれ構造と (c) らせん構造の計算スペクトル. 1. *J. Mol. Struct.*, **735/736**, 11 (2005).

(2) 有機発光ダイオードにおけるホール輸送材料 NPD の結晶/非晶マーカー

有機発光ダイオード (LED) においてホール輸送材料として使用されている N,N'-di-1-naphthaleyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD) のラマンスペクトルでは, 結晶で 1609, 1288, 1198  $\text{cm}^{-1}$ , 非晶状態で 1607, 1290, 1192  $\text{cm}^{-1}$  であった (図 2). 非晶状態のバンド幅は結晶状態よりも広がった. これらのバンドは, NPD の結晶/非晶状態のマ

ーカーとなる. ラマン分光は NPD の結晶化 (LED 劣化の一因) の検出に有用な実験法である.

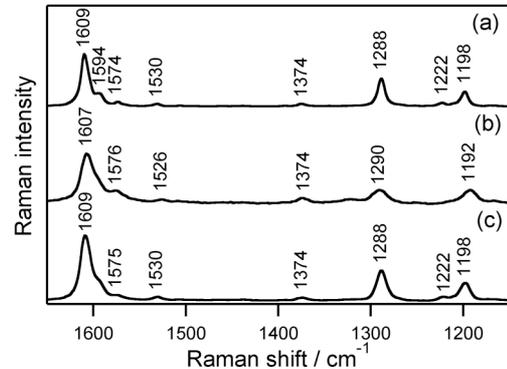


図 2. NPD のラマンスペクトル: (a) 粉末結晶; (b) 蒸着膜 (非晶); (c) 蒸着後 14 d の薄膜, 結晶化がみられる.

2. *Chem. Phys. Lett.*, **405**, 330 (2005).

(3) 高分子発光ダイオードの動作による PEDOT-PSS のラマンスペクトル変化

ITO/PEDOT-PSS/PF8-F8BT/Li-Al 構造の LED のラマンスペクトルを, 励起波長 633 nm で測定した. LED の初期輝度は 10,000  $\text{cd/m}^2$  であり, 30 min 点灯後にラマンスペクトルを測定したところ, PEDOT のラマンバンドの強度が増加した. この結果は, 点灯により PEDOT 鎖が還元されたことを示している. PEDOT 鎖の還元は高分子 LED の寿命を短くする要因の一つであると思われる.

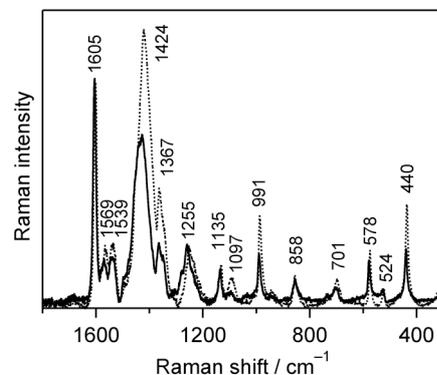


図 3. LED のラマンスペクトル: 実線, 動作前; 点線, 動作後.

3. *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 395 (2005).

## 論文など

### ● 原著論文

1. "Conformational Analysis of p-Terphenyl by Vibrational Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations"  
K. Honda and Y. Furukawa  
*J. Mol. Struct.*, **735/736**, 11–19 (2005).
2. "Crystalline/Amorphous Raman Markers of Hole-Transport Material NPD in Organic Light-Emitting Diodes"  
T. Sugiyama, Y. Furukawa, and (H. Fujimura)  
*Chem. Phys. Lett.*, **405**(4–6), 330–333 (2005).
3. "Raman Spectral Changes of PEDOT-PSS in Polymer Light-Emitting Diodes upon Operation"  
S. Sakamoto, M. Okumura, Z. Zhao, and Y. Furukawa  
*Chem. Phys. Lett.*, **412**(4–6), 395–398 (2005).
4. "IR Study on Stacking Manner of Peptide Nanorings in Peptide Nanotubes"  
Y. Nagai, T. Nakanishi, H. Okamoto, K. Takeda, Y. Furukawa, (K. Usui), and (H. Mihara)  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(10), 7654–7661 (2005).
5. "Structural Study of Thin Films of Neutral and Potassium-Doped Oligophenylenes on Cu(100)"  
Y. Hosoi, (N. Koch), (Y. Sakurai), (H. Ishii), (T.U. Kampen), (G. Salvan), (D.R.T. Zahn), (G. Leising), (Y. Ouchi), and (K. Seki)  
*Surf. Sci.* **589**(1–3), 1023–1031 (2005).
6. "Infrared Spectroscopy of Pentacene Thin Film on SiO<sub>2</sub> Surface"  
Y. Hosoi, (K. Okamura), (Y. Kimura), (H. Ishii), and (M. Niwano)  
*Appl. Surf. Sci.*, **244**(1–4), 607–610 (2005).
7. "Study of the Interaction of Tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum (Alq<sub>3</sub>) with Potassium Using Vibrational Spectroscopy: Examination of the Possible Isomerization upon K-Doping"  
(Y. Sakurai), (T. Yokoyama), Y. Hosoi, (H. Ishii), (Y. Ouchi), (G. Salvan), (A. Kobitski), (T. U. Kampen), (D. R. T. Zahn), (K. Seki)  
*Synth. Met.*, **154** (1–3), 161–164 (2005).

### ● 総説と本

1. 「高分子の構造」, 「高分子の機能」  
古川行夫  
物質環境科学 I – 分子から機能性物質・生体まで –, 放送大学大学院教材  
(田隅三生, 濱田嘉昭共編), 放送大学教育振興会, 東京, pp. 105–135, 2005.
2. 「フーリエ変換型分光器」

古川行夫

第5版実験化学講座9物質の構造I 分光上, (日本化学会編), 丸善, 東京, pp. 67-78, 2005.

3. 「赤外吸収スペクトル測定」

古川行夫

第5版実験化学講座9物質の構造I 分光上, (日本化学会編), 丸善, 東京, pp. 411-416, 2005.

● 招待・依頼講演

1. "Voltage-Induced Infrared Absorption from Polymer Field-Effect Transistors"

The 3rd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, August 14-19, 2005, Lake Lawn Conference Center, Delavan, Wisconsin, USA.

2. 「高分子電子デバイスの赤外・ラマン分光」

東京工業大学資源化学研究所講演会, 2005年11月17日, 資源化学研究所, 長津田.

3. 「有機電界効果トランジスタの赤外分光」

千葉大学工学系研究科21世紀COEコロキウム, 2005年11月21日, 千葉大学, 西千葉.

4. 「赤外分光法による有機TFTの構造解析」

有機半導体におけるキャリアの伝導機構解明, 光・電子物性と界面電子構造の評価講習会, 2005年11月24日, ゆうぽうと, 五反田.

5. "Infrared and Raman Spectroscopy of Polymer Light-Emitting Diodes and Field-Effect Transistors"

Pacific Polymer Conference IX, December 11-14, 2005, The Westin Maui, Kaanapari, Hawaii, USA.

● 競争的資金

1. 文部科学省科学研究費補助金 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)

2. 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究(C) (企画調査)「エレクトロニクス有機界面幾何工学」(分担)

3. 文部科学省科学研究費補助金 学術創成研究「高周期典型元素不飽和化合物の化学:新規物性・機能の探求」(分担)

研究レビュー

(1)高精度な non-BO 理論:TRF-NOMO 法

電子と原子核の波動関数を同時に求める *ab initio* NOMO 法の高精度化のために、並進および回転運動を分離した TRF-NOMO/HF 法を開発した。ここでは、全 Hamiltonian から並進と回転運動の演算子を差し引いたものを用いた。表 1 には従来の NOMO 法と TRF-NOMO 法によって得られた H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> 分子の結合距離を示してある。並進と回転を分離することで、実験値との一致が得られた。

Table 1. Bond length of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and T<sub>2</sub> molecules calculated by the NOMO and TRF-NOMO methods.

	NOMO	TRF-NOMO	exptl.
H <sub>2</sub>	0.7664 ( 0.0130 )	0.7533 ( 0.0023 )	0.7510
D <sub>2</sub>	0.7567 ( 0.0076 )	0.7491 ( 0.0008 )	0.7483
T <sub>2</sub>	0.7512 ( 0.0029 )	0.7484 ( 0.0015 )	0.7469

[5] *J. Chem. Phys.*, **122** (22), 164101 1-10 (2005).

(2)結合エネルギー密度解析の開発と応用

量子化学計算により得られた全エネルギーを構成原子ごとに分割する解析手法であるエネルギー密度解析(EDA)を結合領域へと拡張し、化学結合や分子間相互作用をより詳細に解析する結合エネルギー密度解析(Bond-EDA)法を開発した。エタンおよびエチレンの結合解離過程を Bond-EDA を用いて検討し、この過程のエネルギー変化を定量的に評価した。

[3] *J. Theor. Comp. Chem.*, **4** (1), 317-332 (2005).

(3)抗 HIV-1 活性 Calophyllum クマリンに関するエネルギー密度を用いた主成分分析

Calophyllum クマリン化合物のうち幾つかは強い抗 HIV-1 活性を示すが、それらと似た構造の化合物でも活性が弱いものもある。25 種類の Calophyllum クマリンに EDA を適用し、共通骨格中の原子のエネルギー密度を用いて主成分分析を行った。25 種類の化合物は置換基や分子骨格の違いによって 6 グループに大別され、置換基効果より分子骨格の方が抗 HIV-1 活性に大きく影響していることが明らかとなった。

[6] *Chem. Lett.*, **34** (6), 844-845 (2005).

(4)エネルギー移動ダイナミクスに関する理論的解析手法の提案

*Ab initio* 分子動力学シミュレーションにより反応ダイナミクスを追跡し、その結果からエネルギー移動に関与しているモードを決定する手法を開発し、エネルギー移動スペクトrogram(ETS)と名付けた。CO<sub>2</sub> 衝突反応に ETS を適用した結果、衝突に伴うエネルギー移動には、逆対称伸縮振動が関与していることが明らかとなった。

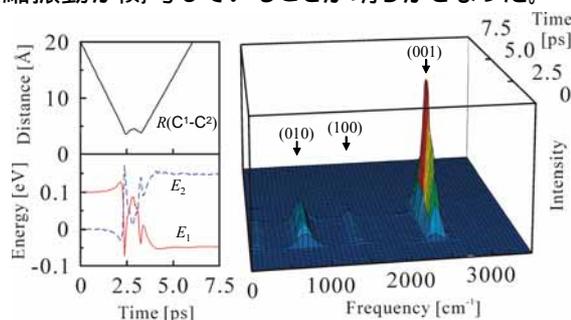


Fig. 1. ETS for the AIMD simulation of the collision reaction between two CO<sub>2</sub>.

[8] *J. Chem. Phys.*, **123** (3), 034101 1-9 (2005).

(5)電子反発積分の高速計算

電子状態計算の計算時間における大きなボトルネックの一つに電子反発積分の計算がある。この高速化を図るアルゴリズムとして、随伴座標展開-漸化関係式(ACE-RR)を導出し、対応する計算プログラムを開発した。この手法を用いると、計算時間は従来法に比べて最大 7 倍程度高速化されることが分かった。

Table 2. CPU time (in seconds) for first direct SCF cycle on taxol and valinomycin. CPU-time ratios are shown in parentheses.

Molecule	Basis set	CPU time for first direct SCF cycle		
		ACE-RR	Pople-Hehre	Dupuis-Rys-King
Taxol	STO-6G	631.4	814.0 (1.29)	4855.0 (7.69)
C <sub>47</sub> H <sub>51</sub> NO <sub>14</sub>	6-31G	502.6	572.6 (1.14)	1219.2 (2.43)
Valinomycin	STO-6G	1713.0	2228.6 (1.30)	12875.1 (7.52)
C <sub>54</sub> H <sub>90</sub> N <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	6-31G	1587.7	1833.5 (1.15)	2974.5 (1.87)

[2] *J. Theor. Comp. Chem.*, **4** (1), 139-150 (2005).

## 論文と著書

### ● 原著論文

1. “Theoretical study on excitation dynamics of 5-dibenzosuberene and its derivatives”,  
H. Nakai, T. Baba,  
*J. Mol. Struct.*, **735-736**, 211-216 (2005).
2. “Practical performance assessment of accompanying coordinate expansion recurrence relation algorithm for computation of electron repulsion integrals”,  
M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, S. Nagase,  
*J. Theor. Comp. Chem.*, **4** (1), 139-150 (2005).
3. “Extention of energy density analysis to treating chemical bonds in molecules”,  
H. Nakai, Y. Kikuchi,  
*J. Theor. Comp. Chem.*, **4** (1), 317-332 (2005).
4. “Short-time Fourier transform analysis of ab initio molecular dynamics simulation: Collision reaction between CN and C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>”,  
M. Tamaoki, Y. Yamauchi, H. Nakai,  
*J. Comp. Chem.*, **26** (5), 436-442 (2005).
5. “Elimination of translational and rotational motions in nuclear orbital plus molecular orbital theory”,  
H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo,  
*J. Chem. Phys.*, **122** (22), 164101 1-10 (2005).
6. “Principal component analysis with energy density of Calophyllum coumarins”,  
M. Takeuchi, A. Nakata, H. Nakai,  
*Chem. Lett.*, **34** (6), 844-845 (2005).
7. “Energy density analysis of embedded cluster models for an MgO crystal”,  
Y. Kawamura, H. Nakai,  
*Chem. Phys. Lett.*, **410** (1-3), 64-69 (2005).
8. “Hybrid approach for ab initio molecular dynamics simulation combining energy density analysis and short-time Fourier transform: Energy transfer spectrogram”,  
Y. Yamauchi, H. Nakai,  
*J. Chem. Phys.*, **123** (3), 034101 1-9 (2005).
9. “Density functional theory study on the oxidation mechanism of aldehydes as reductants for an electroless deposition process”,  
M. Shimada, K. Sakata, T. Homma, H. Nakai, T. Osaka,  
*Electrochimica Acta*, **51** (5), 906-915 (2005).

10. “Characterization of strained Si wafer surface by density functional theory analysis”,  
K. Sakata, T. Homma, H. Nakai, T. Osaka,  
*Electrochimica Acta*, **51** (5), 1000-1003 (2005).
11. “Synthesis of the pivalamidate-bridged pentanuclear platinum(II, III) linear complexes of Pt-Pt bondings”,  
K. Matsumoto, S. Arai, M. Ochiai, W. Chen, A. Nakata, H. Nakai, S. Kinoshita,  
*Inorg. Chem.*, **44** (23), 8552-8560 (2005).
12. “Reply to ‘Comment on ‘Elimination of translational and rotational motions in nuclear orbital plus molecular orbital theory’ ” [J. Chem. Phys. 122, 164101 (2005)]”,  
H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo,  
*J. Chem. Phys.*, **123** (23), 237102 1 (2005).
13. “Isotope effects in the reaction of  $H^+(H_2O)_2/D^+(D_2O)_2$  with acetone/dimethylsulfoxide”,  
Y. Kawai, Y. Okada, S. Yamaguchi, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, H. Nakai,  
*J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*, **53** (6), 305-308 (2005).
14. “Energy Density Analysis of Kohn-Sham DFT Method and Its Applications”,  
T. Baba, Y. Yamauchi, Y. Kikuchi, Y. Kurabayashi, H. Nakai,  
*Bull. Soc. Discrete Variational Xa*, **18** (1), 7-19 (2005).

● 招待講演

1. “分子科学者のための密度汎関数法 – 概念と使い方”, 第 1 回計算分子科学集中セミナー (岡崎), 2005 年 12 月 26 ~ 28 日.
2. “Development of *ab initio* nuclear orbital plus molecular orbital theory and its applications”, H. Nakai, *Pacificchem2005* (Hawaii), December 15-20, 2005.
3. “高性能量子化学計算手法の開発とその検証”, CAMM フォーラム (東京), 2005 年 8 月 5 日.
4. “Kohn-Sham DFT 法に対するエネルギー密度解析とその応用”, 第 18 回 DV-X $\alpha$  研究会, (東京), 2005 年 8 月 3 ~ 5 日.
5. “高性能量子化学計算機環境の構築とその検証 ~ 中井研究室 10 年の歩み ~”, 豊田中央研究所 講演会 (愛知), 2005 年 7 月 4 日.
6. “*Ab initio* molecular dynamics (AIMD) 法による化学反応の追跡”, 新化学発展協会 講演会 (東京), 2005 年 6 月 21 日.
7. “Development of accurate non-Born-Oppenheimer theory and its applications”, H. Nakai, *1st NAREGI International Nanoscience Conference* (Nara), June

14-17, 2005.

8. “Development of accurate non-Born-Oppenheimer theory”, 第 11 回日韓合同シンポジウム (岡崎), 2005 年 3 月 16 ~ 17 日.

● 国際学会

1. “Theoretical study of proton tunneling reactions using *ab initio* NOMO theory”, K. Sodeyama, M. Hoshino, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Pacificchem2005* (Hawaii), December 15-20, 2005.
2. “Development of a new hybrid functional for precise description of core excitations”, A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *Pacificchem2005* (Hawaii), December 15-20, 2005.
3. “Collision reactions between CN and  $C_nH_m$ : short-time Fourier transform analysis of AIMD simulation”, M. Tamaoki, D. Sakura, Y. Yamauchi, and H. Nakai, *Pacificchem2005* (Hawaii), December 15-20, 2005.
4. “Energy transfer mechanism in chemical reactions using *ab initio* molecular dynamics simulation”, M. Tamaoki, Y. Yamauchi, T. Atsumi, and H. Nakai, *Pacificchem2005* (Hawaii), December 15-20, 2005.
5. “Energy Density Analysis”, H. Nakai, *Czech-Japan Theoretical Chemistry Symposium* (Prague), September 14-16, 2005.
6. “Large-scale electronic structure calculation using divide-and-conquer method”, M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *1st NAREGI International Nanoscience Conference* (Nara), June 14-17, 2005.
7. “Novel Evaluation Method for the Reactivity of  $S_N2$  Reactions Employing Bond-EDA”, J. Suzuki, M. Ishii, Y. Kikuchi, and H. Nakai, *1st NAREGI International Nanoscience Conference* (Nara), June 14-17, 2005.
8. “*Ab initio* NOMO study for proton tunneling reaction”, K. Sodeyama, M. Hoshino, M. Kobayashi, and H. Nakai, *1st NAREGI International Nanoscience Conference* (Nara), June 14-17, 2005.
9. “Development of a new hybrid exchange-correlation functional for core excitations”, A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *1st NAREGI International Nanoscience Conference* (Nara), June 14-17, 2005.
10. “Core-excitation energy calculations of molecules by Green's function techniques”, T. Otsuka, Y. Imamura, and H. Nakai, *1st NAREGI International Nanoscience Conference* (Nara), June 14-17, 2005.
11. “Acceleration of self-consistent-field convergence in *ab initio* molecular dynamics simulation”, T. Atsumi and H. Nakai, *1st NAREGI International*

*Nanoscience Conference* (Nara), June 14-17, 2005.

12. “Elimination of translational and rotational motions in *ab initio* nuclear orbital plus molecular orbital theory”, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, and H. Nakai, *1st NAREGI International Nanoscience Conference* (Nara), June 14-17, 2005.
13. “Development of energy density analysis”, H. Nakai, *WATOC 2005* (Cape Town), January 16-21, 2005.

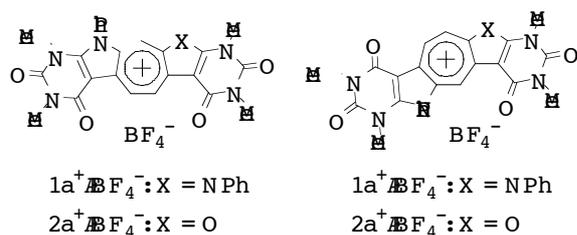
## ● 競争的資金

1. 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).
  2. 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』(グループリーダー: 永瀬茂)「固体表面のナノ構造に対する量子化学計算」(分担研究代表, 平成 15-17 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: 伊藤紘一)「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) 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, 平成 15-18 年度)
  4. 特定課題(B)「固体及びクラスター表面反応のダイナミクスに関する理論的研究」(研究代表, 平成 17 年度).
  5. 特定課題(B)「酸化チタン表面上での光エネルギー変換及び光触媒作用の電子的機構に関する理論的研究」(研究代表, 平成 17 年度).

研究レビュー

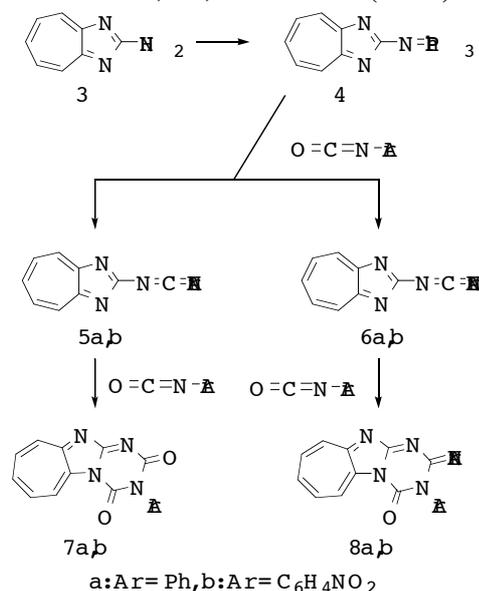
(1) 2-クロロトロポンと 2 等量の 6-フェニルアミノウラシルを  $t\text{BuNH}_2$  存在下, EtOH 中室温で 48 時間反応させることにより, 付加体を得た. これは DDQ または好気条件下の光照射により酸化的に閉環し,  $1\mathbf{a}^+\cdot\text{BF}_4^-$  と  $1\mathbf{b}^+\cdot\text{BF}_4^-$  を与えた. その際, 用いる溶媒に依存して,  $1\mathbf{a}^+$  と  $1\mathbf{a}^+$  の生成比が変化することを見出し, 分子軌道計算によりこれを説明することができた. この混合物は  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{AcOEt}$  から再結晶することにより, それぞれを単一に得ることが出来た. また, フラン類似体  $2\mathbf{a}^+\cdot\text{BF}_4^-$  と  $2\mathbf{b}^+\cdot\text{BF}_4^-$  についても同様に合成することが出来た. X 線結晶解析により,  $1\mathbf{a}^+$  および  $1\mathbf{b}^+$  の詳細な構造を明らかにした. 紫外可視分光法で得られた  $1\mathbf{a}^+$  および  $1\mathbf{b}^+$  の  $pK_{R+}$  値はそれぞれ 12.6 と 12.6 であり,  $2\mathbf{a}^+$  および  $2\mathbf{b}^+$  の  $pK_{R+}$  値はそれぞれ 10.9 と 10.7 であるため, 2 つめのピロロピリミジン環の縮環が効果的にカチオンを安定化していることが明らかとなった. サイクリックボルタンメトリーにおいて, カチオン  $1\mathbf{a},\mathbf{b}^+$  および  $2\mathbf{a},\mathbf{b}^+$  は,  $-0.77$  と  $-1.00$  (V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>) という還元電位を示した. なお,  $1\mathbf{a}^+$  はこの系で初めての可逆な還元波を示した.  $\text{NaBH}_4$  を用いて  $1\mathbf{a}^+\cdot\text{BF}_4^-$  から誘導されるジヒドロ体を用いたカルボニル化合物の還元を行い, 対応するアルコール類を得ることが出来た. これは, 非ベンゼン系芳香族化合物により NADH 型還元反応を行った初めての例であり, ヘテロアズレン類の新たな可能性を示すものである.

1. *J. Org. Chem.*, 70, 9780-9788 (2005).



(2) 2-アミノ-1,3-ジアザアズレン **3** から誘導されるイミノホスホラン **4** とアリールイソシアネート類との反応により, アンギュラー位に窒素を有する 3-アシルシクロヘプタ[4,5]イミダゾ[1,2-*a*]-1,3,5-トリアジン-2,4(3*H*)-ジオン **7a,b** およびそのイミン誘導体 **8a,b** を, 簡便に合成することが出来た. X 線結晶解析および分子軌道計算により, **8a** および **8b** の詳細な構造を明らかにした. サイクリックボルタンメトリーにおいて, **7a,b** および **8a,b** は,  $-1.12$  と  $-1.24$  (V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>) という還元電位を示した. さらに **7a** をメチル化して得られるカチオンの  $pK_{R+}$  値は 6.8 であり, 還元電位は  $-0.66$  (V vs Ag/AgNO<sub>3</sub>) であった. 反応性を明らかにするために, **7a** と求核試薬, すなわちヒドリドとの反応を検討し, 6,8,10 位で反応が進行することを明らかにした. また, 空気存在下, **7a,b** および **7a** をメチル化したカチオンはいくつかのアミン類に対し, 酸化反応性を示し, 対応する酸化生成物を 400-11818%の収率で与え, 酸化触媒としての機能を有することを明らかにした.

5. *Tetrahedron*, 61, 6073-6081 (2005).



## 論文と著書

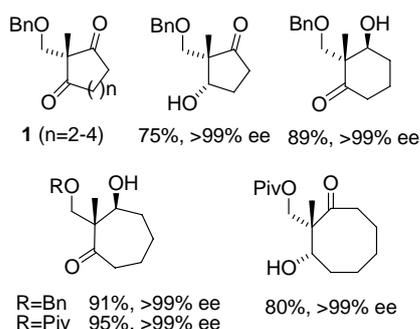
### ● 原著論文

1. Novel synthesis, properties, and NAD<sup>+</sup>-NADH type redox ability of 1,3-dimethylcyclohepta[4,5]pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-2,4(1,3*H*)-dionylium ions annulated with additional pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-1,3(2,4*H*)-dione and furan analogue, and their hydride adducts: S. Naya, J. Nishimura and M. Nitta, *J. Org. Chem.*, **70**, 9780-9788 (2005).
2. Synthesis and properties of 5-[bis(1-heteroazulen-3-yl)methylidene]pyrimidine-2,4,6(1,3,5*H*)-triones: S. Naya, K. Yoda and M. Nitta, *Tetrahedron*, **61**, 8616-8624 (2005).
3. Synthesis and properties of 4,9-methanoundecafulvenes and their transformation to 3-substituted 7,12-methanocycloundeca[4,5]furo[2,3-*d*]pyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-diones: photo-induced autorecycling oxidizing reaction toward amines: S. Naya, Y. Yamaguchi and M. Nitta, *Tetrahedron*, **61**, 7384-7391 (2005).
4. Synthesis and properties of 3-arylcyclohepta[4,5]pyrrolo[1,2-*a*]-1,3,5-triazine-2,4(3*H*)-diones and related compounds: photo-induced autorecycling oxidation of some amines: M. Nitta, T. Morito, Y. Mitsumoto and S. Naya, *Heterocycles*, **65**, 1629-1639 (2005).
5. Synthesis and properties of 3-arylcyclohepta[4,5]imidazo[1,2-*a*]-1,3,5-triazine-2,4(3*H*)-diones and related compounds: photo-induced autorecycling oxidation of some amines: M. Nitta, D. Ohtsuki, Y. Mitsumoto and S. Naya, *Tetrahedron*, **61**, 6073-6081 (2005).
6. Novel photo-induced oxidative cyclization of 1,3-dimethyl-5-(1-arylmethylidene)-pyrimidine-2,4,6(1,3,5*H*)-triones: synthesis and properties of areno[5,6]pyrano [2,3-*d*]pyrimidine-2,4(1,3*H*)-dionylium ions and their photo-induced autorecycling oxidizing reaction toward some amines: S. Naya, M. Miyagawa and M. Nitta, *Tetrahedron*, **61**, 4919-4930 (2005).
7. Novel synthesis, static and dynamic properties, and structural characteristics of 5-cyano[n](2,4)pyridinophane-6-ones (n = 9-6) and their chemical transformations: M. Nitta, T. Sakakida, H. Miyabara, H. Yamamoto and S. Naya, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 638 – 644 (2005).

## 研究レビュー

### キラルビルディングブロックの創製

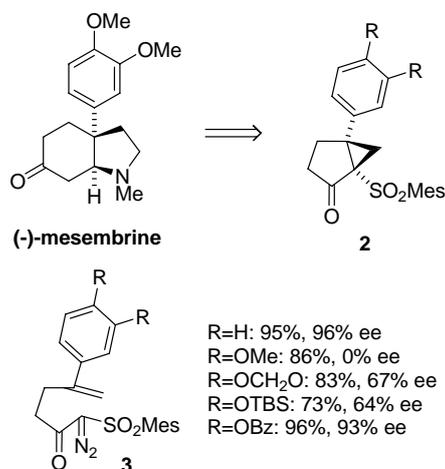
2 位にメチル基と保護されたヒドロキシメチル基を有する 1,3-シクロアルカンジオン類 (1) の新合成法を見出し、生体触媒である baker's yeast および人工不斉触媒である CBS による 1 の高選択的不斉還元成功した。生成物はヒドロキシメチル基が置換した不斉四級炭素を含むため、汎用性に富む有用なキラルビルディングブロックである。この方法では、最終工程でショートシリカゲルクロマトグラフィーを 1 回行うだけで数十グラムの 1 を合成できるため、スケールアップも容易である。



### 橋頭位に芳香環を有する光学的に純粋な bicyclo[3.1.0]hexanone の触媒的不斉合成

天然物にはベンジル位に不斉 4 級炭素を有するものが多くある。例えばセロトニン阻害活性を有する *Sceletium* alkaloid である (-)-mesembrine は不斉四級炭素に 3,4-ジメトキシフェニル基が結合した興味深い構造をしている。

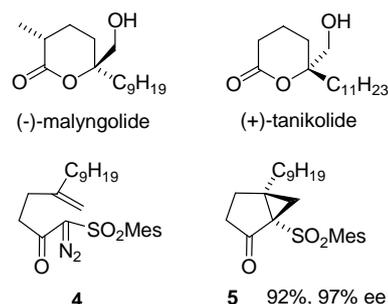
我々は独自に開発した  $\alpha$ -ジアゾ- $\beta$ -ケトスルホン 3 の触媒的不斉分子内シクロプロパン化反応 (IMCP) により、橋頭位に芳香環を有するキラルな合成中間体 2 の合成を検討した。その結果、3 (R=OMe) では 0% ee であるのに対し、3 (R=OMe) では 93% ee となる興味深い知見を得た。3 (R=OBz) の絶対配置は X 線結晶構造解析により決定できた。



### 触媒的不斉 IMCP 反応に基づく光学的に純粋な (-)-malyngolide の不斉全合成

(-)-malyngolide は不斉四級炭素を含む二つの不斉炭素を  $\delta$ -ラクトン上に有し、小分子ながら抗菌活性等の生物活性を示すため多くの合成研究が報告されてきた。近年、(-)-malyngolide に類似した構造を有し、細胞毒性を示す (+)-tanikolide が単離されたことからこれらの不斉合成と構造活性相関が注目されている。

精密な構造活性相関研究には光学的に純粋な化合物が必要である。そこで我々は独自に開発した  $\alpha$ -ジアゾ- $\beta$ -ケトスルホン 4 の触媒的不斉分子内 IMCP 反応と生成物の再結晶により、不斉四級炭素を有する光学的に純粋な化合物 5 の創製に成功した。そして 5 から (+)-tanikolide の合成も可能な合成ルートで完全な立体制御により光学的に純粋な (-)-malyngolide の全合成に成功した。



● 原著論文

1. Preparation of New Chiral Building Blocks: Highly Enantioselective Reduction of Prochiral 1,3-Cycloalkanediones Possessing a Methyl Group and a Protected Hydroxymethyl Group at their C2 Position with Baker's Yeast or CBS Catalyst  
Watanabe, H.; Iwamoto, M.; Nakada, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4652-4658.
2. Asymmetric Catalysis of Intramolecular Cyclopropanation of 5-Aryl-1-arylsulfonyl-1-diazo-5-hexene-2-ones  
Sawada, T.; Nakada, M. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1527-1532.
3. Total Synthesis of (-)-Malyngolide via Catalytic Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation  
Miyamoto, H.; Iwamoto, M.; Nakada, M. *Heterocycles*, **2005**, *66*, 61 – 68.

● 国際会議のプロシーディングス

1. First total synthesis of antimetabolic 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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. 「生物活性多環式天然物の合成研究」  
日本薬学会第 125 年会シンポジウムー創薬を支える有機合成の最前線ー  
日本薬学会, 東京臨海副都心, 東京, 2005 年 3 月
2. 「生物活性多環式天然物の合成研究」  
第 36 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会  
特別討論会：有機化学の新潮流  
中部化学関係学協会, 静岡, 2005 年 9 月

3. 「生物活性多環式天然物の効率的合成研究」  
第10回 PharmaScience フォーラム  
「創薬を志向した有機合成化学」  
北海道大学大学院薬学研究科，札幌，2005年10月
4. 「生物活性多環式天然物の合成研究」  
平成17年度 後期(秋季)有機合成化学講習会  
創薬を支える有機合成:反応開発から生化学へのアプローチまで  
有機合成化学協会，東京，2005年11月

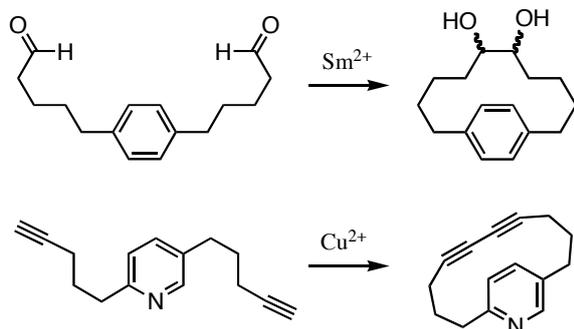
● 依頼講演

1. 「生物活性多環式天然物の全合成研究」  
文部科学省科学研究費補助金  
特定領域研究「生体機能分子の創製」  
第一回公開シンポジウム  
京都，2005年11月

## 研究レビュー

## (1) シクロファン効率合成法の開発

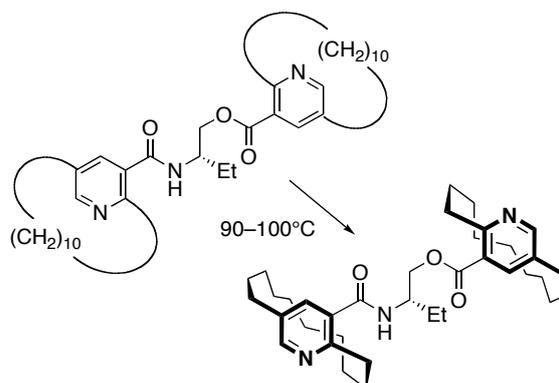
ヨウ化サマリウムを用いた分子内ピナコールカップリング反応，および酢酸銅を用いるアセチレンカップリングにより，シクロファン誘導体の効率合成法を確立した．本法はあらかじめ存在する芳香環の両末端に炭素鎖を導入し，末端アルデヒドまたは末端アルキン同士をカップリングさせるといった簡便な方法であるが，いずれも収率よくシクロファン架橋鎖が構築できるという特色を有している．また，合成スケールでこれらの反応を行うための最適条件を検討し，実用的な収量でシクロファン誘導体が供給できることを明らかにした．



## (2) シクロファン面不斉の立体制御

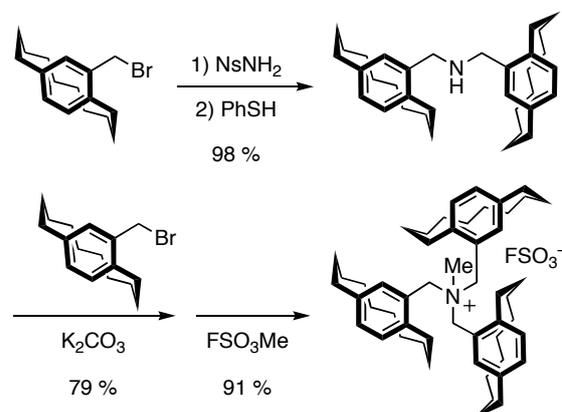
単一分子中に複数の面不斉ユニットを導入した分子群の異性化晶出を検討し，複数の面不斉を同時にかつ効率的に立体制御する手法の開発を行った．ピリジン型シクロファン構造を有する架橋ニコチン酸を面不斉立体制御の対象とし，不斉リンカーの両端に2個の面不斉部位を持つ架橋ビスニコチン酸誘導体を合成してその同時立体制御法を検討した．その結果，(S)-2-アミノ-1-ブタノールを不斉リンカーとして用いた場合に効率的な異性化晶出が進行し，ともにR体の面不斉を有する単一化合

物が最大 97%の生成比で得られることを見いだした．これは複数の面不斉を同時立体制御した初めての例である．



## (3) 面不斉集合分子の合成と不斉アルキル化反応の検討

面不斉の構成単位として，ハロメチル基を持つキラルシクロファン素子を用い，複数のシクロファン部位を有する様々な四級アンモニウム塩の合成を行った．これらの相間移動触媒活性を調べる目的で，下図に示したシクロファン四級塩を触媒とするグリシン誘導体の不斉アルキル化反応を検討した結果，最大 63% ee で不斉ベンジル化が進行することを見いだした．これは，ベンゼン型シクロファンに不斉相間移動触媒機能が存在することを示した初めての結果である．



## 論文など

### ● 原著論文

1. “Synthesis of Planar-Chiral Paracyclophanes via Samarium(II)-Catalyzed Intramolecular Pinacol Coupling”  
T. Ueda, N. Kanomata, and H. Machida  
*Org. Lett.* **2005**, 7, 2365-2368.

### ● 総説と本

1. 「面不斉の多面同時立体制御法の開発」  
鹿又宣弘  
旭硝子財団財団助成研究成果報告, **2005**, 01 02/167-01 02/176.

### ● 国際学会

1. “Synthesis of novel planar-chiral phase transfer catalysts and their asymmetric alkylation”  
H. Nakamoto, N. Kanomata, F. Sudo, and S. Kouno  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, May **2005**.
2. “Planar-chiral organocatalysts for asymmetric allylation of aldehydes”  
J. Suzuki and N. Kanomata  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, May **2005**.
3. “Highly enantioselective cyclopropanation with planar-chiral pyridinophanes”  
K. Sekine, N. Kanomata, and S. Yamashita  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, May **2005**.
4. “Glycolysis-type oxidation of hemithioacetal derivatives with NAD<sup>+</sup> analogues”  
N. Ogawa, T. Takazawa and N. Kanomata  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, May **2005**.
5. “Planar-to-planar chirality transfer in the excited state: Enantiodifferentiating photoisomerization of (Z)-cyclooctenes sensitized by chiral [10]paracyclophanecarboxylates”  
R. Maeda, T. Wada, T. Mori, S. Kouno, N. Kanomata and Y. Inoue  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, May **2005**.

### ● 特許

1. 「面不斉ビピリジン化合物, その製造方法, 面不斉ビピリジン化合物を配位子として用いた金属錯体, 及びそれらを用いた光学活性化合物の製造方法」  
鹿又宣弘  
出願日: 2005年1月28日, 特願 2005-21364
2. 「面不斉ターピリジン化合物, その製造方法, 及び面不斉ビピリジン化合物を配位子として用いた金属錯体」  
鹿又宣弘  
出願日: 2005年2月1日, 特願 2005-25347
3. 「光学異性体の光学分割方法, 及び光学分割装置」  
高橋良和, 澤 竜一, 小池博之, 鹿又宣弘

出願日：2005年3月24日，特願 2005-85027

● 競争的資金

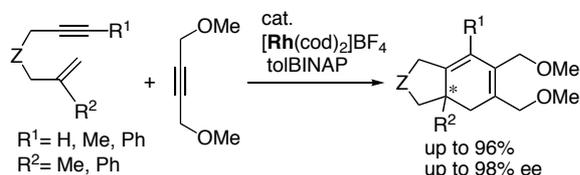
1. 文部科学省科学研究補助金 基盤研究 (B) 「面不斉集合分子の創製とその触媒機能」(代表)
2. 旭硝子財団 自然科学系研究助成 (特定 B) 「面不斉の多面同時立体制御法の開発」(代表)

研究レビュー

(1) 触媒的不斉[2+2+2]付加環化反応による不斉4級炭素の構築

不斉4級炭素中心を持つ化合物は、多くの天然物の構造に見られるため、その合成法の開発は有機合成化学において非常に有用である。

今回、アルケン部位に置換基(R<sup>2</sup>)を有する1,6-エンインを用いて、アルキンとの分子間不斉[2+2+2]付加環化反応により、不斉4級炭素中心を持つ二環性シクロヘキサ-1,3-ジエンの合成を試みた。その結果、[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>と不斉リン配位子tolBINAPより調製されるカチオン性ロジウム錯体を不斉触媒として用いると、付加環化反応が高エナンチオ選択的(>90% ee)に進行した。さらに本反応は、エンインにおけるアルキンとアルケンの架橋部、アルキン、アルケン上の置換基に広い一般性を有する。

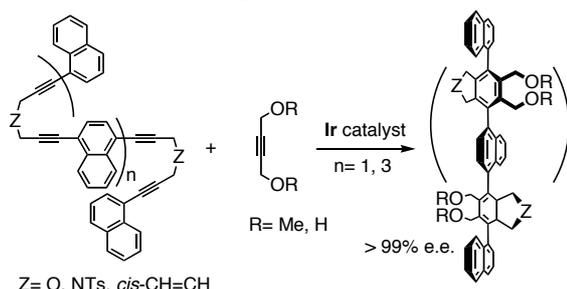


5. *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4955-4957.

(2) ポリインとアルキンのエナンチオ選択的[2+2+2]付加環化反応による螺旋型キラルポリアリール化合物の合成

軸不斉ビアリール骨格の効率的な合成法の開発は、有機合成化学において重要な課題である。当研究室では既に、キラルなIr錯体を用いたジエンとモノアルキンとの触媒的[2+2+2]付加環化反応によるC<sub>2</sub>対称を持つ軸不斉ターアリール化合物の合成法を開発した。今回、本反応の高立体選択性を活かして、ジエン部分を複数有するポリインを基質として用いるキラルポリアリール化合物の合成を試みた。

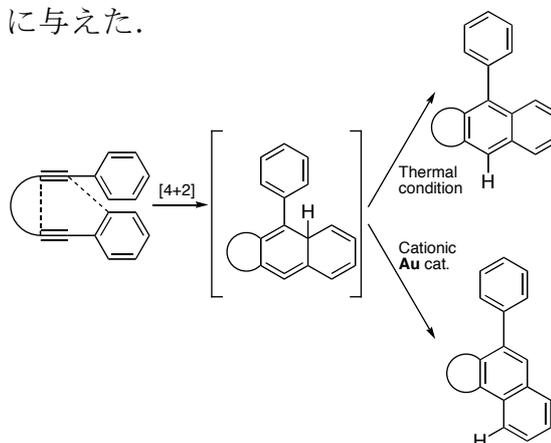
その結果、テトライン(n=1)およびオクタイン(n=3)からポリアリール化合物がほぼ完全にエナンチオかつジアステレオ選択的に得られた。これは、キラルイリジウム触媒が4つもしくは8つの連続した軸不斉を完全にコントロールしたことを意味する。



6. *Chem. Commun.*, **2005**, 6017-6019.

(3) 熱的および金触媒を用いた[4+2]付加環化反応によるビアリール類の合成

エンインとアルキンによる[4+2]付加環化反応は、歪みのある環状アレン中間体を経て、異性化により芳香環を構築することが知られている。今回、末端にアリール基を有する1,6-ジエンを用いて、アリールアルキンをエンインとするアルキンとの分子内[4+2]付加環化反応を検討した。その結果、カチオン性金触媒を用いた場合、環状アレン中間体より電子環状型の骨格変換により、熱反応とは異なる環化体を選択的に与えた。



2. *Synlett*, **2005**, 2062-2066.

## 論文など

### ● 原著論文

1. “Cationic Platinum-Catalyzed Etherification by Intra- and Intermolecular Dehydration of Alcohols”  
T. Shibata, R. Fujiwara, and Y. Ueno  
*Synlett*, **2005**, 152-154.
2. “Thermal and Au(I)-Catalyzed Intramolecular [4+2] Cycloaddition of Aryl-Substituted 1,6-Diynes for the Synthesis of Biaryl Compounds”  
T. Shibata, R. Fujiwara, and D. Takano  
*Synlett*, **2005**, 2062-2066.
3. “Iridium-Catalyzed Enantioselective Cycloisomerization of Nitrogen-bridged 1,6-Enynes to 3-Azabicyclo[4.1.0]heptenes”  
T. Shibata, (Y. Kobayashi), S. Maekawa, (N. Toshida), and (K. Takagi)  
*Tetrahedron*, **2005**, 61, 9018-9024.
4. “Iridium-Catalyzed Enantioselective Pauson-Khand-type Reaction of 1,6-Enynes”  
T. Shibata, (N. Toshida), (M. Yamasaki), S. Maekawa, and (K. Takagi)  
*Tetrahedron*, **2005**, 61, 9974-9979.
5. “Enantioselective Construction of Quaternary Carbon Centers by Catalytic [2+2+2] Cycloaddition of 1,6-Enynes and Alkynes”  
T. Shibata, Y. Arai, and Y. Tahara  
*Org. Lett.*, **2005**, 7, 4955-4957.
6. “Ir-catalyzed Almost Perfect Enantioselective Synthesis of Helical Polyaryls Based on an Axially-Chiral Sequence”  
T. Shibata, and K. Tsuchikama  
*Chem. Commun.*, **2005**, 6017-6019.

### ● 主な招待・依頼講演

1. 「イリジウム、ロジウム触媒による付加環化反応」  
Organometallic Seminar, 東京農工大学, 2005年6月
2. 「イリジウム触媒を用いる付加環化反応の開発」  
第22回有機合成化学夏季大学, 高山市民会館, 2005年9月
3. 「触媒的不斉付加環化反応を利用した光学活性環状化合物の効率的合成」  
第96回触媒討論会, 熊本大学, 2005年9月

● 競争的資金

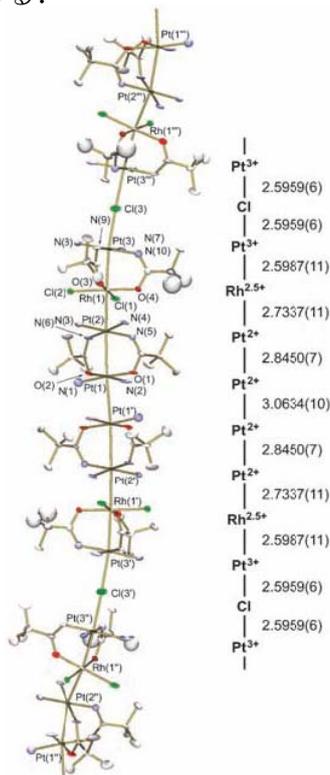
1. 文部科学省科学研究補助金 特別推進研究「不斉自己増殖反応の開拓および超高感度不斉認識・不斉の起源解明への応用」(分担)
2. 文部科学省科学研究補助金 基盤研究(B)「メタラクムレン類の特性を活かした炭素骨格形成法の開発」(代表)
3. 文部科学省科学研究補助金 萌芽研究「触媒的不斉付加環化反応を用いる新規キラル化合物群の創製と評価」(代表)

## 無機錯体化学研究室（松本研究室）

### 研究レビュー

(1) 白金-ロジウム八核ユニットからなる常磁性擬一次元ハロゲン架橋白金-ロジウム錯体

Pt二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PVM =  $t\text{-BuCONH}$ ) と PtRh二核錯体  $[\text{PtRh}(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$  を混合静置することで、Pt四核錯体が PtRh二核錯体によって挟まれた  $\text{Pt}_6\text{Rh}_2$  八核ユニットからなり、八核ユニット間がハロゲンで架橋された擬一次元 PtRh 無限鎖  $\{[\text{PtRh}(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_{2.5}]_2[\text{Pt}_2(\text{PVM})_2(\text{NH}_3)_4]_2(\text{PF}_6)_6 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  が茶色単結晶として得られた。この擬一次元 PtRh 無限鎖は Pt 四核錯体と他の金属との間に金属-金属結合が形成された初の例である。

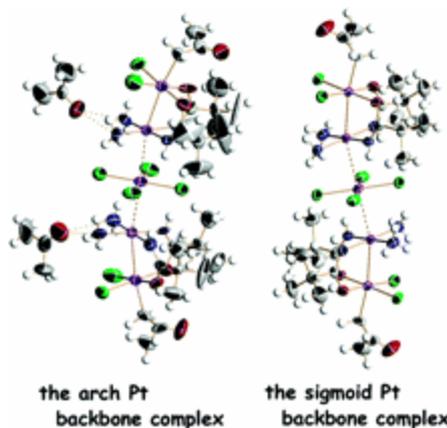


2. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2-7 (2005).

(2) 白金…白金相互作用を有する直鎖状白金(II, III)五核錯体の合成

Pt(II)単核錯体  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  と Pt(III)二核錯体

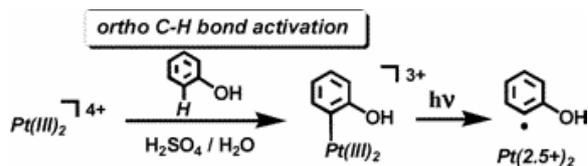
$[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{X}'_2(\text{PVM})_2(\text{CH}_2\text{COCH}_3)]^+$  (X, X' = Cl, Br) との反応により、Pt(II)単核ユニットが Pt(III)二核ユニットに挟まれた構造を持つ Pt(II, III)五核錯体を得られた。DFT計算により、この Pt 五核錯体は Pt(II)→Pt(III)供与型金属結合により形成されていることが明らかとなった。



5. *Inorg. Chem.*, 44, 8552-8560 (2005).

(3) フェノールの C-H 結合活性化及びアリールポロン酸のトランスメタル化反応を経たアリール白金(III)二核錯体の合成

軸位に置換活性な配位子を有する Pt(III)二核錯体とフェノールの水中での反応により、軸位でのオルト C-H 結合活性化を経て、2-hydroxyphenyl Pt(III)二核錯体  $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(t\text{-BuCONH})_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}))]^{3+}$  が得られた。本錯体の Pt-C 結合は、UV照射によりアリールラジカルと Pt(III) - Pt(II)常磁性錯体へとホモリテックに開裂することが ESR 測定により示された。



6. *Organometallics*, 24, 5528-5536 (2005).

## 論文など

### ● 原著論文

1. “Synthesis and fluorescence properties of the europium(III)chelate of a polyacid derivative of terpyridine”  
ZhenWasng, Jungli Yuan and Kazuko Matsumoto  
*Luminescence*, 20, 347-351 (2005).
2. “Paramagnetic Platinum-Rhodium Octamers Bridged by Halogen Ions To Afford a Quasi-ID System”  
Kazuhiro Uemura, Koichi Fukui, Hiroyuki Nishikawa, Saiko Arai, Kazuko Matsumoto, and Hiroki Oshio.  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2-7 (2005).
3. “Rapid increase in serum lipid peroxide 4-hydroxynonenal (HNE) through monocyte NADPH oxidase in early endo-toxemia”  
Hiroko Kimura, Shuang Liu, Satoshi Yamada, Koji Uchida, Kazuko Matsumoto, Masahiro Mukaida, Ken-ichi Yoshida.  
*Free Radical Research*, 39(8), 845-851 (2005).
4. “Precise Investigation of the Axial Ligand Substitution Mechanism on a Hydrogenphosphato-Bridged Lantern-Type Platinum (III) Binuclear Complex in Acidic Aqueous Solution”.  
Satoshi Iwatsuki, Chiho Mizushima, Naoyuki Morimoto, Shinji Muranaka, Koji Ishihara, and Kazuko Matsumoto  
*Inorg. Chem.*, 44, 8097-8104 (2005).
5. “Synthesis of the Pivalamidate-Bridged Pentanuclear Platinum (II, III) Linear Complexes with Pt-Pt Interactions”  
Kazuko Matsumoto, Saiko Arai, Masahiko Ochiai, Wanzhi Chen, Ayako Nakata, Hiromi Nakai, and Shuhei Kinoshita  
*Inorg. Chem.*, 44, 8552-8560 (2005).
6. “Synthesis of Aryl-Platinum Dinuclear Complexes via ortho C-H Bond Activation of Phenol and Transmetalation of Arylboronic Acid”  
Masahiko Ochiai, Koichi Fukui, Satoshi Iwatsuki, Koji Ishihara, and Kazuko Matsumoto  
*Organometallics*, 24, 5528-5536 (2005).
7. “Rapid and Simple Quantitation of Methamphetamine by Using a Homogenous Time-Resolved Fluoroimmunoassay Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer from Europium to Cy5”  
Hiroko Kimura, Kazuko Matsumoto, Masahiro Mukaida  
*J. Anal. Toxicol.*, 29, 799-804 (2005).

### ● 総説と本

1. 「標準化学用語辞典」第2版, 日本化学会編, 丸善, 編集幹事

2. 「化学測定の辞典」, 梅澤喜夫編, 朝倉書店, 分担執筆
3. 「希土類蛍光錯体の生体成分分析への応用」, 松本和子, Dojin News, 116, 1-7 (2005).

● 特許

1. 「生化学分析用分離媒体」 特願 2005-52058
2. 「新規な蛍光標識化合物」

● 招待講演

1. “Modification and Tuning of Fluorescent Lanthanide Labels for Biotechnology”  
PACIFICHEM 2005 Congress, December, 2005, Honolulu, USA.
2. “Bionano application of lanthanide probes in time-resolved fluorometry”  
PACIFICHEM 2005 Congress, December, 2005, Honolulu, USA.
3. “Double hydroxylation of olefins on dinuclear platinum (III) compounds”  
PACIFICHEM 2005 Congress, December, 2005, Honolulu, USA.
4. “Fluorescent Lanthanide Compounds as Labels for Time-Resolved Bioanalysis”  
Chinese Academia Sinica in Taipei, November 23, 2005.
5. “Synthesis of Amidate-bridged Pt(III) Dinuclear Compounds and the Reactions with Ketones, Alkenes, and Alkynes”  
Tamkang Univ., November 22, 2005.
6. “One-dimensional Pt-Pt (II, III) and Pt-hetero metal amidate-supported metal chain compounds having extensive electron delocalization”  
Kaohsiung Univ., November 21, 2005.
7. “Amidate-bridged platinum and other metal chain complexes for olefin reactions and solid state properties”  
Univ Zaragoza, April 13, 2005.
8. “Transition Metal Complexes in Advanced Technology: from Life to Nano Science”  
Philippines Society of Chemistry, Inorganic Chemistry Symposium, Manila, Jan 14, 2005.

● 受賞

1. 2005 年度日本分析化学会学会賞  
「希土類蛍光錯体ラベル剤を用いる超高感度時間分解蛍光検出法の開発」  
松本和子, 2005.9.15

2. 日本分析化学会第 54 年会ポスター賞  
「希土類蛍光錯体を含有するシリカナノ粒子を用いた核酸検出」  
谷田泰常、西岡琢哉、松本和子 2005.5
3. 第 55 回錯体化学討論会 ポスター賞  
「白金-ロジウム混合原子価多核錯体の合成と一次元集積化」  
植村一広、山崎加奈、福井孝一、西川浩之、松本和子 2005.9

● 競争的資金

1. 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イメージング」
2. 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」
3. 科研費 特定領域研究「一次元長鎖白金-白金結合錯体の光反応性・伝導性」
4. 学術振興会 学術創成「マイクロチップ集積化による反応・機能制御システムの開発」
5. NEDO「大学発事業創出実用研究開発事業」松本和子（代表）セイコーインスツル(株) 伊藤哲雄

研究レビュー

(1)  $\alpha$ -ピリドン架橋 Pd(II) 二核錯体の異性化反応機構

$\alpha$ -ピリドン架橋の HH 型エチレンジアミン白金(II)二核錯体 ( $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\mu\text{-}\alpha\text{-pyridonato})_2]^{2+}$ ) は、水溶液中で HT 型錯体へ異性化することが  $^{195}\text{Pt}$  NMR により示されている。この反応は特異な反応で、結合開裂を伴う分子内機構で進行する。置換活性な Pd(II) についても、全く同様な錯体を得られ、水溶液中で HT 型錯体へ異性化することが分かっているが、反応機構は明らかになっていない。本研究では、 $^1\text{H}$  NMR 法を用いて、Pd(II) 二核錯体がどのように異性化するのかを詳細に検討した。

種々の水素イオン濃度の下で  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ、二核錯体 (HH, HT) と単核錯体 (A, B, C, m) の存在比が溶液の pD ( $= -\log[\text{D}^+]$ ) によって大きく変化することがわかった。そのため、ストップフロー-NMR 装置を用いて、pH ジャンプの実験を行った。結果を図 1 に示す。pD ジャンプ後、初め HH 錯体と HT 錯体のピーク強度は共に増加し、後に HT 錯体の強度は減少するが、HH 錯体の強度は更に増加することがわかる。後半の HH 錯体の増加と HT 錯体の減少

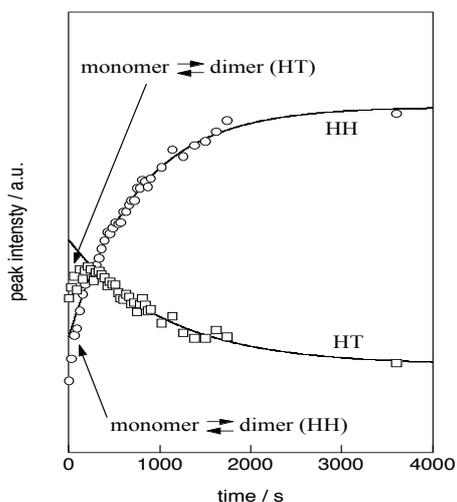
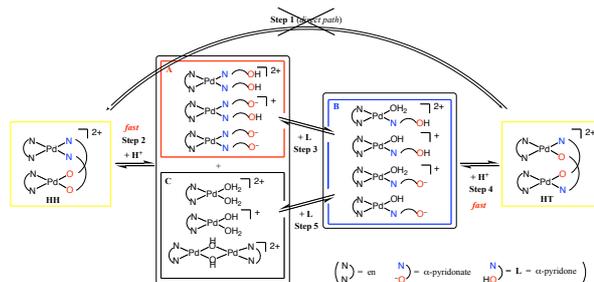


図 1 pD ジャンプ後の 8.0~8.2 ppm のシグナルの経時変化

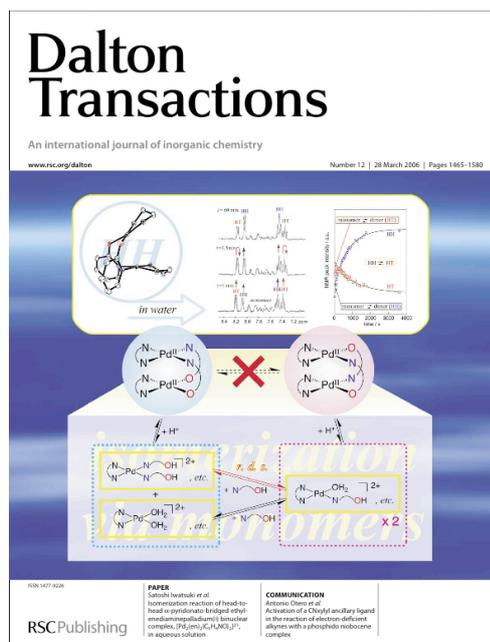
は、完全な一次反応であった。

$^1\text{H}$  NMR の結果を精密解析することにより、異性化反応機構は Scheme 1 で表されることが分かった。すなわち、Pd(II) 二核錯体の場合には、HH 錯体から HT 錯体への直接の異性化の反応経路は存在せず、異性化は単核錯体のみを経由して起こり、律速段階は Scheme 1 中の Step 3 である。また、異性化反応が一次反応であったのは、単核錯体間の緩和過程を二核錯体の増減によりモニターしているためである。

本研究成果は、国際的に高い評価を受け、*Dalton Trans.*, Issue 12 (2006) の Inside front cover に採用された。<sup>1)</sup>



Scheme 1 HH 型 Pd(II) 二核錯体の異性化反応機構



(1) *Dalton Trans.*, 1497-1504 (2006).

## 論文

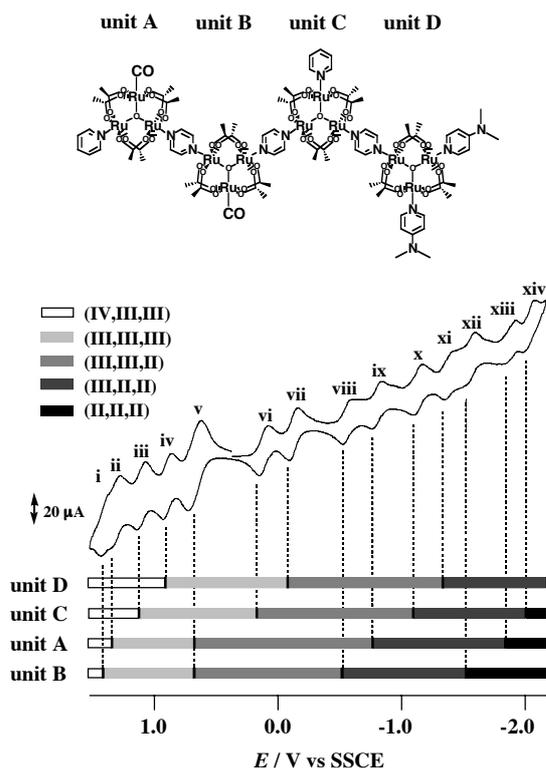
### • 原著論文

1. “Synthesis and Reactivity of the Macrobicyclic Complexes (1,5,8,12-Tetraaza-17-oxabicyclo[10.5.2]nonadecane)cobalt(III) perchlorate,  $[\text{Co}(\text{L}_1)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$ , (1,4,8,11-Tetraaza-17-oxabicyclo[9.5.3]nonadecane)cobalt(III) perchlorate,  $[\text{Co}(\text{L}_2)(\text{Cl})](\text{ClO}_4)_2$ , (4,8-Dimethyl-1,4,8,11-tetraaza-17-oxabicyclo[9.5.3]nonadecane)cobalt(III) perchlorate,  $[\text{Co}(\text{L}_3)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$  and (4,8-Dimethyl-1,5,8,12-Tetraaza-17-oxabicyclo[10.5.2]nonadecane)cobalt(III) perchlorate,  $[\text{Co}(\text{L}_4)(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$ . Crystal Structure of the  $\text{L}_2$  Complex.”  
T. Rodopoulos, K. Ishihara, M. Rodopoulos, M. J. Zaworotko, M. Maeder, and A. McAuley  
*Can. J. Chem.*, 83, 894-902 (2005).
2. “Fast Trigonal/Tetragonal Interconversion Followed by Slow Chelate-Ring Closure in the Complexation of Boronic Acids”  
Y. Yamamoto, T. Matsumura, N. Takao, H. Yamagishi, M. Takahashi, S. Iwatsuki, and K. Ishihara  
*Inorg. Chim. Acta*, 358, 3355-3361 (2005).
3. “Direct kinetic measurements for the fast interconversion process between trigonal boronic acid and tetragonal boronate ion at low temperatures”  
T. Matsumura, S. Iwatsuki, and K. Ishihara, *Inorg. Chem. Commun.*, 8, 713-716 (2005).
4. “Precise Investigation of the Axial Ligand Substitution Mechanism on the Hydrogenphosphato-bridged Lantern-Type Platinum(III) Binuclear Complex in Acidic Aqueous Solution”  
S. Iwatsuki, C. Mizushima, N. Morimoto, S. Muranaka, K. Ishihara, and K. Matsumoto  
*Inorg. Chem.*, 44, 8097-8104 (2005).
5. “Synthesis of the Aryl-Platinum(III) Dinuclear Complexes via Ortho C-H Bond Activation of Phenol and Transmetalation of Arylboronic Acid”  
M. Ochiai, K. Fukui, S. Iwatsuki, K. Ishihara, and K. Matsumoto  
*Organometallics*, 24, 5528-5536 (2005).

研究レビュー

(1) 多段階多電子の酸化還元挙動を示す多核錯体

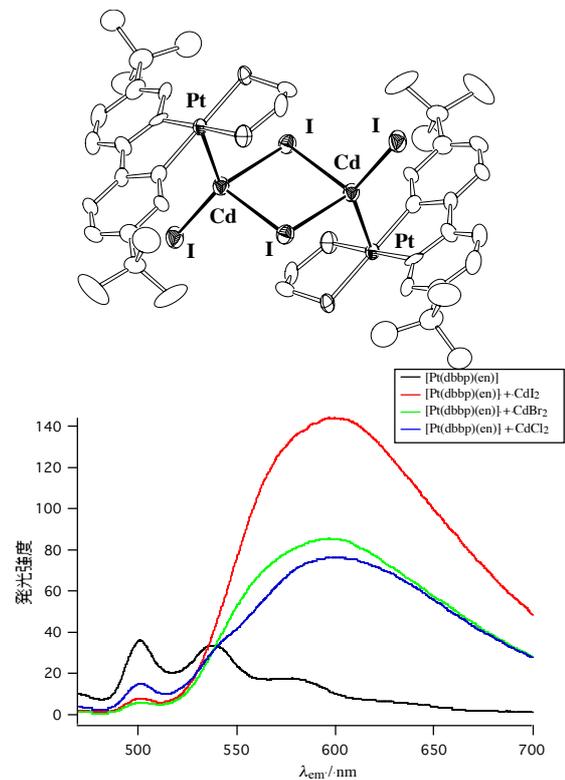
ルテニウム三核錯体,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6]^+$ , をユニットとし, CO 配位子, 2種類のピリジン誘導体を図に示すように配置した直鎖型の pyrazine 架橋4量体を合成し, その電気化学的挙動について測定を行ったところ, 14段階15電子もの酸化還元挙動を発現していることが明らかとなった. 合成した四量体が示す酸化還元電位は, 構成要素となる四つの単量体のものと比較することにより, 図のように帰属を行うことが出来た. 酸化還元電位に多少のシフトはあるもののほぼそれらの和となっており, 設計通りに機能が発現していることを示している. 本研究のような一分子で多段階多電子酸化還元挙動を示す化合物は報告例が何例か存在するが, それらは単に酸化還元能を示す化合物を集積化したにすぎないものであり, 異なる酸化還元電位を持つ数個のユニットを



組み合わせる多段階の酸化還元挙動を発現させた例はこれまで無かった.

(2) 供与結合型金属-金属間結合を有する錯体

白金錯体,  $[\text{Pt}(\text{dbbp})(\text{en})]$ , をドナーとし  $\text{CdX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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,  $[\{\text{Pt}(\text{dbbp})(\text{en})\}_2\{\text{CdX}_2\}_2]$ , であった.  $\text{X}=\text{I}$  の錯体について構造解析を行ったところ Cd-Cd 間には結合はないが Pt-Cd 距離は  $2.667(2) \text{ \AA}$  で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. またこれらの混合金属錯体の発光特性を調べたところ, 原料の白金錯体に比べ長波長シフトした非常に強度の強い発光を示すことが明らかになった. 有機 EL 素子の燐光発光試薬としての応用が期待できる.



## 論文など

### ● 原著論文

1. "14 Step 15 Electrons Reversible Redox Behavior of Tetrameric Oligomer of Oxo-Bridged Triruthenium Cluster"  
T. Hamaguchi, H. Nagino, K. Hoki, H. Kido, T. Yamaguchi, B. K. Breedlove, T. Ito  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 591-598 (2005)
2. "A rock-salt-like lattice structure consisting of monocationic and monoanionic (AuIAgICuII) supramolecular cages of D-penicillamine"  
A. Toyota, T. Yamaguchi, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto, T. Konno  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1088-1092 (2005).

### ● 競争的資金

1. 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)
2. 文部科学省科学研究補助金 特定領域研究 (配位空間・公募) 「電位勾配を有するルテニウム三核錯体多量体」 (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)
4. 日本学術振興会日米共同研究 「振動スペクトル線形解析による混合原子価状態の分子内電子移動速度の決定」 (代表)
5. 倉田奨励金 「電解ラマン分光法を用いた混合原子価錯体における分子内電子移動速度の研究」 (代表)