

アクティビティレポート 2006

早稲田大学理工学部化学科

学科構成員

- 物理化学部門

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

客員研究助手 細井 宜伸

電子状態理論研究室

教授 中井 浩巳

客員講師 SAHNOUN, Riadh

助手 山内 佑介

助手 星野 稔

助手 菊池 那明

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(DC) 中田 彩子

日本学術振興会特別研究員(DC) 小林 正人

- 有機化学部門

化学合成法研究室

教授 中田 雅久

助手 井上 雅大

助手 武田 博之

助手 宇津木 雅之

助手 渡邊 秀昭

日本学術振興会特別研究員(DC) 本間 将博

機能有機化学研究室

教授 鹿又 宣弘

反応有機化学研究室
教授

柴田 高範

- 無機・分析化学部門

無機反応化学研究室
教授

石原 浩二

錯体化学研究室
助教授

山口 正

- 生命化学部門

先端システム医生物工学研究室
特任教授

浅野 茂隆

研究レビュー

(1) ジメチルエーテル(DME)とメチルエチルエーテル(MEE)の Cu(111)および Ag(111)表面での吸着構造

超高真空条件下 80K での DME と MEE の Cu(111)と Ag(111)表面における吸着構造を赤外反射スペクトル測定と B3LYP/6-31G*レベルでのスペクトルシミュレーションをもとに検討して、両試料の Cu(110)と Ag(110)表面での吸着構造と比較した。その結果、(i) DME の C₂軸が、Cu(110)と Ag(110)表面では表面にほぼ垂直であったのに対して、Cu(111)と Ag(111)表面では Tilt 角がそれぞれ約 55°と 50°であること、(ii) MEE が、Cu(111)、Cu(110)表面で gauche 型をとるのに対して、Ag(111)、Ag(110)表面では trans 型をとること、などが明らかにされた。これらの結果は、酸素原子の不対電子の金属への配位とアルキル基と金属表面との van der Waals 相互作用にもとづいて解釈できることが示された。

(2) 和周波発生(SFG)分光法によるリン脂質/コレステロール混合単分子膜の構造解析

生体膜の主要な構成成分である L-1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocoline (DPP C) とコレステロール(chl)の混合水表面単分子膜の SFG スペクトルの膜圧依存性を測定解析して chl/DPPC 間相互作用が膜の構造を如何に既定するかを検討した。その結果、特に低膜圧(3mN/m)において 相互作用によりアルキル鎖が gauche 型を含む乱れた構造から主として trans 型からなる規則構造に変化し、かつアルキル鎖の分子軸の膜法線に対する Tilt 角が減少すること、またそれらの変化が chl のモル分率が 0.4 で極大となることを明らかにした。これらの知見は、従来のπ-A

等温線などの熱力学的測定結果とも対応して、chl/DPPC 間相互作用に関する分子論的解釈を与えた。

(3) SFG 分光法によるアゾベンゼン側鎖を含む高分子水表面単分子膜の構造解析

アゾベンゼン側鎖を有するポリビニルアルコール誘導体(6Az10PVA)の水表面単分子膜について光照射による側鎖の trans↔cis 異性化反応にともなう構造変化の詳細(Fig. 1 参照)を SFG スペクトル測定と B3LYP/6-311+G**レベルでの ab initio 計算にもとづくスペクトル解析により明らかにした。

1250-1100 cm⁻¹ 領域に観測される phenyl-O、phenyl-N

伸縮振動

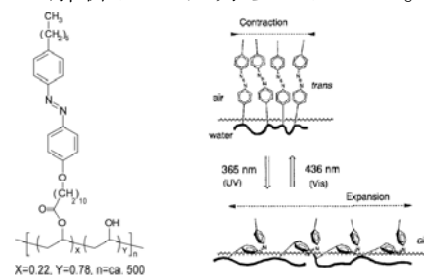


Fig. 1 6Az10PVA の trans-cis 異性化

振動バンドがアゾ基の配向変化を鋭敏に反映することが分かり、膜の圧縮による変化の詳細を明らかにすることが出来た。(Fig.2 参照)

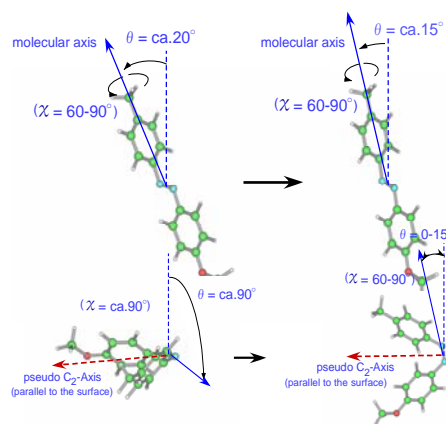


Fig. 2 膜の圧縮にともなう trans および cis 型 アゾベンゼン側鎖の配向変化

論文と著書

* 原著論文

1. “Structures of palmitoyl-L and DL-lysine monolayers at the air-water interface — Polarization modulation infrared spectroscopic study”,
K. Itoh and H. Oguri,
Langmuir. **22**, 9208 - 9213 (2006).

* 招待講演

1. “Polymerization mechanism of the Langmuir-Blodgett films of a diacetylene derivative on smooth and SERS-active Ag substrates studied by Raman microscopy”, The 20th International Conference on Raman Spectroscopy, 22 Aug. 2006, Yokohama, Japan
2. “Sum frequency generation spectroscopic study on phase transitions of phospholipids monolayers containing a poly(ethylene glycol) lipid at the air-water interface, Advanced Vibrational Spectroscopy Studies on Organic, Polymer, and Biological Surfaces, 232nd American Chemical Society National Meeting, 11 Sept. 2006, San Francisco, CA, USA.
3. “Sum frequency generation spectroscopic study on photo-induced transition of a poly(vinyl alcohol) containing azobenzene side chains at the air-water interface”, IMS Symposium — Frontier of Molecular Science Explored by Sum-Frequency Spectroscopy, Okazaki Conference Center, 6 Dec., 2006, Japan.

研究レビュー

(1) 10,12-pentacosadiynoic acid から作製したポリジアセチレン薄膜を材料とした有機電界効果トランジスタ

SiO₂ 層 (膜厚, 500 nm) を作製した n⁺-Si 基板上に Au の櫛形電極を作製し, その上に, 真空蒸着法により 10,12-pentacosadiynoic acid 薄膜を形成し, 紫外光照射によりポリジアセチレン青膜 (PDA(12,8)) を作製した. 様々なゲート電圧に対してドレイン電流とドレイン電圧の関係を測定した (図 1). PDA(12,8) は p 型半導体的な挙動を示した. ホール移動度を求めると, $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった. オン・オフ比は 1.0×10^4 であった.

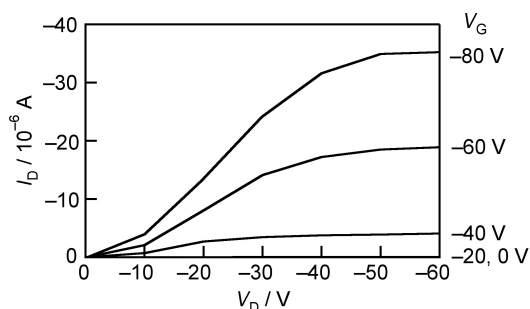


図 1. PDA(12,8) を材料としたトランジスタに関するドレイン電流・電圧の関係.
1. *Chem. Lett.*, **35**, 20 (2006).

(2) 赤外シュタルクスpekトル測定のための電界効果トランジスタ配置

poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLG) 薄膜の赤外シュタルクスpekトルを, 標準的なセルではなく, 電界効果トランジスタ素子で測定した. 観測シュタルクスpekトルは, 既報データと良い一致を示した. 観測された NH 伸縮, C=O 伸縮, アミドバンドの 2 次微分成分から PBLG 層の平均電場を見積もった. この電場の値を用いることにより, 他の物質に関しても, 電界効果トランジスタ配置を利用して, 赤外シュタルクスpekトル効果の測定が可能である.

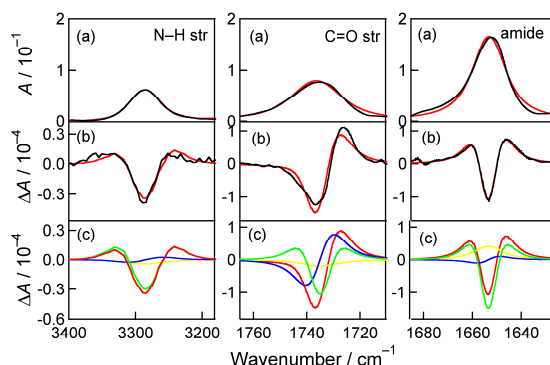


図 2. (a) PBLG FET 型セルの赤外スペクトル, (b) 観測赤外シュタルクスpekトル (黒); (c) 分解した 0 次 (黄), 1 次 (青) 2 次 (緑) 微分スペクトル成分と和 (赤).
6. *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **7**, 456 (2006).

(3) 高分子電界効果トランジスタの電圧誘起赤外吸収

n-Si(G)/SiO₂/MEH-PPV/Au(S&D) 構造の電界効果トランジスタを作製した. ソースとドレイン電極を短絡したダイオード構造で, ゲート電圧誘起赤外吸収スペクトルを差赤外分光法により測定した. 観測スペクトルを, 電界効果で注入された正キャリア (ポラロン) に帰属した. 1510 cm⁻¹ バンドの吸収断面積を $7.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ と見積もった. ゲート電圧を高くすると電圧誘起赤外強度すなわちキャリア密度は単調に大きくなったが, 飽和する傾向を示した.

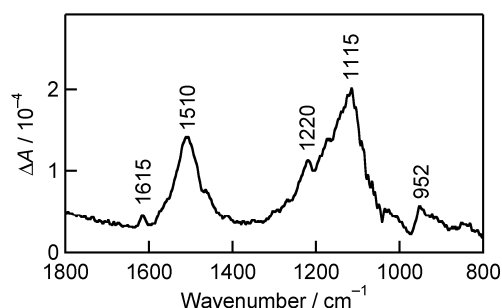


図 3. n-Si(G)/SiO₂/MEH-PPV/Au(S&D) 構造のデバイスからの電圧誘起赤外吸収. -40 V と 5 V の差スペクトル.
7. *Vib. Spectrosc.*, **42**, 156 (2006).

論文など

● 原著論文

1. "Organic Field-Effect Transistor Based on Polydiacetylene Prepared from 10, 12-Pentacosadiynoic Acid"
T. Koyanagi, M. Muratsubaki, Y. Hosoi, (T. Shibata), (K. Tsutsui), (Y. Wada), and Y. Furukawa
Chem. Lett., **35**(1), 20–21 (2006).
2. "DFT Oligomer Approach to Vibrational Spectra of Poly(p-phenylenevinylene)"
K. Honda, Y. Furukawa, and H. Nishide
Vib. Spectrosc., **40**(2), 149–154 (2006).
3. "Synthesis and Properties of a New Kinetically Stabilized Digermene: New Insights for a Germanium Analogue of an Alkyne"
(Y. Sugiyama), (T. Sasamori), Y. Hosoi, Y. Furukawa, (N. Takagi), (S. Nagase), and (N. Tokitoh)
J. Am. Chem. Soc., **128**(3), 1023–1031 (2006).
4. "Voltage-Induced Infrared Spectra from the Organic Field-Effect Transistor Based on the *N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)"
H. Tsuji and Y. Furukawa
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **455**(1), 353–359 (2006).
5. "Synthesis and Characterization of Two Isomers of 14-Electron Germaaromatics: Kinetically Stabilized 9-Germaanthracene and 9-Germaphenanthrene"
(T. Sasamori), (K. Inamura), (W. Hoshino), (N. Nakata), (Y. Mizuhata), Y. Watanabe, Y. Furukawa, and (N. Tokitoh)
Organometallics, **25**(13), 3533–3536 (2006).
6. "Field-Effect Transistor Configuration for the Measurement of Infrared Stark Spectra"
K. Suzuki, K. Takashima, and Y. Furukawa
Sci. Tech. Adv. Mat., **7**(5), 456–460 (2006).
7. "Voltage-Induced Infrared Absorption from Polymer Field-Effect Transistors"
T. Koyanagi, S. Furukawa, (K. Tsutsui), (Y. Wada), and Y. Furukawa
Vib. Spectrosc., **42**(1), 156–160 (2006)..
8. "One-Electron Reduction of Kinetically Stabilized Dipnictenes: Synthesis of Dipnictene Anion Radicals"
(T. Sasamori), (E. Mieda), (N. Nagahora), (K. Sato), (D. Shiomi), (T. Takui), Y. Hosoi, Y. Furukawa, (N. Takagi), (S. Nagase), and (N. Tokitoh)
J. Am. Chem. Soc., **128**(38), 12582–12588 (2006).
9. "Synthesis and Properties of 9-Anthryldiphosphene"
(T. Sasamori), (A. Tsurusaki), (N. Nagahora), (K. Matsuda), (Y. Kanemitsu), Y. Watanabe, Y. Furukawa, and (N. Tokitoh)
Chem. Lett., **35**(12), 1382–1383 (2006).

- 招待・依頼講演

1. "Raman Spectroscopy of Organic Electronic Devices"
The 20th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2006), Yokohama, Japan, August 20-25, 2006.
2. 「赤外・ラマン分光法による分光分析」
平成 18 年度日本分光学会赤外ラマン分光部会講習会「振動スペクトルの解析法」, 幕張メッセ国際会議場, 2006 年 8 月 30 日.
3. 「有機薄膜・デバイス研究の現状」
SPring-8 ワークショップ"有機薄膜・デバイス研究と SPring-8", 主婦会館プラザエフ (東京), 2006 年 10 月 27 日.
4. 「有機半導体薄膜の構造と有機薄膜トランジスタ」
名古屋大学工学研究科応用物理学教室談話会, 2006 年 11 月 21 日.
5. 「有機電子デバイスの in situ 構造解析」
"ラマン分光による最先端解析"に関するシンポジウム, レニショー社 (東京), 2006 年 11 月 24 日.
6. 「有機薄膜トランジスタ研究の現状 材料, 構造, 機能」
京都大学化学研究所講演会, 京都大学化学研究所 (京都), 2006 年 11 月 27 日.
7. 「研究開発と IR 分光」
第 25 回湘南ハイテクセミナー 研究開発と分析技術, KU ポートスクウェア (横浜), 2006 年 12 月 5 日.

- 特許

1. 特願, 2006-29690, 「有機エレクトロルミネッセンス素子」, 古川行夫, 山田哲平, 小野善伸, (2006 年 2 月 7 日).

- 受賞

1. 日本化学会第 86 春季年会学生講演賞 梶山卓郎
「多層型有機 EL 素子のラマン散乱における定在波の効果」

- 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 萌芽研究「振動シュタルク効果の新しい測定法と解析法の開発」(代表)

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)
4. 21世紀 COE「実践的ナノ化学教育研究拠点」(分担)
5. ハイテクリサーチセンター「分子設計による機能性新素材の開発」(分担)

研究レビュー

(1) エネルギー密度解析を用いた銅(111)表面に対する分子吸着系の解析

固体表面への吸着現象は触媒反応や電極反応のメカニズムとして興味深く、量子化学計算を用いた研究も多数行われてきた。その際、表面の一部を切り出すクラスターモデルがよく用いられるが、人為的な端が存在するためモデルクラスターの妥当性は必ずしも自明ではなかった。本研究では、銅(111)表面に対する HCOO の吸着反応に対して、我々の研究室で開発したエネルギー密度解析(EDA)により、モデルクラスターの妥当性の検証に成功した。

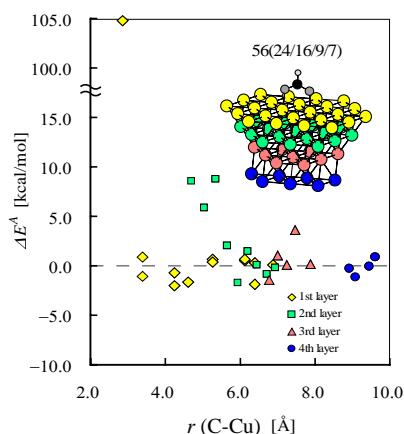


Fig. 1. Energy density changes in Cu atoms for the formate adsorption onto the cluster model $\text{Cu}_{56(24/16/9/7)}$.

[8] *J. Comput. Chem.*, **27** (8), 917-925 (2006).

(2) 内殻および Rydberg 励起状態計算に適したハイブリッド汎関数の開発

時間依存(TD)密度汎関数理論(DFT)は、少ない計算コストで価電子励起に関して定量的な結果を与えることから近年広く用いられるようになった。しかし、従来の交換-相関汎関数を用いて TDDFT 計算を行った場合、内殻励起エネルギーを 10 eV 以上も過大評価することがわかった。そこで、この状態を定量的に記述できる汎関数を開発し、いくつかの分子に適用しその有効性を確かめた。

[3] *J. Chem. Phys.*, **124** (9), 094105 (2006);

[9] *J. Chem. Phys.*, **125** (6), 064109 (2006).

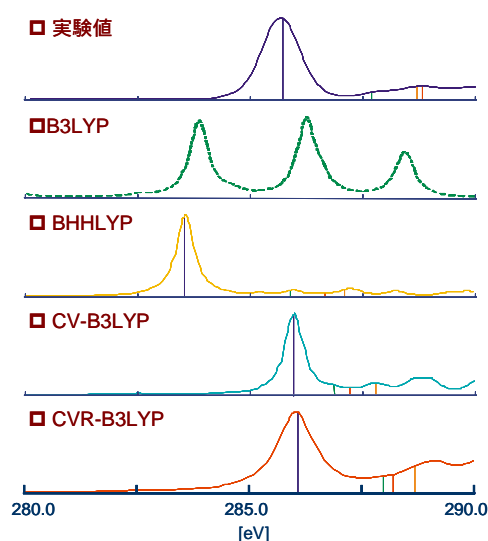


Fig. 2. Core-Rydberg excitation spectra for acetylene obtained by using the CV-B3LYP, CVR-B3LYP, and conventional hybrid functionals.

(3) 分割統治法に基づく 2 次摂動計算法の開発

当研究室では、DFT 計算に対する $O(N)$ 法である分割統治(DC)法を Hartree-Fock(HF)法へ拡張してきた。本研究では、DC-HF 法で得られた密度行列から直接 2 次摂動(MP2)エネルギーを計算することができる手法を検討した。まず、Surján が提案した HF 密度行列(DM)を用いて MP2 エネルギーを計算する DM-Laplace MP2 法を実装し、続いて DC-HF 計算プログラムと組み合わせることで上記の目的を達成した。

[4] *Chem. Phys. Lett.*, **420** (1-3), 250-255 (2006);

[11] *J. Chem. Phys.*, **125** (20), 204106 1-8 (2006).

(4) 高精度な非断熱理論理論の開発

昨年に引き続き電子・核波動関数を同時に求める NOMO 法の高精度化を行った。本研究では、並進・回転運動を分離する TRF-NOMO 法に対する MP2 プログラムを実装した。また、テーラー展開の打ち切りについても数値検証した。

[6] *J. Chem. Phys.*, **124** (19), 194110 1-10 (2006);

[10] *J. Chem. Theory Comp.*, **2** (6), 1544-1550 (2006).

論文と著書

● 原著論文

1. “Periodic-boundary-condition calculation using Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional: Electronic structure of anatase and rutile TiO₂”,
H. Nakai, J. Heyd, G. E. Scuseria,
J. Comput. Chem. Jpn., **5** (1), 7-18 (2006).
2. “Time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations for core-excited states: Assessment of an exchange functional combining the Becke88 and van Leeuwen-Baerends-type functionals”,
Y. Imamura, H. Nakai,
Chem. Phys. Lett., **419** (1-3), 297-303 (2006).
3. “Time-dependent density functional theory calculations for core excited states: Assessment of standard exchange-correlation functionals and development of a novel hybrid functional”,
A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai,
J. Chem. Phys., **124** (9), 094105 1-9 (2006).
4. “Implementation of Surján’s density matrix formulae for calculating second-order Møller-Plesset energy”,
M. Kobayashi, H. Nakai,
Chem. Phys. Lett., **420** (1-3), 250-255 (2006).
5. “Non-Born-Oppenheimer effects predicted by translation-free nuclear orbital plus molecular orbital method”,
K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai,
Chem. Phys. Lett., **421** (1-3), 72-76 (2006).
6. “Elimination of translational and rotational motions in nuclear orbital plus molecular orbital theory: Application of Møller-Plesset perturbation theory”,
M. Hoshino, H. Nakai,
J. Chem. Phys., **124** (19), 194110 1-10 (2006).
7. “Natural atomic orbital based energy density analysis: Implementation and applications”,
T. Baba, M. Takeuchi, H. Nakai,
Chem. Phys. Lett., **424** (1-3), 193-198 (2006).
8. “Energy density analysis of cluster size dependence of surface-molecule interactions (II): Formate adsorption onto a Cu(111) surface”,
H. Nakai, Y. Kikuchi,
J. Comput. Chem., **27** (8), 917-925 (2006).

9. “Hybrid exchange-correlation functional for core, valence, and Rydberg excitations: Core-valence-Rydberg B3LYP”,
A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai,
J. Chem. Phys., **125** (6), 064109 1-9 (2006).
10. “Elimination of translational and rotational motions in nuclear orbital plus molecular orbital theory: Contribution of the first-order rovibration coupling”,
K. Miyamoto, M. Hoshino, H. Nakai,
J. Chem. Theory Comp., **2** (6), 1544-1550 (2006).
11. “Second-order Møller-Plesset perturbation energy obtained from divide-and-conquer Hartree-Fock density matrix”,
M. Kobayashi, T. Akama, H. Nakai,
J. Chem. Phys., **125** (20), 204106 1-8 (2006).

● **招待講演**

1. “Development of rigorous non-Born-Oppenheimer theory”, *XIIIth ICQC Before Satellite in Tokyo ‘Chemical Accuracy and Beyond’* (Tokyo), May 17-19, 2006.
2. “Development of rigorous nonadiabatic theory and its applications”, *11th European Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics* (St. Petersburg, Russia), August 20-25, 2006.
3. “Born-Oppenheimer 近似の 80 年を振り返って”, 第 13 回理論化学シンポジウム (湘南国際村センター, 葉山), 2006 年 9 月 14 ~ 16 日.
4. “ガウス基底周期境界条件(GTO-PBC)計算の理論的背景といくつかの応用”, 新化学発展協会先端化学技術部会講演会(東京), 2006 年 11 月 21 日.
5. “量子化学計算の現状と新たな取り組み”, 第 24 回 CMS Seminar (物質・材料研究機構, つくば), 2006 年 7 月 12 日.

● **国際学会**

1. “Development and assessment of Core-Valence-Rydberg B3LYP hybrid functional”, A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai *XIIIth ICQC Before Satellite in Tokyo ‘Chemical Accuracy and Beyond’* (Tokyo), May 17-19, 2006.
2. “Development of density-matrix Laplace MP2 method”, M. Kobayashi, H. Nakai, *XIIIth ICQC Before Satellite in Tokyo ‘Chemical Accuracy and Beyond’* (Tokyo), May 17-19, 2006.
3. “Divide-and-conquer method including exact exchange interactions”, T. Akama, M. Kobayashi, H. Nakai, *XIIIth ICQC Before Satellite in Tokyo ‘Chemical Accuracy and Beyond’* (Tokyo), May 17-19, 2006.

4. “Grid-based energy density analysis: Implementation and applications”, A. Takahashi, Y. Imamura, H. Nakai, *XIIth ICQC Before Satellite in Tokyo ‘Chemical Accuracy and Beyond’* (Tokyo), May 17-19, 2006.
5. “Analysis technique of energy transfer dynamics in ab initio molecular dynamics simulations”, Y. Yamauchi, H. Nakai, *XIIth ICQC Before Satellite in Tokyo ‘Chemical Accuracy and Beyond’* (Tokyo), May 17-19, 2006.
6. “Development and assessment of grid-based energy density analysis”, Y. Imamura, A. Takahashi, H. Nakai, *XIIth International Congress of Quantum Chemistry* (Kyoto), May 21-26, 2006.
7. “Novel treatment of energy transfer in ab initio molecular dynamics simulations”, Y. Yamauchi, H. Nakai, *XIIth International Congress of Quantum Chemistry* (Kyoto), May 21-26, 2006.
8. “Development of a novel exchange-correlation functional for core, valence, and Rydberg excitations: CVR-B3LYP”, A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai *XIIth International Congress of Quantum Chemistry* (Kyoto), May 21-26, 2006.
9. “Implementation of density-matrix Laplace MP2 method and its application”, M. Kobayashi, H. Nakai, *XIIth International Congress of Quantum Chemistry* (Kyoto), May 21-26, 2006.
10. “Implementation of the divide-and-conquer method with exact exchange interactions”, T. Akama, M. Kobayashi, H. Nakai, *XIIth International Congress of Quantum Chemistry* (Kyoto), May 21-26, 2006.

● 競争的資金

1. 科学研究費補助金 特定領域研究『実在系の理論化学』「高速化量子ダイナミクス理論の開発」(研究代表, 平成 18-21 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. 次世代スーパーコンピュータプロジェクト ナノ分野グランドチャレンジ研究開発(グループリーダー: 平田文男)「固体触媒の励起過程を取り扱う理論的手法の開発と酸化チタン系への応用」(分担研究代表, 平成 18-24 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).

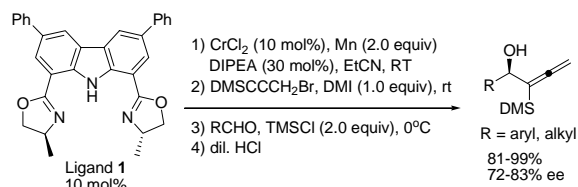
3. 21 世紀 COE『実践的ナノ化学教育研究拠点』(プロジェクト代表: 竜田邦明) 分子ナノ科学「ナノ分子設計に向けた量子化学的手法の開発とその応用」(研究分担, 平成 15-18 年度).

化学合成法研究室 (中田研究室)

研究レビュー

触媒的不斉野崎 檜山アレニル化反応

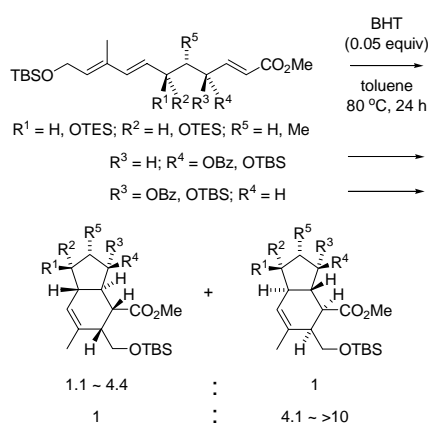
独自に開発した不斉配位子(1)が触媒的不斉野崎 檜山アレニル化反応に有効であることを見出した。アルキン末端を DMS 基で保護したプロパルギルプロマイドを用いると、生成物が 81-99% , 72-83% ee で得られる。これは、触媒的不斉野崎 檜山アレニル化反応の世界初の成功例である。



1) Inoue, M.; Nakada, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 252–255.

(E,E,E)-nona-1,6,8-triene 類の立体選択的 IMDA 反応

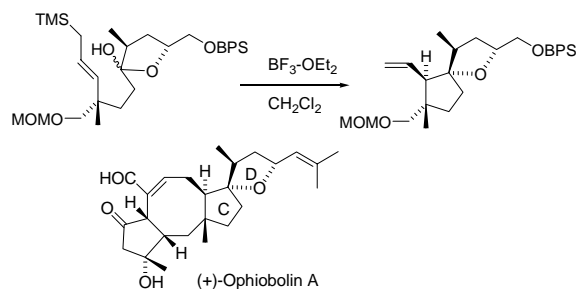
(E,E,E)-ノナ-1,6,8-トリエン類の IMDA 反応において、親ジエン部分のアリル位水酸基の立体配置が IMDA 反応の立体選択性と密接な関連があることを見出した。



2) Suzuki, T.; Tanaka, N.; Matsumura, T.; Hosoya, Y.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1593–1598.

(+)-Ophiobolin A の不斉合成研究

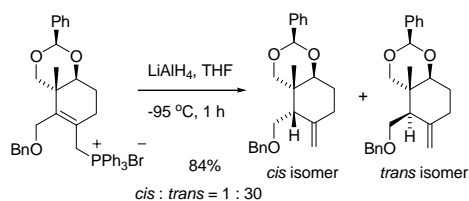
(+)-Ophiobolin A のスピロ CD 環部分の立体選択的不斉合成に世界で初めて成功した。



3) Noguchi, N.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2039–2042.

アリルホスホニウム塩の S_N2'還元を活用する Taxol C 環部分の高立体選択的構築

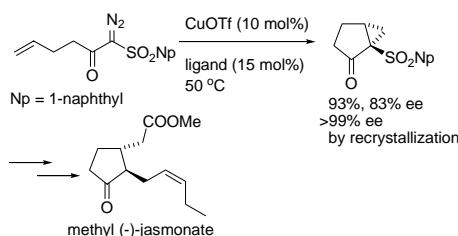
アリルホスホニウム塩の S_N2'還元を活用し、Taxol B,C 環の trans 縮環部位を高立体選択的に構築した。アリルホスホニウム塩の立体選択的 S_N2'還元は世界初の例である。



4) Utsugi, M.; Miyano, M.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2973–2976.

α-ジアゾβ-ケトナフチルスルホンの触媒的不斉分子内シクロプロパン化反応を活用する (-)-Methyl Jasmonate の不斉全合成

α-ジアゾβ-ケトナフチルスルホンの触媒的不斉分子内シクロプロパン化反応が、再結晶により光学的に純粋にできる生成物を高収率、高エナンチオ選択的に与えることを見出し、それを活用する光学的に純粋な (-)-Methyl Jasmonate の不斉全合成に成功した。また、アリールスルホン部分の構造とエナンチオ選択性の相関関係を明かにした。

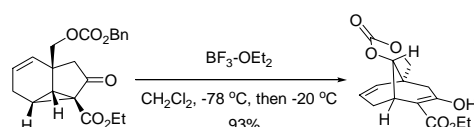


5) Takeda, H.; Watanabe, H.; Nakada, M. *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 8054–8063.

7) Takeda, H.; Nakada, M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 2896–2906

tricyclo[4.4.0.0^{5,7}]dec-2-ene 類の位置選択的開環による bicyclo[3.3.1]nonane 類の新合成

benzylcarbonate を有する tricyclo [4.4.0.0^{5,7}]dec-2-ene 類は、Lewis 酸触媒による位置選択的開環が進行し、bicyclo[3.3.1]nonane 類を高収率で与えることを見出した。



6) Abe, M.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6347–6351.

● 原著論文

1. Studies into Asymmetric Catalysis of Nozaki-Hiyama Allenylation
Inoue, M.; Nakada, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 252–255.
2. Studies on the diastereoselectivity in the IMDA reactions of terminally activated (*E,E,E*)-nona-1,6,8-trienes
Suzuki, T.; Tanaka, N.; Matsumura, T.; Hosoya, Y.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1593–1598.
3. Synthetic Studies on (+)-Ophiobolin A: Asymmetric Synthesis of the Spirocyclic CD-Ring Moiety
Noguchi, N.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2039–2042.
4. Highly Stereoselective Construction of the Taxol C-Ring via S_N2' Reduction of an Allylic Phosphonium Salt
Utsugi, M.; Miyano, M.; Nakada, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2973–2976.
5. Asymmetric Total Synthesis of Enantiopure (-)-Methyl Jasmonate via Catalytic Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation of α -Diazo- β -keto Sulfone
Takeda, H.; Watanabe, H.; Nakada, M. *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 8054–8063.
6. New Construction of the Bicyclo[3.3.1]nonane System via Lewis Acid Promoted Regioselective Ring-Opening Reaction of the Tricyclo[4.4.0.0^{5,7}]dec-2-ene Derivative
Abe, M.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6347–6351.
7. Studies on the Structure-enantioselectivity Relationships in the Catalytic Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation Reaction of the α -Diazo- β -keto Sulfones Possessing a Methyl-substituted Phenyl group
Takeda, H.; Nakada, M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 2896–2906.

● 招待講演

1. Synthetic Studies on Erinacines
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
2. Asymmetric Total Synthesis of Bioactive Polycyclic Natural Products
9th International Symposium for Chinese Organic Chemists
Singapore, December, 2006.

● 国際学会

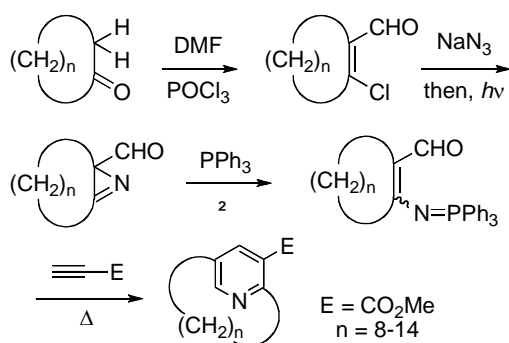
1. Synthetic Studies on Erinacines,
Takano, M.; Watanabe, H.; Umino, A.; Kashiwa, S.; Tanaka, T.; Ito, T.; Ishikawa, H. and Nakada, M.
The International Symposium on Chemistry, Biology & Medicine
Paphos, Cyprus, May, 2006.

2. Studies on Asymmetric Total Synthesis of (–)-FR182877
Tanaka, N.; Suzuki, T.; Hosoya, Y. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
3. Studies on Asymmetric Total Synthesis of Hyperforin
Abe, M. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
4. Stereocontrolled Total Synthesis of (+)-FR901516
Inoue, M. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
5. Studies on Asymmetric Total Synthesis of Taxol
Utsugi, M.; Miyamoto, H. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
6. Synthetic Studies on (–)-Scabronine A
Watanabe, H. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
7. Total Synthesis of Natural Products via Catalytic Asymmetric Intramolecular Cyclopropanation
Takeda, H. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
8. Synthetic Studies on Enantiopure (+)-Digitoxigenin
Honma, M. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
9. Studies on Enantioselective Total Synthesis of (+)-Ophiobolin A
Noguchi, N. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.
10. Further Synthetic Studies on (+)-Phomopsidin
Hayashi, N.; Usui, K.; Suzuki, T. and Nakada, M.
International Conference on Biodiversity and Natural Products (ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC), Kyoto, July, 2006.

研究レビュー

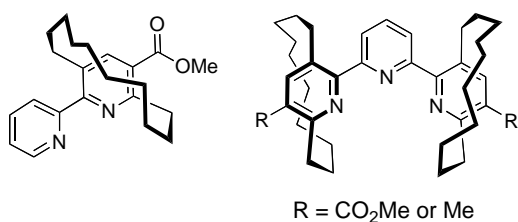
- (1) 様々な架橋鎖長を有する面不斉 pyridine の合成とその動的挙動に関する研究

様々な長さのメチレン架橋鎖 ($n = 8-14$) を有する $[n](2,5)$ parapyridinophane の合成を行い、架橋鎖長と面不斉の異性化に関する構造上の特徴を明らかにした。ここでは、炭素数 10 以上の架橋鎖を有する pyridinophane が室温で安定に面不斉を保持すること、炭素数 11 以上では室温で面不斉が保持されず、ラセミ化を伴う架橋鎖の“なわとび運動”が進行することを明らかにした。



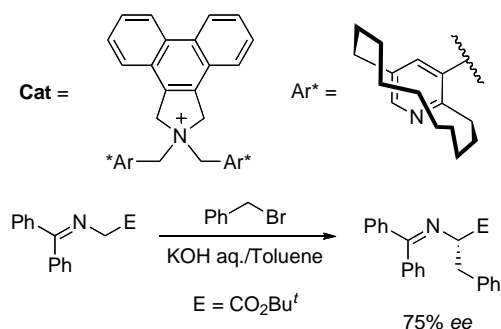
- (2) 新規面不斉 bipyridine および面不斉 terpyridine 配位子の合成

シクロファン構造を有する面不斉 bipyridine および terpyridine 配位子の合成法を開発した。前者は、架橋ニコチン酸エステルから数工程で得られる 6-bromo[10](2,5)parapyridinophane と 2-zincpyridine との Negishi coupling により効率的に合成し、また後者は 2 分子の 6-bromopyridinophane と 2,6-bisstanlypyridine との Stille coupling により合成した。



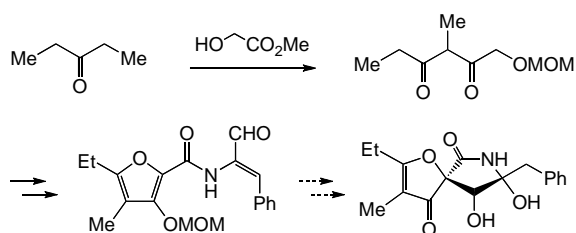
- (3) 二つの面不斉 pyridine を持つ相間移動触媒の合成と不斉反応

複数の面不斉 pyridinophane を有し、かつ中心に phenanthrene 部位を組み込んだ新たな四級アンモニウム塩を合成して相間移動触媒活性を検討した。下図に示した glycine 誘導体の不斉アルキル化反応を行った結果、最大 75% ee で不斉ベンジル化が進行することを見いだした。この結果は、pyridinophane 型の相間移動触媒としては、これまでで最も高い不斉収率を与えるものであり、類似のベンゼン型 cyclophane 相間移動触媒よりも高い立体選択性を示すことが明らかとなった。



- (4) 血管新生抑制剤 azaspirene モデル分子の合成研究

血管新生抑制作用を有する (-)-azaspirene のモデル分子として、5 員環スピロ構造を有する標的化合物を設定し、5 員環骨格の異性化反応を利用する合成ルートを考案した。本年度は鍵中間体となる furanone 誘導体の合成を行った。



論文など

● 原著論文

1. “Synthesis of Bridged Nicotines Having [n](2,5)Pyridinophane Skeletons (n = 8-14)”
N. Kanomata, S. Yamada, T. Ohhama, A. Fusano, Y. Ochiai, J. Oikawa,
M. Yamaguchi, and F. Sudo
Tetrahedron **2006**, 62, 4128-4138.

● 国際学会

1. “Synthesis of planar-chiral bridged bipyridines and terpyridines”
N. Kanomata, J. Suzuki, and H. Kubota
232th ACS National Meeting, San Francisco, U.S.A, September **2006**

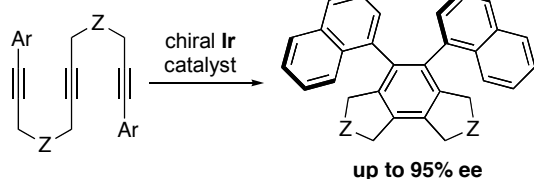
● 競争的資金

1. 私立大学学術研究高度化推進事業・学術フロンティア推進事業, 「高度先進医療を支援するハイパフォーマンスバイオマテリアルの創製とその医療用デバイスとしての応用」(研究分担, 平成 18-23 年度)
2. 明治大学科学技術研究所・重点研究 A, 「生体吸収性セラミックス中空微小球の創製とその高度癌治療への応用」(研究分担, 平成 19-24)

研究レビュー

(1) トリインの分子内不斉[2+2+2]付加環化反応による隣接する軸不斉の構築

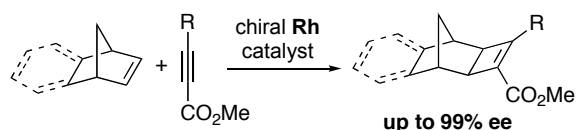
[IrCl(cod)]₂ と光学活性二座ホスフィン配位子より系中で調製されるキラルイリジウム触媒を用い、3つのアルキン部位をもつトリインの分子内[2+2+2]付加環化反応を検討した。その結果、オルト位に連続した軸不斉を有するオルトジアリールベンゼン誘導体が高収率、高不斉収率で生成した。1,2-ジ(1-ナフチル)ベンゼンでは室温で単結合が自由回転し軸不斉を持たないことから、ベンゼン環に縮環する2つの環とナフタレン環の立体反発により回転が抑制され、軸不斉が創出される、と考えられる。



4. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 614.

(2) ノルボルネン類とアルキンの分子間不斉[2+2]付加環化反応による光学活性四員環の合成

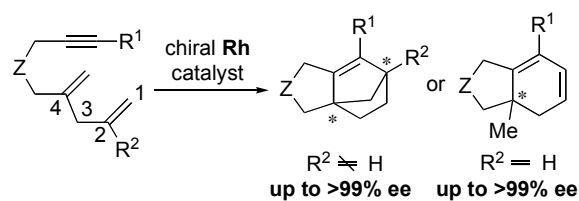
[Rh(cod)₂][BF₄] と光学活性二座ホスフィン配位子より系中で調製されるキラルロジウム触媒を用いると、ノルボルネン類とアルキンの[2+2]付加環化反応が進行し、シクロブテン骨格をもつ三、四環性の光学活性化合物が得られた。アルキン上のエステル基が高収率、高不斉収率実現のために重要である。



5. *Org. Lett.* **2006**, 8, 1343.

(3) 1,4-ジエン-インの分子内[2+2+2]付加環化反応による不斉四級炭素の構築

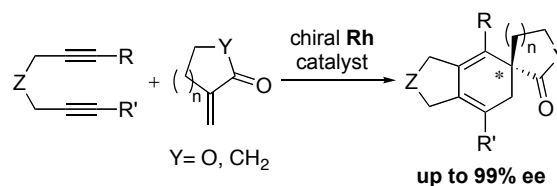
キラルロジウム触媒存在下、分子内に非共役なジエン部位とアルキン部位を有する1,4-ジエン-インの反応を検討した。その結果、2位に置換基を有する基質の場合(R²≠H)、2つの不斉四級炭素を有し、かつ歪みを持つ三環性化合物が生成した。一方、2位に置換基を持たない基質の場合(R²=H)、不斉四級炭素を1つもつ二環性化合物が得られた。いずれの場合も高エナンチオ選択的に反応が進行した。



8. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11766.

(4) ジインと1,1-二置換アルケンの分子間[2+2+2]付加環化反応による不斉スピロ骨格の構築

キラルロジウム触媒存在下、1,6-ジインと非対称な環状エキソメチレン化合物の分子間[2+2+2]付加環化反応が進行し、シクロ-1,3-ジエン部分をもつキラルスピロ化合物が高不斉収率で得られた。本反応は、非対称1,1-二置換アルケンを用いても進行することから、汎用性の高い不斉四級炭素のエナンチオ選択的な構築法と言える。



9. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13686.

論文など

● 原著論文

1. “Organic Field-effect Transistor Based on a Thin Film of Polydiacetylene Prepared from 10,12-Pentacosadiynoic Acid”
T. Koyanagi, M. Muratsubaki, Y. Hosoi, T. Shibata, K. Tsutsui, Y. Wada, and Y. Furukawa
Chem. Lett., **2006**, 20-21.
2. “Synthesis of Functionalized Benzylsilanes from Arylzinc Compounds and (Iodomethyl)trimethylsilane by Means of a Novel Rh Catalysis”
H. Takahashi, K. M. Hossain, Y. Nishihara, T. Shibata, and K. Takagi
J. Org. Chem., **2006**, *71*, 671-675.
3. “Cationic Au(I)-Catalyzed Cycloisomerization of Aromatic Enynes for the Synthesis of Substituted Naphthalenes”
T. Shibata, Y. Ueno, and K. Kanda
Synlett, **2006**, 411-414.
4. “Enantioselective Intramolecular [2+2+2] Cycloaddition of Triynes for the Synthesis of Atropisomeric Chiral *ortho*-Diarylbenzene Derivatives”
T. Shibata, K. Tsuchikama and M. Otsuka
Tetrahedron: Asymmetry, **2006**, *17*, 614-619.
5. “Rh-Catalyzed Enantioselective [2+2] Cycloaddition of Alkynyl Esters and Norbornene Derivatives”
T. Shibata, K. Takami, and A. Kawachi
Org. Lett. **2006**, *8*, 1343-1345.
6. “Novel Rh Catalysis in Cross-Coupling between Alkyl Halides and Arylzinc Compounds Possessing *ortho*-COX (X = OR, NMe₂, or Ph) Groups”
H. Takahashi, S. Inagaki, Y. Nishihara, T. Shibata, and K. Takagi
Org. Lett. **2006**, *8*, 3037-3040.
7. “Cationic Au(I)- and Pt(II)-Catalyzed Silylation of Alcohols Using Allylsilanes”
T. Shibata, K. Kanda, Y. Ueno, and R. Fujiwara
Bull. Chem. Soc. Jpn., **2006**, *79*, 1146-1147.
8. “Enantioselective Intramolecular [2+2+2] Cycloaddition of 1,4-Diene-yne: A New Approach to the Construction of Quaternary Carbon Stereocenters”
T. Shibata and Y. Tahara
J. Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 11766-11767.
9. “Highly Enantioselective Construction of a Chiral Spirocyclic Structure by the [2+2+2] Cycloaddition of Diynes and *exo*-Methylene Cyclic Compounds”

K. Tsuchikama, Y. Kuwata, and T. Shibata
J. Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 13686-13687.

10. "Iridium-Catalyzed Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition of Diynes and Monoalkynes for the Generation of Axial Chiralities"

T. Shibata, Y. Arai, K. Takami, K. Tsuchikama, T. Fujimoto, S. Takebayashi, and K. Takagi
Adv. Syn & Cat., **2006**, *348*, 2475-2483.

● 総説論文

1. "Recent Advances in the Catalytic Pauson-Khand-Type Reaction"

T. Shibata
Adv. Syn & Cat., **2006**, *348*, 2328-2336.

● 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)

研究レビュー

(1) $\text{RB}(\text{OH})_2$ と 2,2'-ビフェノールのアルカリ性水溶液中の反応

ホウ酸類は古くからジオール類と反応することが知られ、これまでボロン酸($\text{RB}(\text{OH})_2$)を反応中心として含む数多くの糖類の蛍光センサーが開発されてきた。これらは主にアルカリ性水溶液中でのみセンサーとして働くことから、アルカリ性における主な化学種であるボロン酸イオンだけがセンサーとして働くものとして反応機構が記述されている。従来、四面体型四配位のボロン酸イオンは二座配位子に対して、平面三配位のボロン酸よりも数桁速く反応すると言われてきたが、実際にはボロン酸イオンの速度定数は実測されておらず、推定上限値だけが報告されているに過ぎない。実測されていない要因は、通常の反応系では所謂 proton ambiguity を避けられないこの反応の特殊性がある。そこで我々は、proton ambiguity を積極的に利用して、ボロン酸イオンの推定上限値を引き下げようと考えた。そして、 $\text{p}K_a$ の低いボロン酸と $\text{p}K_a$ のできるだけ高い芳香族ジオールとの反応の精密測定をアルカリ性において行えばよいという結論に至った。

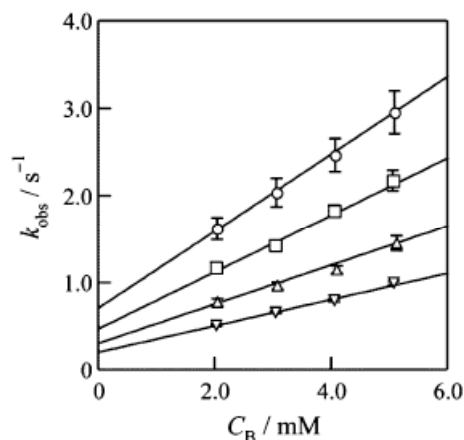


図1. 2,4- $\text{F}_2\text{PhB}(\text{OH})_2$ と 2,2'-biphenol の反応の k_{obs} の C_B 依存性 ($I = 0.10 \text{ M}$, 25°C)
 $[\text{H}^+]/\text{M} = 6.76 \times 10^{-8}$ (○), 4.47×10^{-8} (□),
 2.88×10^{-8} (△), 1.91×10^{-8} (▽).

配位子の総濃度 (C_L) がボロン酸の総濃度 (C_B) に対して大過剰 ($C_B \ll C_L$) の条件下で得られた擬一次の条件速度定数 (k_{obs}) の C_B および $[\text{H}^+]$ 依存性を図1に示す。図1中の直線の傾きは、pHが高くなるに従い小さくなっており、ボロン酸イオンの方が活性が低いことを示唆している。図1の結果を詳細に解析することにより、表1の値を得た。

表1. $\text{RB}(\text{OH})_2$ と 2,2'-biphenol および 2,3-dihydroxynaphthalene とのアルカリ性水溶液中における反応の速度定数

RB(OH) ₂	pK _a ^b	RB(OH) ₂		RB(OH) ₃ ⁻
		k ₁ /M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂ /M ⁻¹ s ^{-1c}	k ₃ /M ⁻¹ s ^{-1c}
2,2'-Biphenol				
		H ₂ L	HL ⁻	H ₂ L
2,4-F ₂ PhB(OH) ₂	7.12	1100 ± 100	480 ± 40	160 ± 20
3-CF ₃ PhB(OH) ₂	7.87	590 ± 30	170 ± 10	390 ± 30
PhB(OH) ₂	8.72	130 ± 10	29 ± 1	850 ± 20
2,3-Dihydroxynaphthalene				
		H ₂ L	HL ⁻	H ₂ L
2,4-F ₂ PhB(OH) ₂	7.12	3600 ± 100	(3.8 ± 0.1) × 10 ⁵	7800 ± 100
4-Isopropyltropolone ^d				
		HL	L ⁻	HL
m-NO ₂ PhB(OH) ₂	7.04	790	170	150

^a $I = 0.10 \text{ M}$ and $T = 25^\circ\text{C}$. ^b Reference 1. ^c Upper limit estimated. ^d Reference 10.

表1の結果より、(i)アルカリ性条件下においても三配位のボロン酸 ($\text{RB}(\text{OH})_2$) は常に反応活性である、(ii) 四配位のボロン酸イオン ($\text{RB}(\text{OH})_3^-$) が $\text{RB}(\text{OH})_2$ よりも数桁反応活性であるという従来の推定は誤りであり、 $\text{RB}(\text{OH})_3^-$ は $\text{RB}(\text{OH})_2$ より活性が低いか、高くても高々数倍程度である、という結論が得られる。このことは、これまでに報告されている、ボロン酸を反応中心として有する糖類のセンサーのセンシングのメカニズムが誤りであることを示しており、今後のセンサーの設計に一石を投じるものである。

以上の結果と結論は、*Inorganic Chemistry* に速報として報告した。¹⁾ 現在、より困難なボロン酸イオンの速度定数の直接測定を試みている。

1) *Inorg. Chem.*, **46**, 354-356 (2007).

論文

・ 原著論文

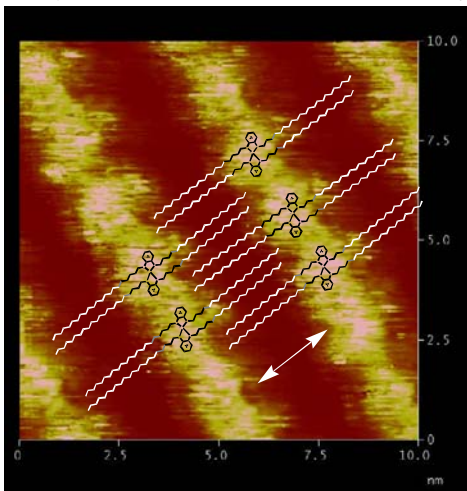
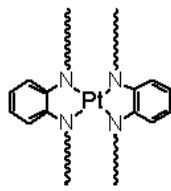
1. “Isomerization Reaction of Head-to-Head α -Pyridonato-Bridged Ethylenediaminepalladium(II) Binuclear Complex, $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2]^{2+}$, in Aqueous Solution”
S. Iwatsuki, T. Itou, H. Ito, H. Mori, K. Uemura, Y. Yokomori, K. Ishihara, and K. Matsumoto
Dalton Trans., 1497-1504 (2006).
2. “Kinetic Study of Thermal *Z* to *E* Isomerization Reactions of Azobenzene and 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene in Ionic Liquids, 1-R-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (R = butyl, pentyl, and hexyl)”
K. Baba, H. Ono, E. Itoh, S. Itoh, K. Noda, T. Usui, K. Ishihara, M. Inamo, H. D. Takagi, and T. Asano
Chem. Eur. J., 5328-5333 (2006).
3. “ ^{195}Pt NMR Spectra of Head-to-Head and Head-to-Tail Amidato-bridged Platinum(III) Binuclear Complexes”
S. Iwatsuki, E. Isomura, A. Wada, K. Ishihara, K. Matsumoto
Eur. J. Inorg. Chem., 2484-2490 (2006).
4. “Kinetics and Mechanisms of the Axial Ligand Substitution Reactions of Platinum(III) Binuclear Complexes with Halide Ions”
S. Iwatsuki, K. Ishihara, K. Matsumoto
Sci. Tech. Adv. Mat., **7**, 411-424 (2006).

研究レビュー

(1) HOPG 上に整列した金属錯体の STM による観察観察

長鎖アルキル基を有する化合物は、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) 上に緻密に配列することが知られており、その配列の様子は STM (走査型トンネル顕微鏡) により分子あるいは原子レベルで観測されている。

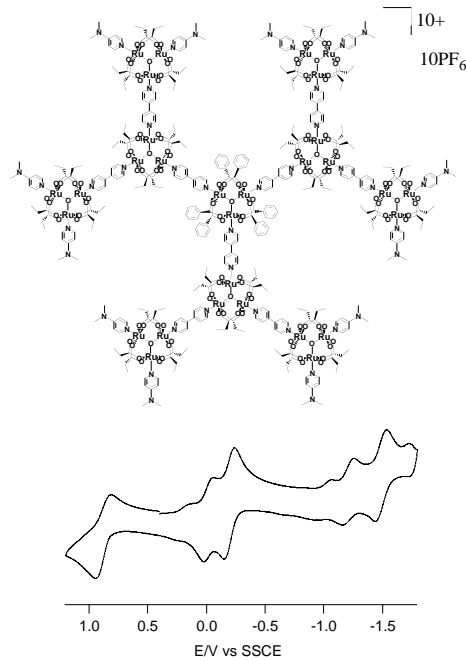
当研究室では酸化還元活性な金属錯体の STM による観測を研究している。右図に示す錯体を HOPG 上に配列し STM による観測することに成功した。分解能が悪く電子軌道の形を示した像は得られなかったが、アルキル鎖長を変化させた時に配列方向と分子の方向が変化することが明らかになった。



(2) Ru 三核錯体の dendrimer 型多量体

$[Ru_3O(RCO_2)_6(L)_3]^{3+}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) は多段階の可逆な酸化還元挙動を示す興味深い錯体であり、連結可能部位が 3 ヶ所有ることから dendrimer 型の多量体を合成することができる。配位子等の選択によって各ユニットの酸化還元電位を制御できることを利用して酸化還元電位が末端部から中央部

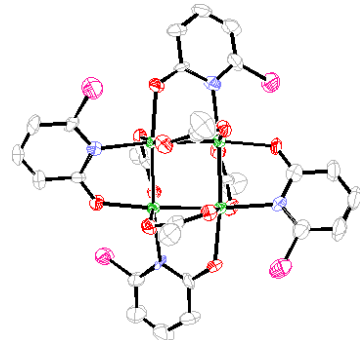
に向かって正電位側にシフトするような電位勾配を有する dendrimer を合成した。



(3) Pt 四核クラスター錯体の合成

$[Pt^II_4(\mu-OAc)_8]$ は、4 個の Pt 原子が正方形に配列した白金 II 価クラスター錯体であり、クラスター平面内の酢酸イオンのみが置換活性であり、置換誘導体が合成できる。本研究ではヒドロキシピリジン (Hhp) 誘導体を面内配位座に 4 個導入した錯体を合成し、その構造及び性質について調べた。6-位に置換基を有する配位子の場合、置換誘導体の Pt₄ 骨格が大きく歪んでいることが明らかになった。

また、それを反映して Pt NMR シグナルが大きく低磁場シフトしていた。



論文など

● 原著論文

1. “Triruthenium Cluster Oligomers that Show Multistep/Multielectron Redox Behavior” in *Redox Systems Under Nano-Space Control, Part II Redox Systems via Coordination Control* pp. 133-140 (2006)
T. Hamaguchi, T. Yamaguchi, T. Ito

● 国際学会

1. “Synthesis and Luminescence property of cluster complexes having platinum to metal dative bond”, T. Yamaguchi, H. Yamashita, T. Mitsui, A. Tatsumi, T. Ito,
37th International Conference on Coordination Chemistry, Cape Town, 2006/8.
2. “Luminescent Cluster Complexes having platinum to metal dative bond”,
T. Yamaguchi, H. Yamashita T. Mitsui,
The Sixth China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Huang Shan,
2006/10.
3. “Linear and Dendritic Oligomers of Triruthenium Complex”,
T. Yamaguchi, T. Hamaguchi, T. Ito,
Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space, Fukuoka,
2006/12.

● 競争的資金

1. 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）
2. 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）