

戦略的創造研究推進事業  
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域 **「環境保全のためのナノ構造制御触媒  
および新材料の創成」**

研究課題 **「ナノ制御空間を有する均一系分子触媒  
の創製」**

## 研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年3月

研究代表者：辻 康之  
(京都大学工学研究科、教授)

## 1 研究実施の概要

本研究の目的は、均一系遷移金属分子触媒に、ナノオーダーで制御された空間を導入することにより、画期的な活性および選択性を示す分子触媒システムを創りあげることである。この触媒システムは、環境に対する負荷の極めて小さい高効率物質変換システムを実現するための必須の鍵として、その開発が極めて重要である。

本研究チームでは、上記の目的を達成するために 1) 半球型ナノサイズホスフィンを有する分子触媒、2) 柔軟な dendrimer ならびに剛直な dendrimer の核に触媒中心を有する分子触媒、3) カレックスアレーン部位を有するナノサイズ分子触媒、4) 遷移金属多核構造を有するナノサイズ錯体の開発研究を行った。そして、得られたナノサイズ分子触媒を均一系触媒反応に供し、そのナノサイズ触媒挙動を検討した。さらに、研究過程において見いだされたナノサイズ効果に対して、最新の計算法を駆使した理論研究を行った。それぞれの範疇における研究の概要を以下に記した。

### 1) 半球型ナノサイズホスフィンを有する分子触媒

半球（碗）型の配位子を設計し、触媒金属中心に配位させることにより、従来の配位子では達成できない「遠距離立体効果」とも呼ぶべき極めて画期的な効果を実現せしめることが可能である。すなわち、配位子のうち触媒中心金属が配位する半球（碗）の底付近は十分な空間があるのに対して、半球（碗）の縁付近は極めて大きな立体障害を生じさせることが可能となる。これにより、触媒中心金属に対する配位子の数を触媒活性を保ったまま、遠距離の立体障害によって規制することが可能となる。従来、このような金属中心に対するホスフィン配位子の数の規制は極めてかさ高い（コーンアングルの大きい）配位子を用いることにより可能であったが、金属周りの過度のかさ高さのために触媒活性そのものが著しく低下した。本研究では、遠距離立体効果によって実現する従来にない触媒環境を活用することにより、極めて高活性かつ選択性の高い触媒系を達成することを目的として研究を進めた。すなわち、半球型ナノサイズホスフィン（直径約 2 nm）をロジウム単核触媒前駆体に配位させることにより、ケトンのヒドロシリル化反応が通常ホスフィン配位子に比べ 150 倍以上の反応速度加速効果があることを見いだした。このような加速効果は、従来認められたことがなく、環境触媒開発の見地からも極めて興味深い現象である。さらに研究を進めた結果、パラジウム触媒を用いる鈴木-宮浦カップリング反応において、通常その原料としての利用が難しい反応性の低い塩化アリール類の活性化に成功した。これら反応の反応機構を検討した結果、極めて触媒活性が高いナノサイズモノホスフィン触媒中心が非常に効率よく発生していることが明らかになった。これらの触媒中心においては、その特異なナノ触媒空間により、触媒中心周りに極めて大きな触媒空間が確保されていた。

### 2) 柔軟な dendrimer ならびに剛直な dendrimer の核に触媒中心を有する分子触媒

ポリエーテル構造を有する柔軟な dendrimer ならびにフェニレン構造を有する剛直な dendrimer 部位を合成し、それらの異なる特性を有する dendrimer 環境の中心（核）部に配位性元素を有するリン、ピリジン配位子の設計ならびに合成を行った。そして、それらを後周期遷移金属錯体の配位子として用いることにより、ヒドロホルミル化反応、ヒドロシリル化反応、鈴木-宮浦カップリング反応、アルコールの空気酸化など、現時点に置いても今だその選択性ならびに反応性に問題があり、改善の強く望まれ

ている一連の均一系触媒反応を行った。その結果、中心部が「疎」で周辺部が「密」であるという特異な構造勾配を有するデンドリマーの特性を活かした新規な反応性・選択性を有する触媒反応、さらには中心金属の会合を抑えることにより、高濃度でも失活しない高活性触媒の開発に成功した。

### 3) カリックスアレーン部位を有するナノサイズ分子触媒

カリックスアレーンはそれを構成するフェノール環の枚数により、カリックス[4]アレーン（構成フェノール環は4枚）、カリックス[6]アレーン（同6枚）などと呼ばれる。本研究においては、カリックス[6]アレーンの下部リムをリン元素で修飾した配位子を設計・合成し、均一系触媒反応に用いた。ここでカリックス[6]アレーンを用いるのは、カリックスアレーンが形成する空孔の上部リムはより大きく、下部リムはより小さいという構造特性のため、下部リムを修飾し配位子として用いる場合、カリックス[6]アレーンが有する程度の空孔の大きさが、活性な触媒環境構築のためには不可欠であると考えられるためである。まず、カリックス[6]アレーンの下部リムに存在する6つの水酸基の1,3,5-位, 1,4-位, 1,2,4,5-位, 1-位などの種々の位置にメチレン基を一つあるいは二つ介してリン元素を結合させた多くの種類のホスフィンならびにホスファイト配位子を設計・合成した。そして、種々の均一系触媒反応において配位子として用いて、それらカリックスアレーン配位子の有するナノ触媒環境の効果を検討した。

### 4) 遷移金属多核構造を有するナノサイズ錯体の開発研究

金属多核構造（クラスター）は窒素を穏和な条件下で活性化する窒素固定酵素ニトロゲナーゼ活性部位にも見られる。本研究においては、配位不飽和クラスターを系中にて発生させ、各クラスターを辺や面において貼りあわせることによるナノサイズ化により、クラスター触媒を合成し、ナノサイズ高活性分子触媒を開発した。

さらに本研究で得られたナノサイズ効果を理論的に解明するために最新の分子力場、半経験的分子軌道法、ならびに非経験的分子軌道法計算などを、別個にあるいは統合的に行い、ナノサイズ化することにより、どのような効果が生じるのか、理論的に解明することを目的として研究を進めた。

## 2 研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

これまでの不斉触媒反応を含む分子触媒反応の開発は、単核中心金属周りのごく近傍の修飾と最適化を行っているのみであり、ほぼ限界に達していると考えられる。このため、分子触媒の機能および効率を飛躍的に高めるためには、革新的な概念の創出、そしてその実現が必要であろう。そこで我々は、数ナノから数十ナノメートルのより大きい触媒環境を有する均一系分子触媒を設計・合成することが重要であると考えた。このようなナノサイズを有する分子触媒システムにおいては、分子認識能などの従来にない高度の選択性、また酵素において見られるアロステリック効果のような、触媒活性点から遠い部位の触媒中心に対する効果などが達成され、革新的な触媒システムを構築できると考えた。

本チームの研究目的は、均一系遷移金属分子触媒に、ナノオーダーで制御された空間を導入することにより、画期的な活性および選択性を示す分子触媒システムを創りあげることである。この触媒システムは、環境に対する負荷の極めて小さい高効率物質変換

システムを実現するための必須の鍵として、その開発が極めて重要である。本研究では、ナノサイズ錯体が有するナノ触媒環境を最大限活用し、より少ないエネルギー消費で、不要な副産物を排出することなく高効率で物質変換を行い、地球環境を保全する優れた触媒システムを開発することを研究の目的とした。

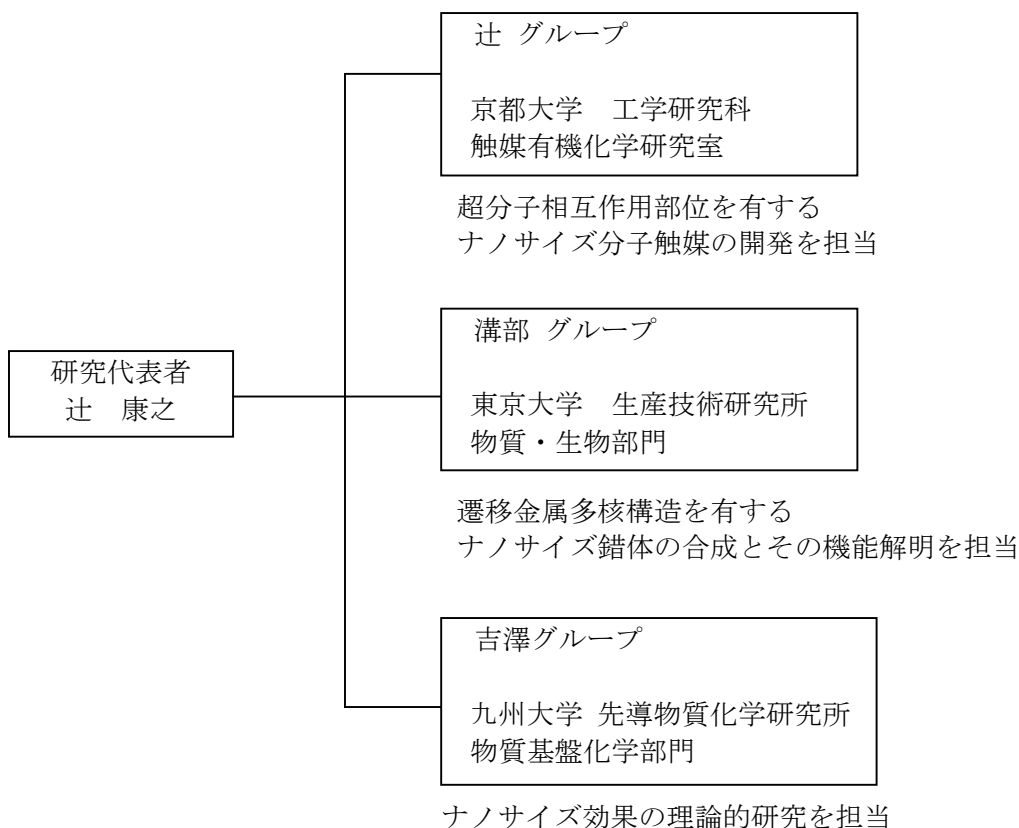
この研究目的を達成するために、以下の3つの研究グループを構成した。その研究概要を以下に示した。

辻グループにおいては、柔軟あるいは剛直な dendrimer 部位を有するナノサイズ配位子、半球型ナノサイズ部位、およびカリックスアレーン部位を有するナノサイズ配位子などの一連のナノ制御空間を有する新規リン、窒素、ならびにカルベン配位子の設計ならびに合成を行った。そして、得られたこれらのナノサイズ配位子の構造を X線結晶構造解析、各種 NMR スペクトル、理論化学を駆使して精密に明らかにした後、高い触媒活性が期待できる後周期遷移金属錯体触媒に配位させることにより種々の分子触媒反応を行った。具体的な触媒反応としては、その活性、選択性のさらなる改善が望まれているヒドロホルミル化反応、ヒドロシリル化反応、鈴木-宮浦カップリング、空気によるアルコールの酸化反応などを行い、ナノサイズ効果発現を見いだした。

溝部グループでは、各種有機および無機反応において触媒として、またそれ自身機能材料としても有用である遷移金属クラスターについて、様々な金属の組成・構造を有する遷移金属多核骨格の合理的な構築法の探索を広くに行い、一般性の高い種々の反応経路を確立した。そして、得られた多核錯体を、多座配位子をリンカーとして用いるほか、配位子間の水素結合などをも利用して規則正しく連結することにより、特異な 1次元-3次元構造をもつナノ集積体を合成し、その反応性や機能の飛躍的向上をめざした。とりわけ異種金属を含む多核錯体ユニットでは、それらの相乗効果による特異な反応性や物性の発現が期待され、本研究では特に、これら反応サイトにおける基質分子の高度な活性化と、それを鍵となる素反応過程に含む触媒反応系を設計し、超高効率触媒反応系の開発を行った。

吉澤グループでは、均一系分子触媒および金属酵素をナノ反応場として捉え、これらの構造と反応性について密度汎関数法および化学動力学法を駆使して詳細に調べた。これらの触媒系の介在により引き起こされるさまざまな化学反応では不安定中間体や遷移状態が重要な活性種として存在しているが、これらを実験的に捕捉しその性質を調べることは不可能である。本研究ではこの分野において多くの知見を有する辻グループおよび溝部グループとの緊密な連携のもとに、最高レベルの理論化学計算を駆使して均一系分子触媒および金属酵素のもつナノサイズ効果の本質を明らかにした。

## (2)実施体制

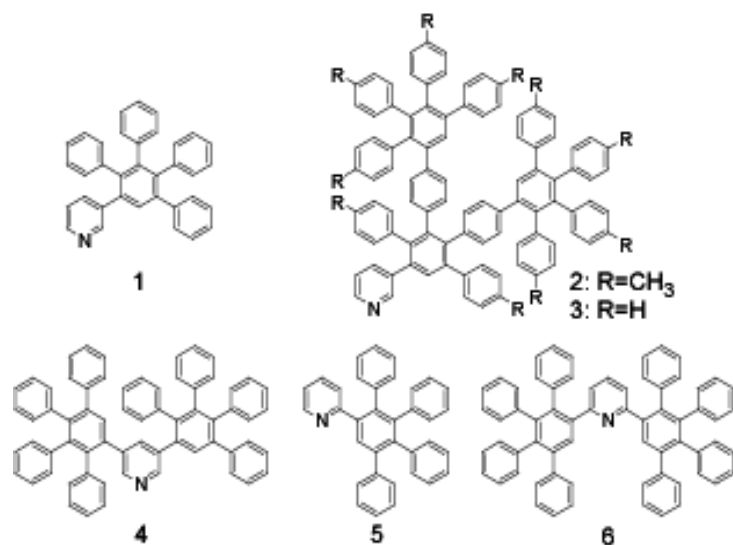


### 3 研究実施内容及び成果

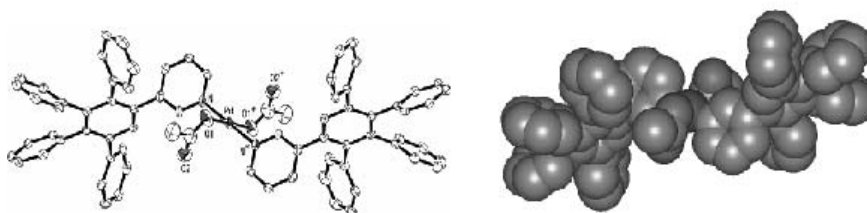
#### 3.1 超分子相互作用部位を有するナノサイズ分子触媒の開発(京都大学 辻グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

パラジウム錯体触媒反応は種々の有用物質の合成にとって、極めて重要な反応である。しかし、パラジウム錯体触媒は、しばしば触媒中心の会合、パラジウム黒の析出が起りやすく、触媒の分解の原因となっている。本グループでは、特にパラジウム黒の析出が問題となっているパラジウム触媒を用いるアルコールの空気酸化において、 dendritic porphyrin ligand が、パラジウム黒の析出抑制に極めて有効であることを見出した。これまで報告されているパラジウム錯体触媒を用いるアルコールの空気酸化においては、反応条件を適正に設定しないと、パラジウム黒が容易に析出した。反応をパラジウム黒の析出を伴わず進行させるためには、2つの条件が必須であった：① 触媒量を多くする（標準的 S/C = 20, 5 mol% の触媒量）。② 空気ではなく酸素を酸化剤として用いる。これに対して、本グループでは、配位子として、2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基 (1, 4, 5, 6) ならびにその高世代 dendritic porphyrin 部位を有する porphyrin 配位子 (2, 3) を合成した (図 1)。これらの置換基は剛直であり、また空間的な広がりが大きいので本反応の配位子として興味深い。実際、配位子 1 は酢酸パラジウムと容易に錯化し、Pd(OAc)<sub>2</sub>(1)<sub>2</sub> なる錯体を与えた。その X 線結晶構造解析の結果を図 2 に示した。2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基が空間的に大きくせり出し、中心金属から遠い位置まで広く空間を覆っていることがわかる。一方、対応する porphyrin 錯体の X 線結晶構造解析の結果も報告されているが、Pd(OAc)<sub>2</sub>(1)<sub>2</sub> のパラジウム周辺の立体的な環境は porphyrin 錯体と同様であり、porphyrin 錯体と同様の高い触媒活性が期待できると考えられる。



**Figure 1.** Novel pyridine ligands having 2,3,4,5-tetraphenylphenyl moiety.



**Figure 2.** X-ray structure of Pd(OAc)<sub>2</sub>(1)<sub>2</sub>

反応は、Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub>なる錯体を触媒として用い、常圧の空気雰囲気下、トルエン中、80°Cで行った(表1)。基質と触媒のモル比は1000とし(S/C = 1000)、添加剤として酢酸ナトリウムを用いた。反応においては、2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基がピリジン環の3位に結合した**1**、**2**、**4**が有効であり、パラジウム黒の析出を完全に抑え、対応する酸化生成物を高収率で与えた。第二世代 dendrimer を有する**3**はその溶解度が極めて低かったため、メチル化誘導体**2**を合成した。**2**の溶解度はきわめて高く、Pd(OAc)<sub>2</sub>(**1**)<sub>2</sub>に比べて、Pd(OAc)<sub>2</sub>(**2**)<sub>2</sub>はより活性な触媒であり、アルコールの空気酸化としては最高のTON=1480を達成した(run8)。このような dendrimer-ピリジン配位子のパラジウム黒析出抑止効果は、種々のアルコールの酸化反応においても顕著であった(表2)。

**Table 1.** Effect of Pyridine Ligands on Palladium-Catalyzed Air Oxidation of Alcohols<sup>a</sup>

run	alcohol	ligand <sup>b</sup>	time (h)	% yield <sup>c</sup>	Pd black formation <sup>d</sup>
1	1-phenylethanol <sup>e</sup>	none	7	trace	+
2			24	trace	+
2		Py	2	23	+
3			24	23	+
3		3-PhPy	6	34	+
4			6	32	+
5		Bipy	24	3	-
6			72	6	-
6		1	24	57	-
7	72		87	-	
7	2	24	78	-	
8 <sup>f</sup>		72	>99 (95)	-	
9	4	96	74	-	
9		24	44	-	
10	2-octanol <sup>g</sup>	Py	72	63	-
11 <sup>h</sup>			2	21	+
12		5	23	+	
13		3-PhPy	3	21	+
14		3,5-diPhPy	3	15	+
15		1	96	69	-
16		2	96	79 (75)	-
16	4	96	67	-	

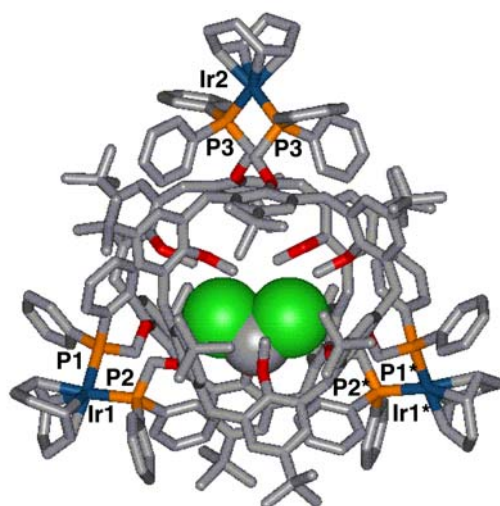
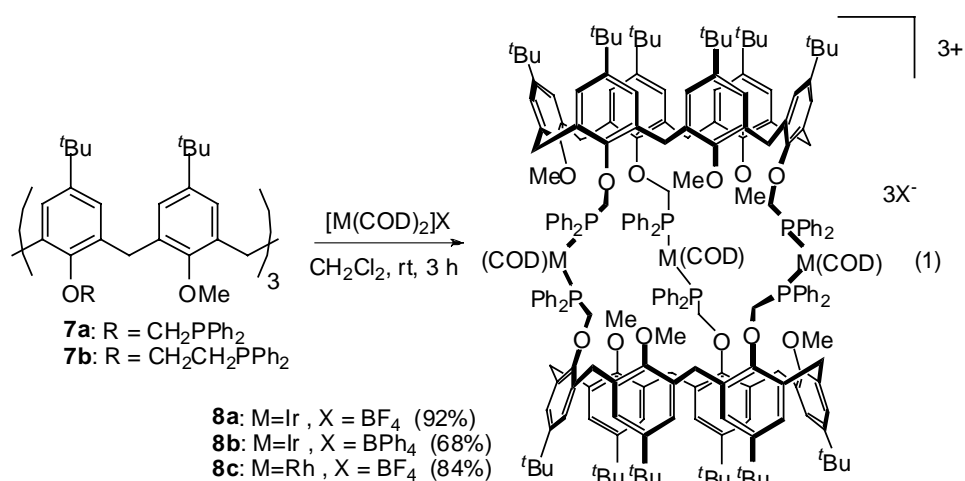
<sup>a</sup> At 80 °C with S/C = 1000 in toluene under air (balloon). <sup>b</sup> Ligand of the Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Determined by GC. Isolated yields in parentheses. <sup>d</sup> +: Complete Pd black formation. -: No Pd black formation. <sup>e</sup> 1-Phenylethanol (2 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub> (0.002 mmol), NaOAc (0.2 mmol), and toluene (1 mL). <sup>f</sup> S/C = 2000, Pd(OAc)<sub>2</sub>(2)<sub>2</sub> (0.001 mmol). <sup>g</sup> 2-Octanol (2.5 mmol), Pd(OAc)(ligand)<sub>2</sub> (0.0025 mmol), NaOAc (0.25 mmol), and toluene (0.8 mL). <sup>h</sup> With additional pyridine (0.02 mmol).

**Table 2.** Palladium-Catalyzed Air Oxidation of Various Alcohols<sup>a</sup>

run	alcohol	S/C	ligand <sup>b</sup>	time (h)	% yield <sup>c</sup>	Pd black formation
1	benzyl alcohol	1000	2	48	78 <sup>d</sup>	-
2			1	48	74 <sup>d</sup>	-
3			Py	2	23 <sup>d</sup>	+
4	2-heptanol	1000	2	72	72	-
5			1	72	52	-
6			Py	8	27	+
7	3-octanol <sup>e</sup>	1250	2	96	63	-
8			1	96	65	-
9			Py	4	18	+
10	3,3-dimethyl-2-butanol	1000	1	96	89	-
11			Py	4	32	+
12	1-(4-methylphenyl)ethanol	750	1	44	81	-
13			Py	3	32	+
14	4-isopropylbenzyl alcohol	720	1	45	74 <sup>d</sup>	-
15			Py	1	24 <sup>d</sup>	+
16	2-hexanol	1000	1	96	72	-
17			Py	2	24	+
18	<i>trans</i> -2-methylcyclohexanol	1300	1	74	65	-
19			Py	3	17	+

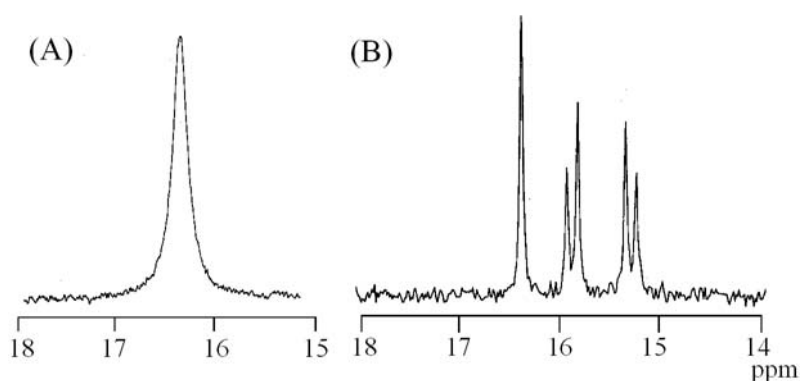
<sup>a</sup> At 80 °C with Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub> (0.002 mmol) and NaOAc (0.1 equiv to the alcohol) in toluene (1 mL) under air (balloon). <sup>b</sup> Ligand of the Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Determined by GC. <sup>d</sup> Corresponding aldehyde. <sup>e</sup> Toluene (0.8 mL).

ナノサイズで閉じた空間は基質となる物質を認識する場として、さらに触媒反応が進行する場としても極めて重要である。しかし、そのような触媒反応場としても機能するようなナノサイズを有する空間の構築は容易ではなかった。我々は6枚のフェノール環をメチレン架橋で結んだカリックス[6]アレーンの1,3,5-位にリン配位子を導入した **7a** および **7b** を合成し、イリジウムおよびロジウム錯体の合成を試みた。**7b** を用いたときは、非常に複雑な生成物の混合物が得られたのみであったが、**7a** を用いた場合には、**7a** が2分子、そして、シクロオクタジエン配位子を有するイリジウムあるいはロジウム部位を3つ有するナノサイズカプセル状の新規錯体 (**8a-c**) が良い収率で得られた (式1)。



**Figure 3.** X-ray structure of the cationic part of **8a**. The encapsulated CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> molecule is denoted as a space-filling model.





**Figure 4.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of **8a** in (A)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  and (B)  $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$  model.

イリジウム錯体 **8a** の良好な単結晶が得られ X 線結晶構造解析に成功した (図 3)。錯体はナノサイズの内部空孔を有し, Ir...Ir 距離は 1.5 nm 程度であった。興味深いことに, そのナノ空孔内に塩化エチレン 1 分子が取り込まれていることが明らかになった。

錯体 **8a** の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR スペクトルを図 4 に示した。 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中で測定した場合 (5 mM,  $25^\circ\text{C}$ ) は, 半値幅 100 Hz のブロードな吸収が得られたのみであったが (図 4(A)), 同じ条件で  $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$  を溶媒として測定すると, 図 3 の X 線結晶構造において見られたように 3 つのリン吸収は非等価となった (図 4(B))。これらの結果は, 錯体の動的挙動が用いる溶媒によって変化することを示している。図 3 の X 線構造において, カプセル空孔内に塩化メチレン分子が取り込まれていることを考えると, 空孔内への分子の取り込まれ方が重要であると考えられる。

そこで, 錯体を重水素化クロロホルムに溶解させ, 体積比 30% となるように種々の分子を共存させて,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR スペクトルを測定した (表 3)。その結果, 用いた 15 個の分子は, A, B, C の 3 つのグループに分けられることが明らかとなった。グループ A の分子は小さすぎるため, 空孔内にフィットせず動的挙動を制御できないため, 半値幅は空孔内にある分子により変化した。これに対してグループ B の分子は空孔にフィットし動的挙動を抑制し, 3 つのリンの吸収は非等価に現れた。さらにグループ C の分子は大きすぎて空孔内には入れず, 吸収の半値幅は空孔内にあると考えられるクロロホルムの値とほぼ等しくなった。また, 分子の大きさの尺度としては, その分子体積 ( $V$ ) ではなく, 平面への最大投影

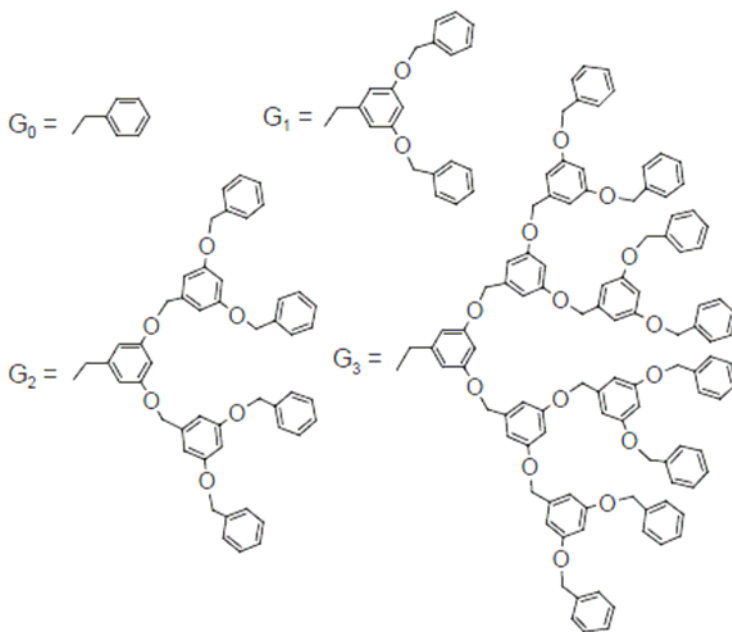
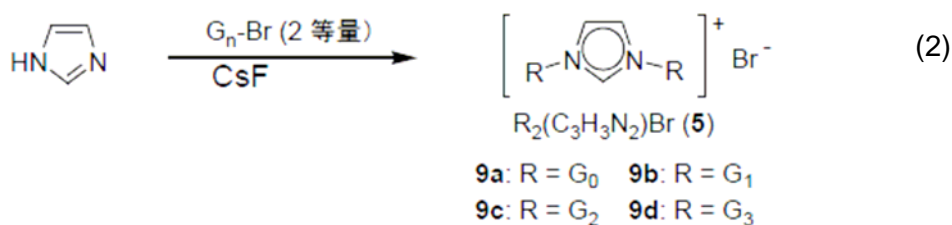
**Table 3.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR of **8a** with Various Molecules<sup>a</sup>

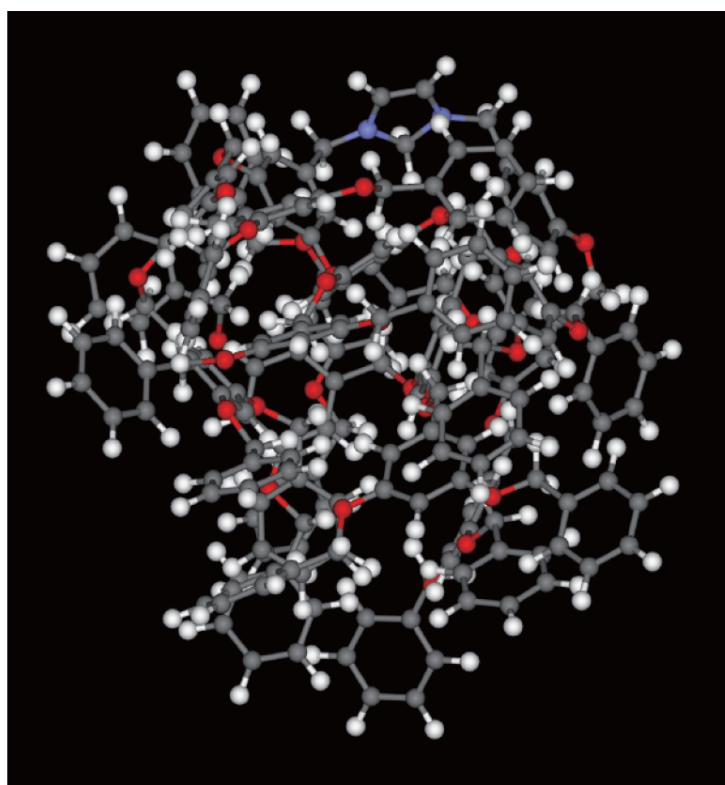
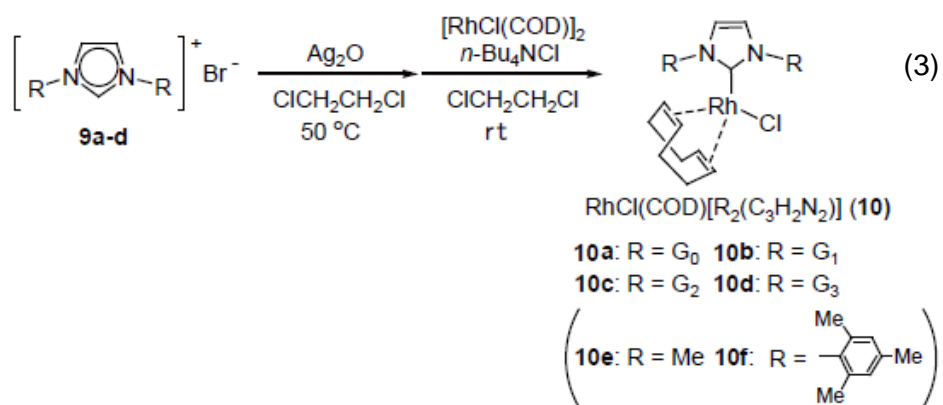
group	entry	molecule	$^{31}\text{P}$ resonance/ppm	$V^b/\text{\AA}^3$	$A^c/\text{\AA}^2$
A	1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	16.9 ( $\Delta\nu = 197$ Hz)	52.9	35.9
	2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	17.1 ( $\Delta\nu = 238$ Hz)	70.2	40.9
	3	$\text{CHCl}_3$	17.3 ( $\Delta\nu = 210$ Hz)	67.7	42.0
	4	$\text{CCl}_4$	17.0 ( $\Delta\nu = 315$ Hz)	80.5	42.2
B	5	$\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$	16.7 (d, $J = 17$ Hz), 17.2 (d), 17.8 (s)	100.3	49.5
	6	2,3-dimethyl-2-butene	16.7 (d, $J = 17$ Hz), 17.2 (s), 17.3 (d)	92.0	57.0
	7	$\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$	16.9 (d, $J = 17$ Hz), 17.2 (d), 18.2 (s)	(122.2)	57.0
	8	benzene	17.1 (d, $J = 17$ Hz), 17.6 (s), 17.8 (d)	(71.0)	60.4
	9	toluene	17.2 (d, $J = 17$ Hz), 18.0 (s), 18.1 (d)	87.6	62.1
	10	<i>o</i> -xylene	17.5 (d, $J = 18$ Hz), 18.1 (s), 18.2 (d)	103.9	66.7
	11	<i>m</i> -xylene	17.4 (d, $J = 18$ Hz), 18.1 (s), 18.2 (d)	104.2	67.2
C	12	cumene	17.7 ( $\Delta\nu = 216$ Hz)	123.1	68.1
	13	<i>p</i> -xylene	17.8 ( $\Delta\nu = 212$ Hz)	105.6	69.0
	14	mesitylene	17.2 ( $\Delta\nu = 218$ Hz)	122.0	78.1
	15	5- <i>tert</i> -butyl- <i>m</i> -xylene	17.4 ( $\Delta\nu = 214$ Hz)	176.3	83.1

<sup>a</sup> **2a** (5 mM) in the presence of the molecule (30% v/v) in  $\text{CDCl}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> Connolly solvent-excluded volume. <sup>c</sup> Maximum projection area of the solvent-accessible surface.

面積 (A) が重要であった。

これまで報告したリンおよび窒素原子を供与中心として有する配位子は、せっかくナノサイズ配位子を合成し反応に用いても、配位子が触媒中心から解離し、ナノ分子触媒構造が壊れる可能性がある。これに対し、*N*-ヘテロ環カルベン (NHC) 配位子は触媒中心への配位力が強く解離しにくいことが知られている。我々は柔軟な dendrimer として知られているベンジルエーテル型 dendrimer 部位 ( $G_0 \sim G_3$ ) を有する NHC 配位子前駆体を合成することに成功した (**9a** から **9d**: 式 2)。さらに、これらを配位子として用いることにより、対応するロジウム錯体 (**10a** から **10d**) の合成にも成功した (式 3)。この錯体を触媒として用い、ケトンのヒドロシリル化反応を行ったところ、dendrimer 構造を有しない **10e** や **10f** を触媒に用いたとき、その触媒活性は低かったが、dendrimer 触媒はその世代が 0 次 ( $G_0$ ) から 3 次 ( $G_3$ ) へ大きくなるに従い、触媒活性が向上する、いわゆる「正の dendrimer 効果」の発現を見いだした。本反応においては、図 5 に示した **9d** の最適化構造が示しているように、カルベン中心と dendrimer 中の芳香環との相互作用が重要であると考えられる。

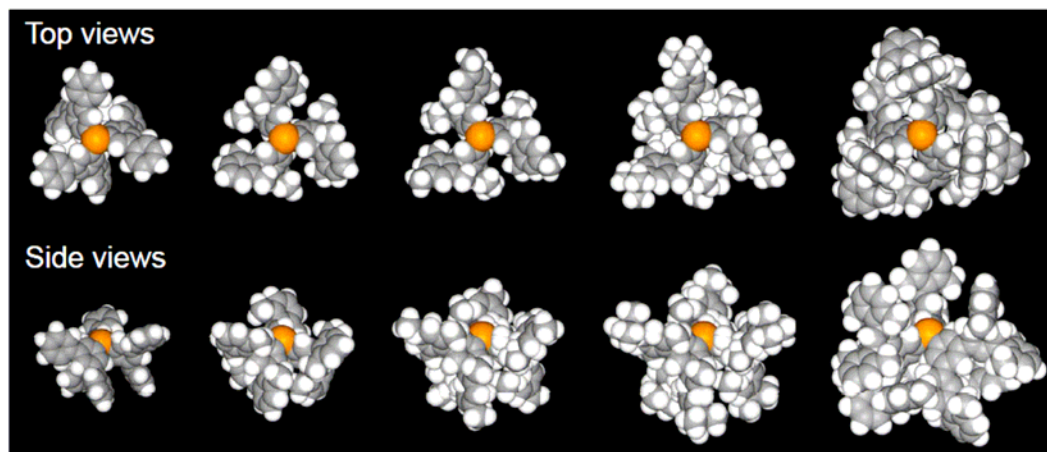
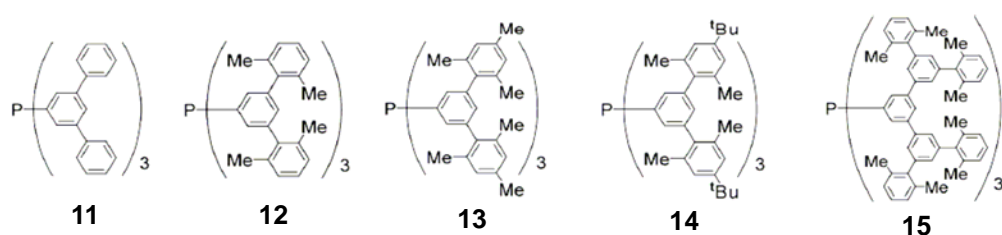




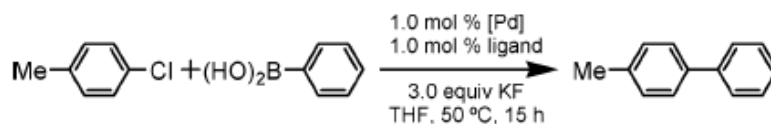
**Figure 5.** The lowest energy conformation of 9d calculated by CONFLEX5/MMFF94S.

半球型ナノサイズホスフィンは、触媒中心金属が配位するリン元素周りは立体的に空いているものの、触媒中心から1ナノメートル以上離れた位置に極めて大きな立体障害を有するという特徴的な構造を有している。本グループでは、下に示す11~15の半球型ナノサイズホスフィンを合成した。これらは直径1.95 nm から2.63 nm の大きさを有する巨大な配位子である。

一方、鈴木-宮浦カップリング反応は、環境に対する負荷の小さいホウ素化合物を用いる極めて効



**Table 4.** Effect of Phosphine Ligands on the Suzuki–Miyaura Coupling of 4-Chlorotoluene with Phenylboronic Acid<sup>a</sup>



entry	ligand	basicity		cone angle (deg) <sup>b</sup>	yield (%) <sup>d</sup>
		$V_{\min}^b$	$^1J_{\text{P-Se}}$		
1	11	-41.6	766	193	1
2	12	-41.0	770	205	50
3	12	-42.8	741	210	74
4	14	-42.5	743	221	86
5	15	-39.8	770	268	89 (88 <sup>e</sup> )
6	PPh <sub>3</sub>	-42.2	735	168	0
7	P( <i>o</i> -tol) <sub>3</sub>	-44.4	732	218	1
8	P(Mes) <sub>3</sub>	-44.6	— <sup>c</sup>	243	0
9	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>	-54.4	686	181	0 (5 <sup>f</sup> )
10	PCy <sub>3</sub>	-54.4	674	188	13 (46 <sup>f</sup> )

<sup>a</sup> Reaction conditions: 4-chlorotoluene (1.0 mmol), phenylboronic acid (1.5 mmol), KF (3.0 mmol), THF (1 mL), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (0.005 mmol), ligand (0.010 mmol), P/Pd = 1, 50 °C, 15 h. <sup>b</sup> HF/6-31G(d). <sup>c</sup> Corresponding phosphine selenide is not available. <sup>d</sup> GC yield. <sup>e</sup> Isolated yield. <sup>f</sup> Reaction under reflux.

率のよい炭素-炭素結合生成反応であり、工業的にも重要な反応である。しかし、用いるハロゲン化アリールの反応性が低いと反応がうまく進行しないという大きな問題点があった。このため、反応性の高いヨウ化アリールおよび臭化アリールは生成物を高収率で与えるものの、安価でより入手の容易な、しかし反応性の低い塩化物を反応に用いることが出来なかった。本研究においては、ナノサイズ半球型ホスフィン配位子を用いることにより、穏和な条件下、塩化アリール類からでも対応するカップリング生成物が効率的に得られることを見いだした。反応の結果を表 4 にまとめた。

触媒の活性は用いる半球型ホスフィンの直径ではなく、深さに依存することが明らかになった。すなわち、半球型ホスフィンの深さが深くなるほど、生成物の収率が高くなった。これは、深い半球型ホスフィンを用いることにより、一つのパラジウム中心金属に同時に 2 個のホスフィンが配位できず、触媒反応のための広い空間を有する、極めて活性の高いモノホスフィン触媒種が効率的に発生したためと考えられる。

## (2)研究成果の今後期待される効果

本グループでは剛直な dendritic 部位を有するパラジウム触媒の合成に成功した。この新規触媒は、パラジウムの会合を防ぎ、ついにその達成が強く望まれていたパラジウム黒の析出による触媒失活を防ぐことに成功した。これにより、多量の希少貴金属を使用することなく、工業原料としても有用なカルボニル化合物を地球環境への負荷を与えることなく合成することが出来た。また、柔軟な dendritic 部位を有する dendritic *N*-複素環カルベン触媒の合成にも成功した。これまで、dendritic *N*-複素環カルベン触媒の報告はなく、さらなる機能の発現が期待できる。我々は dendritic *N*-複素環カルベン触媒を用いることにより、dendritic の世代があがり、より立体的に混み合った触媒の方が、より高い触媒活性を示すという従来ではあまり例のない「正の dendritic 効果」を見いだすことに成功した。この成果は内外の大きな注目を集めている。さらに、カリックスアレーン部位を構成要素とするナノカプセルの合成にも成功した。このナノカプセルは溶液状態において、種々の分子をその水平面への最大投影面積により認識するという極めてユニークな機能を有している。この分子認識は触媒反応が進行するような動的な条件でも発現するため、分子認識能などの画期的な選択性を有する分子触媒の開発に道を拓くものと考えられる。

このように種々のナノサイズ触媒空間を有する一連の均一触媒による極めて波及効果の高い新しい現象を見いだしてきた。これらをさらに均一系触媒反応に組み込むことにより、極めて選択性が高く、穏和な条件で高活性に機能する広範な均一系分子触媒群の開発が加速されるであろう。

## 3.2 ナノクラスター錯体の合成と新規触媒反応の開発(東京大学 溝部グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

生体内酵素は穏和な条件下で様々な反応を効率よく促進しており、その活性部位構造と作用機構を範とすることにより、環境負荷の少ない触媒反応が達成できるものと期待できる。本研究では、たとえば窒素固定といったきわめて困難な反応が、生体内では硫黄により架橋されたナノサイズの遷移金属クラスターサイトで常温常圧のもとに進行することに着目し、カルコゲン元素(16族元素)により架橋された遷移金属多核反応場を構築し、それらを用いた基幹的小分子の触媒的変換反応を開発することを試みた。

- ・ カルコゲン原子に架橋された複数の金属中心からなるナノサイズ反応場を有する遷移金属多核錯体(クラスター)の創製

遷移金属カルコゲン多核錯体(クラスター)については、以前から生体内酵素関連金属については合成研究が行われてきていたが、それらは原料となる金属塩、およびカルコゲン化合物を混合することで目的物を得るセルフアセンブリー法がほとんどであった。この方法は、生成物の予測が難しく、望みの化合物が得られるかどうかは全くの偶然に頼るものである。また、実用触媒として工業的に広く用いられる貴金属を含む多核錯体については、硫黄が触媒毒となることから研究例が少なかった。

これに対して本研究では、部品となる単核や二核の遷移金属錯体を用い、これらどうしを結合したり、また段階的に他の金属錯体を取り込ませてゆく、フラグメントコンデンセーション法を用いて、いくつかのきわめて一般性のある高効率クラスター骨格構築経路を開発できた。得られたクラスターは、三核から七核におよび、特に、生体内酵素との関連から注目されている、金属  $M$  とカルコゲン元素  $E$  が立方体の頂点を交互に占めている  $M_4E_4$  キュバン型クラスターについては、我々の開発した方法により、膨大な種類の組成を持つクラスターが合理的に誘導合成できることが明らかになった。ここに開発された方法は、従来法では合成困難な、望みの金属組成を持つ混合金属クラスターの合成にきわめて有効である。

また、従来の研究は、遷移金属硫黄多核錯体を中心であり、同族の重元素であるセレンやテルルの化合物に関する研究は非常に少なかった。本研究では、セレンについても対応する含金属前駆体の合成法を見出し、硫黄の場合と同様の経路で、遷移金属セレンクラスターを、また硫黄錯体との混合により、遷移金属-硫黄-セレンからなる混合カルコゲニドクラスターも合理的に得られることを示した。またテルルは同様の経路は利用できないものの、容易に得られるテルロラート錯体を用いて、その  $Te-C$  結合を切断しながらクラスター骨格を誘導する全く新規な方法を開発できた。

さらに金属についても、遷移金属ばかりでなく、合成例のきわめて少なかった遷移金属と典型金属との混合金属クラスターも合成できることが判明し、特に貴金属とアンチモンやビスマスなど15族重元素を含むクラスターについて詳しく検討を行い、多くの合成例を明らかにできた。

#### ・ 分子性遷移金属クラスター化合物の連結による超分子の合成

本研究では、上に記した方法で得られた遷移金属カルコゲン多核錯体(クラスター)をさらに連結することで巨大なクラスターや高次な構造をもつ超分子を合成することを検討した。

その結果、不完全キュバン型の  $Ru_2SbS_2Cl_2$  クラスターをパラジウム錯体を介して縮合連結することにより、 $Ru-Pd-Sb$  十核スルフィドクラスターが得られることを見出した。また、二座配位子を介して配位不飽和  $Mo$  サイトを持つ  $Rh_2Mo_2S_4$  キュバン型クラスターを2つ連結することで、一連のダブルキュバン型クラスターを合成できた。

一方、 $Ir_2PdS_2$  三核クラスターのパラジウム上に2つのニコチンアミド、イソニコチンアミドを配位させたところ、配位子間の水素結合相互作用によりクラスターどうしが連結し、1次元の鎖状構造をもつ超分子、および2次元の平面構造をもつ超分子が生成することを見出した。金属イオンや単核金属フラグメントを連結した超分子の合成例は数多く報告されているものの、遷移金属硫黄クラスターをユニットとして含む超分子は稀である。

#### ・ 遷移金属カルコゲンクラスター上での小分子の活性化と反応

多核錯体を用いた触媒反応は多く報告されているが、その多核構造を保持したまま反応が進行していることが確認されている例は比較的少なく、また硫黄配位子を持つ錯体についてはそれらを触媒に用いた反応例自体が限られている。本研究では、硫黄架橋金属多核サイト上での各種小分子の配位活性化について詳細が明らかとなり、またその一部については小分子を基質とする触

媒的な変換反応へと展開できた。

スルフィドおよびチオラートが架橋した $\text{Ir}_2\text{Ru}$ および $\text{Ir}_3$ 三核クラスターについて、一酸化炭素、イソニトリル、アセチレンなどの多核サイトへの配位様式を明らかにするとともに、後者とアセチレンとの反応ではその多核サイト上での特異な環化三量化反応が温和な条件下に高選択的に進行することが判明した。

また、オキソ配位モリブデンサイトを有するキューバン型  $\text{Ir}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$  クラスターが、窒素固定酵素モデル反応である、有機ヒドラジンの還元的N-N結合切断反応を触媒することを見出し、その中間体に対応するヒドラジドクラスターの単離同定にも成功した。これに対して、キューバン型  $\text{Ir}_3\text{MoS}_4$  クラスターでは、ヒドラジンのアンモニアと分子状窒素への不均化反応が触媒的に進行することが判明した。

一方、カルコゲノラート配位子で架橋された Rh-Ru 二核錯体では、そのルテニウムサイトで酸素分子をペルオキソ型に取り込んだ錯体が得られることを見出し、またスルフィド架橋  $\text{Ru}_2\text{Sb}$  クラスターでは酸素分子との反応でモノオキシゲネーションによる  $\text{Ru}_2\text{Sb}(\text{SO})$  クラスターが生成することを明らかにした。後者は、不完全キューバン型  $\text{Ru}_2\text{SbS}_2\text{Cl}_2$  クラスターを前駆体として用いる、触媒的な三級ホスフィンモノオキシゲネーション反応の開発へとつながった。

さらに最近、 $\text{Ir}_3\text{RuS}_4$  キューバン型骨格のルテニウムサイトに窒素分子を配位したクラスターの単離に成功した。酵素ニトロゲナーゼとの関連から、窒素分子が配位したスルフィドクラスターには大きな関心もたれていたが、その単離例はなかった。ここに得られたクラスターはその最初の成功例であり、今後の研究の展開が期待される。

## (2)研究成果の今後期待される効果

・カルコゲン架橋金属クラスター錯体は、その触媒として、そして材料としての機能に大きな可能性を有しているが、本研究により、これら化合物について、フラグメントコンデンセーション法によって望みの組成と構造を有するものを効率よく合成する経路を確立できることを、いくつかの例を達成することで明らかにできた。複雑な多核錯体を、設計通りに選択的に作る方法の開発は、資源を無駄なく使うためにきわめて有用である。

・クラスター錯体を前駆体として用いる触媒反応は多くの報告があるが、それらの活性種は系中で多核構造が分解して生成した単核種であるものがほとんどである。これに対して、カルコゲニドやカルコゲノラートなどのカルコゲン配位子の架橋による強固な金属多核骨格を有するクラスター錯体では、その骨格を保持したまま反応を進行させることが可能であることが示された。これにより、設計通りの複数の金属の協働効果を発現させる触媒反応系の設計・実現が可能になると期待できる。

・分子性クラスターを架橋配位子・金属フラグメントや、分子間相互作用を用いて、巨大なクラスター錯体や高次に配列した超分子へと誘導できることを明らかにできた。これにより、触媒サイトを高密度に集積させた高効率触媒や、新規有機金属材料の創製への道が開かれた。

・カルコゲン架橋金属多核サイトでの、窒素、アセチレン、イソニトリル、一酸化炭素など一連の基幹的小分子の新規な活性化を行えた。特に、最近見出したキューバン型  $\text{Ir}_3\text{RuS}_4$  クラスター上での窒素分子の捕捉・活性化はクラスターに窒素分子が配位した初めての例であり、このクラスターおよび単離同定の進んでいる関連クラスターの反応性の検討は、謎に包まれている窒素固定酵素ニトロゲナーゼの作用機構に対して重要な情報を与えるとともに、室温常圧下に機能する次世代の窒素固定触媒開発の基礎となるものである。

### 3.3 均一系分子触媒におけるナノサイズ効果発現の理論的研究(九州大学 吉澤グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

大規模量子化学計算により触媒や酵素のナノレベルでの現実的な取り扱いが可能になっている。従来は触媒や酵素の活性中心を適当にダウンサイズ化したモデルによって量子化学計算を行っていたが、過度なモデル化により計算の信頼性を失うことも少なくなかった。本研究では生体中やフラスコの中で起こる実際の物質の構造や反応性の予測を高精度計算により行い、環境触媒の開発に貢献することを目標としている。とくに1万を越える原子からなる酵素の構造と反応性の理論的な研究により、基質の立体特異的反応をスムーズに行う酵素化学反応の解明とメタンを水酸化するなど有用な環境触媒の機構解明を行った。

具体的には、環境ナノ触媒の開発を視野に入れて均一系分子触媒および金属酵素におけるナノサイズ効果について密度汎関数法および量子力学と分子力学を組み合わせた、いわゆる QM/MM 法を駆使した理論先導型研究を行った。これまで行ってきた活性中心のみを考慮した小さなモデル計算の弱点を是正し、均一系分子触媒や金属酵素の機能発現に果たす周辺環境の役割について考察した。QM/MM 法を用いることにより、数万原子からなる酵素全体の量子化学計算を実行し、活性中心のみならずその周辺環境の影響を考慮した理論研究を行った。具体的にはドーパミンβモノオキシゲナーゼ、ヘムオキシゲナーゼ、ジオールデヒドラターゼ、メタンモノオキシゲナーゼなど酸化系金属酵素の作用機構の解明を行った。以下では、ヘムオキシゲナーゼおよびメタンモノオキシゲナーゼの研究例について報告する。

1. ヘムオキシゲナーゼの反応機構解析 ヘムオキシゲナーゼはヘムをビリベルジン、CO、鉄に分解する酸素添加酵素である。動物では鉄のリサイクル、植物では光センサーに重要なビリリン類の前駆体であるビリベルジンの生成などの役割を果たしている。本酵素によるヘム分解過程の中間体にはα-ヒドロキシヘム、ベルドヘムが知られており、α位の炭素が選択的に酸化される。このようにヘムオキシゲナーゼは酸素添加反応を触媒するにも関わらず単純タンパク質であり、ヘムは基質であると同時に酸素活性化のための補欠分子族として働く。P450 では反応活性種は鉄オキソ種(Fe(IV)=O)であるが、ヘムオキシゲナーゼの反応ではヒドロパーオキソ種(Fe(III)-OOH)が反応に関わると考えられてきた。近年、Hoffman 等は EPR、ENDOR の測定からこの反応機構を支持している。本研究では、この反応機構を密度汎関数法を用いて解析を行った。

計算方法として密度汎関数法のひとつである B3LYP 法を用いた。基底関数には Fe には TZV 基底を、残り全ての原子に D95 基底を用い、さらに O、N、α-carbon には d 型分極を加えた。軸配位子のモデルとしてイミダゾールを採用した。ヒドロパーオキソ種の計算には電荷を-2、スピン多重度を基底状態である 2 重項とし、オキソ種の計算には電荷を 1、スピン他多重度には 2 重項と 4 重項のふたつを考慮した。QM/MM 計算には ONIOM 法を用い、MM のパラメーターに AMBER96 を使用した。全ての計算には Gaussian03 を用いた。計算で得られたヒドロパーオキソ種の最適化構造の O-O 結合長は 1.449 Å であり、この O-O 結合の開裂と distal 酸素と α位の炭素間の結合生成が同時におこる協奏的な反応により OH 基が α位の炭素に転移する。しかし、この遷移状態における活性化エネルギーは 47.4 kcal/mol と酵素反応としては高いものとなった(a)。これは従来提案されてきた反応機構に見直しを迫る結果といえる。そこで我々はシトクロム P450 をはじめ多くのヘム酵素の反応で活性種として働くオキソ種についても解析を行った。その結果、図 1 に示すように distal 酸素と α位の炭素



間に橋渡しする水分子を置くことでこの反応の活性化エネルギーが 13.9 kcal/mol まで低下することが明らかとなった (b)。この反応機構において反応性の高いオキソ配位子が攻撃するのは $\alpha$ 位の炭素ではなく水分子であり、この水分子の O-H 結合の開裂と酸素と $\alpha$ 位の炭素間の結合生成が同時におこる協奏的な反応が起こることが判明した。

Sugishima 等が決定した HO の X 線構造に基づき、全原子 (約 4000 原子) を含む現実モデルを構築し、QM/MM 法を用いてヒドロパーオキソ種およびオキソ種と周辺タンパク環境の相互作用について考察した。その結果、Sugishima 等が予測したように活性中心近傍に Arg136、Asp140 および幾つかの水分子からなる水素結合のネットワークが存在しており、これが酸素の O-O 結合を活性化するために重要であることが示された (図 6)。これらの計算結果から新たな協奏的反應機構を提案した。(a) Kamachi, T.; Shestakov, A. F.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3672. (b) Kamachi, T.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10686.)

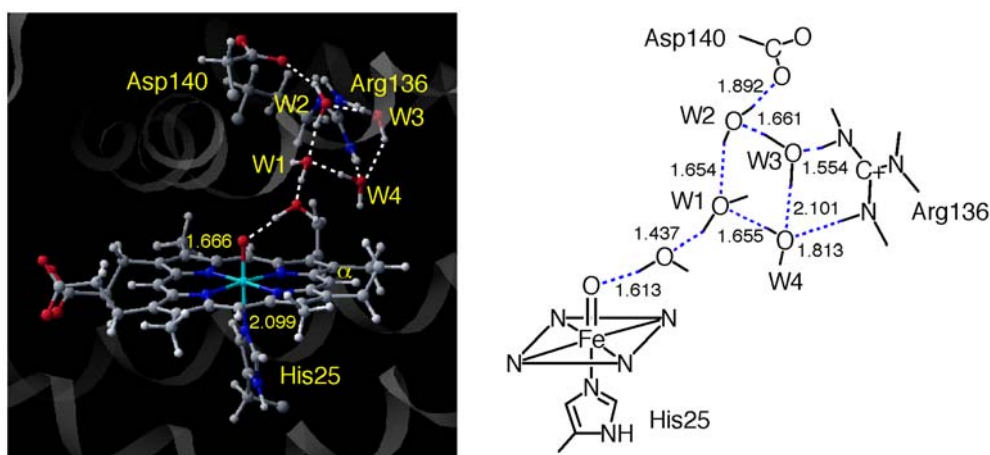


図 6. QM/MM 法によって求めた約 4 千原子からなるヘムオキシゲナーゼの活性構造。

## 2. 金属酵素によるメタンの酸化過程に関する研究

酸化酵素は鉄や銅などの遷移金属を活性点に含有し、空気中の酸素原子を高効率に利用しながら不活性な飽和炭化水素を温和な条件下で水酸化する (c)。メタンを常温常圧でメタノールに変換する金属酵素であるメタンモノオキシゲナーゼは環境ナノ触媒のひとつとして注目に値する。メタンモノオキシゲナーゼには鉄を活性中心にもつ可溶性のもの (sMMO) と銅を活性中心にもつ膜結合性のもの (pMMO) がある。最近、メタン酸化酵素の 1 種である pMMO の X 線構造解析が解かれ、二核銅錯体を有する多核の金属活性点を持つことが明らかとなった。この酵素は不活性分子であるメタンをメタノールに転換する酵素で、その C-H 結合活性化のメカニズムは極めて興味深い。そこで本研究では、pMMO の X 線構造解析の結果をモデルに用いて、二核銅酸素錯体とメタンとの反応性について密度汎関数法により理論的に検討した (d)。

計算方法は Becke3LYP\*法、基底関数は銅の基底関数には Wachters-Hay 基底、銅以外には D95\*\*基底を用いた。反応物、遷移状態、中間生成物及び生成物の構造最適化を実行した。活性点の銅酸素錯体はオキソ状態として Cu(III)Cu(III) と Cu(III)Cu(II) の 2 つの状態をパーオキソ状態としては Cu(II)Cu(II) と Cu(II)Cu(I) 2 つの状態を考慮した。それらのスピン多重度はそれぞれ 1, 3 重項状態と 2 重項状態とした。

我々は Cu(III)Cu(II) 錯体のモデルとして、3つのヒスチジンと1つのカルボン酸を配位させたモデルを構築した(図7)。さらに Cu(III)Cu(III) 錯体のモデルでは図7の右側 Cu 原子にもう一つカルボン酸を配位させたモデルを用いて、総電荷の変化における影響を排除した。活性種の電子構造とメタンとの反応性の相関を調べるために C-H 結合の活性化エネルギーを比較した。C-H 結合解裂の活性化エネルギーを比較すると Cu(III)Cu(III) では 32.4 kcal/mol の活性化エネルギーが必要であるのに対して、Cu(III)Cu(II) の場合では 19.2 kcal/mol の活性化エネルギーで反応が進行可能であることが分かった。この理由は Cu(III)Cu(II) の酸素錯体は酸素上の電子スピン密度が大きく、ラジカル的に C-H 結合解裂を起こしやすいが、Cu(III)Cu(III) の酸素錯体は電子スピン密度が低く、そのままでは C-H 結合を解裂できないためである。そのため、Cu(III)Cu(III) では架橋を形成している Cu-O 結合のうち1つが解裂して Cu=O 錯体を形成する必要がある。我々はすでに単核の Cu=O 錯体は非常に活性でメタンを容易に酸化することを報告しているが、Cu(III)Cu(III) のオキソ錯体においても、同様にメタンを活性化することが分かった。これらの結果から、メタンとの反応性は Cu(III)Cu(III) では活性が低く、そのままではメタンと反応しない。反応するためには、酸素の架橋結合を破壊しなければいけないため、余分なエネルギーが必要になる。それに対して、Cu(III)Cu(II) は比較的容易にメタンの C-H 結合活性化できることが明らかとなった。(c) Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 375. (d) Yoshizawa, K.; Shiota, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9873.)

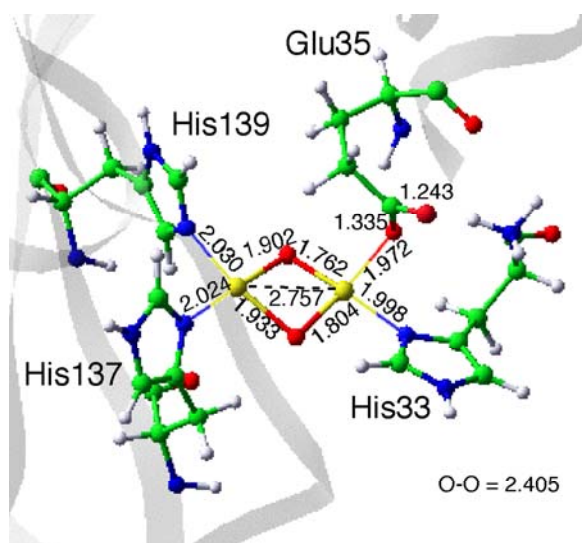


図7. QM/MM 法によって求めた pMMO 銅2核部位の活性構造。酸素分子が取り込まれてジオキソ種が生成し、これがメタンを水酸化する。

またチーム内の溝部グループとの共同研究により人工窒素固定錯体における窒素活性化機構の理論研究を行った。この結果に基づき、溝部グループで改良型人工窒素固定錯体の性質について検討を行った。

## (2)研究成果の今後期待される効果

本研究では環境ナノ触媒の開発を視野に入れて、量子力学の原理に基づく計算化学的手法により金属酵素の活性構造と反応性の相関についての理論的研究を行った。本研究がさら

に発展し実を結んだ暁には生化学や生命工学への大きな波及効果が期待される。とくに本研究では、酵素の全原子（～数万原子）を含む高精度の量子化学計算を実行しており、今後この種の大規模精密計算が生化学の分野に果たす役割は少なくない。このような金属酵素などのナノ構造体に関する大規模現実計算については、世界的に見てもその成功例は限られている。我々はそのノウハウを駆使して、今後もこの分野の発展に貢献してゆくつもりである。酵素化学反応は高度に制御された究極の物質変換であり、あらゆる化学物質を選択的かつ高効率で変換しているという点で、環境ナノ触媒の開発への波及効果も極めて大きい。生体活動において酵素の果たす役割は極めて重要であり、その延長上には生命工学等の先端科学技術が開けている。さらには天然を越える人工酵素の設計を視野に入れることも可能である。

生物無機化学は酵素のモデル構造の合成とその反応性の研究に支えられてきた。この分野の研究は米国、欧州、日本を中心に極めて活発に行われている。その中心的学会である国際生物無機化学会議（ICBIC）は2年に一度開かれるが、毎回1000人以上の参加者があり、この分野は発展途上にある。吉澤は1999年、2005年、2007年の会議において招待講演を行っている。また欧州生物無機化学会議やアジア生物無機化学会議にも招かれている。これまで、この分野における理論研究の例はあまり多くなかったが、我々の研究に端を発して、最近の生物無機化学の研究では、酵素モデルを用いた研究から全タンパクを対象とした研究へと移行しつつある。酵素の活性構造と反応性の相関を解明するためには、実験的研究のみならず計算量子化学の果たす役割が重要であると認識されるようになった。このような金属酵素全体の高精度計算シミュレーションは世界的に見てもその実例は極めて少ない。この手法を用いればX線構造解析の行われていない酵素についても3次元構造を得ることができる。触媒化学や酵素化学の更なる発展にとって、このような大規模理論計算から新たな研究の展開を計ることは有意義であり、その波及効果は少なくない。

4 研究参加者

①辻グループ(ナノサイズ分子触媒の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
辻 康之	北海道大学触媒化学研究センター	教授	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H14, 11~H18. 3
	京都大学 工学研究科	教授		H18, 4~H20. 3
徳永 信	北海道大学触媒化学研究センター	助教授	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H14, 11~H18. 3
大洞康嗣	北海道大学触媒化学研究センター	助手	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H14, 11~H18. 3
饒村 修	北里大学	助手	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H14, 11~H16. 3
劉 運奎	北海道大学触媒化学研究センター	CREST 研究員	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16, 11~H17. 3
岩澤哲郎	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H14, 11~H17. 3
大橋淳史	北海道大学触媒化学研究センター	CREST 研究員	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H15, 4~H16. 5
澤田直樹	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H15, 4~H16. 3
木村昌寛	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H15, 4~H17. 3
白金友輝	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H15, 4~H17. 3
大久保三輪子	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16. 3~H18. 3
清須純也	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16. 4~H18. 3
駒野朋子	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16. 4~H18. 3
佐藤広道	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16. 4~H18. 3
窪内翔	北海道大学理学研究科化学専攻	研究補助員	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16. 4~H19. 3
原田早紀	北海道大学理学研究科化学専攻	研究補助員	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16. 4~H19. 3
藤原 哲晶	触媒化学研究センター	CREST 研究員	ナノ超分子遷移金属触媒の開発	H16. 5~H18. 3
	科学技術振興機構	CREST 研究員		H18. 4~H18. 5
	京都大学 工学研究科	助手		H18. 6~H20. 3

太田英俊	北海道大学理学研究科化学専攻	研究補助員	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H17.4～H20.3
大竹敏之	北海道大学理学研究科化学専攻	研究補助員	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H17.4～H19.3
山本英治	北海道大学触媒化学研究センター	学部学生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H17.4～H18.3
岩井智弘	北海道大学触媒化学研究センター	学部学生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H17.4～H18.3
田島孝訓	北海道大学触媒化学研究センター	大学院生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H17.4～H18.3
小畑貴慎	京都大学工学研究科	大学院生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
佐々木良一	京都大学工学研究科	大学院生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
西田 尊	京都大学工学研究科	大学院生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
吉田昌平	京都大学工学研究科	大学院生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
小田晋	京都大学工学部	学部学生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
片渕優子	京都大学工学部	学部学生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
仙波一彦	京都大学工学部	学部学生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
富家嘉一	京都大学工学部	学部学生	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.4～H20.3
岩井智弘	京都大学工学研究科	特別研究学生(M2)	ナノサイズ分子触媒の設計とその機能開発	H19.10～H20.3
永井くらら	北海道大学触媒化学研究センター	チーム事務員		H14.12～H18.3
速見浩子	京都大学工学研究科	チーム事務員		H18.5～H20.3

②溝部グループ(ナノサイズクラスター触媒の研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
溝部 裕司	東京大学生産技術研究所	教授	新規クラスター化合物の創製	H14, 11~H20. 3
清野 秀岳	東京大学生産技術研究所	助手	新規クラスター化合物の反応性	H14, 11~H20. 3
大西 武士	東京大学生産技術研究所	技術官	新規クラスター化合物の構造解析	H14, 11~H20. 3
長尾 正顕	東京大学生産技術研究所	博士研究員 CREST 研究員	新規クラスター化合物の反応と物性	H14, 1~H15, 3 H15, 4~H16, 3 H16, 4~H17, 3

③吉澤グループ(ナノサイズ効果の理論研究)

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期
吉澤 一成	先導物質化学研究所	教授	生体化学反応の機構	H14, 12~H20. 3
塩田 淑仁	先導物質化学研究所	助手	分子触媒の反応機構 酵素の QM/MM 計算	H14, 12~H20. 3
栗原庸次	先導物質化学研究所	CREST 研究員	酵素の QM/MM 計算	H15, 4~H15, 6
蒲池 高志	先導物質化学研究所	CREST 研究員	酵素の QM/MM 計算	H16, 1~H17, 3

5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
なし			

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 8 件、国際誌 90 件)

- (1) Niyomura, O., Tokunaga, M., Obora, Y., Iwasawa, T., Tusji, Y.: "Rate Enhancement with a Bowl-Shaped Phosphane in the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**: 1287-1289 (2003)
- (2) Obora, Y., Moriya, H., Tokunaga, M., Tusji, Y.: "Cross-coupling Reaction of Thermally Stable Titanium(II)-alkyne Complexes with Aryl Halides Catalysed by a Nickel Complex", *ChemComm.*, 2820-2821 (2003)
- (3) Wakatsuki, Y.; Hou, Z.; Tokunaga, M.: "New Reactions of 1-Alkynes Catalyzed by Transition Metal Complexes", *The Chemical Record*, **3**: 144-157 (2003)
- (4) T. Tada and K. Yoshizawa, "Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets. II. Enhanced Transport Effects by Heteroatoms" *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8789-8793 (2003).
- (5) M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröer, H. Schwarz, T. Yumura, and K. Yoshizawa, "Alkane Oxidation by VO<sup>2+</sup> in the Gas Phase: A Unique Dependence of Reactivity on the Chain Length" *Organometallics*, **22**, 3933-3943 (2003).
- (6) K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Kamachi, "Mechanistic Proposals for Direct Benzene Hydroxylation over Fe-ZSM-5 Zeolite" *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 11404-11410 (2003).
- (7) T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa, "Theoretical Measurements of Conductance in a DNA Molecule" *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry (ChemPhysChem)*, **4**, 1256-1260 (2003).
- (8) A. Ogawa, M. Tachibana, M. Kondo, K. Yoshizawa, H. Fujimoto, and R. Hoffmann, "Orbital Interactions between a C<sub>60</sub> Molecule and Cu(111) Surface" *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 12672-12679 (2003).
- (9) T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, and K. Yoshizawa, "Molecular Orbital Interactions in the Nanostar Dendrimer" *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 14204-14210 (2003).
- (10) Seino, H.; Kaneko, T.; Fujii, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y., "Cubane-Type Heterometallic Sulfido Clusters: Incorporation of Two Metal Fragments into a Dinuclear ReS(μ-S)<sub>2</sub>ReS Core Affording Bimetallic M<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>4</sub> Clusters (M = Ru, Pt, Cu) or Trimetallic MM'Re<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>4</sub> Clusters via Incomplete Cubane-Type MRe<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>2</sub>-S)<sub>3</sub> Intermediates (M = Ru, Rh, Ir; M' = Mo, W, Pd, Ru, Rh)." *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4585-4596.
- (11) Seino, H.; Masumori, T.; Hidai, M.; Mizobe, Y., "Synthesis of Bimetallic Cubane-Type Mo<sub>2</sub>M<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Clusters (M = Ir, Rh, Ru) and Reductive Cleavage of N-N Bond in 1,1-Methylphenylhydrazine Affording N-Methylaniline Using Mo<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Mo<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Clusters as Catalyst Precursors" *Organometallics* **2003**, *22*, 3424-3431.
- (12) Seino, H.; Iwata, N.; Kawarai, N.; Hidai, M.; Mizobe, Y., "A Series of Dinuclear Homo- and

Heterometallic Complexes with Two or Three Bridging Sulfido Ligands Derived from the Tungsten Tris(sulfido) Complex  $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{Me}_2\text{Tp})\text{WS}_3]$  ( $\text{Me}_2\text{Tp}$  = hydridotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate)"

*Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7387–7395.

- (13) Shinozaki, A.; Seino, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y., "Transformations of the Incomplete Cubane-Type  $\text{Ir}_3\text{S}(\text{SH})_3$  Cluster into the Single Cubane-Type  $\text{Ir}_3\text{SbS}_4$ , Corner-Shared Double Cubane-Type  $\text{Ir}_6\text{BiS}_8$ , and Cuboidal  $\text{Ir}_3\text{PdS}_3(\text{SH})$  Heterometallic Clusters"
- Organometallics* **2003**, *22*, 4636–4638.
- (14) Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M., "Synthesis of Cubane-Type  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$  Clusters and Their Catalytic Activity for the Cyclization of Alkynoic Acids to Enol Lactones"
- Organometallics* **2003**, *22*, 4639–4641.
- (15) Takei, I.; Nishibayashi, Y.; Ishii, Y.; Mizobe, Y.; Uemura, S.; Hidai, M., "Novel Catalytic Hydrogenolysis of Silyl Enol Ethers by the Use of Acidic Ruthenium Dihydrogen Complexes"
- J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 32–42.
- (16) Arimoto, Y.; Ohkoshi, S.; Zhong, Z. J.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K., "Photoinduced Magnetization in a Two-Dimensional Cobalt Octacyanotungsten"
- J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9240–9241.
- (17) Ohkoshi, S.; Arimoto, Y.; Hozumi, T.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K., "Two-Dimensional Metamagnet Composed of Cyano-Bridged  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$  Bimetallic Assembly"
- Chem. Commun.* **2003**, 2772–2773.
- (18) Hozumi, T.; Ohkoshi, S.; Arimoto, Y.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K., "Cooling-Rate Dependent Ferromagnetism in a Two-Dimensional Cyano-Bridged  $\text{Sm}(\text{III})\text{-W}(\text{V})$  Complex"
- J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11571–11574.
- (19) T. Yumura, K. Harihara, S. Bandow, K. Yoshizawa, and S. Iijima, "A Theoretical Study on Geometrical Features of Finite-Length Carbon Nanotubes Capped with Fullerene Hemisphere"
- Chemical Physics Letters*, **386**, 38-43 (2004).
- (20) T. Kamachi, A. F. Shestakov, and K. Yoshizawa, "How Heme Metabolism Occurs in Heme Oxygenase: Computational Study of Oxygen Donation Ability of the Oxo and Hydroperoxo Species"
- Journal of the American Chemical Society*, **126**, 3672-3673 (2004).
- (21) T. Yumura and K. Yoshizawa, "A Vibrational Analysis on Possible Peroxo Forms of Soluble Methane Monooxygenase"
- Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **77**, in press (2004).
- (22) T. Tada and K. Yoshizawa, "Reverse Exponential Decay of Electrical Transmission in Nanosized Graphite Sheets"
- Journal of Physical Chemistry B*, in press (2004).
- (23) Fujimura, T.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y., "One- or Two-Dimensional Organometallic Arrays Containing  $\text{PdIr}_2(\mu_3\text{-S})_2$  Mixed-Metal Sulfido Cluster Units Connected via the Nicotinamide or Isonicotinamide Ligands on their Pd Sites through Hydrogen-Bonding Interactions"



- J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 738–743.
- (24) T. Iwasawa, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji  
Homogeneous Palladium Catalyst Suppressing Pd Black Formation in Air Oxidation of Alcohols  
*J. Am. Chem. Soc.* 126, 6554-6555 (2004).
- (25) K. Takenaka, Y. Obora, Y. Tsuji  
Synthesis and Complexation of Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)calix[4]arene Adopting the 1,3-Alternate Conformation  
*Inorg. Chim. Acta*, 357, 3895-3901 (2004)
- (26) H. Aoyama, M. Tokunaga, S. Hiraiwa, Y. Shirogane, Y. Obora, Y. Tsuji  
Hydrolysis of Alkenyl Esters and Ethers Catalyzed by Metal Complexes  
*Org. Lett.* 6, 509-512 (2004)
- (27) Yeh, W.-Y.; Seino, H.; Amitsuka, T.; Ohba, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
Reactions of Hydrosulfido- and Hydroselenido-Bridged Dinuclear Ir, Rh, and Ru Complexes with SbCl<sub>3</sub> and BiCl<sub>3</sub> Affording Mixed-Metal Sulfido and Selenido Clusters Containing Both Noble Metals and Group 15 Metals  
*J. Organomet. Chem.* 689, 2338-2345 (2004).
- (28) Seino, H.; Yoshikawa, T.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
Preparation of Mononuclear and Dinuclear Rh Hydrotris(pyrazolyl)borato Complexes Containing Arenethiolato Ligands and Conversion of the Mononuclear Complex into Dinuclear Rh-Rh and Rh-Ir Complexes with Bridging Arenethiolato Ligands,  
*Dalton Trans.* 3593-3600 (2004).
- (29) Nagao, S.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
Synthesis and X-Ray Structure of the New Mo Diselenido Complex with Hydrotris(pyrazolyl)borate Coligand [Et<sub>4</sub>N][TpMo(CO)<sub>2</sub>(<sup>2</sup>-Se<sub>2</sub>)],  
*Inorg. Chim. Acta* 357, 4618-4621 (2004).
- (30) Takemoto, S.; Tanaka, S.; Mizobe, Y.; Hidai, M.  
Ti–Mo Heterobimetallic Thiacalix[4]arene Complex Containing an Unusual  $\alpha$ -Agostic  $\mu_2$ - $\eta^5$ : $\eta^2$ -Cyclopentadienyl Ligand,  
*Chem. Commun.* 838-839 (2004).
- (31) Kashiwagi, T.; Ohkoshi, S.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K.  
Manganese(II) Octacyanotungstate(V)-Based Magnet Containing a Noncoordinated Aromatic Molecule,  
*J. Am. Chem. Soc.* 126, 5024-5025 (2004).
- (32) T. Yumura, K. Harihara, S. Bandow, K. Yoshizawa, and S. Iijima,  
A Theoretical Study on Geometrical Features of Finite-Length Carbon Nanotubes Capped with Fullerene Hemisphere  
*Chem. Phys. Lett.*, 386, 38 (2004).
- (33) T. Kamachi, A. F. Shestakov, and K. Yoshizawa  
How Heme Metabolism Occurs in Heme Oxygenase: Computational Study of Oxygen Donation Ability of the Oxo and Hydroperoxo Species

- J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3672 (2004).
- (34) T. Tada and K. Yoshizawa  
Reverse Exponential Decay of Electrical Transmission in Nanosized Graphite Sheets  
*J. Phys. Chem. B*, 108, 7565 (2004).
- (35) T. Yumura and K. Yoshizawa  
A Vibrational Analysis on Possible Peroxo Forms of Soluble Methane Monooxygenase  
*Bull. Chem. Soc. Jpn*, 77, 1305 (2004).
- (36) T. Yumura, S. Bandow, K. Yoshizawa, and S. Iijima  
The Role of Fullerene Hemispheres in Determining Structural Features of Finite-Length Carbon Nanotubes  
*J. Phys. Chem. B*, 108, 11426 (2004).
- (37) D. Nozaki and K. Yoshizawa  
Molecular Orbital Engineering of Single-Molecular Light Emission  
*Chem. Phys. Lett.*, 394, 194 (2004).
- (38) Y. Shiota, M. Yasunaga, A. Naka, M. Ishikawa, and K. Yoshizawa  
Theoretical Study of Thermal Isomerization of Silacyclobutene to Cyclopropene  
*Organometallics*, 23, 4744 (2004).
- (39) M. Kondo, T. Tada, and K. Yoshizawa  
Wire-Length Dependence of the Conductance of Oligo(p-phenylene) Dithiols: A Density Functional Theory Approach  
*J. Phys. Chem. A*, 108, 9143 (2004).
- (40) T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa  
Green's Function Formalism Coupled with Gaussian Broadening of Discrete States for Quantum Transport  
*J. Chem. Phys.*, 121, 8050 (2004).
- (41) Y. Shiota and K. Yoshizawa  
QM/MM Study of the Mononuclear Non-heme Iron Active Site of Phenylalanine Hydroxylase  
*J. Phys. Chem. B*, 108, 17226 (2004).
- (42) A. Naka, I. Miyahara, K. Hirotsu, Y. Shiota, K. Yoshizawa, and M. Ishikawa  
Silicon-Carbon Unsaturated Compounds. 69. Reactions of Silenes Produced Thermally from Pivaloyl- and Adamantoyltris(trimethylsilyl)silane with Silyl-substituted Butadienes and Enynes  
*Organometallics*, 23, 4277 (2004).
- (43) S. Yamago, B. Ray, K. Iida, J. Yoshida, T. Tada, K. Yoshizawa, Y. Kwak, A. Goto, and T. Fukuda, Highly Versatile Organostibine Mediators for Living Radical Polymerization  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13908 (2004).
- (44) T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, S. Hamayama, and K. Yoshizawa  
Oscillation of Conductance in Molecular Junctions of Polyacene and Polyphenanthrene  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14182 (2004).
- (45) T. Kamachi, T. Toraya, and K. Yoshizawa

- Catalytic Roles of the Active Site Aminoacid Residues of Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent Diol Dehydratase: A Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Study  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 16207 (2004).
- (46) Y. Obora, Y. K. Liu, L. H. Jiang, K. Takenaka, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
Iridium(I) and Rhodium(I) Cationic Complexes with Triphosphinocalix[6]arene Ligands: Dynamic Motion with Size-selective Molecular Encapsulation  
*Organometallics*, 24, 4 (2005).
- (47) Low-valent Nb(III)-mediated Synthesis of 1,1,2-Trisubstituted-1H-indenes from Aliphatic Ketones and Aryl-substituted Alkynes  
Y. Obora, M. Kimura, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
*Chem. Commun.* 901 (2005)
- (48) Preparation and Structure of the Cluster Consisting of Rh<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single-Cubane Units Connected by Two Bidentate N-Donor Ligands,  
Fujimura, T.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
*Inorg. Chim. Acta* 358, 2449-2453 (2005).
- (49) The C=O and C=S Bond Cleavage in Carbon Dioxide and Tollyl Isothiocyanate by Reactions with the Mo(0) Tetrakisphosphine Complex  
[Mo{meso-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]  
Ohnishi, T.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
*J. Organomet. Chem.* 690, 1140-1146 (2005).
- (50) M. Tokunaga, Y. Shirogane, H. Aoyama, Y. Obora, Y. Tsuji  
Copper-catalyzed oxidative cleavage of carbon-carbon double bond of enol ethers with molecular oxygen.  
*J. Organomet. Chem.*, **690**, 5378-5382 (2005).
- (51) O. Niyomura, T. Iwasawa, N. Sawada, M. Tokunaga, Y. Obora, and Y. Tsuji  
A Bowl-Shaped Phosphine as a Ligand in the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation. Rate Enhancement by a Mono-phosphine Rhodium Species  
*Organometallics*, **24**, 3468-3475 (2005).
- (52) H. Aoyama, M. Tokunaga, J. Kiyosu, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji  
Kinetic Resolution of Axially Chiral 2,2'-Dihydroxy-1,1'-biaryls by Palladium Catalyzed Alcoholysis  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127** 10474-10475 (2005).
- (53) T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato and Y. Tsuji  
Dendrimer N-Heterocyclic Carbene Complexes with Rhodium(I) at the Core  
*Chem. Commun.* 4526-4528 (2005).
- (54) T. Komano, T. Iwasawa, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji  
MALDI TOF Mass Study on Oligomerization of Pd(OAc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> (L = Pyridine Derivatives): Relevance to Pd Black Formation in Pd-Catalyzed Air Oxidation of Alcohols  
*Org. Lett.* **7**, 4677-4679 (2005).
- (55) S. Nagao, N. Saito, A. Kojima, H. Seino, Y. Mizobe  
Preparation of Rhodium Pentasulfido(2-) Complexes with

- Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borato Coligand  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1641–1643 (2005).
- (56) S. Nagao, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe  
 Preparation of Chalcogenolato-Bridged Dinuclear  $Tp^*Rh-Cp^*Ru$  Complexes ( $Tp^* =$  Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate,  $Cp^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl) and Binding of Dioxygen to Their Ru Sites  
*Dalton Trans.* 3166–3172 (2005).
- (57) H. Kajitani, H. Seino, Y. Mizobe  
 Synthesis of a Sulfido- and Thiolato-Bridged Trinuclear Bimetallic Cluster  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir]_2\{(\eta^5-C_5H_5)Ru\}Cl(\mu_3-S)(\mu_2-SCH_2CH_2CN)_2]$  and Its Reactions with CO, Isocyanide, and Alkyne  
*Organometallics* **24**, 6260–6267 (2005).
- (58) M. Hidai, Y. Mizobe  
 Research Inspired by the Chemistry of Nitrogenase – Novel Metal Complexes and Their Reactivity toward Dinitrogen, Nitriles, and Alkynes  
*Can. J. Chem.* **83**, 358–374 (2005).
- (59) M. Kondo, D. Nozaki, M. Tachibana, T. Yumura, K. Yoshizawa  
 Electronic Structures and Band Gaps of Chains and Sheets Based on Phenylacetylene Units  
*Chem. Phys.* **312**, 289–297 (2005).
- (60) T. Kamachi, T. Kouno, K. Yoshizawa  
 Participation of Multioxidants in the pH Dependence of the Reactivity of Ferrate(VI)  
*J. Org. Chem.* **70**, 4380–4388 (2005).
- (61) T. Kamachi, N. Kihara, Y. Shiota, K. Yoshizawa  
 Computational Exploration of the Catalytic Mechanism of Dopamine  $\beta$ -Monooxygenase: Modeling of Its Mononuclear Copper Active Sites  
*Inorg. Chem.* **44**, 4226–4236 (2005).
- (62) T. Tada, S. Hamayama, M. Kondo, K. Yoshizawa  
 Quantum Transport Effects in Copper(II) Phthalocyanine Sandwiched between Gold Nanoelectrodes  
*J. Phys. Chem. B*, **109**, 12443–12448 (2005).
- (63) Y. Shiota, K. Suzuki, K. Yoshizawa  
 Mechanism for the Direct Oxidation of Benzene to Phenol  
*Organometallics*, **24**, 3532–3538 (2005).
- (64) M. Kondo, T. Tada, K. Yoshizawa  
 A Theoretical Measurement of the Quantum Transport through an Optical Molecular Switch  
*Chem. Phys. Lett.* **412**, 55–59 (2005).
- (65) T. Kamachi, K. Yoshizawa  
 Water-Assisted Oxo Mechanism for Heme Metabolism  
*J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10686–10692 (2005).
- (66) T. Kojima, K. Hayashi, Y. Shiota, Y. Tachi, Y. Naruta, T. Suzuki, K. Uezu, K. Yoshizawa  
 Synthesis and Characterization of Ru(II)-Nitrile Complexes with Bisamide-TPA (TPA =

- tris(2-pyridylmethyl)amine)  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 2152-2158 (2005).
- (67) 吉澤一成  
単一分子の量子輸送過程と分子デバイス-量子化学からの視点-  
*応用物理*, **74**, 1039-1044 (2005).
- (68) Y. Obora, Y. Liu, S. Kubouchi, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
Monophosphinocalix[6]arene Ligands: Synthesis, Characterization, Complexation, and Their Use in Catalysis  
*Eur. J. Inorg. Chem.* 222-230 (2006).
- (69) M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Obora, Y. Tsuji  
Kinetic Resolution Displaying Zeroth Order Dependence on Substrate Consumption: Copper-catalyzed Asymmetric Alcoholysis of Azlactones  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128** 4481-4486 (2006).
- (70) T. Iwasawa, T. Komano, A. Tajima, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Fujihara, Y. Tsuji  
Phosphines Having a 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl Moiety: Effective Ligands in Palladium-catalyzed Transformations of Aryl Chlorides  
*Organometallics*, **25**, 4665-4669 (2006).
- (71) T. Murai, S. Inaji, K. Morishita, F. Shibahara, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji  
Synthesis of 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl Phosphoroselenoic Amides and Their Conversion to Optically Pure Phosphoramidites.  
*Chem. Lett.*, **35**, 1424-1425 (2006).
- (72) T. Iwasawa, T. Komano, A. Tajima, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Fujihara, Y. Tsuji  
Phosphines Having a 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl Moiety: Effective Ligands in Palladium-catalyzed Transformations of Aryl Chlorides  
*Organometallics*, **25**, 4665-4669 (2006).
- (73) M. Tokunaga, H. Aoyama, Y. Shirogane, Y. Obora, Y. Tsuji  
Oxidative cleavage of C-C bond of 2-phenylpropionaldehyde using molecular oxygen  
*Catal. Today*, **117**, 138-140 (2006).
- (74) K. Yoshizawa, N. Kihara, Y. Shiota, H. Seino, and Y. Mizobe, DFT Calculations of the Cubane-Type Mo<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Clusters. Stability of the Possible Dinitrogen Cluster and the Isolable Acetonitrile Cluster, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 53-58 (2006).
- (75) K. Yoshizawa, N. Kihara, T. Kamachi, and Y. Shiota, Catalytic Mechanism of Dopamine  $\beta$ -Monooxygenase Mediated by Cu(III)-Oxo, *Inorg. Chem.*, **45**, 4034-3041 (2006).
- (76) T. Kamachi, T. Kouno, W. Nam, and K. Yoshizawa, How Axial Ligands Control the Reactivity of High-Valent Iron(IV)-Oxo Porphyrin  $\pi$ -Cation Radicals in Alkane Hydroxylation: A Computational Study, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 751-754 (2006).
- (77) Y. Shiota, K. Suzuki, and K. Yoshizawa, QM/MM Study on the Catalytic Mechanism of Benzene Hydroxylation over Fe-ZSM-5, *Organometallics*, **25**, 3118-3123 (2006).
- (78) K. Yoshizawa, Non-Radical Mechanism for Methane Hydroxylation by Iron-Oxo Complexes, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 375-382 (2006).

- (79) K. Yoshizawa and Y. Shiota, Conversion of Methane to Methanol at the Mononuclear and Dinuclear Copper Sites of Particulate Methane Monooxygenase (pMMO): A DFT and QM/MM Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9873-9881 (2006).
- (80) Y. Girard, M. Kondo, and K. Yoshizawa, Theoretical Study of a Neutral, Doubly Protonated, and Doubly Deprotonated Porphyrin Dithiolate used as a Molecular Switch, *Chem. Phys.*, **327**, 77-84 (2006).
- (81) T. Yumura, D. Nozaki, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, and K. Yoshizawa, Quantum Size Effect of Finite-Length Carbon Nanotubes, *Roy. Soc. Chem., Ann. Rep. Prog. Chem., Sec. C*, **102**, 71-91 (2006).
- (82) Y. Misumi, H. Seino, and Y. Mizobe  
Addition of Benzenethiol to Terminal Alkynes Catalyzed by Hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate-Rh(III) Bis(thiolate) Complex: Mechanistic Studies with Characterization of the Key Intermediate  
*J. Organomet. Chem.* **691**, 3157-3164 (2006).
- (83) T. Amitsuka, H. Seino, M. Hidai, and Y. Mizobe  
Mixed-Metal Sulfido Clusters Containing Noble Metals and Group 15 Metals. Stepwise Construction of Bimetallic and Trimetallic  $Ru_2MS_2$  ( $M = Sb, Bi$ ),  $Ru_2PdSbS_2$ , and  $Ru_2Pd_2SbS_2$  Cores. *Organometallics* **25**, 3034-3039 (2006).
- (84) T. Nakagawa, H. Seino, S. Nagao, and Y. Mizobe  
Synthesis of Tellurido-Bridged  $IrPt_2$ ,  $IrPd_2$ , and  $IrPtPd$  Clusters by Inserting Zero-Valent Pt and Pd Centers into Te-C Bonds  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7758-7762 (2006); *Angew. Chem.* **108**, 7922-7926 (2006).
- (85) A. Saito, H. Seino, H. Kajitani, F. Takagi, A. Yashiro, T. Ohnishi and Y. Mizobe  
Synthesis of Sulfido- and Thiolato-Bridged  $Ir_3$  Cluster and Its Reactions with Alkyne and Isocyanide Including Highly Regioselective Cyclotrimerization of Methyl Propiolate  
*J. Organomet. Chem.* **691**, 5758-5764 (2006).
- (86) K. Oya, T. Amitsuka, H. Seino, and Y. Mizobe  
Synthesis and X-Ray Structures of Heptanuclear and Decanuclear Mixed-Metal Sulfido Clusters Containing Noble Metals and Group 15 Metals  
*J. Organomet. Chem.* **692**, 20-25 (2007).
- (87) I. Takei, K. Kobayashi, K. Dohki, S. Nagao, Y. Mizobe, and M. Hidai  
Synthesis and Characterization of Hydride and Carbonyl  $RuMo_3S_4$  Cubane Clusters  
*Chem. Lett.* **36**, 546-547 (2007).
- (88) P. M. Kozłowski, T. Kamachi, T. Toraya, and K. Yoshizawa,  
Does Cob(II)alamin Act as a Conductor in Coenzyme  $B_{12}$  Dependent Mutases?,  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 980-983 (2007).
- (89) K. Yoshizawa, T. Nakayama, T. Kamachi, and P. M. Kozłowski, Vibronic Interaction in Metalloporphyrin  $\pi$ -Anion Radicals,  
*J. Phys. Chem. A*, **111**, 852-857 (2007).
- (90) A. Staykov, D. Nozaki, and K. Yoshizawa, Photoswitching of Conductivity through a Diarylperfluorocyclopentene Nanowire,

- J. Phys. Chem. C*, **111**, 3517-3521 (2007).
- (91) M. S. Seo, T. Kamachi, T. Kouno, K. Murata, M. J. Park, K. Yoshizawa, and W. Nam, Combined Experimental and Theoretical Evidence for Nonheme Iron(III)-Alkylperoxo Species as a Sluggish Oxidant in Oxygenation Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2291-2294 (2007).
- (92) Y. Tsuji, T. Fujihara  
Homogeneous Nanosize Palladium Catalysts (Forum Article)  
*Inorg. Chem.*, **46**, 1895-1902 (2007).
- (93) H. Sato, T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Tsuji  
Rhodium(I) Complexes with *N*-Heterocyclic Carbenes Bearing a 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl and Its Higher Dendritic Frameworks,  
*Chem. Commun.*, 269-271 (2007).
- (94) H. Ohta, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Iwai, T. Iwasawa, T. Fujihara, Y. Tsuji  
A Bowl-Shaped Phosphine as a Ligand in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Chlorides: Effect of a Depth of the Bowl.  
*Org. Lett.*, **9**, 89-92 (2007).
- (95) T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
Rhodium(III) Complexes with a Bidentate *N*-Heterocyclic Carbene Ligand Bearing Flexible Dendritic Frameworks.  
*Dalton Trans.*, 1567-1569 (2007).
- (96) M. Tokunaga, H. Aoyama, J. Kiyosu, Y. Shirogane, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji  
Metal Complexes-catalyzed Hydrolysis and Alcoholysis of Organic Substrates and its Application to Kinetic Resolution.  
*J. Organomet. Chem.*, **692**, 472-480 (2007).
- (97) Palladium-catalyzed Oxidation of Cyclohexanones to Conjugated Enones Using Molecular Oxygen  
M. Tokunaga, S. Harada, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji  
*Tetrahedron Lett.*, **46**, 1895-1902 (2007).
- (98) Kajitani, H.; Seino, H.; Mizobe, Y.  
Synthesis of a Sulfido-Capped Trinuclear Cluster  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}]_2\{\text{Mo}(\text{CO})_3\}(\mu_3\text{-S})_2$  and Its Reactions at the Molybdenum Site Forming a Series of  $\text{Ir}_2\text{MoS}_2$  Clusters  
*Organometallics* **2007**, *26*, 3499–3508.
- (2) その他の著作物（総説、書籍など）
- (1) 溝部裕司、清野秀岳  
遷移金属錯体を用いた窒素固定  
生産研究、**2003**, *55*, 142–145.
- (2) 溝部裕司  
金属酵素活性部位をモデルとした高活性金属クラスター触媒の創製  
生産研究、**2004**, *56*, 383–395.
- (3) 溝部裕司  
根粒菌の秘密に迫る–金属錯体を使う人工酵素の開発–

- バイオに学びバイオを超える；渡辺 正編；日本評論社、2004；pp 69–85.
- (4) 溝部裕司  
化学便覧 基礎編；日本化学会編；丸善、2004（分担執筆）.
  - (5) 溝部裕司  
ニトロゲナーゼ活性部位とそのモデル  
触媒、**2004**, *46*, 293–298.
  - (6) 辻 康之  
第5版 実験化学講座 18巻 有機化合物の合成 VI, 金属を用いる有機合成, 分担執筆,  
丸善, 2004年
  - (7) 辻 康之  
第5版 実験化学講座 25巻 触媒化学・電気化学, 分担執筆, 丸善, 2004年
  - (8) 大洞康嗣, 辻 康之  
NMR で観察するレゾルシン[4]アレーン – 分子カプセルの溶液中での挙動  
化学, *59*, No. 7 74–75 (2004)
  - (9) 溝部裕司（分担執筆）  
バイオに学びバイオを超える、渡辺正編、日本評論社、2004.
  - (10) 溝部裕司、金属酵素活性部位をモデルとした高活性金属クラスター触媒の創製  
生産研究、*56*, 383-395 (2004).
  - (11) 吉澤一成訳、単行本チュートリアル化学シリーズ 5 化学結合の基礎、化学同人 (2004).
  - (12) 近藤正一、多田朋史、吉澤一成、計算機で測る分子の電気伝導、化学、*59*(5)、66–67 (2004).
  - (13) 多田朋史、近藤正一、吉澤一成、分子軌道理論による分子ナノワイヤーのコンダクタ  
ンス計算–DNA 分子を中心にして–、固体物理、*39*(5)、41–48 (2004).
  - (14) 吉澤一成、単一分子の量子輸送過程と分子デバイス–量子化学からの視点–、応用物理、  
*74*(8)、1039–1044 (2005).
  - (15) 辻 康之  
ナノ分子触媒の化学  
現代化学、12月号、27-32 (2005)
  - (16) 辻 康之  
ナノサイズの触媒環境を有する錯体触媒の開発  
触媒、*47*, 528-532 (2005).
  - (17) 辻 康之、大洞康嗣、徳永 信  
 dendroリティック触媒  
 dendroリティック高分子、分担執筆、エヌ・ティー・エス (2005).
  - (18) Hidai, M.; Mizobe, Y.  
Research Inspired by the Chemistry of Nitrogenase – Novel Metal Complexes and Their  
Reactivity toward Dinitrogen, Nitriles, and Alkynes  
*Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 358–374.
  - (19) 溝部裕司  
硫黄架橋多核錯体上での小分子の反応性  
*Organometallic News*, **2005**, 122–125.
  - (20) 辻 康之  
ナノの大きさを有する線に金属錯体の合成とその触媒機能



*Organometallic News*, 2-5 (2006)

- (21) 辻 康之  
デンドリマーピリジン錯体を用いるアルコールの空気酸化,  
化学と工業, **59**, 552-554 (2006)
- (22) 辻 康之, 藤原哲晶  
ナノサイズ分子触媒を用いる高効率変換反応の開発  
化学工業, **57**, 421-425 (2006).
- (23) Y. Mizobe  
Metal-Sulfur Clusters as the Model for the Active Sites of Metalloenzymes  
*Handbook of Chalcogen Chemistry*, Devillanova, F. A., Ed.; Royal Society of Chemistry, 2006;  
Chap. 11.2, pp. 725-741.
- (24) 吉澤一成、量子化学計算から酵素反応を探る、化学、61(4)、41-42 (2006).
- (25) 吉澤一成他 共同執筆、単行本分子の物理化学、朝倉書店 (2006).

(3) 学会発表 (国際学会及び主要な国内学会発表) 【JST が Acknowledge されているもののみ】  
① 招待講演 (国内会議 26 件、国際会議 14 件)

- (1) Yasushi Tsuji,  
“Homogeneous Palladium Catalyst Suppressing Pd Black Formation in Air Oxidation of Alcohols”, International Symposium Sponsored by Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, O-19, March 19 (2004)
- (2) 辻 康之  
第 37 回 有機金属若手の会 夏の学校  
ナノサイズを有する遷移金属錯体の合成と触媒作用  
2004 年 7 月 16 日 (金) 京都厚生年金休暇センター
- (3) 辻 康之  
東工大特別講義 2005 年 1 月 24-25 日  
特別講演 (1 月 24 日)  
ナノの大きさを有する分子触媒の開発  
— 遠隔位立体効果による触媒の高効率化
- (4) 吉澤一成、 “Quantum Mechanical Understanding of Biochemical Reactions”  
ノーベル賞 100 周年記念講演会、2003 年 3 月、京都大学.
- (5) 吉澤一成、 “Frontier Orbital Concept in the Conductance of Single Molecules”  
The First International Workshop on Computational Materials Science、2003 年 3 月、京都大学.
- (6) 吉澤一成、 “メタンモノオキシゲナーゼの鉄 2 核構造における反強磁性相互作用”  
新化学発展協会コンピュータワークショップ、2003 年、3 月、日本化学会、東京.
- (7) 吉澤一成、 “Quantum Chemical Predictions for C-H Bond Activation of Methane and Small Alkanes by the FeO<sup>+</sup> Complex and Related Metalloproteins”  
Taiwan Bioinorganic Chemistry Symposium 2003 on the Occasion of Sunney Chan’s 67th Birthday and his Retirement from Professional life、2003 年、10 月、Hsinchu、台湾.

- (8) 吉澤一成、"量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ"  
北海道大学触媒化学センター談話会、2004年、2月、札幌.
- (9) 吉澤一成、"分子ナノワイヤーのトンネル電流に関する理論的研究"  
文部科学省ナノテク支援講演会、2004年、3月、福岡.
- (10) 吉澤一成、"シトクローム P450 によるカンファアの水酸化"  
情報計算化学生物学会 (CBI 学会)、2004年、5月、東京.
- (11) 吉澤一成、"Computational Exploring of the Catalytic Mechanism of Dopamin  $\beta$ -Monooxygenase"  
The Fourth Symposium on Advances in Bioinorganic Chemistry and Second Asian Biological Inorganic Chemistry Conference、2004年、12月、ゴア、インド.
- (12) Yasushi TSUJI  
"Hyperbranched Pyridine Ligands Suppressing Pd Black Formation in Air Oxidation of Alcohols",  
The Third International Symposium on Integrated Synthesis 2005 (ISIS-3)  
September 30, 2005, Osaka
- (13) Yasushi TSUJI  
"Nano-sized Transition-metal Complexes in Catalysis"  
The 96th National Meeting of the Korean Chemical Society  
October 21, 2005, Wonju, Yonsei University, Korea
- (14) 辻 康之  
ナノの大きさを有する遷移金属錯体の合成とその触媒機能  
近畿化学協会有機金属部会第3回例会  
平成17年(2005)11月16日、大阪
- (15) 溝部裕司  
硫黄架橋多核錯体上での小分子の反応性  
近畿化学協会有機金属部会平成17年度第2回例会、2005年6月29日、東京
- (16) 吉澤一成、"量子化学計算の大規模現実系への応用-酵素の構造と機能に関する研究-"  
九重分光セミナー、2005年7月23日、大分.
- (17) 吉澤一成、"Large-Scale Calculations for Bioinorganic Chemistry"  
コーネル大学セミナー、2005年7月29日、イサカ、米国.
- (18) 吉澤一成、"A New Mechanism for the Function of Heme Oxygenase"  
The Twelve International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC12)、  
2005年8月、ミシガン、米国.
- (19) 吉澤一成、"Quantum Chemical Approach to the Catalytic Mechanism of Dopamin  $\beta$ -Monooxygenase"  
The Eleventh Asian Chemical Congress、2005年8月、ソウル、韓国.
- (20) 吉澤一成、"量子化学計算による酸化酵素の反応機構に関する研究"  
錯体討論会シンポジウム、2005年9月、新潟.
- (21) 吉澤一成、"Frontier Orbital Concept for the Quantum Transport in Molecular Wires"  
Prof. Lehn Symposium、2005年10月8日、福岡.
- (22) 吉澤一成、"量子化学計算による酵素化学反応へのアプローチ"

- 文部科学省ナノテク支援講演会、2005年11月9日、福岡。
- (23) 吉澤一成、"Water-Assisted Oxo Mechanism for the Enzymatic Function of Heme Oxygenase" The Pacificchem 2005 Congress、2005年12月、ハワイ、米国。
- (24) Yasushi TSUJI  
"Nano-sized Transition-metal Molecular Catalysts"  
Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium  
January 31, 2006  
Osaka University, Ichō Kaikan
- (25) 辻 康之、富士フイルム(株) 有機合成化学研究所 特別セミナー  
ナノサイズ分子触媒の開発とその機能  
2006年10月20日、神奈川県南足柄市
- (26) 辻 康之  
特徴的な空間的広がりを有する分子触媒の創製とその機能  
21世紀COE「京都大学化学連携研究教育拠点」  
第3回 有機元素化学セミナー  
2006年10月26日、京都大学化学研究所
- (27) 辻 康之  
特異な空間的広がりを有する分子触媒の開発  
大阪大学基礎工学研究科物質創成専攻機能物質化学領域特別講演  
2006年12月12日、大阪大学基礎工学研究科
- (28) 辻 康之  
触媒活性種の会合と配位子過剰配位の制御  
第36回錯体化学若手の会近畿地区勉強会  
2006年12月9日、大阪大学豊中キャンパス理学研究科F棟講義室
- (29) 辻 康之  
ナノサイズ分子触媒の創製とその機能  
第21回有機合成化学研究所講演会  
2006年11月29日、京都大学桂キャンパス桂ホール
- (30) 溝部裕司  
N<sub>2</sub>の活性化  
第56回錯体化学討論会、2006年9月16-18日、広島、1S1。
- (31) Mizobe, Y.  
New Potential Route to Prepare Mixed-Metal Tellurido Clusters  
*6th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds: Huangshan, P. R. China, October 23-25, 2006.*
- (32) 吉澤一成、"Enzymatic Function of Dopamine β-Monooxygenase Mediated by Cu(III)-Oxo Species"  
分子研研究会、2006年3月18日、岡崎。
- (33) 吉澤一成、"量子化学計算による金属酵素の構造活性相関についての考察"  
東大物性研研究会、2006年4月24日、柏。
- (34) 吉澤一成、"Structures and Mechanisms of Oxidation Enzymes"

XIIth International Conference of Quantum Chemistry Satellite Symposium in Okazaki, 2006年5月19日、岡崎.

- (35) 吉澤一成、"ナノ炭素材料の量子輸送に関する理論的研究"  
「有機デバイス関連界面の解明と制御」公開シンポジウム、2006年10月6日、名古屋.
- (36) 吉澤一成、"QM/MM法による酵素化学反応へのアプローチ"  
計算分子科学集中セミナー、2006年12月26日、岡崎.
- (37) 吉澤一成、"Quantum Transport in Nanosized Carbon Materials"  
International Symposium on Theories of Organic-Metal Interfaces 2007 (ISTOMI'07)、2007年1月15日、大阪.
- (38) 吉澤一成、"量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ"  
九州大学情報基盤センターセミナー、2007年3月13日、福岡.
- (39) 吉澤一成、"Incoherent electron transport in nanosized molecules"  
International Symposium on Frontier in Computational Science of Nanoscale Transport (FCSNT2007)、2007年6月7日～8日、東京理科大学森戸記念館、東京.
- (40) 吉澤一成、"Computational approach to catalytic mechanism for alkane hydroxylation by metalloenzymes"  
The 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC13)、2007年7月15-20日、ウィーン、オーストリア.

② 口頭発表 (国内会議 108件、国際会議 9件)

- (1) 饒村 修、徳永 信、大洞康嗣、岩澤哲郎、辻 康之、「半球型ナノサイズホスフィンを用いたロジウム触媒ヒドロシリル化における反応加速効果」日本化学会第83春季年会、東京、3月18日(2003)
- (2) 大洞康嗣、森谷浩幸、徳永 信、辻 康之「ニッケル錯体触媒を用いたアセチレン-チタン試剤とアリアルハロゲン化物とのクロスカップリング反応」日本化学会第83春季年会、東京、3月20日(2003)
- (3) 徳永 信、平岩晋一郎、白金友輝、大洞康嗣、辻 康之「金属錯体触媒によるアルケニルエステルおよびエーテル類の加水分解反応」日本化学会第83春季年会、東京、3月21日(2003)
- (4) M. Tokunaga, H. Aoyama, S. Hiraiwa, Y. Shirogane, Y. Obora, Y. Tsuji  
「Hydrolysis of Alkenyl Esters and Ethers Catalyzed by Metal Complexes」  
The International Symposium on Dynamic Complexes (ISDC2003)、東京、8月4日(2003)
- (5) 藤村友子、清野秀岳、干鯛眞信、溝部裕司(東大生研、東京理科大理工)  
ニコチンアミド類配位子の水素結合形成による  $\text{Ir}_2\text{PdS}_2$  クラスターの集積構造  
日本化学会第83春季年会、2003年3月18-21日、東京
- (6) 篠崎 彩、清野秀岳、干鯛眞信、溝部裕司(東大生研、東京理科大理工)  
不完全キュバン型三核 Ir クラスターを前駆体とする  $\text{MIr}_3\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Sb}$ ) および  $\text{BiIr}_6\text{S}_8$  クラスターの合成  
日本化学会第83春季年会、2003年3月18-21日、東京
- (7) 齊藤晃宏、清野秀岳、干鯛眞信、溝部裕司(東大生研、東京理科大理工)

- スルフィド-チオラート架橋三核 Ir クラスターの合成とその有機小分子との反応  
日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18-21 日、東京
- (8) 有元洋一、大越慎一、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁 (東大先端研、東大生研)  
有機配位子を含んだ Cu(II)-W(V)錯体の構造と磁気特性  
日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18-21 日、東京
- (9) 武井 出、道木啓太、鈴木俊彰、溝部裕司、干鯛眞信 (東京理科大理工、東大生研)  
モリブデン-ルテニウム混合金属硫黄ダブルキューバン型クラスターの合成と反応性  
日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18-21 日、東京
- (10) 分部洋平、武井 出、鈴木一輝、遠田 豊、鈴木俊彰、溝部裕司、干鯛眞信 (東京理科大理工、東大生研)  
モリブデン-ニッケル混合金属硫黄キューバン型クラスターの合成と反応性  
日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18-21 日、東京
- (11) 柏木利典、大越慎一、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁 (東大先端研、東大生研)  
8 配位方構築素子を用いた二次元金属錯体の合成とその磁氣的性質  
日本化学会第 83 春季年会、2003 年 3 月 18-21 日、東京
- (12) 網塚貴彦、葉文彦、清野秀岳、大庭真吾、干鯛眞信、溝部裕司 (東大生研、東京理科大理工)  
貴金属と 15 族典型金属を含んだカルコゲニドクラスターの合成と反応性  
第 53 回錯体化学討論会、2003 年 9 月 26 日～28 日、山形
- (13) 柏木利典、大越慎一、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁 (東大先端研、東大生研)  
有機配位子により幾何構造が制御されたオクタシアノ架橋型 CuW 錯体の合成と磁氣的性質  
第 53 回錯体化学討論会、2003 年 9 月 26 日～28 日、山形
- (14) 清野秀岳、山田定治、干鯛眞信、溝部裕司 (東大生研、東京理科大理工)  
直鎖テトラホスフィン配位 Mo(0)錯体上での $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物の可逆的 E/Z-異性化と動的挙動  
第 50 回有機金属化学討論会、2003 年 9 月 28 日～30 日、豊中
- (15) 吉澤、湯村「メタンモノオキシゲナーゼによるメタンの水酸化反応に関する理論的研究」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月。  
立花、吉澤「らせん構造の金ナノワイヤーの電子物性に関する理論的研究」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月。
- (16) 蒲池、シェスタコフ、塩田、吉澤「シトクロム P450 の触媒反応における活性種の理論的検討」日本化学会第 83 春季年会、3F339。  
多田、吉澤「ナノグラファイトシートの量子輸送過程」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月。
- (17) 湯村、吉澤「メタンモノオキシゲナーゼのパーオキシ中間体に関する理論的研究」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月。
- (18) 吉澤「メタンモノオキシゲナーゼの鉄 2 核構造における反強磁性相互作用」新化学発展協会コンピュータワークショップ、2003 年、3 月、日本化学会、東京。
- (19) 吉澤一成、「量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ」、日本コンピューター化学会、2003 年 10 月 25～26 日、広島大学東広島キャンパス。

- (20) 吉澤一成, 塩田淑仁, 湯村尚史, 蒲池高志, 「量子化学計算による生物無機化学へのアプローチ」, 第 36 回酸化反応討論会, 2003 年 10 月 30~31 日, 東京工業大学すずかけ台キャンパス.
- (21) 劉運奎, 大洞康嗣, 姜麗宏, 竹中和浩, 徳永信, 辻康之, 「カリックス[6]アレーンホスフィン配位子を有するカプセル型ロジウムおよびイリジウム錯体の合成」, 日本化学会春季大会 2B1-48, 2004 年 3 月 26~29 日, 関西学院大学
- (22) 岩澤哲郎, 饒村修, 徳永信, 澤田直樹, 大洞康嗣, 辻康之, 「半球型ナノサイズホスフィンを用いたヒドロシリル化反応における遠隔位立体効果に関する研究」, 日本化学会春季大会, 4B1-02, 2004 年 3 月 26~29 日, 関西学院大学
- (23) 大久保三輪子, 大洞康嗣, 大橋淳史, 徳永信, 辻康之, 「新規単座 dendroliマーリン配位子-ロジウム錯体触媒をヒドロホルミル化反応」, 日本化学会春季大会, 4B1-06, 2004 年 3 月 26~29 日, 関西学院大学
- (24) 大橋淳史, 大洞康嗣, 大久保三輪子, 徳永信, 辻康之, 「Dendroliマービスホスフィン-ロジウム錯体を用いる触媒的ヒドロホルミル化反応」, 日本化学会春季大会, 4B1-07, 2004 年 3 月 26~29 日, 関西学院大学
- (25) 木村昌寛, 大洞康嗣, 徳永信, 辻康之, 「Nb(III)錯体を用いたケトンとアセチレンからの新規インデン誘導体の合成反応」, 日本化学会春季大会, 2B8-13, 2004 年 3 月 26~29 日, 関西学院大学
- (26) 青山洋史, 徳永信, 白金友輝, 大洞康嗣, 辻康之, 「コバルト触媒を用いたビニルエーテル類の加水分解反応による速度論的光学分割」, 日本化学会春季大会, 2B8-27, 2004 年 3 月 26~29 日, 関西学院大学
- (27) 柴田梨江, 清野秀岳, 干鯛眞信, 溝部裕司 (東大生研, 東京理科大理工)  
 キュバン型および不完全キュバン型クラスターとジホスフィンの反応によるクラスター骨格変換  
 日本化学会第 8 4 春季年会, 2004 年 3 月 26 日~29 日, 西宮
- (28) 長尾正顕, 清野秀岳, 干鯛眞信, 溝部裕司 (東大生研, 東京理科大理工)  
 ヒドロトリスピラゾリルボレート配位子をもつロジウム錯体を用いたカルコゲノラート架橋ロジウム-ルテニウム二核錯体の合成とその反応性  
 日本化学会第 8 4 春季年会, 2004 年 3 月 26 日~29 日, 西宮
- (29) 大西武士, 清野秀岳, 干鯛眞信, 溝部裕司 (東大生研, 東京理科大理工)  
 テトラホスフィン配位子を有するモリブデン錯体とヘテロクムレンの反応  
 日本化学会第 8 4 春季年会, 2004 年 3 月 26 日~29 日, 西宮
- (30) 羽生竜平, 清野秀岳, 干鯛眞信, 溝部裕司 (東大生研, 東京理科大理工)  
 四座ホスフィン-モリブデン(0)錯体を用いた芳香族アルデヒドの meso 選択的 pinacol-type coupling 反応  
 日本化学会第 8 4 春季年会, 2004 年 3 月 26-29 日, 西宮
- (31) 寶角敏也, 大越慎一, 有元洋一, 清野秀岳, 溝部裕司, 橋本和仁 (東大先端研, 東大生研)  
 オクタシアノ架橋型 Cu-W 錯体の構造とメタ磁性  
 日本化学会第 8 4 春季年会, 2004 年 3 月 26-29 日, 西宮
- (32) 清野秀岳, 有田千里馬, 干鯛眞信, 溝部裕司 (東大生研, 東京理科大理工)

- 四座ホスフィン配位子を有するモリブデン-ヒドリド錯体の合成と反応  
第 5 4 回錯体化学討論会、2004 年 9 月 23-25 日、熊本
- (33) 清野秀岳、柴田梨江、干鯛眞信、溝部裕司（東大生研、東京理科大理工）  
混合金属  $M_3S_4$  および  $M_4S_4$  クラスターの有機分子に対する反応性  
第 5 1 回有機金属化学討論会、2004 年 10 月 22-23 日、東京
- (34) 吉澤一成, 「分子ナノワイヤーのトンネル電流に関する研究」, 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト, 2004 年 3 月 15 日, 九州大学箱崎キャンパス
- (35) 近藤正一, 塩田淑仁, 吉澤一成, 「シクロブタジエンのスピントランスポールに関する研究」, 日本化学会春季大会, 3A1-01, 2004 年 3 月 26-29 日, 関西学院大学.
- (36) 塩田 淑仁 吉澤 一成, フェニルアラニンヒドロキシラーゼに関する理論的研究, 日本化学会春季大会, 1J6-46, 2004 年 3 月 26-29 日, 関西学院大学.
- (37) 蒲池高志, 吉澤一成, 虎谷哲夫, 「ジオールデヒドラターゼの反応機構に関する理論的研究; 活性中心におけるアミノ酸残基の触媒機能解明」, 日本化学会春季大会 3B2-48, 2004 年 3 月 26-29 日, 関西学院大学.
- (38) 野崎大二郎, 多田朋史, 近藤正一, 吉澤一成, 「ナノスター dendrimer の集光過程に関する分子軌道理論的研究」, 日本化学会春季大会 2A5-26, 2004 年 3 月 26-29 日, 関西学院大学.
- (39) 多田朋史, 近藤正一, 吉澤一成, 「分子ワイヤーの量子輸送過程に関する理論的研究」, 日本化学会春季大会 3A1-10, 2004 年 3 月 26-29 日, 関西学院大学.
- (40) Seino, H.; Kaneko, T.; Shibata, R.; Fujii, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y. (東大生研、東京理科大理工)  
Preparation of Heterometallic Sulfido Clusters by Using the  $Re_2S_4$  Complex  
*5th Japan-China Seminar on Metal Cluster Complexes; Okazaki, Japan, July 30-August 1, 2004*
- (41) Mochizuki, C.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Sato, M. (工学院大、東大生研)  
Crystal Structures of Fe-edta Complexes and Transparent  $Fe_2O_3$  Thin Film Formation by Molecular Precursor Method  
*11th Meeting of the Society of Pure and Applied Coordination Chemistry; Osaka, Japan, November, 2004.*
- (42) 木村昌寛・大洞康嗣・徳永 信・辻 康之  
低原子価ニオブ-アルキル錯体を基質として用いた Ni 触媒によるアリアルヨウ化物とのクロスカップリング反応  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 26 日 (2005)
- (43) 清須 純也・徳永 信・岩澤 哲郎・大洞 康嗣・辻 康之  
銅触媒を用いたアズラクトンの加アルコール分解による速度論的光学分割法の開発  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 26 日 (2005)
- (44) 白金友輝・徳永 信・青山洋史・大洞康嗣・辻 康之  
銅触媒を用いたエノールエーテル類の酸化的 C=C 結合切断反応  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 26 日 (2005)
- (45) 原田 早紀・徳永 信・岩澤 哲郎・大洞 康嗣・辻 康之  
パラジウム触媒を用いたケトンから共役エノンへの脱水素的酸化反応

- 日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 26 日 (2005)
- (46) 駒野朋子, 岩澤哲郎・徳永信・大洞康嗣・辻康之  
MALDI-TOF-MS によるパラジウム黒の形成過程に関する研究  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 26 日 (2005)
- (47) 駒野朋子・岩澤哲郎・徳永信・大洞康嗣・辻康之  
アリール塩化物を用いた溝呂木–Heck 反応におけるテトラフェニルフェニル基を持つトリアリール型リン配位子の効果  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 26 日 (2005)
- (48) 青山洋史・徳永 信・清須純也・岩澤哲郎・大洞康嗣・辻 康之  
パラジウム触媒を用いた軸不斉 2,2'-ジヒドロキシビアリール類の速度論的光学分割  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 27 日 (2005)
- (49) 大久保三輪子・大洞康嗣・大橋淳史・徳永 信・辻 康之  
 dendリマーホスフィン配位子を有するロジウム錯体触媒を用いたケトン類のヒドロシリル化反応  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 27 日 (2005)
- (50) 藤原哲晶・佐藤広道・大洞康嗣・徳永 信・辻 康之  
柔軟な dendリマーカルベン配位子を有するロジウム錯体の合成とヒドロシリル化反応における触媒活性  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 27 日 (2005)
- (51) 佐藤広道・藤原哲晶、大洞康嗣、徳永 信、辻康之  
剛直な dendリマーをもつ含窒素ヘテロ環カルベン配位子を有するロジウム錯体の合成とその触媒活性  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 27 日 (2005)
- (52) 大洞康嗣・劉運奎・徳永信・辻康之  
トリホスフィノカリックス[6]アレーン配位子を有する白金 (II) およびパラジウム (II) 錯体の合成  
日本化学会第 85 春季年会、横浜、3 月 28 日 (2005)
- (53) 遠藤礼隆 (千歳科技大), 岩澤哲郎 (北大), 徳永 信 (北大), 大洞康嗣 (北大), 雀部博之 (千歳科技大), 辻 康之 (北大), 安達千波矢 (千歳科技大)  
ピリジン誘導体をホスト材料とする高効率有機リン光 LED 素子  
第 52 回応用物理学関係連合講演会、さいたま、3 月 31 日 (2005)
- (54) 三角禎之、清野秀岳、溝部裕司 (東大生研)  
トリス (ピラゾリル) ボレート–ロジウムユニットを含むチオラート架橋混合金属多核錯体の合成  
日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26–29 日、横浜
- (55) 五味田里美、清野秀岳、干鯛眞信、溝部裕司 (東大生研、東京理科大理工)  
キューバン型  $\text{Ir}_3\text{MoS}_4$  クラスターの合成と反応性  
日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26–29 日、横浜
- (56) 大家一将、網塚貴彦、清野秀岳、溝部裕司 (東大生研)  
頂点共有型ダブルキューバンおよびトリプルキューバン類似構造を有する Ru-Pd-Sb スル



- フィドクラスターの合成  
日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26–29 日、横浜
- (57) 梶谷英伸、清野秀岳、溝部裕司 (東大生研)  
スルフィド-チオラート架橋 Ir<sub>2</sub>Ru クラスターの合成と反応性  
日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26–29 日、横浜
- (58) 寶角敏也、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁、大越慎一 (東大先端研、東大生研)  
希土類タングステンシアノ架橋型金属錯体の構造と磁気特性  
日本化学会第 85 春季年会、2005 年 3 月 26–29 日、横浜
- (59) 新倉史也、清野秀岳、溝部裕司 (東大生研)  
二座および四座ホスフィンを補助配位子とするモリブデン(0)-内部アルキン錯体の合成と反応  
第 55 回錯体化学討論会、2005 年 9 月 21–23 日、新潟
- (60) 中川貴文、長尾正顕、清野秀岳、溝部裕司 (東大生研)  
イリジウム-テルロラート錯体の合成とその金属テルリドクラスターへの変換  
第 55 回錯体化学討論会、2005 年 9 月 21–23 日、新潟
- (61) Gomita, S.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y. (東大生研、東京理科大理工)  
Synthesis of Cubane-Type Ir<sub>3</sub>Mo Sulfido Clusters and Disproportionation Reaction of Hydrazine into Ammonia and Dinitrogen Catalyzed by These Clusters  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2005; Honolulu, USA, December 15–20, 2005*
- (62) Mizobe, Y.; Kajitani, H.; Seino, H.; Saito, A.; Takagi, F. (東大生研)  
Preparation of the Sulfido-Thiolato Bridged Ir<sub>2</sub>Ru and Ir<sub>3</sub> Clusters and Their Reactivities toward Activated Alkynes  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2005; Honolulu, USA, December 15–20, 2005*
- (63) Seino, H.; Misumi, Y.; Nagao, S.; Yoshikawa, T.; Mizobe, Y. (東大生研)  
Preparation and Reactions of the Rhodium Thiolato Complexes Containing the Hydrotris(pyrazolyl)borate Ancillary Ligands  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2005; Honolulu, USA, December 15–20, 2005*
- (64) 吉澤 一成・塩田 淑仁・蒲地 高志「量子化学計算による酵素化学反応へのアプローチ」理論化学討論会、京都、5 月 17 日(2005)
- (65) 吉澤 一成「量子化学計算の大規模現実系への応用-酵素の構造と機能に関する研究-」九重分光セミナー、大分、7 月 23 日(2005)
- (66) 吉澤 一成「量子化学計算による酸化酵素の反応機構に関する研究」錯体討論会、新潟、9 月 (2005)
- (67) 蒲池 高志・吉澤一 成「ヘムオキシゲナーゼによるヘムの代謝機構に関する理論的研究」第 9 6 回触媒討論会、熊本、9 月(2005)
- (68) 蒲池 高志・吉澤 一成「ヘムオキシゲナーゼによるヘムの代謝機構に関する理論的研究」

- 分子構造総合討論会 2005、東京、9月(2005)
- (69) 吉澤 一成・木原 直樹・蒲地 高志・塩田 淑仁「量子化学計算によるドーパミン  $\beta$  モノオキシゲナーゼの構造と反応性に関する研究」  
触媒討論会、熊本、9月23日(2005)
- (70) 塩田 淑仁・吉澤 一成「量子化学計算によるフェニルアラニンヒドロキシラーゼの構造と反応性に関する理論的研究」  
第96回触媒学会、熊本、9月23日(2005)
- (71) 塩田 淑仁・吉澤 一成「QM/MM法による芳香族アミノ酸水酸化酵素に関する理論的研究」  
分子構想総合討論会 2005、東京、9月27日(2005)
- (72) 蒲池 高志・吉澤 一成「密度汎関数法によるヘムオキシゲナーゼの反応機構解明」  
第38回酸化反応討論会、札幌、11月(2005)
- (73) Girard Yvan「Theoretical investigations of organic molecules used as molecular devices」  
東京大学でのセミナー、東京、11月10日(2005)
- (74) 塩田 淑仁・鈴木 邦彦・吉澤 一成「Fe-ZSM-5によるベンゼン水酸化反応の理論的研究」  
第38回酸化反応討論会、札幌、11月18日(2005)
- (75) 岩井智弘・太田英俊・徳永 信・大洞康嗣・辻 康之  
「半球型ナノサイズホスフィン-ロジウム触媒を用いたアルデヒドの脱カルボニル化」  
日本化学会第86回春季年会、船橋、3月29日(2006)
- (76) 太田英俊・大洞康嗣・徳永 信・辻 康之  
「半球型ナノサイズホスフィン-パラジウム触媒を用いる塩化アリールの鈴木-宮浦カップリング」  
日本化学会第86回春季年会、千葉、3月29日(2006)
- (77) 田島孝訓・駒野朋子・岩澤哲郎・大洞康嗣・徳永信・辻康之「2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基を有するホスフィン配位子の合成と触媒反応への応用」  
日本化学会第86回春季年会、千葉、3月29日(2006)
- (78) 佐藤広道・藤原哲晶・大洞康嗣・徳永 信・清須純也・辻・康之  
「剛直な dendroliamer 部位を有するロジウム-カルベン錯体を触媒として用いる共役エノンのヒドロシリル化反応」  
日本化学会第86回春季年会、千葉、3月29日(2006)
- (79) 大家一将、清野秀岳、溝部裕司(東大生研)  
ルテニウム-アンチモン混合金属スルフィドクラスターの酸素酸化反応  
日本化学会第86回春季年会、2006年3月27-30日、船橋
- (80) 三角禎之、清野秀岳、溝部裕司(東大生研)  
トリス(ピラゾリル)ボレート配位子を有するロジウム-チオラート錯体と末端アルキンの反応  
日本化学会第86回春季年会、2006年3月27-30日、船橋
- (81) 岩佐健太郎、清野秀岳、溝部裕司(東大生研)  
イリジウム-TMEDA錯体による2-置換チオフェンのC-S結合切断反応  
日本化学会第86回春季年会、2006年3月27-30日、船橋

- (82) 中川貴文、清野秀岳、溝部裕司（東大生研）  
イリジウム-白金二核錯体における架橋テルリド及びテルロラート配位子の反応性  
日本化学会第 86 春季年会、2006 年 3 月 27-30 日、船橋、2F3-35.
- (83) Pawel M. Kozlowski, 塩田淑仁、清野秀岳、五味田里美、溝部裕司、吉澤一成（九大  
先導研、東大生研）  
DFT Analysis of Cubane-Type FeIr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cluster. Dinitrogen Binding and Activation  
日本化学会第 86 春季年会、2006 年 3 月 27-30 日、船橋
- (84) 渡部大輔、大西武士、清野秀岳、溝部裕司（東大生研）  
直鎖四座ホスフィン配位子を有するモリブデン、タングステン錯体とジアゾアルカン  
の反応  
第 98 回触媒討論会、2006 年 9 月 26-29 日、富山
- (85) 梶谷英伸、清野秀岳、溝部裕司（東大生研）  
スルフィド架橋 Ir<sub>2</sub>Mo 三核クラスターの合成と反応性  
第 56 回錯体化学討論会、2006 年 9 月 16-18 日、広島
- (86) 森浩之、清野秀岳、溝部裕司（東大生研）  
スルフィド架橋 Ir<sub>3</sub>Ru キュバン型クラスターの合成と反応性  
第 56 回錯体化学討論会、2006 年 9 月 16-18 日、広島
- (87) 蒲池高志、虎谷哲夫、吉澤一成、QM/MM 法によるジオールデヒドラターゼ変異体の反  
応性解析、分子構造総合討論会 2006、静岡、平成 18 年 9 月 20 日.
- (88) 塩田淑仁、鈴木邦彦、吉澤一成、ベンゼン水酸化反応における鉄活性点とゼオライト  
反応場の理論的解析、分子構造総合討論会、静岡、平成 18 年 9 月 23 日.
- (89) 蒲池高志、吉澤一成、ジオールデヒドラターゼ変異型酵素の反応性に関する理論的解  
析、触媒討論会、富山、平成 18 年 9 月 26 日.
- (90) 塩田淑仁、鈴木邦彦、吉澤一成、QM/MM 法によるベンゼン水酸化反応の理論的解明、  
触媒討論会、富山、平成 18 年 9 月 29 日.
- (91) 藤原哲晶、「デンドリマーの構造特性を活かした均一系分子触媒の開発」、特定  
領域研究「配位空間の化学」第 1 回若手講演会、大阪、6 月 17 日（2006）
- (92) 藤原哲晶、「柔軟ならびに剛直なデンドリマーを組み込んだ均一系分子触媒の開発」、  
第 2 回京都大学有機化学系 COE 合同シンポジウム、京都、12 月 15 日（2006）
- (93) 太田英俊、藤原哲晶、辻 康之、「疎水性・親水性部位を有する含窒素ヘテロ環カル  
ベン配位子の合成と触媒反応へ応用」、日本化学会第 87 春季年会、吹田（関西大学）、  
3 月 28 日（2007）
- (94) 大竹敏之、藤原哲晶、佐藤広道、辻 康之、「剛直なナノサイズヘテロ環カルベン配  
位子を有する新規メタセシス触媒の合成および触媒活性」、日本化学会第 87 春季年会、  
吹田（関西大学）、3 月 26 日（2007）
- (95) 窪内 翔、大洞康嗣、藤原哲晶、徳永 信、辻 康之  
「カリックス[6]アレーン部位を有する新規単座トリアリールリン配位子の合成と一  
酸化炭素を用いたカルボニル化反応への利用」、日本化学会第 87 春季年会、吹田（関  
西大学）、3 月 27 日（2007）
- (96) 原田早紀、藤原哲晶、辻 康之、「ポリフェニレンデンドリマー部位を有する新規ホ  
スフィン配位子の合成と触媒反応への応用」、日本化学会第 87 春季年会、吹田（関西  
大学）、3 月 28 日（2007）
- (97) 辻 康之、「ナノサイズデンドリマー配位子を有する触媒システムとその機能」、  
公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」、東京（コ

- クヨホール)、1月19日(2007)。
- (98) 「Effect of Bowl-Shaped Phosphine Ligands on the Palladium-Catalyzed Transformation of Aryl Halides」  
H. Ohta, T. Kobatake, T. Fujihara, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji  
The 14<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Nara, Japan, 8月3日(2007)
- (99) 「Synthesis of Rhodium(I) Complexes with *N*-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing Rigid Dendrimers and Their Use in Hydrosilylation」  
T. Fujihara, H. Sato, Y. Obora, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
The 14<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, Nara, Japan, 8月3日(2007)
- (100) Rhodium(I) Complexes with *N*-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing Flexible and Rigid Dendritic Frameworks  
T. Fujihara, H. Sato, Y. Obora, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
5<sup>th</sup> International Dendrimer Symposium, Toulouse, France, 8月29日(2007)
- (101) 中川貴文、清野秀岳、溝部裕司(東大生研)  
イリジウムビス(カルコゲノラート)錯体と0価白金錯体との反応におけるカルコゲン元素の比較  
日本化学会第87春季年会、2007年3月25-28日、吹田
- (102) 清野秀岳、越川壮一、鈴木麻紀、溝部裕司(東大生研)  
Mo(0)窒素錯体と貴金属スルフィドクラスターとの複合体の合成と性質  
日本化学会第87春季年会、2007年3月25-28日、吹田
- (103) 森 浩之、清野秀岳、溝部裕司(東大生研)  
Ir<sub>3</sub>Ru キュバン型スルフィドクラスターの還元反応  
日本化学会第87春季年会、2007年3月25-28日、吹田
- (104) 溝部裕司(東大生研)  
金属スルフィドクラスターと小分子の反応  
第2回協奏機能触媒シンポジウム、2007年6月23-24日、東京
- (105) 三角禎之、清野秀岳、溝部裕司(東大生研)  
ロジウムカルコゲノラート錯体による水素分子の不均一開裂とイミンの官能基選択的水素化  
第100回触媒討論会、2007年9月17-20日、札幌
- (106) 岩佐健太郎、新倉史也、清野秀岳、溝部裕司(東大生研)  
四座ホスフィンを補助配位子とする Mo(II)-ビス(ヒドロスルフィド)錯体の合成とそのスルフィドクラスター合成への利用  
第57回錯体化学討論会、2007年9月25-27日、名古屋
- (107) 清野秀岳、齋藤晃宏、梶谷英伸、溝部裕司(東大生研)  
イリジウムスルフィドクラスター上でのヒドリド配位子と水素分子の相互変換  
第57回錯体化学討論会、2007年9月25-27日、名古屋
- (108) 田中宏昌、森 浩之、清野秀岳、溝部裕司、吉澤一成(九大先導研、東大生研)  
キュバン型 RuIr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 錯体による窒素分子の活性化と窒素固定に関する DFT 計算  
第57回錯体化学討論会、2007年9月25-27日、名古屋

- (109) 田中宏昌、森 浩之、清野秀岳、溝部裕司、吉澤一成 (九大先導研、東大生研)  
 キュバン型  $\text{RuIr}_3\text{S}_4$  錯体を触媒とした窒素固定の理論的研究  
 第1回分子科学討論会、2007年9月17-20日、仙台、1E11.
- (110) 蒲池高志、虎谷哲夫、吉澤一成、ジオールデヒドラターゼ変異型酵素の反応性に関する理論的検討、日本化学会春季年会、大阪、平成19年3月25日.
- (111) 井上俊徳、塩田淑仁、吉澤一成、鉄含有ゼオライトによるメタノール-エチレン転化反応に関する理論的研究、日本化学会春季年会、大阪、平成19年3月25日.
- (112) 野崎大二郎、Yvan Girard、吉澤一成、D'amato-Pastawski モデルによる長距離電気伝導に関する理論的研究、日本化学会春季年会、大阪、平成19年3月25日.
- (113) 塩田淑仁、吉澤一成、二核銅錯体による C-H 結合活性化に関する理論的研究  
 日本化学会春季年会、大阪、平成19年3月25日.
- (114) 吉田昌平、太田英俊、藤原哲晶、辻 康之、長鎖疎水記及び長鎖親水基を有する新規 dendritic mono-hosponate 配位子の合成と触媒反応への応用、日本化学会春季年会、東京、平成20年3月28日
- (115) 小田晋、藤原哲晶、辻 康之、トリアゾール骨格を有する新規 dendritic carbene 配位子の合成と機能、日本化学会春季年会、東京、平成20年3月28日
- (116) 太田英俊、藤原哲晶、辻 康之、柔軟なポリエーテルに覆われた含窒素ヘテロ環カルベン錯体の合成と触媒活性、日本化学会春季年会、東京、平成20年3月28日
- (117) 片渕優子、原田早紀、藤原哲晶、辻 康之、剛直なテトラフェニルフェニル基を有するリン配位子を用いたルテニウム錯体の合成および触媒反応、日本化学会春季年会、東京、平成20年3月29日

③ ポスター発表 (国内会議 73 件、国際会議 26 件)

- (1) 岩澤哲郎、徳永信、大洞康嗣、辻康之:「パラジウム錯体触媒によるアルコールの空気酸化:3位に大きな置換基を有するピリジン配位子の顕著な効果」第50回有機金属化学討論会、大阪(2003)
- (2) 徳永信、青山洋史、平岩晋一郎、白金友輝、大洞康嗣、辻康之:「金属触媒によるアルケニルエステルおよびエーテル類の加水分解反応:速度論的光学分割への応用」第84回有機合成シンポジウム、東京(2003)
- (3) Niyomura, O., Iwasawa, T., Tokunaga, M., Obora, Y., Tsuji, Y.: "Rate Enhancement with a Bowl-Shaped Phosphine in the Rhodium-catalyzed Hydrosilylation", The Ninth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-9), Kyoto, Nov 13 (2003)
- (4) Iwasawa, T., Tokunaga, M., Obora, Y., Tsuji, Y.: "Palladium-catalyzed Air Oxidation of Alcohols. Remarkable Effect of Pyridine Ligands having a Large Substituent at 3-Position", The 14th CRC International Symposium on "Molecular Catalysis of the Next Generation", Sapporo, Nov 25 (2003)
- (5) Aoyama, H., Tokunaga, M., Hiraiwa, S., Shirogane, Y., Obora, Y., Tsuji, Y.: "Hydrolysis of Alkenyl Esters and Ethers Catalyzed by Metal Complexes", The 14th CRC International Symposium on "Molecular Catalysis of the Next Generation", Sapporo, Nov 25 (2003)

- (6) Liu, Y., Obora, Y., Tokunaga, M., Tsuji, Y.: “Capsule-shaped Iridium(I) and Rhodium(I) Complexes with Lower-rim Modified Triphosphinocalix[6]arene Ligand”, The 14th CRC International Symposium on “Molecular Catalysis of the Next Generation”, Sapporo, Nov 25 (2003)
- (7) Niyomura, O., Tokunaga, M., Obora, Y., Iwasawa, T., Tsuji, Y.: “Long-range Steric Effect of a Bowl-shaped Nono-sized Phosphine in the Rhodium Catalyzed Hydrosilylation”, The 14th CRC International Symposium on “Molecular Catalysis of the Next Generation”, Sapporo, Nov 25 (2003)
- (8) 池田 哲、大越慎一、有元洋一、寶角敏也、清野秀岳、溝部裕司、橋本和仁（東大先端研、東大生研）  
3-シアノピリジン  $\text{CoW}(\text{CN})_8$  錯体の光誘起磁化現象と動的挙動  
第 5 3 回錯体化学討論会、2003 年 9 月 26 日～28 日、山形
- (9) 近藤、吉澤「Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の LIESST に関する理論的研究」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月.
- (10) 塩田、吉澤「フェニルアラニンヒドロキシラーゼのノンヘム鉄活性点の理論的研究」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月.
- (11) 木原、塩田、蒲池、吉澤「フェライトによるアダマンタンの C-H 結合活性化に関する理論的研究」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月.
- (12) 野崎、湯村、立花、近藤、吉澤「フェニルアセチレン骨格を用いたワイヤー及びシート電子物性」日本化学会第 83 春季年会、2003 年、3 月.
- (13) 木村昌寛・大洞康嗣・徳永信・辻康之  
Nb (III) 錯体を用いたケトンとアセチレンからの 1,1,2-3 置換インデン誘導体の合成反応、日本化学会北海道支部 2004 年夏季研究発表会、苫小牧、7 月 24 日 (2004)
- (14) 徳永信・青山洋史・白金友輝・平岩晋一郎・大洞康嗣・辻康之  
錯体触媒を用いるアルケニルエーテル類の不斉加水分解反応  
日本化学会北海道支部 2004 年夏季研究発表会、苫小牧、7 月 24 日 (2004)
- (15) 岩澤哲郎、徳永信、大洞康嗣、辻康之  
アリール塩化物を用いた鈴木-宮浦反応におけるテトラフェニルフェニル基を持つトリアリール型リン配位子の顕著な効果  
第 51 回有機金属化学討論会、東京、10 月 22 日 (2004)
- (16) 大洞康嗣、劉運奎、姜麗宏、竹中和浩、徳永信、辻康之  
トリホスフィノカリックス [6] アレーン配位子を有するイリジウム (I) およびロジウム(I)カチオン性錯体-有機分子の分子認識をともなう動的挙動  
第 51 回有機金属化学討論会、東京、10 月 23 日 (2004)
- (17) 岩澤哲郎、徳永信、大洞康嗣、辻康之  
アルコールの空気酸化における新規ピリジン配位子のパラジウム黒析出制御効果  
第 37 回酸化反応討論会、大阪 (関西大学)、11 月 8 日 (2004)
- (18) 大洞康嗣、劉運奎、姜麗宏、竹中和浩、徳永信、辻康之  
トリホスフィノカリックス[6]アレーンを有するイリジウム(I)およびロジウム(I)カチオン性錯体-有機分子の分子認識をともなう動的挙動、環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製、JST 公開シンポジウム、東京、11 月 26 日 (2004)

- (19) 岩澤哲郎、徳永 信、大洞康嗣、辻康之  
テトラフェニルベンゼン環を持つ新規トリアリール型リン配位子によるアリール塩化物の高効率変換反応  
環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製、JST 公開シンポジウム、東京、11月26日(2004)
- (20) 木原直樹、蒲池高志、塩田淑仁、吉澤一成、「ドーパミンβ-モノオキシゲナーゼによるドーパミン水酸化に関する理論的研究」、日本化学会春季大会 2PB-155, 2004年3月26~29日、関西学院大学.
- (21) 安永真、塩田淑仁、蒲池高志、仲章伸、石川満夫、「シラシクロブテンの開環反応に関する理論的研究」、日本化学会春季大会、3PC-177, 2004年3月26~29日、関西学院大学.
- (22) 濱山慎也、近藤正一、多田朋史、吉澤一成、「ポルフィリン分子ワイヤーの量子輸送過程に関する理論的研究」、日本化学会春季大会 1PB-048, 2004年3月26~29日、関西学院大学.
- (23) Aoyama, H.; Tokunaga, M.; Kiyosu, J.; Iwasawa, T.; Obora, Y.; Tsuji, Y.  
Palladium-Diamine Complexes Catalyzed Kinetic Resolution of Axially Chiral 2,2'-Dihydroxybiaryls  
The International Symposium on Dynamic Complexes (ISDC2004), Nagoya, January 10 (2005)
- (24) 青山洋史、徳永 信、清須純也、岩澤哲郎、大洞康嗣、辻康之  
光学活性ジアミン-パラジウム触媒系による軸不斉 2,2'-ジヒドロキシビアリール類の速度論的光学分  
SORST ジョイントシンポジウム(2)、「進化する有機合成化学」、東京、1月18日(2005)
- (25) 清野秀岳、権藤寿美恵、渡部大輔、干鯛眞信、溝部裕司(東大生研、東京理科大理工)  
直鎖テトラホスフィン *meso-o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 配位 Mo(II) および W(II) 錯体上でのヒドラジン N-N 結合切断によるイミドおよびニトリド錯体の生成  
第 52 回有機金属化学討論会、2005 年 9 月 15-16 日、京田辺
- (26) Ohnishi, T.; Tsuboi, H.; Seino, H.; Arita, C.; Hidai, M.; Mizobe, Y. (東大生研、東京理科大理工)  
Preparation of Mo(II) Tetrphosphine Complex and Its Reactivities toward Small Molecules  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2005*; Honolulu, USA, December 15-20, 2005
- (27) Seino, H.; Hanyu, R.; Yamada, S.; Mizobe, Y. (東大生研)  
Reactions of Mo(0) Tetrphosphine Complex with Aldehydes  
*International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2005*; Honolulu, USA, December 15-20, 2005
- (28) Girard, Yvan・野崎 大二郎・吉澤 一成、Theoretical Investigation of the Conductance Switching of the Salicylidene-Aniline Dithiolate Sandwiched Between Au(111) Electrodes] Copenhagen - Niels Bohr Summer School and International Symposium - Transport in mesoscopic and single-molecule systems、コペンハーゲンデンマーク、8月22日(2005)

- (29) 金 賢中・塩田 淑仁・James, C. Fishbein・吉澤 一成  
「NMR studies of substituted-N-nitrosomorpholines: experimental and computational results.」第11回物理有機化学九州国際シンポジウム、福岡、9月13日(2005)
- (30) 鈴木 邦彦・塩田 淑仁・吉澤 一成  
「QM/MM法によるFe-ZSM-5細孔内の反応場の理論的研究」  
分子構造総合討論会2005、東京、9月27日(2005)
- (31) 金 賢中・塩田 淑仁・Fishbein James C.・吉澤 一成「Substituted-N-nitrosomorpholineのNMR shiftの実験値と理論計算との比較研究」  
分子構造総合討論会2005、東京、9月28日(2005)
- (32) 野崎 大二郎・近藤 正一・山口 洋一・Girard, Yvan・吉澤 一成「単一分子ジャンクションにおける導電性に関する理論的研究」  
分子構造総合討論会 東京、9月28日(2005)
- (33) Girard, Yvan・野崎 大二郎・吉澤 一成  
「Theoretical investigation of a N-salicylideneanyline used as a molecular wire」  
分子構造総合討論会 東京、9月28日(2005)
- (34) 向野 智久・蒲池 高志・吉澤 一成  
「鉄-オキソポルフィリン錯体の反応性における配位子効果」  
分子構造総合討論会、東京、9月28日(2005)
- (35) 鈴木 邦彦・塩田 淑仁・吉澤 一成「QM/MM法によるFe-ZSM-5細孔内の反応場の理論的研究」  
第38回酸化反応討論会、札幌、11月18日(2005)
- (36) 向野 智久・蒲池 高志・吉澤 一成「鉄-オキソポルフィリン錯体の反応性における配位子効果についての理論的研究」  
第38回酸化反応討論会、札幌、11月18日(2005)
- (37) 蒲池 高志・虎谷 哲夫・吉澤 一成「Catalytic roles of active-site amino acid residues of coenzyme B12-dependent diol dehydratase: Protonation state of histidine and pull effect of glutamate」  
Pacifichem 2005、ハワイ、12月15日(2005)
- (38) 蒲池 高志・吉澤 一成「Water-assisted oxo mechanism for heme metabolism」  
Pacifichem 2005、ハワイ、12月15日(2005)
- (39) 野崎 大二郎・近藤 正一・山口 洋一・Girard Yvan・吉澤 一成「Theoretical study of quantum transport dependence on electronic structure of functional region」  
Pacifichem 2005、ハワイ、12月15日(2005)
- (40) Girard Yvan・野崎 大二郎・吉澤 一成「Theoretical investigation of a N-salicylideneanyline used as a molecular wire」  
Pacifichem 2005、ハワイ、12月15日(2005)
- (41) 塩田 淑仁・吉澤 一成「QM/MM study of the mononuclear non-heme iron active site of phenylalanine hydroxylase」  
Pacifichem 2005、ハワイ、12月17日(2005)
- (42) 藤原哲晶、佐藤広道、大洞康嗣、徳永 信、辻 康之、「デンドリマーを基盤とする



- ナノサイズ分子触媒の合成と触媒性能評価」, J S T ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ成果報告会、東京、7月15日 (2006)
- (43) T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, Y. Tsuji, Synthesis and Catalysis of Dendrimer *N*-Heterocyclic Carbene Complexes with a Rhodium(I) at the Core, The 22th International Conference on Organometallic Chemistry], Zaragoza, Spain, 7月27日 (2006)
- (44) H. Ohta, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Fujihara, Y. Tsuji, A Bowl-shaped Phosphine as a Ligand in Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Chloride, The 22th International Conference on Organometallic Chemistry], Zaragoza, Spain, 7月25日 (2006)
- (45) 太田英俊、徳永 信、岩澤哲郎、大洞康嗣、藤原哲晶、辻 康之, 「塩化アリールの鈴木-宮浦カップリングにおける半球型ホスフィン配位子の効果」, 第 53 回有機金属化学討論会、大阪 (大阪市立大)、9月8日 (2006)
- (46) 大洞康嗣、木村昌寛、森谷浩幸、大竹敏之、竹下敬祐、多田祐亮、徳永 信、辻 康之, 「低原子価チタンおよびニオブ-アルキンを反応試剤として用いるクロスカップリング反応」, 第 53 回有機金属化学討論会、大阪 (大阪市立大)、9月9日 (2006)
- (47) Y. Obora, M. Kimura, H. Moriya, T. Ohtake, K. Takeshita, Y. Tada, M. Tokunaga, Y. Tsuji, Y. Ishii, Cross-Coupling Reaction using Low-Valent Titanium- and Niobium-Alkyne Reagents, The 10th International Kyoto Conference on Organic Chemistry], 京都, 11月14日 (2006)
- (48) S. Inaji, T. Murai, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji, Optically Active Phosphoroselenoic Amides Bearing Binaphthyl Groups; Synthesis, Separation and Their Applications to Asymmetric Hydrogenation of Imines, The 10th International Kyoto Conference on Organic Chemistry], 京都, 11月14日 (2006)
- (49) 太田英俊、徳永 信、大洞康嗣、藤原哲晶、辻 康之, 「クロロベンゼン類の鈴木-宮浦カップリングにおける半球型ホスフィン配位子の深さの影響」, 石油学会関西支部第 15 回研究発表会, 日本エネルギー学会関西支部第 5 1 回研究発表会合同研究発表会, 京都, 12月8日 (2006)
- (50) 藤原哲晶、佐藤広道、大洞康嗣、徳永 信、辻 康之, 「ロジウム-カルベン骨格を有するナノサイズ dendrimer 分子触媒を用いたケトン類のヒドロシリル化反応」, 石油学会関西支部第 15 回研究発表会, 日本エネルギー学会関西支部第 5 1 回研究発表会合同研究発表会, 京都, 12月8日 (2006)
- (51) 窪内 翔, 大洞康嗣, 藤原哲晶, 徳永 信, 辻 康之, 「カリックス[6]アレーン部位を有する新規単座リン配位子の合成と一酸化炭素を用いたカルボニル化反応への応用」, 第 26 回有機合成若手セミナー, 大阪 (大阪大学), 12月14日 (2006)
- (52) 太田英俊、徳永 信、大洞康嗣、藤原哲晶、辻 康之, 「塩化アリールの鈴木-宮浦カップリングにおける半球型ホスフィン配位子の深さの効果」, 第 26 回有機合成若手セミナー, 大阪 (大阪大学), 12月14日 (2006)
- (53) 藤原哲晶、佐藤広道、大洞康嗣、徳永 信、辻 康之, 「剛直な dendrimer を組み込んだロジウム-カルベン錯体の合成と触媒活性」, 第 26 回有機合成若手セミナー, 大阪 (大阪大学), 12月14日 (2006)

- (54) 渡部大輔、清野秀岳、溝部裕司 (東大生研)  
直鎖四座ホスフィン配位子を有するモリブデンおよびタングステン *N*-置換イミド錯体の合成と反応  
第 53 回有機金属化学討論会、2006 年 9 月 8, 9 日、大阪
- (55) H. Ohta, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Fujihara, Y. Tsuji, A Bowl-shaped Phosphine as a Ligand in Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Chloride, The 10th International Kyoto Conference on Organic Chemistry, 京都, 11 月 14 日 (2006)
- (56) T. Fujihara, H. Sato, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji, Rhodium(I) Complexes with *N*-Heterocyclic Carbenes Bearing a 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl and Its Higher Dendritic Frameworks, 2006 Workshop on Organometallic Chemistry, 京都, 12 月 1 日 (2006)
- (57) 野崎 大二郎「非コヒーレントな散乱効果を取り込んだ電気伝導理論: Electrical conduction theory including incoherent scattering effects」  
21 世紀 COE プロジェクト報告会、福岡、1 月 18 日 (2006)
- (58) 塩田 淑仁・吉澤 一成「量子化学によるナノ構造の理論的研究」  
第 1 回未来化学創造センターシンポジウム、東京、2 月 1 日 (2006)
- (59) 蒲池 高志・虎谷 哲夫・吉澤 一成「密度汎関数法によるヘムオキシゲナーゼの反応機構解析」  
日本化学会第 86 春季年会、千葉、3 月 (2006)
- (60) 野崎 大二郎・Girard, Yvan・吉澤 一成「Theoretical Study of Electrical Conduction Property of Individual Molecule Including Incoherent Scattering Effects」  
Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces: "In Relation to Organic and Molecular Devices" (ESPMI 06)、名古屋、3 月 2 日 (2006)
- (61) 野崎 大二郎・Girard, Yvan・吉澤 一成「D'amato-Pastawski モデルによる分子デバイスの非弾性散乱を含む電気伝導に関する理論的研究」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 26 日 (2006)
- (62) Girard, Yvan・吉澤 一成「Theoretical investigation of a N-salicylideneanyline used as a molecular wire」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 26 日 (2006)
- (63) 塩田 淑仁・吉澤 一成「QM/MM 法の Fe-ZSM-5 によるベンゼン水酸化反応への応用」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 28 日 (2006)
- (64) Kozłowski, Paweł Michał・塩田 淑仁・清野 秀岳・五味田 里美・溝部 裕司・吉澤 一成「DFT Analysis of Cubane-type FeIr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cluster. Dinitrogen Binding and Activation」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 28 日 (2006)
- (65) 鈴木 邦彦・塩田 淑仁・吉澤 一成「ゼオライト触媒によるベンゼンの水酸化反応に関する理論的研究-Fe-ZSM-5 ゼオライト細孔内のベンゼンの挙動について-」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 28 日 (2006)
- (66) 中山 智則・蒲池 高志・吉澤 一成「Ferrate(VI)を用いた水溶液中のシアン化水素の酸化的分解に関する理論的研究」

- 日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 28 日 (2006)
- (67) 向野 智久・蒲池 高志・吉澤 一成「鉄-オキソポルフィリン錯体の反応性における配位子効果についての理論的研究」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 28 日 (2006)
- (68) 伊藤 祐子・塩田 淑仁・吉澤 一成・近藤 寛樹「ビオチンカルボキシラーゼ (BC) の反応機構に関する理論的研究」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 28 日 (2006)
- (69) 井上 俊徳・鈴木 邦彦・塩田 淑仁・吉澤 一成「フェリエライトゼオライトによるメタノール-エチレン転換反応に関する理論的研究」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 28 日 (2006)
- (70) 金 賢中・塩田 淑仁・吉澤 一成「Substituted-N-nitrosomorpholines の NMR chemical shifts の実験値と理論計算の比較研究」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 29 日 (2006)
- (71) Girard, Yvan・野崎 大二郎・吉澤 一成「サリチリデンアニリンジチオレート分子のスイッチ挙動に関する理論的研究」  
日本化学会第 86 春季年会、船橋、3 月 29 日 (2006)
- (72) 蒲池高志、吉澤一成、Water-assisted oxo mechanism for heme metabolism、XIIth International Congress of Quantum Chemistry、京都、平成 18 年 5 月 21 日。
- (73) 野崎大二郎・Yvan Girard・吉澤一成、Theoretical Study of Electrical Conduction Property of Individual Molecule Including Incoherent Scattering Effects、XIIth International Congress of Quantum Chemistry、京都、平成 18 年 5 月 21 日。
- (74) 蒲池高志、虎谷哲夫、吉澤一成、Theoretical Study on the Mechanism of Catalysis of Coenzyme B12-Dependent Diol Dehydratase、EUROBIC 2006、ポルトガル、平成 18 年 7 月 21 日。
- (75) 井上俊徳、塩田淑仁、吉澤一成、ゼオライト触媒による MTE 反応に関する理論的解析」分子構造総合討論会、静岡、平成 18 年 9 月 20 日。
- (76) 鈴木邦彦、塩田淑仁、吉澤一成、Fe-ZSM-5 ゼオライト細孔内のベンゼンの挙動に関する理論的研究、分子構造総合討論会、ポスター発表、静岡、平成 18 年 9 月 21 日。
- (77) 向野智久、蒲池高志、Nam Wonwoo、吉澤一成、鉄-オキソポルフィリン錯体の反応性における配位子効果についての理論的研究、分子構造総合討論会 2006、静岡、平成 18 年 9 月 22 日。
- (78) 鈴木邦彦、塩田淑仁、吉澤一成、ゼオライト触媒によるベンゼンの水酸化反応に関する理論的解析、触媒討論会、ポスター発表、富山、平成 18 年 9 月 26 日。
- (79) 井上俊徳、塩田淑仁、吉澤一成、ゼオライト触媒によるメタノール-エチレン転化反応に関する理論的解明、触媒討論会、富山、平成 18 年 9 月 26 日。
- (80) 向野智久、蒲池高志、Nam Wonwoo、吉澤一成、鉄-オキソポルフィリン錯体の反応性における配位子効果についての理論的解析、触媒討論会、富山、平成 18 年 9 月 27 日。
- (81) 野崎大二郎、Yvan Girard、吉澤一成、非コヒーレントな散乱効果を取り込んだ電気伝導理論、有機デバイス関連界面の解明と制御公開シンポジウム、ポスター発表、名古屋大学、平成 18 年 10 月 5 日。
- (82) 蒲池高志、虎谷哲夫、吉澤一成、ジオールデヒドラターゼ変異型酵素の反応性に関する

- る理論的解析、日本化学会西日本大会 2006、沖縄、平成 18 年 11 月。
- (83) 塩田淑仁、鈴木邦彦、吉澤一成、QM/MM 法によるベンゼン水酸化反応の理論的研究、日本化学会西日本大会、沖縄、平成 18 年 11 月 18 日。
- (84) 向野智久、蒲池高志、Nam Wonwoo、吉澤一成、鉄-オキソポルフィリン錯体の反応性における配位子効果についての理論的解析、日本化学会西日本大会 2006、沖縄、平成 19 年 11 月 18 日。
- (85) 鈴木邦彦、塩田淑仁、吉澤一成、Fe-ZSM-5 ゼオライト細孔内におけるベンゼンの反応性に関する理論的研究、日本化学会西日本大会、ポスター発表、沖縄、平成 18 年 11 月 18 日。
- (86) 井上俊徳、塩田淑仁、吉澤一成、FER 型ゼオライトによる MTE 反応に関する理論的解析、日本化学会西日本大会、沖縄、平成 18 年 11 月 18 日。
- (87) 野崎大二郎、Yvan Girard、吉澤一成、分子ワイヤーにおける電子輸送の距離依存性に関する理論的研究、日本化学会西日本大会、ポスター発表、琉球大学、平成 18 年 11 月 18 日。
- (88) 野崎大二郎、Yvan Girard、吉澤一成、Theoretical study of Long-ranged Electron Transport Through a Molecular Junction、International Symposium on Theories of Organic/Metal Interfaces 2007 (ISTOMI 07)、大阪、平成 19 年 1 月 15 日。
- (89) 藤原哲晶、佐藤広道、大洞康嗣、徳永 信、辻 康之、「柔軟ならびに剛直な dendritic リマーを有するロジウム-カルベン錯体の合成と触媒活性」、公開シンポジウム「環境保全のためのナノ構造制御触媒及び新材料の創製」、東京 (コクヨホール)、1 月 19 日 (2007)。
- (90) H. Ohta, T. Kobatake, T. Fujihara, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji. Palladium-Catalyzed Transformations of Aryl Halides Using Bowl-Shaped Phosphine as a Ligand, 4th International Symposium on Integrated Synthesis, Hikone, Japan, 9 月 23 日 (2007)
- (91) T. Fujihara, H. Sato, Y. Obora, M. Tokunaga, Y. Tsuji, Dendritic Catalysts: Rhodium Complexes with *N*-Heterocyclic Carbene Ligands Having Flexible and Rigid Frameworks and Their Use in Hydrosilylation, 4th International Symposium on Integrated Synthesis, Hikone, Japan, 9 月 23 日 (2007)
- (92) 佐々木良一、藤原哲晶、辻 康之、カリックス[6]アレーン部位を有する新規二座ホスフィン配位子の合成、第 57 回錯体化学討論会、名古屋 (名古屋工業大学)、9 月 25 日 (2007)
- (93) 西田 尊、藤原哲晶、辻 康之、柔軟な dendritic リマー配位子を有するルテニウム-メタセシス触媒の合成と触媒性能、第 57 回錯体化学討論会、名古屋 (名古屋工業大学)、9 月 25 日 (2007)
- (94) 吉田昌平、太田英俊、藤原哲晶、辻 康之、長鎖疎水基及び長鎖親水基を有する新規 dendritic リマーモノホスフィン配位子の合成、第 57 回錯体化学討論会、名古屋 (名古屋工業大学)、9 月 26 日 (2007)
- (95) 太田英俊、藤原哲晶、辻 康之、親水基ならびに疎水基を導入した含窒素ヘテロ環カルベン配位子：設計・合成と触媒反応、第 54 回有機金属化学討論会、広島 (広島大学)、10 月 27 日 (2007)

- (96) 小畑貴慎、太田英俊、藤原哲晶、辻 康之, パラジウム触媒反応における半球型ホスフィン配位子の効果: 溝呂木-Heck 反応およびシリル化反応, 第 54 回有機金属化学討論会、広島 (広島大学)、10 月 28 日 (2007)
- (97) T. Fujihara, Y. Tsuji, Rh(I) and Rh(III) Complexes with *N*-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing Fréchet-type Flexible Dendritic Frameworks, 2007 Workshop on Organometallic Chemistry, 和光市 (理研), 11 月 8 日 (2007)
- (98) 太田英俊、辻 康之, 塩化アリールの鈴木-宮浦カップリングにおける半球型ホスフィン配位子の効果, 2007 年度 ナノテク合同公開シンポジウム、横浜 (横浜新都市ホール)、11 月 29 日 (2007)
- (99) 藤原哲晶、辻 康之, デンドリマーを基盤とするナノサイズ分子触媒の合成と触媒性能評価, 2007 年度 ナノテク合同公開シンポジウム、横浜 (横浜新都市ホール)、11 月 29 日 (2007)

#### (4)特許出願

##### ①国内出願 (8 件)

1. 光学活性化合物の製造方法  
徳永 信, 辻 康之, 大洞康嗣, 堀 容嗣  
科学技術振興事業団, 高砂香料工業株式会社  
2003 年 2 月 28 日, 特願 2003-052187
2. ポリフェニレン基を有する新規なピリジン配位子及び該配位子と Pd との錯体から成る酸化触媒  
辻 康之, 徳永 信, 大洞康嗣, 岩澤哲郎  
科学技術振興事業団  
2003 年 8 月 25 日, 特願 2003-300263  
2005 年 3 月 17 日, 特開 2005-068078
3. デンドリマー型ホスフィン-ロジウム錯体からなるヒドロホルミル化用触媒, それを用いたヒドロホルミル化法  
辻 康之, 大洞康嗣, 徳永 信, 大橋淳史, 大久保三輪子  
科学技術振興機構  
2004 年 3 月 9 日, 特願 2004-65571  
2005 年 9 月 22 日, 特開 2005-254048
4. カリックスアレーン化合物の遷移金属錯体, 及びそれからなる吸着材料  
辻 康之, 大洞康嗣, 徳永 信, 劉 運奎  
科学技術振興機構  
2004 年 3 月 10 日, 特願 2004-66597  
2005 年 9 月 22 日, 特開 2005-255564
5. 2', 3', 4', 5'-テトラフェニルビフェニル化合物、その製造方法及びその用途  
辻 康之、徳永 信、大洞康嗣、岩澤哲郎、清須純也  
科学技術振興機構

2004年8月31日，特願 2004-253005

6. 有機エレクトロルミネッセンス素子

遠藤礼隆，安達千波矢，辻 康之，徳永 信，大洞康嗣，岩澤哲郎  
科学技術振興機構，北海道大学

2004年9月22日，特願 2004-276010

7. 光学活性化化合物の製造方法，及びその触媒

徳永 信，青山洋史，辻 康之，大洞康嗣，岩澤哲郎，清須純也  
北海道大学

2005年1月6日，特願 2005-1584

8. 光学活性化化合物の製造方法

辻 康之，徳永信，大洞康嗣，清須純也，吉田昭文  
北海道大学，高砂香料工業株式会社

2005年3月8日，特願 2005-63877

②海外出願（2件）

1. 光学活性化化合物の製造方法

徳永 信，辻 康之，大洞康嗣，堀 容嗣  
科学技術振興事業団，高砂香料工業株式会社

2004年1月28日，PCT/JP2004/000729，国際公開番号 W0 2004/076391

2. 有機エレクトロルミネッセンス素子

遠藤礼隆，安達千波矢，辻 康之，徳永 信，大洞康嗣，岩澤哲郎  
科学技術振興機構，北海道大学

2005年9月22日（国際出願日），

PCT/JP2005/17531，国際公開番号 W0 2006/040915 A2

(5)受賞等

なし

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

なし

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

本研究プロジェクトが終了するため，さらなる研究展開のために，本研究プロジェクトの成果をもとに，科学研究費補助金(特定領域研究，萌芽研究)に研究申請したところ採択された。今後とも発展的にナノ分子触媒の研究を推進する予定である。

(2)実用化に向けた展開

ナノ分子触媒に関して，数社の企業からコンタクトがあった。現在，数社とは，その応用研究について基礎的事項について協議中である。さらに，他数社とは，技術移転および実用化に向けて共同研究を準備中である。

## 9 他チーム、他領域との活動とその効果

### (1) 領域内の活動とその効果

特にありません。

### (2) 領域横断的活動とその効果

平成 16 年 2 月 18 日開催の「ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ」全体発表会にて現九州大学安達千波矢教授と議論し、我々のチームで開発した dendritic porphyrin complex が有機レーザーダイオードの電子移動層として有望であることが分かった。共同研究の結果、本材料は 3V の電圧で発行し、最大外部量子効率 10% を達成することが明らかになり、「有機エレクトロルミネッセンス素子」なる特許を国内外で出願した。また、ある企業で工業生産（サンプル提供）に関する研究を実施中である。

## 10 研究成果の今後の貢献について

### (1) 科学技術の進歩が期待される成果

均一系分子触媒反応におけるナノサイズ触媒環境が、触媒の活性とその選択性に対して極めて大きな影響を与えることを明らかにした。特にナノサイズ触媒環境が分子触媒の本質的な問題となっていた触媒中心の会合、その結果として生じる触媒失活を防ぐことが出来るという発見、および dendritic porphyrin complex の硬さと柔軟さにより、触媒活性ならびに選択性が制御できるという発見は大きなブレークスルーであると考えられる。さらに、ナノスケール巨大分子に対する実用的な理論計算の開拓も特筆すべき成果である。

### (2) 社会・経済の発展が期待される成果

近年、均一系触媒は医薬品中間体などの精密化学製品の工業的生産に広く用いられるようになってきた。しかし、まだその触媒活性が十分ではなく比較的多量の触媒を用いる必要があったり、反応の選択性が満足できない場合が多かった。本研究の成果は、ナノサイズ分子触媒が触媒活性を著しく高め、その結果、より入手が容易で安価な低反応性の原料を活用できる道を開いた点にある。このように本研究では、近年より重要となっている均一系触媒の社会的価値の向上に大いに資することができた。

## 11 結び

2005 年のノーベル化学賞がカルベン配位子を有する均一系メタセシス触媒に与えられた。受賞理由に『メタセシス反応によって、プラスチックや医薬品を従来よりも簡単に合成できるようになった。合成過程で出てくる廃棄物がへり、「環境にやさしい生産」に道を開いた』と記されている。均一系触媒は、ただ触媒活性および反応の選択性をあげるだけで、「環境触媒」と呼ぶことが出来るのか？という疑問がよく聞かれるが、触媒活性および反応の選択性を高めることこそ有用な環境触媒への重要なアプローチの一つではないかと信じる。本チームでは、均一系分子触媒の触媒活性と選択性の革新的な向上を、分子触媒系に高度に制御されたナノサイズ触媒環境を付与することにより、達成しようとの戦略に基づき、研究を展開した。これまでにも、本チームによる研究によって、ナノサイズの触媒環境が大きな反応加速効果や触媒活性維持効果があることが明らかとなった。このように、触媒環境をナノの

大きさまで拡張することは、真に環境触媒として社会に寄与する均一系触媒システムを構築する極めて有望なアプローチのひとつであると確信している。今後もこの戦略に基づき研究を展開させて行く所存である。



北海道大学 触媒化学研究センター 2005年4月



京都大学 工学研究科 2006年5月

## 12. 自己評価

現在、均一系分子触媒反応は以下の2点の深刻な問題を抱えている。(1) 均一系触媒は単一触媒種であるため選択性が高いと言われているが、実際は触媒中心が溶液中において様々に会合しており、その会合が著しく進行すると、触媒活性の低下、金属黒、金属鏡の析出による触媒の不活性化と分解が起こる。(2) 均一系触媒においては、触媒の活性向上、触媒の安定性向上、反応における選択性向上のため配位子の存在が不可欠である。しかし、この用いた配位子の触媒中心への配位を制御することは極めて困難であり、しばし



ば、配位子の過剰配位のために反応活性の低下、反応の選択性の低下をもたらす。これら2つの深刻な均一系触媒の問題点は、均一系触媒を環境触媒と呼ぶにふさわしい反応性、選択性を実現する際に大きな障害となっており、この2点を克服しない限り、多くの分子触媒を環境触媒に発展させることは出来ないであろう。本研究においては、触媒環境をナノの大きさに拡張することにより、剛直なナノサイズデンドリマー配位子により触媒中心の凝集を抑えるなど従来にない反応性、選択性を実現し、均一触媒を環境触媒に発展させることに大きな寄与ができたと自己評価している。