

領域略称名：感応性化学種  
領域番号：2408

平成26年度科学研究費補助金「新学術領域研究  
(研究領域提案型)」に係る中間評価報告書

「感応性化学種が拓く新物質科学」

(領域設定期間)

平成24年度～平成28年度

平成26年6月

領域代表者 広島大学・大学院理学研究科・教授・山本陽介

# 目 次

## 研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要	2
2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	4
3. 研究の進展状況	8
4. 若手研究者の育成に関する取組状況	14
5. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	15
6. 総括班評価者による評価	17
7. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	19
8. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	24
9. 今後の研究領域の推進方策	34

## 研究領域全体に係る事項

### 1. 研究領域の目的及び概要（2ページ程度）

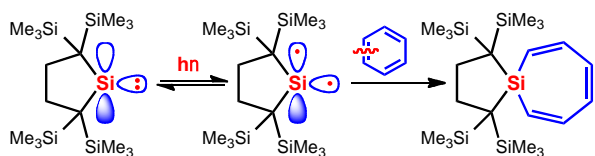
研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、これまでの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

本研究では、近年の「元素化学」の急速な発展により合成されるようになった精緻に構造制御された分子性化合物の多くが、外場からの物理的・化学的刺激に鋭敏に応答して物質機能の要である高エネルギー化学種に容易に変化する「感応性化学種」である点に着目し、その合理合成法と構造・反応・物性について異分野融合型の研究組織を用いて追求することにより、真に独創的な機能性物質群を創造するための新学術基盤を構築する。

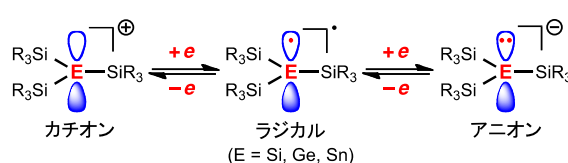
#### 【研究領域の学術的背景】

独創的で機能に優れた物質の創造が、科学と科学技術に飛躍的な発展をもたらしてきた。物質の機能は、それらを構成する元素の種類と配列に強く依存する。そのため、様々な元素の特性の解明と、それらの構造体の構築を主要目的とする「元素化学」は、古くから物質創製化学の基盤学問領域の一つである。欧米では、これに該当する研究が伝統的に無機化学として実施されてきたが、実際の研究は元素個別的であり、細分化された狭い研究領域で行われているのが実情である。この状況は、元素化学に関連する国際会議が、ホウ素、ケイ素、リン、硫黄、セレン・テルルと元素別に開催されている事実にも表れている。一方、我が国においては、当該分野の研究が主に有機化学者によって開始され、推進されてきたことにより、諸外国とは明らかに様相の異なる形態で研究が発展してきた。その最も重要な効果は、構造修飾の比較的容易な有機置換基や有機配位子を用いて、化学的に不安定な化合物を速度論的に安定化する手法が大幅に発展したことにある。このようにして合成された元素化合物は、有機化学で修飾された無機化合物と見ることができる。我が国においても一つ特筆すべき点は、元素化学に関する重点・特定領域研究が企画され、実施に移されてきたことにより、周期表の枠組みを超え、幅広い視点で元素の特性と機能を解明しようとする研究観点が多くの研究者に定着しつつあることにある。周期表第3周期以降の高周期元素を中心原子とする高配位化合物や低配位化合物、多重結合化合物などがその主な研究対象である。

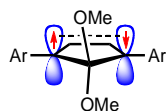
高周期元素は広がりが大きくエネルギー準位の高い原子価軌道をもつため、炭素や窒素などの第2周期元素に比べてはるかに HOMO/LUMO ギャップの小さな化合物を形成する。そのため、それらの化合物は外場からの物理的・化学的刺激に鋭敏に応答して物質機能の要である高エネルギー化学種に容易に変化する「感応性化学種」であり、機能の宝庫と期待される化合物群である。たとえば、(a)カルベンのケイ素等価体であるシリレンは可視光照射によって極めて反応活性なピラジカルに変化し、ベンゼン環の開裂を引き起こす。(b)高周期14族元素ラジカルはイオン化ポテンシャルが6 eV程度と小さく、高速で可逆的な酸化還元反応を起こすことから、ラジカル電池などへの応用が期待されている。このように、高周期元素化合物には斬新な機能をもつものが多いが、その高い感応性に起因して一般に極めて不安定であるため、高機能性物質として利用するためには効果的な安定化手法の開発が必須の要件であった。近年の元素化学分野における最大の進展は、立体保護基による速度論的安定化や、配位子による複数原子の空間配列制御など、機能発現に関わる構造要素を高度に保持したまま分子を安定化する精緻な分子デザイン法が大幅に発展したことにある。その成果は周辺分野にも影響を及ぼしはじめ、(c)  $\pi$  単結合によって基底一重項状態に制御された炭素ピラジカルや、(d)従来の1/3程度の活性化エネルギーで求核剤と反応する超高活性なパラジウム触媒など、革新的な機能性物質が開発されている。さらに、高周期元素は酵素活性中心を構成する主要元素であるが、(e)超原子価イオウ種が機能発現の根幹を担っていることが、低温トラップ法を用いたX線構造解析により最近発見されている。



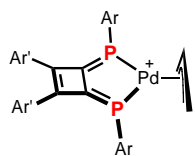
(a) 可視光励起により極めて反応活性なピラジカルに変化するカルベンのケイ素等価体「シリレン」



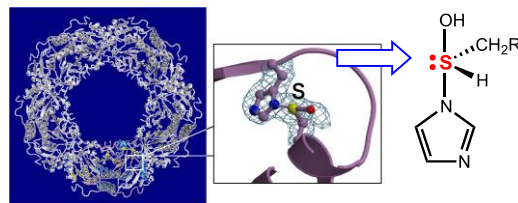
(b) 高速で可逆的な酸化還元反応を起こす高周期 14 族元素ラジカル



(c) 二重結合により安定化された一重項炭素ピラジカル



(d) 低配位リン配位子を用いた高活性触媒



(e) 酵素中の過酸化水素還元過程を瞬間凍結して捉えた超原子価イオウ種

### 本領域が研究対象とする「感応性化学種」の例

以上のように、「元素化学」から生み出される分子性化合物の機能は斬新であり、その精緻な構造制御法は分子機能の開拓をめざす他分野の研究者にとっても大変魅力的なものである。しかしながら、これらの高い潜在能力が物質創製化学全般に波及し、有効に活用されてきたとは言い難い。これは、従来の元素化学研究が、有機元素化学など基礎有機化学の一部の分野に限定的であったためである。そこで本研究では、機能性物質の創製研究において共通性の高い「感応性化学種」を研究コンセプトとして、近年の元素化学の研究成果に、物理有機化学、有機金属化学、錯体化学、触媒化学、生物化学、機能物質化学、物性化学、理論化学などの先導的研究者がもつ多様な研究観点と研究知見を融合し、真に独創的な機能性物質群を創造するための新学術領域を構築する。

#### 【研究領域の全体構想と研究期間内に明らかにする点】

本領域では、「感応性化学種」という明確な研究コンセプトと、先導的研究者の有機的連携がもたらす多様な研究観点を車の両輪として、真に独創的な新反応・新物性・新機能を開拓し、科学と科学技術に革新をもたらす異分野融合型の基礎化学研究を推進する。そのため、1) 新反応、2) 新物性、3) 新触媒の創出をめざして新規な感応性化学種の合成と機能開発に取り組むとともに、4) 生体酵素系における感応性化学種の発見と機能解明に取り組む、これらを統合して独創的な機能性物質群を創造する。

前半のステージでは、全構成員が共同して、機能に優れた感応性化学種の発見と合理合成法の開拓に取り組む。対象となる化合物は、高周期典型元素と遷移元素の低配位化合物と多重結合化合物、非古典的結合をもつ炭素化合物などであるが、機能性と安定性の両立をはかる精密分子デザイン法の開拓研究においては、化合物の形態によらず共通性の高い方法論が展開できるはずである。また、高度な生体酵素系に存在する感応性化学種を探究することにより、新規性の高い構造修飾法が発見される可能性が高い。これらを総合して、反応性・物性制御法の確立ならびに感応性化学種の発現理由の解明に取り組む。

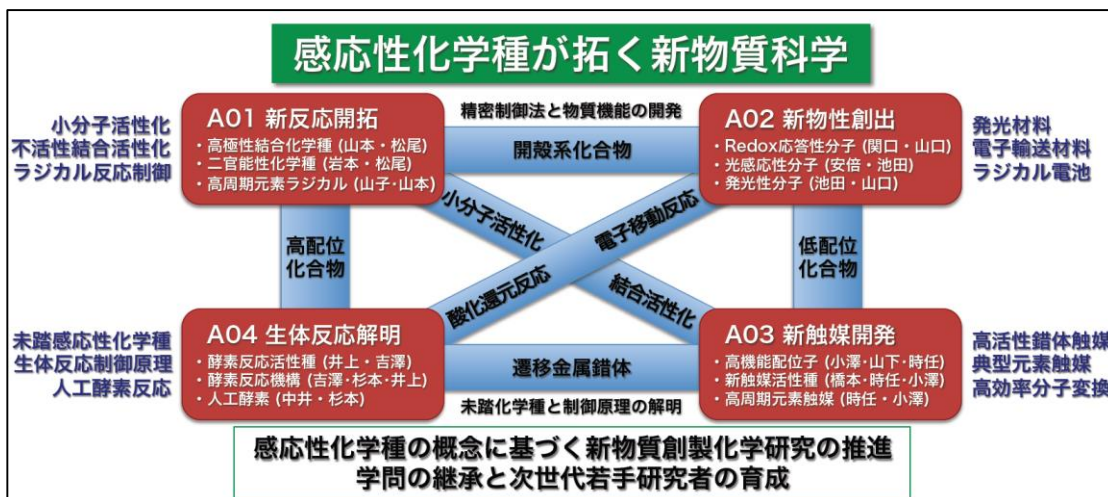
後半のステージでは、このようにして開発された感応性化学種を機能性物質へと応用展開する。新反応と新触媒の開発においては、高周期元素の特性を活かしたラジカル反応制御法と不活性小分子や不活性結合の活性化法の開発に取り組む。新物性の探索研究においては、開殻系分子のレドックス制御、スピン配列制御、励起状態制御を重点課題とし、機能性材料への応用をはかる。酵素系においては、反応活性種と反応機構を解明し、人工酵素の構築に挑戦する。すなわち、領域研究知見の集約化をもとに感応性化学種の化学の一般化と先鋭化をはかり、個別研究では実施不可能な複合型物質創製研究を展開する。

## 2. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ程度）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、研究組織間の連携状況について組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

### 研究組織

本領域では、高周期典型元素と遷移元素の分子性化合物を研究対象とし、それらの精密制御法と機能の探究を通して新反応・新物性・新触媒を開発するとともに、酵素反応機構の解明と人工酵素の開拓へと研究を展開する。そのため、標的とする感応性化学種の機能に基づいた研究項目 A01～A04 を設けて計画研究と公募研究を組織化し、領域代表者の強力なリーダーシップのもとで本領域研究を推進している。



### 【総括班：感応性化学種が拓く新物質科学】

総括班に、領域代表者を含む計画研究主要メンバーによる実施グループと国内外の学識経験者からなる評価グループを設置している。実施グループは、総括班会議（メール会議を含む）を随時実施し、領域および各研究項目の実実施計画の立案・運営ならびに成果の取纏めを行っている。また、研究計画に対する助言と研究成果に対する評価を評価グループに求め、本領域研究の実実施計画に反映させている。

総括班・実施グループ：領域および各研究項目の実実施計画の立案、運営ならびに成果の取纏め			
山本 陽介	研究代表者	元素化学	領域代表、領域の運営と統括、A01項目の企画調整
関口 章	連携研究者	元素化学	A02項目の企画調整、領域運営補佐
小澤 文幸	連携研究者	有機金属化学	A03項目の企画調整、領域運営補佐
吉澤 一成	連携研究者	量子化学	A04項目の企画調整、領域運営補佐
井上 豪	連携研究者	構造生物化学	広報担当、領域運営補佐
安倍 学	連携研究者	物理有機化学	事務担当、領域運営補佐
総括班・評価グループ：研究内容への助言と研究成果への評価			
玉尾 皓平 (理化学研究所基幹研究所・所長)		吉良 満夫 (東北大学大学院理学研究科・客員教授)	
秋葉 欣哉 (広島大学・名誉教授)		宮浦 憲夫 (北海道大学大学院工学研究院・特任教授)	
吉藤 正明 (東北大学・名誉教授)		小松 紘一 (京都大学・名誉教授)	
Y. Apeloig (Israel Institute of Technology, Israel)		K. Lammertsma (VU Amsterdam, The Netherlands)	
P. P. Power (Univ. California, Davis, USA)		F. Mathey (Nanyang Tech. Univ., Singapore)	
研究協力者：研究協力と助言			
川島 隆之 (東京大学・名誉教授)		小江 誠司 (九州大学院工・教授)	

### 【研究項目 A01 班：新反応開拓のための感応性化学種】

計画研究	研究課題名	感応性高配位典型元素化合物の創製と反応
	研究代表者	山本陽介 (広島大院理・教授)
	研究分担者	中野雅由 (阪大院基礎工・教授)
計画研究	研究課題名	感応性低配位典型元素化合物の創製と反応
	研究代表者	松尾 司 (近畿大理工・准教授)

計画研究	研究課題名	二官能性典型元素開殻化学種の創製と反応
	研究代表者	岩本武明 (東北大院理・教授)
計画研究	研究課題名	高周期元素ラジカルの高次制御法の開拓と応用
	研究代表者	山子 茂 (京大化研・教授)
公募研究	研究課題名	ケイ素-16族元素多重結合性化学種が配位した錯体の合成と反応性
	研究代表者	上野 圭司 (群馬大理工・教授)
公募研究	研究課題名	含高周期元素反芳香族化合物の創製と新反応の開拓への展開
	研究代表者	斎藤 雅一 (埼玉大院理工)
公募研究	研究課題名	リン化合物の特性を活用した感応性化学種の創製
	研究代表者	狩野 直和 (東大院理・准教授)
公募研究	研究課題名	アシル典型元素化学種の光化学に基づく感応性化学種の発生とその反応制御法の開発
	研究代表者	草間 博之 (学習院大理・教授)
公募研究	研究課題名	セレノカルボニル基に由来する感応性化学種・機能性物質群の創製
	研究代表者	村井 利昭 (岐阜大工・教授)
公募研究	研究課題名	高い近赤外光感応性をもつ水溶性ジアザポルフィリン増感剤の開発
	研究代表者	俣野 善博 (新潟大自然科学系)
公募研究	研究課題名	PCE T機構によって安定化された新規プロトン・電子メディエーターの開発
	研究代表者	平尾 泰一 (阪大院理)
公募研究	研究課題名	種々の酸化状態を有する高周期カルコゲン感応性化学種の創製と反応
	研究代表者	箕浦 真生 (立教大理・教授)
公募研究	研究課題名	短波長X線回折による精密構造解析と分子軌道観測
	研究代表者	橋爪 大輔 (理研・研究員)
公募研究	研究課題名	ダークステートを含めた感応性化学種の励起エネルギー準位構造の解明
	研究代表者	鎌田 賢司 (産総研・研究員)
公募研究	研究課題名	超原子価ケイ素化学種を利用するオレフィン化反応の開発と反応機構の解析
	研究代表者	安藤 香織

**【研究項目 A02 班：新物性創出のための感応性化学種】**

計画研究	研究課題名	高周期典型元素を基軸とする感応性開殻分子の創製と機能
	研究代表者	関口 章 (筑波大数理物質・教授)
計画研究	研究課題名	電子欠損型感応性 $\pi$ 電子系の構築と機能
	研究代表者	山口 茂弘 (名大院理・教授)
計画研究	研究課題名	光感応性 $\pi$ 単結合化合物の創製と機能
	研究代表者	安倍 学 (広島大院理・教授)
	研究分担者	古川 貢 (新潟大研究推進)
計画研究	研究課題名	高い発光特性をもつレドックス感応性開殻化学種の創製と機能
	研究代表者	池田 浩 (阪府大院工・教授)
公募研究	研究課題名	感応性近赤外センサーを目指したリンを含むフタロシアニン類縁体の創出
	研究代表者	小林 長夫 (東北大院理・教授)
公募研究	研究課題名	構造ストレスを利用した多感応性機能分子の創製と機能
	研究代表者	鍋島 達弥 (筑波大数理物質・教授)
公募研究	研究課題名	電子・光機能を有する電場感応性分子集合体の創製
	研究代表者	吉尾 正史 (東大院工・准教授)
公募研究	研究課題名	物理的刺激で発光する有機 $\pi$ 共役系化合物の創出と分子内電荷移動機構の解明
	研究代表者	西田 純一 (東工大院総合理工・助教)
公募研究	研究課題名	光学活性な電子スピン非局在型安定中性ラジカルの創出と物性開拓
	研究代表者	森田 靖 (愛工大・教授)
公募研究	研究課題名	感応性分子集合体の機能創出
	研究代表者	灰野 岳晴 (広島大院理・教授)
公募研究	研究課題名	ダイナミックな複合的電子物性変換を示す新規機能性錯体分子の開発
	研究代表者	金川 慎治 (九州大先導研・助教)
公募研究	研究課題名	複素五員環を連結させた分子コイルの創製
	研究代表者	西長 亨 (首都大東京理工・准教授)
公募研究	研究課題名	酸化還元感応性を有する新奇開殻分子の創成
	研究代表者	鈴木 修一 (阪市大院理・講師)
公募研究	研究課題名	開核性スマネン誘導体の合成と性質
	研究代表者	櫻井 英博 (阪大院工・教授)
公募研究	研究課題名	14族元素ラジカルを用いた高出力型ラジカル電池の研究
	研究代表者	中野 秀之 (豊田中研・研究員)

**【研究項目 A03 班：新触媒開発のための感応性化学種】**

計画研究	研究課題名	低配位高周期元素の配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能
	研究代表者	小澤 文幸 (京大化研・教授)
計画研究	研究課題名	感応性高周期元素-遷移金属多重結合を有する金属錯体の創製と触媒機能
	研究代表者	橋本 久子 (東北大院理)

計画研究	研究課題名	低配位ホウ素アニオンの配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能
	研究代表者	山下 誠 (中央大理・教授)
計画研究	研究課題名	高周期典型元素の配位多様性を基軸とする新触媒創製
	研究代表者	時任 宣博 (京大化研・教授)
公募研究	研究課題名	低配位二座リン配位遷移金属触媒を用いる高周期ヘテロ元素化合物の合成
	研究代表者	有澤 美枝子 (東北大院薬・講師)
公募研究	研究課題名	三重架橋ポリレン配位子の光感応性を用いた新規多核反応場の構築
	研究代表者	高尾 俊郎 (東工大院理工・准教授)
公募研究	研究課題名	外部刺激によってキラリティーを誘起、固定化する金属触媒の開発と不斉重合への応用
	研究代表者	竹内 大介 (東工大資源研・准教授)
公募研究	研究課題名	配位感応型キラリティーを示す低配位ホスフィンの立体制御と高活性不斉触媒の開発
	研究代表者	伊藤 繁和 (東工大院理工・准教授)
公募研究	研究課題名	ケイ素配位子の動的挙動を活用する新触媒開発
	研究代表者	鷹谷 絢 (東工大院理工・助教)
公募研究	研究課題名	感応性化学種による触媒反応の制御・設計に関する理論的研究
	研究代表者	諸熊 奎治 (京大・研究員)
公募研究	研究課題名	タンパク質構造の二面性に着目した生体分子の反応性制御機構の検証
	研究代表者	松尾 貴史 (奈良先端大物質創成・准教授)
公募研究	研究課題名	高度に配位不飽和で広い反応場を有する低配位鉄活性種の開発
	研究代表者	砂田 祐輔 (九州大先導研・助教)
公募研究	研究課題名	遷移金属配位圏でのシリル転位を引き金とする脱カルコゲン触媒反応の開発
	研究代表者	中沢 浩 (阪市大理・教授)
公募研究	研究課題名	ヘテロ原子架橋基質感応性配位不飽和貴金属クラスター上での特異的分子変換反応の開拓
	研究代表者	松坂 裕之 (阪府大院理・教授)

**【研究項目 A04 班：生体反応解明のための感応性化学種】**

計画研究	研究課題名	酵素触媒反応種の状態変化と活性制御に関する理論的研究
	研究代表者	吉澤 一成 (九州大先導研・教授)
計画研究	研究課題名	感応性金属酵素中心モデルの構築と機能発現
	研究代表者	杉本 秀樹 (阪大院工・准教授)
計画研究	研究課題名	感応性金属錯体を用いる人工光合成膜の創製
	研究代表者	中井英隆 (九州大院工・准教授)
計画研究	研究課題名	生体酵素系に生成する感応性化学種の同定と機能解明
	研究代表者	井上 豪 (阪大院工・教授)
	研究分担者	中村 努 (産総研・研究員)
	研究分担者	松村浩由 (阪大院工・准教授)
公募研究	研究課題名	活性部位の複合化による感応性化学種の制御を利用した酸化酵素の設計と創製
	研究代表者	石森 浩一郎 (北大院理・教授)
公募研究	研究課題名	ゆがんだヘムの分解機構と触媒反応への応用
	研究代表者	松井 敏高 (東北大多元研・講師)
公募研究	研究課題名	メタン資化細菌に学ぶ低級炭化水素有効利用を目指した高度分子変換触媒の開発
	研究代表者	藤澤 清史 (茨城大理・教授)
公募研究	研究課題名	感応性酸化活性種としての高原子価ルテニウム錯体の合成と反応性
	研究代表者	小島 隆彦 (筑波大数理物質・教授)
公募研究	研究課題名	[NiFe] ヒドロゲナーゼに学ぶ感応性モデル錯体の合成と水素分子代謝
	研究代表者	大木 靖弘 (名大院理・准教授)
公募研究	研究課題名	高難度な酸素添加反応を触媒する生体反応活性種の解明
	研究代表者	増田 秀樹 (名工大工・教授)
公募研究	研究課題名	銅輸送タンパク質キャディーを用いたチロシナーゼ反応機構の解明
	研究代表者	的場 康幸 (広島大院薬・准教授)
公募研究	研究課題名	生体エネルギー変換反応の要となる感応性化学種の分光学的研究
	研究代表者	太田 雄大 (兵庫県立大・准教授)
公募研究	研究課題名	酵素反応中に見られる感応性化学種の振動分光法による捕捉と精密構造解析
	研究代表者	小倉 尚志 (兵庫県立大・教授)

**研究組織間の連携状況**

A01～A04 の各研究項目は、感応性化学種の学理と応用を追求する本領域において相互補完的な関係にある。たとえば、A01 項目において高周期元素ラジカル種の反応制御法を追求する過程で、A02 項目が必要とする開殻系化学種の安定化法について重要な知見が得られる。一方、A02 項目が有するスピндаイナ

ミクス解析法は A01 項目においても重要な研究ツールである。A02 項目と A03 項目では低配位化合物の精密合成法の開拓が共通の研究基盤になっている。また、A01 項目と A04 項目では高配位元素化合物を、A03 項目と A04 項目では遷移金属錯体をそれぞれ共通の研究対象としており、感応性化学種を共有して多角的な観点から共同研究を展開することにより、個別研究では得難い多様な研究成果が得られる。さらに、A01 項目と A03 項目では不活性小分子や不活性結合の活性化反応について、また A02 項目と A04 項目では酸化還元反応や電子移動反応について共同して研究を進めることにより、研究の大幅な進展をはかることができる。以上のように、本領域の各研究項目と各研究グループの研究テーマは互いに密接な関係にあり、多彩な共同研究が展開できる体制となっている。

以上の組織体制を活かして効果的な連携研究を推進するため、本領域発足直後の第 1 回公開シンポジウムの際に全計画班員による合宿を行い、研究情報の共有と連携研究の計画立案を行った。また、公募班員が加わった 2 年目当初の第 2 回公開シンポジウムでは、構成メンバー全員が口頭あるいはポスター発表を行い、更なる情報共有と連携研究の開始を促した。その結果、以下の表に示すように各研究項目内の共同研究 49 件と研究項目を越えた共同研究 51 件（合計 100 件）が開始された。また、3 研究項目にまたがる共同研究も 2 件実施されている。これらの研究成果はすでに 38 報の共著論文（項目内 19 報、項目外 18 報、3 項目にわたる共著論文 1 報）として公表され、今後大幅に増加する予定である。

研究項目	A04	A03	A02	A01
A01	項目外研究連携： 1 項目外共著論文： 0	項目外研究連携： 18 項目外共著論文： 6	項目外研究連携： 18 項目外共著論文： 4	項目内研究連携： 15 項目内共著論文： 6
A02	項目外研究連携： 4 項目外共著論文： 4	項目外研究連携： 7 項目外共著論文： 2	項目内研究連携： 6 項目内共著論文： 4	
A03	項目外研究連携： 4 項目外共著論文： 2	項目内研究連携： 1 項目内共著論文： 0		
A04	項目内研究連携： 27 項目内共著論文： 9			<u>A01+A03+A04 1 報</u>

【主な共著論文（領域内の共同研究による原著論文の抜粋）】

- (1) H. Maruyama, \*H. Nakano, M. Nakamoto, \*A. Sekiguchi, "High-power Electrochemical Energy Storage System Employing Stable Radical Pseudocapacitors" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 1324-1328 (2014).
- (2) T. Fukuoka, K. Uchida, Y. M. Sung, J. -Y. Shin, S. Ishida, J. M. Lim, S. Hiroto, K. Furukawa, D. Kim, T. Iwamoto, \*H. Shinokubo, "Near-IR Absorbing Silaporphyrinoids Prepared by Regioselective Insertion of Silylenes into Antiaromatic Norcorrole", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1506-1509 (2014).
- (3) K. Kamada, S.-I. Fuku-en, S. Minamide, K. Ohta, R. Kishi, M. Nakano, M. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Higashikawa, K. Inoue, S. Kojima, \*Y. Yamamoto, "Impact of Diradical Character on Two-Photon Absorption: Bis(acridine) Dimers Synthesized from an Allenic Precursor", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 232-241 (2013).
- (4) A. Fukazawa, H. Oshima, Y. Shiota, S. Takahashi, \*K. Yoshizawa, and \*S. Yamaguchi, "Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene that Undergoes Transannular Alkyne Cycloaddition Either by Light or Heat," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1731-1734 (2013).
- (5) \*S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, \*D. Hashizume, \*J.-i. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, "Direct Arylations for Study of the Air-Stable P $\square$ Heterocyclic Biradical: From Wide Electronic Tuning to Characterization of the Localized Radicalic Electrons" *J. Am Chem Soc* **135** (46) 17610–17616 (2013).
- (6) Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, \*K. Yoshizawa, \*F. Ozawa, "Facile N–H Bond Cleavage of Ammonia by an Iridium Complex Bearing a Non-innocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11791-11794 (2013).

他 32 報



### 3. 研究の進展状況【設定目的に照らし、研究項目又は計画研究毎に整理する】（3ページ程度）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、現在どこまで研究が進展しているのか記述してください。また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らして、どのように発展したかについて研究項目又は計画研究毎に記述してください。

本領域では、1) 新反応、2) 新物性、3) 新触媒の創出をめざして新規な感応性化学種の合成と機能開発に取り組むとともに、4) 生体酵素系における感応性化学種の発見と機能解明に取り組む、これらを統合して独自の機能性物質群を創造することを目的としている。前半のステージでは、全構成員が共同して、機能に優れた感応性化学種の発見と合理合成法の開拓に取り組むこととした。以下にその詳細を示すように、新反応、新物性、新触媒に繋がる感応性化学種の合成法の開拓と新規感応性化学種の発見がなされた。生体酵素系においては、生命現象の鍵となる感応性化学種の構造と役割が見いだされている。これらの感応性化学種に関する新たな発見は、本領域研究の後半ステージ（目的：前半ステージで開発された感応性化学種を機能性物質へと応用展開する）での研究の推進に拍車をかける。

#### 【A01 項目：新反応開拓のための感応性化学種】

**目的：**高周期典型元素の特性に起因して発現する特異な分子特性を追求し、新反応を開発する。高周期典型元素は酸素などの電気陰性度の高い元素との間に分極率の高い結合を形成する。高配位化合物は酵素反応と関連して特に重要である。A04 項目と共同して研究を進め、酵素反応機構を解明する。電気陰性度の低い 14 族元素の低配位化合物では、リンやイオウのイリドに比べてはるかに分極率の高い不飽和結合が形成され、CO<sub>2</sub>などの分子変換に利用できる可能性が高い。従来、このような化合物は極めて多量化しやすいため合成が困難であった。本研究では、立体保護基を用いた精密デザインによりその合成を実現する。一方、高周期元素化合物の結合エネルギーは小さく、ホモリシス開裂によって容易にラジカル種を発生し、また発生したラジカル種は比較的安定である。この特性を利用して反応性ラジカル種を合目的的に発生制御できる可能性がある。元素の種類と置換基効果を精査し、リビングラジカル重合などの有用反応に応用する。

#### （A01-01）「感応性高配位典型元素化合物の創製と反応」

**代表：**山本陽介（広島大院理）、**分担：**中野雅由（阪大院基礎工）

**役割分担：**高配位 16 族元素化合物、反応制御、生体内反応モデル化

**設定目的：**多くの反応の中間体と考えられている高配位典型元素化合物を単離し、性質と機能を解明する。生体系における反応性の解明と制御を目指す。

**進展状況：**ラジカル反応の中間体として知られている超原子価硫黄ラジカル(スルフラニルラジカル)は、通常は不安定である。本研究領域がスタートして2年が経過したが、以前報告されていた Martin の系の CF<sub>3</sub>を C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>に変えた新規配位子前駆体の開発に成功した。その新規骨格に硫黄原子を導入することもでき、超原子価硫黄アニオンの合成と構造解析に成功した。さらには、セレン・テルルの導入にも成功した。セレンについては目的の超原子価ラジカル(ラジカル)の合成と構造解析にも成功した。超原子価硫黄ラジカル(ラジカル)の量子化学計算による構造予測を行い、実験値との比較を実施し、特に構造の対称性について明らかにしている。当初の予想よりも早く研究が進んでおり、後半のステージ実施予定であったラジカル電池の創製にも着手している。

#### （A01-02）「感応性低配位典型元素化合物の創製と反応」

**代表：**松尾 司（近畿大理工）

**役割分担：**典型元素不飽和結合化学種の開発、低配位典型元素化合物の創製と反応

**設定目的：**高周期 14 族元素の低配位化合物を創製し、高度に分極した不飽和結合に由来する反応性の探究を通して、機能性典型元素化合物に関する物質科学研究の新領域を開拓する。また、遷移元素化学の研究者との連携により典型元素の本質的特性に基づく新反応を開発する。

**進展状況**：ケトンの酸素原子をゲルマニウムに置き換えた「ゲルマノン」の反応性を調査した結果、イソシアニドとの反応によりゲルマニウム-酸素結合が切断されて、ゲルミレンとイソシアナートが生成することを見いだした。ゲルマノンの「酸素原子移動反応」である。この成果を基にして、従来にない「ゲルマニウム触媒」の開発に成功し、順調に研究が進んでいる。

#### (A01-03)「二官能性典型元素開殻化学種の創製と反応」

**代表**：岩本武明（東北大院理）

**役割分担**：二官能性開殻化学種の創製、反応および物性探索、感応性化学種の単離と制御のためのデザインされた置換基の開発

**設定目的**：ラジカル中心に孤立電子対や不対電子などを合わせもつ安定な二官能性開殻化学種を創出し、これらの構造と二官能性に由来する反応性を精査する。高分子化学、物理化学、理論化学の化学者との連携により、これらの化学種の潜在的な反応性、機能と物性を解明する。

**進展状況**：高周期 15 族二官能性化学種の発生と単離を重点課題の一つとして進め、アンチモンおよびビスマスラジカルの二量平衡の詳細を NMR 分析により明らかにするとともに、新たなアルキル置換基を用いることで、結晶中で単量体の中性二配位アンチモンラジカルの合成単離に成功した。順調に研究が進んでいる。

#### (A01-04)「高周期元素ラジカルの高次制御法の開拓と応用」

**代表**：山子 茂（京大化研）

**役割分担**：低配位および高配位の高周期典型元素ラジカル種の発生法の探索、ラジカルの反応性制御法の開発、有用反応の開発、材料化学への応用

**設定目的**：高周期元素化学の研究者との共同研究体制のもとで、有機テルル化合物を中心に、低配位および高配位のラジカル活性種を光や熱などの物理的刺激により効率的に発生する方法を開発する。また、それらの精密分子デザイン法を追求して、反応性と安定性の高度な制御法を開拓する。続いて、これらの研究を精密リビングラジカル重合の開発へと展開し、さらには A02 班との共同研究により新規な材料開発へと応用する。

**進展状況**：有機テルル化合物を用いた光ラジカル反応における光量と反応経路の関係を明確にした。すなわち、リビングラジカル重合を制御良く進めるには弱い光の照射が重要であり、6W の発光ダイオード程度が適している一方、ラジカルカップリング反応を進めるには、数百 W の光源を用いることで、ラジカル濃度を高めることが重要であることを明らかにした。また、重合末端での Co から Te への変換反応を用いることで、Co-C 結合と Te-C 結合の違いを利用した特徴的な高分子合成が行えることも明らかにした。順調に研究が進んでいる。

#### 【A02 項目：新物性創出のための感応性化学種】

**設定目的**：高周期元素化合物や $\pi$ 単結合化合物は HOMO/LUMO ギャップが小さく、光や熱によって容易に励起状態などの高エネルギー化学種に変化する。また、優れた酸化還元能を示すなど、機能性材料として高い潜在能力をもつ。一方、そのような化合物は総じて反応性が高く、物性機能に優れた分子性化合物の構築には、機能発現に関わる構造要素を保持しながら、化学反応性を抑制するための、高度な分子制御法の開発が必要である。本項目では、置換基や配位子の精密デザイン法の探究によりこの課題に挑戦する。具体的には、磁性材料、電子輸送材料、発光材料、電池材料などへの応用を念頭におき、高速の酸化還元能を有する高周期典型元素ラジカルや、電子受容能に優れた電子欠損型 $\pi$ 共役系化合物、高い光感応性を有する $\pi$ 単結合化合物や高歪み化合物などの感応性化学種の創製研究を展開する。さらに、得られた感応性化学種のスピンドイナミクス解析を行い、スピン状態の高次制御法を開拓する。

#### (A02-01)「高周期典型元素を基軸とする感応性開殻分子の創製と機能」

代表：関口 章（筑波大院数理）

役割分担：低配位 14 族元素化合物、スピナー-redox 制御、有機磁性材料等への応用

設定目的：有機高周期典型元素ラジカルは、軌道準位やサイズが第 2 周期元素とは異なるため構造や性質を系統的に理解する必要がある。それによって機能性磁性材料等の設計指針を得る。

進展状況：ケイ素、ゲルマニウム、スズなどの高周期典型元素をスピナー中心に持つ安定ラジカルの固体状態での電気化学的な物性の解明を行い、負極活物質として利用することによって高い充放電特性を持つ蓄電池へ応用することに成功した。順調に研究が進んでいる。

#### (A02-02)「電子欠損型感応性 $\pi$ 電子系の構築と機能」

代表：山口茂弘（名大院理）

役割分担：電子欠損型化学種の機能評価、電子欠損型ホウ素  $\pi$  電子系の創製と機能

設定目的：カルボカチオンと等電子構造である 3 配位ホウ素を  $\pi$  共役骨格に組み込むことにより、電子欠損型  $\pi$  電子系の創出が可能となる。本研究では、一連の電子欠損型含ホウ素  $\pi$  電子系の創出と安定化に取り組み、この感応性化学種の有機エレクトロニクスへの展開を実現する。

進展状況：カルボカチオンと等電子構造である 3 配位ホウ素を組み込むことにより、電子欠損型  $\pi$  電子系の創出が可能となる。本研究では、新奇な機能性含ホウ素  $\pi$  電子系の創出に取り組み、フォトクロミック機能を有する新たなホウ素化合物の開発に成功した。ペンタジエニルカチオンと等電子構造をもつジアルケニルボラン部位をもつ化合物からの光  $4\pi$  電子環状反応であり、不安定なカルボカチオン種をホウ素で置き換えることにより取り扱いが可能になった感応性機能分子と位置づけられる。順調に研究が進んでいる。

#### (A02-03)「光感応性 $\pi$ 単結合化合物の創製と機能」

代表：安倍 学（広島大院理）、分担：古川 貢（新潟大研究推進）

役割分担：原子配列制御法の開発、光感応性炭素化合物の創製と機能、開殻系化合物のスピンドYNAMICS 解析

設定目的：分子を構成する原子の空間的配置を決める結合様式に新しい概念「 $\pi$  単結合」を導入し、その新概念を実証する  $\pi$  単結合化合物の創出と、その新物質から生まれる新物性と新機能を精査する。また、高周期元素化学の研究者との連携によりこの新概念の一般化をはかる。

進展状況：本研究では、 $\pi$  単結合性を持つ一重項ジラジカルの速度論的長寿命化を目指す事を重点課題とし手研究を進めた。マクロ環によるストレッチ効果を用いたラジカル炭素を引っ張り  $\pi$  単結合性を持つジラジカルの速度論的安定化を精査した。その結果、電子状態を変化させることなく、 $\sigma$  結合環化体と  $\pi$  単結合一重項ジラジカルのエネルギー差が等しくなる事を見いだした。また、スピンドYNAMICS 研究では、室温状態でも数  $\mu\text{s}$  という長寿命な光誘起伝導性物質を見いだすことに成功した。順調に研究が進んでいる。

#### (A02-04)「高い発光特性をもつレドックス感応性開殻化学種の創製と機能」

代表：池田 浩（阪府大院工）

役割分担：電子移動と逆電子移動を用いた感応性化学種の高効率物質（極性）変換、電子励起状態の有機ビラジカルの発光特性解析と応用

設定目的：正・逆電子移動反応に感応して生じた励起ビラジカルの発光特性を明らかにし、前例のない高機能発光素子「有機ラジカル EL」を創製する。

進展状況：本研究では、2 段励起反応を用いた励起ビラジカルの発光解析、すなわち基質の光照射で基底ビラジカルを発生させ、次ぎにその光励起により励起ビラジカルを発生させ、その発光解析を目的とした。目的を達成したほか、この 2 段励起反応に依らずとも基質の単なる単励起で励起ビラジカルが発生する経

路があることを見出した。これは「励起状態 C-C 結合開裂-発光系」と呼ぶことができ、極めて珍しい化学反応であることが分かった。順調に研究が進んでいる。

#### 【A03 項目：新触媒開発のための感応性化学種】

高効率な分子触媒には、反応基質との効果的な会合を担保する不飽和性と、反応基質との電子授受を容易にする電子的柔軟性が必要である。高周期典型元素の低配位化合物はこれらの要件を兼ね備えた魅力的な感応性化学種である。本項目では、低配位化合物の特性を活かして、既存の概念に捕らわれない新触媒を開発する。具体的には、低配位リンや低配位ケイ素などの高周期典型元素化学種ならびに関連する低位配位ホウ素化学種を配位子とする遷移金属錯体を合成し、C-H 結合などの不活性結合と、水やアンモニアなどの不活性小分子の高効率変換反応の開発に取り組む。また、前例のない高周期典型元素触媒の開発に挑戦する。高周期元素の特徴は、低配位から高配位までの多様な構造様式を取り得る点にある。特に、遷移金属触媒系で最近脚光を浴びている、中心原子の酸化還元を伴わない $\sigma$ 結合メタセシス型の素反応を基軸とする触媒反応を開発できる可能性が高い。研究内容が密接に関連する A01 項目との連携を密にし、高周期典型元素化学に新たなフロンティアを開拓する。

##### (A03-01)「低配位高周期元素の配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能」

代表：小澤文幸（京大化研）

役割分担：低配位高周期元素配位子の開発、基質感応性金属錯体の創製と機能、触媒活性種の高次制御法の開発と高効率触媒への応用

設定目的：特異な $\pi$ 電子系をもつ低配位リン配位子を用いて基質感応性に優れた遷移金属錯体を創製し、それらの構造と反応性に関する研究をもとに革新的な新触媒を開発する。

進展状況：本研究では、ホスファアルケン化合物が有する柔軟かつ強い電子受容性を利用し、高い反応性を示す感応性遷移金属錯体の創製を進めた。A04 吉澤グループとの共同研究、金属-配位子間協同作用によりアンモニアの N-H 結合をヘテロリティックに切断する単核錯体の合成に、はじめて成功した。順調に研究が進んでいる。

##### (A03-02)「感応性高周期元素-遷移金属多重結合を有する金属錯体の創製と触媒機能」

代表：橋本久子（東北大院理）

役割分担：新反応・新触媒の開発、基質高感応性多重結合錯体の創製と機能

設定目的：基質に対し高い感応性を示す化学種として高周期 14 族元素-遷移金属間に多重結合を持つ錯体を創出し、その柔軟な電子特性を利用して新規変換反応並びに新規触媒を開発する。

進展状況：本研究では、ケイ素あるいはゲルマニウム-金属間に二重結合を持つ錯体による新反応の発見を重点課題として研究を行った。その結果、新しく合成したシリレンルテニウム錯体を用いて、ニトリルとの反応によりこれまでに前例の全く無いアザ-シラ- $\pi$ アシル骨格を持つ錯体が生成することを見出した。また、新規ゲルミン錯体によるベンズアルデヒドの 2 分子縮合反応等、幾つかの新しいタイプの反応を見出した。順調に研究が進んでいる。

##### (A03-03)「低配位ホウ素アニオンの配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能」

代表：山下 誠（中央大理工）

役割分担：低配位ホウ素アニオン多座配位子の精密デザイン、触媒機能を有する感応性金属錯体の合成と電子状態の制御、反応機構解析を元にした触媒反応開発

設定目的：数ある配位子の中で最も $\sigma$ 電子供与性の高い低配位ホウ素アニオン配位子を遷移金属中心に束縛することで、酸化活性の高い遷移金属錯体群を創出する。また、これらを用いて従来は存在し得なかった反応機構で進行する高難度触媒反応を開発する。

進展状況：本研究では、含ホウ素配位子を有する後周期遷移金属錯体の合成と性質の解明および触媒反応

への応用を志向して研究を行った。その結果、Rh 錯体がベンゾシクロブテノンの C-C 結合を室温で切断すること、Pt 錯体がアルケンとトリエチルシランを用いたヒドロシリル化反応の触媒として中程度の活性を有すること、を明らかにした。順調に研究が進んでいる。

#### (A03-04)「高周期典型元素の配位多様性を基軸とする新触媒創製」

代表：時任宣博（京大化研）

役割分担：配位様式制御に立脚した感応性典型元素触媒の創製、小分子活性化への応用展開

設定目的：高周期典型元素の感応性化学種が取り得る多種多様な配位様式を制御する分子設計により、現在多用されている遷移金属元素触媒系を超える有用な反応を可能とする感応性典型元素触媒および感応性典型元素配位子の創製とその応用展開を図る。反応設計化学の研究者との共同研究により、効率的な触媒設計を遂行する。

進展状況：典型元素の性質を活かした、新規な触媒系の構築を目的として研究を進めている。その結果、いくつかの新規な触媒系構築の鍵となる新規高周期 1 4 族元素低配位化合物を安定な化合物として合成・単離し、その構造や性質を解明することに成功した。順調に研究が進んでいる。

#### 【A04 項目：生体反応解明のための感応性化学種】

精緻で複雑な機能が組み込まれた生体反応系においても感応性化学種が機能発現に中心的な役割を演じている。A01～A03 項目が対象とする小分子系とは異なり、高次凝縮系に組み込まれた活性化学種は、外部力場や活性調節因子などの電子的・立体的摂動を受けて適度に安定化され、外部刺激に鋭敏な感応性化学種へと変化している。本項目では、高周期典型元素と遷移元素を活性中心にもつ酵素反応系を対象とし、最先端の構造生物化学を駆使して実在系に生成する感応性化学種の発見に努める。また、大規模量子化学計算を用いて周辺環境や反応過程に応じて状態を変化させる感応性化学種の発見と、それらが受ける摂動メカニズムの解明に取り組む。さらに、複合機能に関わる感応性化学種の安定化に寄与する分子間相互作用を解析し、生体酵素系における効率的な反応機構を解明する。続いて、A01 項目および A03 項目との連携関係のもとでモデル系によりさらに高機能化を実現し、最終的には人工酵素の開発に挑戦する。

#### (A04-01)「酵素触媒反応種の状態変化と活性制御に関する理論的研究」

代表：吉澤一成（九大先導研）

役割分担：大規模量子化学計算による反応解析、金属化学種の状態変化の予測、酵素触媒反応における電子移動解析

設定目的：酵素触媒反応の原動力となる金属活性種の構造と反応性について探索するため、実験研究者との共同研究体制の下に量子化学計算および分子力学計算による理論研究を展開する。

進展状況：酵素触媒反応の原動力となる金属活性種の構造および反応性あるいは分子系における電子輸送過程について探索するため、量子化学計算および分子力学計算による理論研究を展開した。その結果、窒素固定やメタン活性化などの困難な化学反応に関する知識を深めることに成功した。さらに、分子系における電子輸送過程に関して、軌道論に立脚した新しい化学理論の展開につながった。順調に研究が進んでいる。

#### (A04-02)「感応性金属酵素中心モデルの構築と機能発現」

代表：杉本秀樹（阪大院工）

役割分担：感応性酵素活性中心のモデル化、感応性モデル種の安定化と不安定化因子分析による反応機構解析、周辺配位子デザインによる高次機能化

設定目的：金属酵素活性中心の構造と反応性も再現する中間体錯化合物を構築し、生体反応の解明を図る。加えて、計算化学者から情報を、また元素化学者から配位子の提供を受けることにより、生体を超える人工酵素を構築する。

**進展状況**：銅、モリブデン・タングステン酵素に含まれる単核中心構造のモデル化を行い、種々のスーパーオキシド、オキシド、スルフィドそしてセレニド錯体を合成し、電子状態と反応性を解明した。また、鉄酸化酵素の金属置換型モデル錯体を用いた研究では、錯体が過酸化水素を酸化剤とするアルケンの選択的ジオール化触媒として働くことを見出すとともに、反応機構を明らかにした。順調に研究が進んでいる。

#### (A04-03)「感応性金属錯体を用いる人工光合成膜の創製」

**代表**：小江誠司（九大院工）、**分担**：中井英隆（九大院工）

**役割分担**：人工光合成膜の機能発現とそのメカニズム解明、生体適応型感応性金属錯体の構築

**設定目的**：「pH・光・水素・酸素等の外部刺激に感応する高エネルギー金属錯体」と「自然から採取・精製した特異な性質を持つ細胞膜」の融合によって得られる外部刺激応答型の人工光合成膜を構築する。また、領域内共同研究を通して生体反応系における複合機能の解明をはかる。

**進展状況**：実験計画に沿って、新規な感応性金属錯体およびバイオ材料の探索研究を進めた。その結果、水素応答性のニッケル-鉄錯体、酸素応答性のニッケル-ルテニウム錯体、光応答性のガドリニウム錯体を合成することに成功した。さらに、阿蘇くじゅう国立公園より採取したサンプルから新規な微生物を単離することに成功した。順調に研究が進んでいる。

#### (A04-04)「生体酵素系に生成する感応性化学種の同定と機能解明」

**代表**：井上 豪（阪大院工）、**分担**：中村 努（産総研）、松村浩由（阪大院工）

**役割分担**：酵素中で発生する感応性化学種の構造解析、感応性化学種の構造-機能相関の解明、3次元立体構造情報の提供と新規な感応性化学種の設計

**設定目的**：生体系では、酵素触媒反応の過程で一過的に感応性化学種が生成し、特異な機能を発揮することがある。本研究では、種々の酵素で見られる準安定状態の構造を同定し、酵素の機能解明を行って、新しい合成化学への展開に有用な構造基盤を確立する。

**進展状況**：これまでに解析したものは由来の異なる、超好熱始原菌 (*Pyrococcus horikoshi*) 由来ペルオキシレドキシンの大量精製、および結晶化を行い、構造解析に成功した。また、結晶中で過酸化水素と反応させ、以前と同様に超原子価硫黄原子の構造を低温でトラップすることが可能か、また、種が異なれば、結晶化条件も異なり、より大型の結晶が得られ、中性子線構造解析が可能か、実験を行っている。順調に研究が進んでいる。

#### 4. 若手研究者の育成に係る取組状況（1 ページ程度）

領域内の若手研究者の育成に係る取組状況について記述してください。

真に独創的な新反応・新物性・新機能を開拓し科学と科学技術に革新をもたらすためには、異分野融合型の基礎化学研究が重要である。本領域では、学生を含む若い世代の研究者（40 歳程度まで）に、早い段階から広い視点を持って研究に取り組み、将来の科学と科学技術を支えるパイオニア的な研究成果を誘発するため、以下の若手育成事業を実施している。

##### 【若手海外派遣事業】

実施概要：総括班経費に若手海外派遣事業費として 100 万円程度を予算化し、本領域にて研究を実施している若手の代表研究者、分担研究者、連携研究者、学生を含む研究協力者を海外に派遣し、本領域で実施している研究内容を海外の一流研究者に紹介、議論し、研究交流を実施する。

実績① 海外派遣研究者：太田英輔（阪府大院工・助教、A02 班池田計画研究者の研究協力者）

日程：2013/11/18-22

内容：台湾・台湾交通大学の増原宏教授を訪問し、一電子 $\sigma$ 結合を有するラジカルイオン種に関する講演と討議を行った。続いて、台湾で行われた International Symposium on Organic Reaction 2013 (ISOR-11)に参加し、一電子 $\sigma$ 結合を有するラジカルイオン種に関するポスター発表と討議を行った。

実績② 海外派遣研究者：松井康哲（阪府大院工・博士研究員、A02 班池田計画研究者の研究協力者）

日程：2013/11/24-27

内容：韓国・ソウル大学校で行われた The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2013)に参加し、励起ビラジカルの発光に関するポスター発表と討議を行った。

実績③ 海外派遣研究者：山下 誠（中央大理工、A03 班計画研究代表者）

日程：2013/10/28-11/01

内容：香港科技大学の Zhenyang Lin 教授・北京大学深圳大学院の Jing Zhao 教授・香港中文大学の Zuwei Xie 教授を訪問し、ホウ素化学に関する議論を行った。特に Zhenyang Lin 教授とはこの訪問を機に非対称ジボラン化合物の特異な反応性の解明についての共同研究を開始し、論文を投稿・査読後に 2 回目の修正原稿を送付済である。

##### 【若手国際シンポジウムの開催】

実施概要：総括班経費に若手国際シンポ開催費として 100 万円程度を予算化し、本領域にて研究を実施している若手の代表研究者、分担研究者、連携研究者、学生を含む研究協力者によって国際シンポを開催し、海外の一流研究者との研究交流を実施する。

実績：The 1<sup>st</sup> International Symposium for Young Chemists

日程、場所：2013/12/2-3、TOKO ホテル、五反田（東京）

内容：A03 班の計画研究代表者である山下誠博士が主体となり、10 名(国内 5 名海外 5 名)の招待講演および 11 名のポスター発表からなる若手国際シンポジウムを開催した。国内の招待講演者は、将来を嘱望される本領域に所属する山下誠（A03 班計画研究代表者）、笹森貴裕（A03 班連携研究者）、斉藤尚平（A02 班研究協力者）、鈴木修一（A02 班公募研究代表者）、吉尾正史（A02 班公募研究者）であり、海外からの若手研究者 5 名のうち 3 名は国内で本領域の参画研究者の所属先を訪れ、講演および他の研究者との交流を行った。ポスター発表の 10 名（石田真太郎、山村正樹、古山溪行、石田豊、金川慎治、鷹谷絢、中本真晃、砂田祐輔、小室貴史、大木靖弘、亀尾一）も、元素化学の分野で将来を嘱望される研究者である。

## 5. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）（1 ページ程度）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

### 【領域内共同利用機器】

本領域研究を強力に推進するために、下記の領域内共同装置を平成 24 年度に購入した。

#### （1）高性能時間分解磁気共鳴装置（設置場所：広島大学、A02 班安倍）

光照射時に生じる短寿命化学種（＝感応性化学種）の同定を実施するために、レーザー同期核磁気共鳴分光装置を整備した。低温においてのみ安定に存在する化合物の新規分子構造の同定に有用に稼働している。A01 班の山本、A01 班の山子、A01 班の草間、A03 班の中沢との領域内共同研究に有効利用されている。

#### （2）単結晶 X 線解析装置（設置場所：京都大学、A03 班小澤）

分子性結晶の構造解析を効率的に行うため、分解能可変 X 線集光ミラーおよび CCD 検出器を搭載した単結晶 X 線構造解析装置を整備した。0.1 mm 角以下の微小結晶の構造解析に特に高い性能を有し、高周期典型元素化合物や遷移金属錯体などの感応性化学種の研究に威力を発揮している。設置機関に所属する A03 班の小澤と時任が協力し、領域研究者からの依頼測定にも対応している。

#### （3）超高感度等温滴定型カロリメーター（設置場所：大阪大学、A04 班井上）

酵素中に中間体として存在する超原子価硫黄化合物などの感応性化学種が大きな構造変化を起こす際に生じる熱の吸収や発生を捉える目的で購入した。感応性化学種を持った生体高分子の構造変化を捉えるには系の構築が重要でしばしば困難を伴うが、生体高分子同士が相互作用をする際に伴う構造変化を熱的に捉えることにも成功している。低分子と低分子の分子間相互作用を捉えることもでき、広く分子間相互作用を熱的に捉えることが可能になった。松尾貴史（A03）、的場康幸（A04）との共同研究に利用して、感応性化学種の機能解明に役立っている。

#### （4）フェムト秒レーザー（設置場所：分子科学研究所、A02 班古川（現新潟大））

高効率な光誘起伝導性物質の開拓、および、そのメカニズムを、蛍光一時間分解 ESR 同時測定システムを構築して解明することを目的として購入した。ドナー・アクセプター型光誘起伝導性 COF 物質の時間分解 ESR 測定により、電荷分離状態の実験的に捕捉し、そのメカニズムの一端を解明することに成功している。本領域で整備したフェムト秒レーザーシステムを利用して蛍光寿命測定は可能になった。これを時間分解 ESR 測定と組み合わせたシステム、25 年度に導入したロックインアンプを使用した電流検出型 ESR 測定システムを構築し、電荷分離状態の感応性化学種の機能解明に役立てる。

### 【計画研究で購入した主要な備品】

（1）高速計算機サーバ（A01 班中野）：高周期典型元素を含む開殻性化学種の構造・電子状態と光機能との相関を解析するために、大容量メモリを有する高速計算機サーバを整備した。特に計算量の大きな嵩高い保護基を有する系の構造最適化や高精度励起状態計算用として稼働している。また、この装置は、特に山本陽介（A01）、関口章（A02）、安倍学（A02）との共同研究に大いに活躍している。

（2）磁気攪拌機付低温恒温槽（A01 班岩本）：この装置は、種々の二官能性化学種の合成の際に極低温を維持しながら攪拌する装置であり、新分子の合成に当たり、常に有用に稼働している。この装置は共同研究を行う際の化合物合成に大変活躍している。



(3) 高速液体クロマトグラフ質量分析計(A02 班池田)：有機合成において、最終生成物はもちろん、数多くの合成中間体の確認・同定に質量分析は必要不可欠である。最新型の本備品は迅速で正確な質量解析を可能にするものであり、大いに活躍している。

(4) ライカマイクロシステムズ実体顕微鏡 (A03 班時任)：精密電子密度解析のために有用に稼働している。また、この装置は、橋爪大輔 (A01)、箕浦真生 (A01)、松尾司 (A01) との共同研究に大いに活躍している。

(5) バイオシェーカー (A04 班井上)：研究材料であるタンパク質試料を得るために有効に用いられている。研究員 (産総研テクニカルスタッフ・新山真由美) を雇用し、抗酸化タンパク質および金属タンパク質の精製・結晶化・測定・解析などあらゆる局面で大いに活躍している。

(6) 赤外分光計 (A04 班杉本)：酵素モデルにおける活性種を同定するために、購入し、クライオスタットと組み合わせることで低温でも測定できるように整備した。新規活性種の同定に有用に稼働している。25 年度にはセミ分取タイプ的高速液体クロマトグラフを購入し、触媒反応の生成物の分取、精製に利用している。

#### 【総括班経費】

総括班経費は、領域研究活動を強力に推進するための以下の経費に使用した。その結果、上述したように、計画班員と公募班員との多くの共同研究を誘発し、単独の研究グループではなし得ない基礎から応用に至る多彩な研究成果が生み出された。また、本研究領域の国際的認知を高めた。

(総括班経費総額) 平成 24 年度：520 万円、平成 25 年度：570 万円、平成 26 年度：580 万円

	公開シンポジウム開催経費	国内共同研究経費	若手育成経費	事務経費+その他
平成 24 年度	350 万円 (第 1 回公開シンポジウム、第 1 回国際シンポジウム)	無し	無し	170 万円
平成 25 年度	100 万円 (第 2 回公開シンポジウム)	97 万円	250 万円 (若手海外派遣 36 万円+第 1 回若手国際会議 200 万円)	123 万円
平成 26 年度 (予定)	100 万円 (第 3 回公開シンポジウム)	130 万円	250 万円 (若手海外派遣 100 万円+第 2 回若手国際会議 150 万円)	100 万円

## 6. 総括班評価者による評価（2ページ程度）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

各公開シンポジウムと国際シンポジウムにおいて、研究の進捗状況を説明し、評価委員の先生方から評価を頂いた。外国人評価委員の先生方には、研究業績リストと各研究者によって作成されたワンスライド要旨を送付し、評価を依頼した。本領域への評価は以下の通りである。

### 玉尾 皓平(理化学研究所基幹研究所・所長)

本研究が掲げる主テーマ「感応性化学種」は、物質機能の要となる高エネルギー状態の機能に関わる構造要素を保持したまま安定化して合成単離された化学種、と定義されるものである。安定化されているとはいえ、必然的に外部刺激に鋭敏であり、新たな機能性分子群の宝庫と言えよう。元素科学と構造化学、有機合成化学からのアプローチが見事に融合し、多様な魅力的な分子群の構築に成功している。中でも、14族や16族活性種を活用したラジカル電池の可能性を示した成果は特筆に値する。我が国の中堅研究者が取り組む本研究は、内外に新しい学術領域の存在を明確に示す活動となっており、高く評価するとともに、さらなる発展に期待したい。

### 吉良 満夫(東北大学・客員教授)

多様な元素の異なる特性を生かして、外部刺激に応答する様々な分子系を構築しようとする、本研究領域の目的に合致する形で、期待通りに優れた成果が得られつつあると評価できる。領域内の共同研究が効果的に進められているだけでなく、個々の研究者の独自の成果にも、多くの場合、異なる専門性を持つ他の研究者からの影響が強く反映されている。特色ある領域研究として、今後の研究の発展に大いに期待したい。

### 秋葉 欣哉(広島大学・名誉教授)

「特定」・「重点」・「新学術」の関連ある領域に関係してきた経験から一言を述べる。これらの全ての領域で、基礎的研究を基盤にしながらも、それらの機能や有用性を標榜してきているが、これがかなり困難であった。本領域研究でも、その機能と共同研究にかなりの力点がおかれているが、これらが上手に運営されている、と思われる。「重点化」以後、大学の教官が「忙しすぎる」状況下で、計画および公募の班員たちが良く努力し、所期の成果をあげている、と評価できる。

### 宮浦 憲夫(北海道大学大学院工学研究院・特任教授)

化学は元素の組み合わせと配列をもとに社会が求める多数の機能性物質を創成してきたが、感応性化学種に基づく物質化学はこのような時代の要請に応えるものである。なかでも、高周期元素や遷移金属の構造や中間体・遷移状態に関する基礎を重視し、ボトムアップを目指した物質科学が当該研究の大きな特徴であり、学術研究のみならず応用研究においても我が国の物質科学に大きく貢献すると期待される。我が国を代表する元素化学者を中心に組織された本事業は共同研究をまじえ活発に展開されており、すでに外部刺激応答材料、触媒機能材料、酵素機能材料などで新たな可能性を期待できる成果を得ていることは特筆される。

### 吉藤 正明(東北大学・名誉教授)

組織の中核をなす研究者の元素有機化学及び関連生物化学に関する研究業績は、質、量ともに卓越している。高周期典型元素、遷移金属等の元素の選択や特異構造の化学種の合成、高配位・低配位結合状態の実現、ラジカルやピラジカル、カチオン、アニオンの発生などの機能性発現に深い関連のある中間体・遷移状態に関する基礎的な物性や理論、反応性の研究、さらにその応用研究が多岐にわたり活発になされている。光、圧力、温度などの感応性新規材料、電池、触媒、酵素を含む新物質科学への展開が期待できる研究成果も芽生え、総括班が推し進める班員間の共同研究が活発に行われつつあり、新学術研究「感応性化学種が拓く新物質科学」は順調に進行しているように思われる。

### 小松 紘一(京都大学・名誉教授)

近年の「元素科学」の発展は目覚ましい。とりわけ、ここにまとめられた研究代表者による研究は、それぞれ各人の得意な元素化合物の特性を活かして、何らかの外部刺激に応答する活性種あるいはシステムを創り上げている点において、この学術領域の意義によくマッチしたものであると感じた。特にこれらの

成果の多くが、自由かつ的確な共同研究の結果であることも、新しい分野を切り拓く上で大きな意義を持つものだと思う。

P. P. Power (Univ. California, Davis, USA)

I have read with great pleasure the summaries of the accomplishments of various groups of researchers in the four different categories grouped under the Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas entitled "Stimuli-Responsive Chemical Species for the Development of Functional Reagents", coordinated by Professor Yohsuke Yamamoto. One cannot fail to be impressed by the quality and quantity (almost 300 papers!) of the new scientific results that have been generated as a result of the efforts of the members of the eighteen research groups involved. Several of the results have been highlighted by journals (e.g. *Angewandte Chemie*) or by magazines such as *Chemical and Engineering News*. Many of the journals in which the results have been published, such as *Angew. Chem.*, *Journal of the American Chemical Society*, and *Chemical Communications*, are top-ranked in the field. In addition, several of the participants have received awards for their scientific accomplishments during the course of this work. In my opinion, there can be no doubt that a huge amount of basic information has been obtained on the large variety of compounds that have been synthesized and characterized. The participants are to be congratulated on their accomplishments.

F. Mathey (Nanyang Tech. Univ., Singapore)

First of all, I would like to stress the enormous amount of high quality work done by Japanese chemists in heteroatom chemistry. This is all the more remarkable since this field of chemical research is neglected in the US. The work described here clearly demonstrates that a lot of exciting applications can be found in this area. Only in Germany can we find an effort of similar magnitude. When reading the report, I have been especially struck by the following results: 1) An energy storage system using a silicon-based radical with a remarkable stability (A. Sekiguchi); 2) The concept of  $\pi$  single bonded species (M. Abe); 3) New iridium catalysts based on sterically protected phosphalkenes (F. Ozawa); 4) The discovery of hypervalent sulphur in biological medium (T. Inoue); 5) Artificial photosynthetic membranes based on Ir, Mn, Gd complexes. I feel that this wealth of results will ignite a world-wide interest in the field of heteroatom chemistry.

Y. Apeloig (Israel Institute of Technology, Israel)

I was very impressed by both the quality (excellent international journals) and the quantity (more than 310 publications!) of the scientific output of the project after only 2 years of activity. This is remarkable-congratulations! In particular, the compounds containing silicon-silicon triple bonds, nucleophilic borons and those with 5- and 6-coordinate carbons are fundamentally highly interesting and have potential as stimuli-responsive chemical compounds.

I also want to mention that in the "kick-off" meeting of the project I was strongly impressed by the high-level presentations and by the enthusiasm of all participants from the project and its potential.

I see indeed interesting potential for applications of many of the new compounds that were already synthesized in this project and those that will be synthesized in the future.

In summary, I am very enthusiastic about this project, both scientifically and from an application viewpoint and strongly recommend to continue it for the next years.

K. Lammertsma (VU Amsterdam, The Netherlands)

The project, launched in 2012, had its first International Symposium in Hiroshima on March 26-27<sup>th</sup> with outstanding contributions, as documented in the book of abstracts. Many stimulating and match-making interactions took place. The inspiring event and motivating management is reflected in the tremendous scientific output by all the participating groups culminating in nearly 300 papers of which already 17 are collaborative projects. This bodes extremely well for the immediate future.

## 7. 主な研究成果（発明及び特許を含む）【研究項目毎に計画研究・公募研究の順に整理する】

（3 ページ程度）

現在実施している新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（発明及び特許を含む）について、現在から順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目毎に計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。

### 【A01 項目：新反応開拓のための感応性化学種】

#### （計画研究）

山本 陽介（広島大院理）

配位子の新規合成を達成し、上記超原子価 16 族元素アニオンおよびラジカルを単離・構造解析することができた。また、アニオンを電池の正極材料として用いることができることを明らかにできた。これらの研究成果は、A02 班の中野博士および A02 班の関口博士との共同研究による。

松尾 司（近大理工）

ゲルマノンの更なる反応性の開拓を目指して、イソシアニドとの反応を調査したところ、ゲルマニウム-酸素結合が切断されて、ゲルミレンとイソシアナートが生成することを見いだした。触媒量のゲルミレンの存在下、ピリジノオキシドとイソシアニドからピリジン とイソシアナートに変換されることを明らかにした。これらは、A01 班の橋爪博士との共同研究成果である。

岩本武明（東北大院理）

長寿命アンチモンおよびビスマス中心ラジカル合成及び単離可能なアンチモン中心ラジカル合成に成功した。単離可能なホスフィニルラジカルと 10 族及び 8 族金属との反応で配位子交換及び配位子変換反応を明らかにした。ケイ素二価化学種（シリレン）の特異な  $\pi$  電子系変換反応を明らかにした。これらは、A02 班の古川博士と AA03 班の砂田博士との共同研究成果である。

山子 茂（京大化研）

光の照射量を制御することで、有機テルル化合物から生成する炭素ラジカル生成量を制御できた。それにより、リビングラジカル重合（弱い光照射条件）から、重合末端でのラジカルカップリング反応（強い光照射条件）への選択的反応スイッチを達成した。これらは、A02 班の安倍博士との共同研究成果である。

#### （公募研究）

上野 圭司（群馬大院理工）

シリレン錯体の Si=W 結合への酸素原子付加によって、新たなシラノン錯体が生成することを見いだした。その錯体と  $H_2O$  との反応では、OH 基の付加や  $SiMe_3$  基の導入によって新規なシロキシエーテルが生じた。そのシロキシエーテルは、シラノン錯体に特徴的な反応が進行して得られた生成物である。

斎藤 雅一（埼玉大院理工）

THF による配位安定化を受けたプルンバシクロペンタジェニリデンの合成に成功し、これが溶液中で塩基フリーの反芳香族性を有するプルンバシクロペンタジェニリデンと平衡にあることを明らかにした。これらは、A01 班の箕浦博士との共同研究成果である。

狩野直和（東大院理）

ヒドロシリル基とホスフィンイミドを組み合わせさせた結果、水がトリガーとなってリン部位が還元され、ケイ素部位が酸化される反応性を見出した。その他に、5 配位リン-4 配位ホウ素間結合を持つ安定な化合物を合成した。これらは、A01 班の箕浦博士との共同研究成果である。

草間博之（学習院大理）

シロキシカルベン種の求電子性を利用した初めての合成反応に成功した。電子求引性基の導入により、シロキシカルベンならびにイリドの安定性が向上することと、反応の律速段階はイリドとアルケンとの [3+2] 付加環化反応の段階である事が判明した。これらは、A02 班の安倍博士との共同研究成果である。

村井利昭（岐阜大工）

5-アミノセレンアゾールを、セレンアミドジアニオンとセレンホルムアミドとの反応で、初めて合成した。化合物はアミノ基が大きくねじれた構造をしていた。緑色蛍光発光を示し、さらにサイクリックボルタンメトリーでは、可逆な一電子酸化波が観測された。これらは、A03 班の中沢博士との共同研究成果である。

俣野 善博（新潟大理）

ジアザポルフィリンを共有結合を介して二量化することにより、可視光～近赤外光を効率よく捕集する色素を構築できることが明らかとなった。また、得られた拡張  $\pi$  系の光物性と電気化学特性が架橋構造に強く依存することを実証した。これらは、A02 班の古川博士との共同研究成果である。

平尾泰一（阪大院理）

酸性条件下における酸化還元挙動から、プロトンが向かい合う 2 つのピリジン環の間に還元時に捕捉され、サンドイッチ構造をとることが示唆された。

箕浦真生（立教大・理）

本研究では、異なる酸化状態を有する 16 族元素感応性化学種の創製を目的とし、正電荷を有する色調可変トリアリアルテルロニウム塩の合成と性質解明、新規 4 価中性テトラアリアルテルルの四角錐構造発現の解明を重点課題として研究を進めた。その結果、16 族元素として初めての青または緑色を呈するテルロニウム塩の合成と構造を明らかにし、また、中性 4 価テトラアリアルテルルでは、固体状態で四角錐構造を有する化合物の合成単離に成功した。こ

<p>れらは、A01 班の山本博士、齊藤博士、砂田博士との共同研究成果である。</p>
<p>橋爪 大輔 (理研 CEMS)</p> <p>炭素上の不対電子が 2p 軌道に局在化していることを精密 X 線結晶構造解析により実測した。これらは、A03 班の伊藤博士との共同研究成果である。</p>
<p>鎌田賢司 (産総研)</p> <p>分子の二光子吸収特性はジラジカル性によって大きくスイッチングできることを示した。また、リン核アザポルフィリン誘導体は CT 性励起状態近傍にある励起状態により、光通信波長域 (~1500 nm) で強い二光子吸収を持つことが明らかになった。これらは、A01 班の山本博士と中野博士との共同研究成果である。</p>
<p>安藤香織 (岐阜大工)</p> <p>ジフェニルアルコキシシリル基を持つ新しい Peterson 試薬 <b>1</b> は極性の低い溶媒中 Li 塩基処理した後アルデヒドと反応させるとシス-<math>\alpha,\beta</math>-不飽和スルホンを高選択的に与える。一方、K 塩基はトランス体を主に与え、溶媒の極性が高いと選択性が低下した。アニオンが <b>A</b> のようなキレート構造をとるためと考えられる。</p>

## 【A02 項目：新物性創出のための感応性化学種】

<p>(計画研究)</p>
<p>関口 章 (筑波大数理)</p> <p>高周期典型元素有機ラジカル化合物を電極活物質とし、希少元素を使用しない二次電池の開発に成功した。ケイ素ラジカルを負極に、黒鉛を正極に、イオン液体を電解質に用いた二次電池は、高速充放電(高出力)特性、高温耐性や高いサイクル特性をもつ事がわかった。また、正極活物質として高周期 16 族元素アニオン種を用い、両極ラジカル反応蓄電池を開発することもできた。これらは、A02 班の中野博士および A01 班の山本博士との共同研究成果である。</p>
<p>山口茂弘 (名大院理)</p> <p>カルボカチオンと 3 配位ホウ素との等電子性を反映して、Mes<sub>2</sub>B 置換ボレピンに光照射すると、カルボカチオン類縁体と同様に 4<math>\pi</math> 電子環状反応が進行し、ボラタリル化合物が生成した。この反応は可逆であり、フォトクロミック分子系としての可能性をもつ。一方、他の Mes<sub>2</sub>B 置換ヘテロアレーンの光反応では、1、6-シグマトロピー型の反応が進行し、最終的にスピロボラインタンを与えた。これもホウ素化合物の新たな光反応様式である。これらの研究成果は、A03 班の時任博士、A04 班の吉澤博士との共同研究成果である。</p>
<p>安倍 学 (広島大院理)</p> <p>アゾ化合物の光脱窒素反応で生じるジラジカルには、封筒形ジラジカル(<math>\lambda_{\max}</math> 450 nm)と平面形ジラジカル(<math>\lambda_{\max}</math> 570 nm)が存在することが明らかになり、生成物の立体選択性を制御する事が分かった。これらの研究成果は、A01 班の中野博士との共同研究成果である。</p>
<p>池田 浩 (阪府大院工)</p> <p>メチレンシクロプロパンへの直接光照射によりピラジカルの発生に成功し、二色ダブルレーザー法によりの <math>F_{FL}</math> を決定することが出来た。さらには、「励起状態 C-C 結合開裂一発光」を発見した。</p>
<p>(公募研究)</p>
<p>小林長夫 (東北大院理)</p> <p>フタロシアニン類縁体リン錯体の合成を行い、その特異な光特性を明らかにした。フタロシアニンリン錯体においては 1000 nm を超える光吸収・発光を観測した。またテトラアザポルフィリンリン錯体において、CT 遷移の増強に基づく可視域全体の強い光吸収が見られた。これらは、A01 班の橋爪博士との共同研究成果である。</p>
<p>鍋島 達弥 (筑波大数理物質)</p> <p>外部環境に応答する柔軟な構造を持つ BODIPY を合成した。この BODIPY は溶媒によって蛍光特性が変化した。また、同じ配位子を用いて蛍光性高配位スズ錯体を合成した。</p>
<p>吉尾 正史 (東大院工)</p> <p>極性基としてスルホニル基およびホスフィンオキシド基を有する屈曲性分子や円錐状分子が一次元自己組織化し、強誘電性カラムナー液晶相を発現することを見出した。さらに、ウレタン部位を導入したビスフェニルスルホン誘導体が、有機溶媒をゲル化し、電場配向性ファイバーを形成することが明らかとなった。</p>
<p>西田 純一 (兵庫県立大学)</p> <p>イミド化合物にオリゴチオフェンを導入することで TL の発光色を変化させることができた。電荷移動に由来する固体物性変化が観察された。カルバゾールにトリフルオロメチルフェニル基が導入された化合物は TL を示し、イリジウム錯体を加えることで TL の発光色を変化させることができた。</p>
<p>森田 靖 (愛工大工)</p> <p>平面 <math>\pi</math> 電子系のスピン非局在型安定中性ラジカルである 6-オキソフェナレノキシルにヘリセン型のキラリティを導入した新たな安定有機中性ラジカルを合成し、結晶中でラセミ体として存在することを明らかにした。これらの研究成果は、A02 班の鈴木博士との共同研究成果である。</p>
<p>灰野岳晴 (広島大院理)</p> <p>金属間相互作用と双極子-双極子相互作用を駆動力に自己集合するらせん集合体を開発した。この集合体は集合状態に特異的に円偏光発光を示した。周囲をを Fréchet デンドロンで修飾したグラフェン量子ドットを合成した。周囲を修飾することで量子ドットを白色に発光させることに成功した。これらは、A01 班の山子博士との共同研究成果である。</p>

<p>金川 慎治 (九大先導研)</p> <p>ONS 三座キレート配位子を用いた新規アニオン性 Fe(III)スピン転移の開発に成功した。これとカチオンラジカル種の有機導電性分子とを複合化することで、「有機導電性—磁性ハイブリッド分子」を得ることに成功した。特に BO との複合体は金属伝導を示すことを見出した。A04 班の吉澤博士との共同研究を実施しており、未発表の成果が得られている。</p>
<p>西長 亨 (首都大院理工)</p> <p>実験と理論計算の両面から、上図のような置換基をもつジチエニルピロールラジカルカチオンはバナナ形の <math>\pi</math> ダイマーを形成し、またベンゾ縮環が <math>\pi</math> 共役オリゴマーラジカルカチオンのジラジカル性を高めることを明らかにした。これらはらせん構造を有する <math>\pi</math> 共役オリゴマーを構築する上で、重要な構成要素になることが期待される。</p>
<p>鈴木修一 (阪市大院理)</p> <p>トリフェノチアジニルボランを設計・合成し、その一電子酸化体におけるホウ素-窒素結合に関して調査した。一電子酸化体において、各種スペクトルから電荷とスピンは一つのフェノチアジンに局在化していることが分かった。結晶構造解析において、ホウ素とカチオン性窒素との結合が顕著に伸長していることがわかり、ホウ素の空の p 軌道とラジカルカチオン性の窒素の p 軌道は電子的相互作用を避けることが分かった。これらは、A02 班の森田博士との共同研究成果である。</p>
<p>櫻井 英博 (阪大院工)</p> <p>スマネンのベンジル位を酸素化した化合物「スマネントリオン」は良好な多電子受容体としての性質を有し、ラジカルアニオン体ではスピンがおわん曲面全体に非局在化し、近赤外領域全域にわたる幅広い吸収を示した。A02 班の安倍博士との共同研究を実施しており、未発表の成果が得られている。</p>
<p>中野 秀之 (豊田中研)</p> <p>14 族元素ラジカルは電池の負極材料として高速充放電、かつサイクル安定性に優れた系であることが明らかになった。一方、16 族元素アニオンは、正極材料として電気化学的に酸化・還元可能な系であることが明らかになったが、ラジカル体が電解液に溶出する課題も明らかになった。これらは、A01 班の山本博士、A02 班の関口博士との共同研究成果である。</p>

### 【A03 項目：新触媒開発のための感応性化学種】

<p>(計画研究)</p>
<p>小澤文幸 (京大化研)</p> <p>P=C 結合を有するホスファアルケン類は極めてエネルギー準位の低い <math>\pi^*</math> 軌道を持ち、遷移金属に対して強い <math>\pi</math> 受容性を発揮する。我々は、この特異な配位子特性を用いて、ピリジン系 PNP ピンサーイリジウム(I)錯体の反応性を大幅に向上できることを見出した。具体的には、ノンイノセントな PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子 (PPEP/PPEP*) を開発し、不活性結合の活性化と不活性小分子の触媒的変換に応用した。これらは、A04 班の吉澤博士との共同研究成果である。</p>
<p>橋本久子 (東北大院理)</p> <p>金属-ゲルマニウム三重結合を持つゲルミリン錯体は、<math>\alpha,\beta</math>-不飽和ケトン 2 分子を取り込み、ワン・ポットでオキサゲルマサイクル骨格を持つ <math>h^3</math>-アリル錯体を与えることを見出した。この結果は、錯体の三重結合に対し位置選択的に [2+4] 環化付加が 2 回起こったことを示しており、新規触媒反応開発の足掛かりになると期待される。</p>
<p>山下 誠 (中央大理工)</p> <p>新規に合成した非対称ジボラン化合物が一酸化炭素およびイソニトリルと反応することを見いだした。後者の反応は遷移金属を用いない穏和な三重結合切断反応として非常に珍しい例である。この反応は見方を変えるとホウ素配位子がもう一つのホウ素原子のルイス酸性を制御しているとも考えられる。A02 班の古川博士との共同研究を実施している。</p>
<p>時任 宣博 (京大化研)</p> <p>1、2-ジプロモジシレンと <i>N</i>-ヘテロ環状カルベン (NHC) との反応によって新規低原子価ケイ素化学種を創製するとともに、ホスフィド-ホスファアルケン型キレート配位子を持つロジウム錯体を合成し、ヒドロシリル化反応に触媒活性を持つことを見出した。これらは、A02 班の松尾博士と A01 班の橋爪博士との共同研究成果である。</p>
<p>(公募研究)</p>
<p>有澤美枝子 (東北大院薬)</p> <p>ジホスフィンやジスルフィド、硫黄単体等の低極性化合物をヘテロ元素試薬として用いることが出来た。ロジウム触媒的に様々な芳香族 C-F、C-S、C-P、C-Se、C-Te 結合を活性化し、アリアル基を種々の高周期ヘテロ元素上に転位する反応を見いだした。</p>
<p>高尾 俊郎 (東工大大院理工)</p> <p>三重架橋ポリレン錯体と水との光反応において、水素の脱離を促進させた場合には三重架橋オキソポリレン錯体が選択的に生成し、水素の脱離を抑制した場合には三核平面を跨った B-C 結合形成が進行し <math>Ru_3</math> 面上に <math>BC_2</math> 三員環を有する錯体が選択的に得られることが明らかとなった。この結果は、ヒドロキシポリレン中間体の存在と分子内ポリレン移動が B-O 結合を維持したまま進行することを示唆するものであった。</p>
<p>竹内 大介 (東工大資源研)</p> <p>擬 C2 対称 Pd 錯体に対して光学活性添加剤を作用させることで不斉を誘起することができる。これを利用し、メチルシクロペンテン類の不斉重合や Regiodivergent 型の重合を達成した。</p>

伊藤 繁和 (東工大院理工)
パイ受容性 DPCB 配位子の平面分子構造は、二核金錯体化によって特異な金触媒活性とねじれ DPCB 骨格に由来するキラリティ特性を発現させる。A03 班の小澤博士との共同研究を実施している。
鷹谷 絢 (東工大院理工)
ケイ素配位子の動的挙動を鍵とするポリルパラジウム錯体形成の新しい反応機構を発見した。パラジウム-水素結合とホウ素-ホウ素結合との $\sigma$ -結合メタセシス 2 通りの可逆な反応経路を見いだした。5 配位ポリルパラジウム錯体の立体異性体の作り分けに成功し、Turnstile 機構による熱的異性化である事を見いだした。この研究成果は、A01 班の安藤博士との共同研究の成果である。
諸熊奎治 (京都大学)
ランタニドルイス酸触媒による向山アルドール反応における水分子の役割を見いだした。ベンゾシクロブテノールの Rh 触媒による開環反応における $sp^3$ - $sp^2$ 対 $sp^3$ - $sp^3$ 位置選択性を明らかにした。
松尾 貴史 (奈良先端大物質創成)
O アデニル酸キナーゼの基質結合・生成物放出に伴うタンパク質構造変化に着目し、酵素反応に呼応したピレン蛍光特性の双方向スイッチングやフェナントロリン銅錯体による DNA 切断活性制御システムを構築することに成功した。これらは、A04 班の松村博士との共同研究成果である。
砂田 祐輔 (九大先導研)
反応系中で発生させた低配位活性種“ML <sub>2</sub> ” (M = Fe、Ru)を用いることで、通常困難な 4 置換アルケンを含む様々なアルケンの高効率的な水素化反応の開発に成功した。
中沢 浩 (阪市大院理)
鉄錯体とヒドロシランを用いて、チオ尿素から脱硫脱水素反応を進行させ、カルボジイミドが生成する反応を見出した。また反応中間体である N-シリル化 $\eta^2$ -アミジノ鉄錯体の単離に成功した。また、鉄錯体触媒共存下で、2 級チオアミドとヒドロシランを反応させると、脱硫および水素移動反応が進行してイミンが生成することを見出した。反応中間体である鉄カルベン錯体の単離を通して、反応機構の解明を行った。
松坂 裕之 (阪府立大院理)
アミド架橋 2 核 Ru サイトに m-プルンピレン部位を導入した分子の合成に成功し、その Ru-Pb 結合が、多重結合性を有する Ru <sub>2</sub> ユニットからの $\sigma$ および $\pi$ 逆供与により形成されていることを明らかにした。

#### 【A04 項目：生体反応解明のための感応性化学種】

(計画研究)
吉澤一成 (九大先導研)
本研究では、酵素触媒反応種の状態変化と活性制御を目指す事を重点課題とし量子化学計算による理論研究を進めた。その結果、研究代表者グループ独自の研究として、鉄と銅を活性中心に持つ 2 種類のメタン酸化酵素の反応機構についての新たな知見を得た。また、詳細な配座解析による Maruoka 触媒のエナンチオ選択性の理論解析、分子ワイヤーの電子輸送過程解析などで大きな成果を挙げることができた。これらは、A02 班の山口博士、A04 班の小島博士、A03 班の小澤博士、A04 班の杉本博士との共同研究成果である。
杉本秀樹 (阪大院工)
感応性金属酵素のモデル錯体を合成し、同定した。いくつかのモデル錯体は酵素活性中心様の化学的反応性を再現し、中心金属を置換したモデル錯体では触媒活性の向上が見られた。これらは、A04 班の小倉博士との共同研究成果である。
小江誠司 (九大院工)
新規な感応性高エネルギー金属錯体として、(1) 水素応答性のイリジウム錯体、(2) 酸素応答性のマンガン錯体、(3) 光応答性のガドリニウム、(4) 水の酸化を行うマンガン錯体の合成およびその性質を明らかにすることに成功した。さらに、新規な単離細胞膜となるバイオ材料を探索する中で、(1) 新規な水素酸化酵素 ([NiFeSe] ヒドロゲナーゼ) の精製、(2) 阿蘇くじゅう国立公園より採取したサンプルからは新規な微生物 ( <i>Exiguobacterium</i> sp. OS-77) の単離に成功した。この研究成果は、A04 班の吉澤博士との共同研究の成果である。
井上 豪 (阪大院工)
<i>A. pernix</i> Prx で発見された超原子価硫黄原子は、他の生物種由来酵素でも存在が示唆され、普遍的であった。その機能解明のため、SACLA の利用も有効であることが判明した。また、ピレン修飾アデニル酸キナーゼの構造解析を行い、修飾ピレンのエキシマ形成の様子が原子レベルで初めて明らかとなった。これらは、A03 班の松尾博士との共同研究成果である。
(公募研究)
石森浩一郎 (北大院理)
ミトコンドリア呼吸鎖におけるシトクロム <i>c</i> -シトクロム <i>c</i> 酸化酵素間での電子伝達複合体形成のための相互作用を検討し、構造制御による電子伝達機構を提案することが出来た。また、ヘム制御蛋白質における酸素の活性化とその機能制御機構を検討し、ヘムが生体内でシグナル伝達分子として機能していることを提案した。
松井 敏高 (東北大多元研)
IsdG 型ヘム分解酵素は、基質のヘムを極度に歪ませることで「CO を発生しない新たな分解反応」を誘起していることを見いだした。この特殊な機構の解明を目指し、鍵中間体の一つ (酸素結合型ヘム) の補足・同定にも成功した。
藤澤 清史 (茨城大理)

種々の銅および鉄を含む錯体を合成し、酸素との反応を検討しメタンモノオキシゲナーゼの反応性を明らかにした。さらに、その反応中間体の詳細な電子構造の解明と反応機構の検討を行った。これらは、A04 班の小島博士との共同研究成果である。

小島隆彦 (筑波大数物)

Ru(IV)-オキソ錯体はアクア配位子を介して基質と水素結合を形成し、C-H 結合の酸化を行うことがわかった。そのアダクト形成により遷移状態への移行がエントロピー支配で進行し、酸化反応速度が、基質の C-H 結合の解離エネルギーに依存しないことがわかった。これらは、A04 班の藤澤博士との共同研究成果である。

大木靖弘 (名大院理)

かさ高い置換基で覆われたアニオン性[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]クラスターは、対カチオンとの相互作用や溶媒和が抑制される。従って大きい負電荷を持つ還元型のクラスターは不安定化され、より負電荷の小さい酸化型クラスターが安定化される。炭化水素基がクラスターの安定酸化状態に与えるこの効果は、タンパク中の疎水基が酸化還元電位にもたらす効果と関連深い。これらは、A01 班の松尾博士、A03 班の時任博士との共同研究成果である。

増田 秀樹 (名工大院工)

チロシナーゼ活性中心として推定されている2つの構造、m-h<sup>2</sup>:h<sup>2</sup>-パーオキソ二核銅(II)錯体種及びビス m-オキソ二核銅(III)錯体種を、配位子の立体反発を利用することにより初めて作り分けに成功した。また、それらについてフェノラートとの反応性を検討したところ、前者においてのみ反応が進行し、カテコールを生成し、これがチロシナーゼの活性中間体であることを提唱した。これらは、A04 班の的場博士との共同研究成果である。

的場 康幸 (広島大院医歯薬保健)

溶液中の吸収および共鳴ラマンスペクトル解析から、チロシナーゼ反応は  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -二核銅錯体 ( $\lambda_{\text{max}} \sim 350 \text{ nm}$ ) の形成を経て進行することが明らかとなった。X線結晶構造解析からは、酸素添加反応に先立って、Cu<sup>A</sup>が水酸基の方へ移動することが示された。これらは、A04 班の小倉博士との共同研究成果である。

太田 雄大 (兵庫県立大学)

低温電気化学ラマン分光セルの設計と製作を完了した。また、生体の効率的な酸素活性化において要となる多核銅中心に結合した活性酸素中間体の分子構造解明に貢献すべく、反応中間体の合成と捕捉、および分光学的解析に成功した。これらは、A04 班の小江博士と中井博士との共同研究成果である。

小倉 尚志 (兵庫県立大院生命理)

インドールアミン2、3-ジオキシゲナーゼのヘムにおける Fe-His 伸縮振動数を共鳴ラマン分光法で調べたところ、基質が結合すると His から Fe への電子供与が大きくなって O-O 結合を切れやすくする、という微調整が行なわれることがわかった。これらは、A04 班の杉本博士との共同研究成果である。



## 8. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5 ページ程度）

現在実施している新学術領域研究（公募研究含む）の研究課題を元に発表した研究成果（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。論文の場合、現在から順に発表年次をさかのぼり、計画研究・公募研究毎に順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に\*印を付してください。また、一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

○主な原著論文(領域内の共同研究の成果には◎印をつけた)

### <A01 班・計画研究>

1. ◎T. Agou, N. Hayakawa, \*T. Sasamori, \*T. Matsuo, D. Hashizume, \*N. Tokitoh, "Reactions of Diaryldibromodisilenes with NHCs: Formation of Formal Bis-(NHC) Adducts of Silyliumylidene Cations", *Chem. A Eur. J.*, in press. (A01 班計画研究松尾と A03 班計画研究時任と A01 班公募研究橋爪との共同研究)
2. ◎B. Li, S. Tsujimoto, Y. Li, H. Tsuji, K. Tamao, D. Hashizume, \*T. Matsuo, "Synthesis and Characterization of Diphosphenes Bearing Fused-Ring Bulky Rind Groups", *Heteroatom Chem.* in press. (A01 班計画研究松尾と A03 班計画研究時任と A01 班公募研究橋爪との共同研究)
3. ◎K. Tanifuji, N. Yamada, T. Tajima, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, K. Tamao, Y. Ohki, \*K. Tatsumi, "A Convenient Route to Synthetic Analogues of the Oxidized Form of High-Potential Iron-Sulfur Proteins," *Inorg. Chem.*, **53**, 4000–4009 (2014). (A01 班計画研究松尾と A03 班計画研究時任と A04 班公募研究大木との共同研究)
4. ◎M. Kobayashi, N. Hayakawa, K. Nakabayashi, \*T. Matsuo, D. Hashizume, H. Fueno, K. Tanaka, \*K. Tamao, "Highly Coplanar (*E*)-1,2-Di(1-naphthyl)disilene Involving a Distinct CH- $\pi$  Interaction with the Perpendicularly Oriented Protecting Eind Group," *Chem. Lett.*, **43**, 432–434 (2014). (A01 班計画研究松尾と A01 班公募研究橋爪との共同研究)
5. ◎T. Fukuoka, K. Uchida, Y. Mo Sung, J.-Y. Shin, S. Ishida, J. M. Lim, S. Hiroto, K. Furukawa, D. Kim, T. Iwamoto, \*H. Shinokubo, "Near-IR Absorbing Nickel(II) Porphyrinoids Prepared by Regioselective Insertion of Silylenes into Antiaromatic Nickel(II) Norcorrole", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1506-1509 (2014). (Selected as an inside cover) (A01 班計画研究岩本と A02 班 A02 班計画研究古川との共同研究)
6. \*K. Yoneda, H. Matsui, K. Fukuda, S. Takamuku, R. Kishi, \*M. Nakano, "Open-shell characters and second hyperpolarizabilities for hexagonal graphene nanoflakes including boron nitride domains", *Chem. Phys. Lett.*, 595-596, 220-225 (2014).
7. Y. Nakamura, T. Arima, \*S. Yamago, "Modular Synthesis of Mid-Chain Functionalized Polymers by Photoinduced Diene- and Styrene-Assisted Radical Coupling Reaction of Polymer-End Radicals", *Macromolecules*, **47**, 582-588 (2014).
8. ◎\*K. Kamada, S. Fuku-en, S. Minamide, K. Ohta, R. Kishi, M. Nakano, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Higashikawa, K. Inoue, S. Kojima, \*Y. Yamamoto, "Impact of Diradical Character on Two-Photon Absorption: Bis(acridine) Dimers Synthesized from an Allenic Precursor," *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (1), 232-241 (2013). (A01 班計画研究山本・中野(雅)と A01 班公募研究鎌田との共同研究)
9. ◎ S.-i. Fuku-en, J. Yamamoto, M. Minoura, S. Kojima, and \*Y. Yamamoto, "Synthesis of New Dipyrido-Annulated N-Heterocyclic Carbenes with Ortho-Substituents," *Inorg. Chem.*, **52**(20), 11700–11702 (2013). (A01 班計画研究山本と A01 班公募研究箕浦との共同研究)
10. A. Shimizu, R. Kishi, \*M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki, M. Miyata, \*Y. Tobe, "Indeno[2,1-b]fluorene: A 20- $\pi$ -Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6076-6079 (2013). (back cover article)
11. \*T. Iwamoto, F. Hirakawa, S. Ishida, "A Two-Coordinate Palladium Complex with Two Dialkylphosphinyl Ligands," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 12111–12114 (2012).
12. ◎ T. Iwamoto, Y. Watanabe, H. Takaya, T. Haino, N. Yasuda, \*S. Yamago, "Size- and Orientation-Selective Encapsulation of C<sub>70</sub> by Cycloparaphenylenes", *Chem. Eur. J.*, **19**, 14061-14068 (2013). (A01 班計画研究山子と A02 班公募研究灰野との共同研究)

他 60 報

### <A01 班・公募研究>

1. ©T. Furuyama, T. Yoshida, D. Hashizume, \*N. Kobayashi, "Phosphorus(V) Tetraazaporphyrins: Porphyrinoids showing an Exceptionally Strong CT Band between the Soret and Q bands," *Chem. Sci.*, in press, DOI: 10.1039/c4sc00569d. (A01 班公募研究橋爪と A02 班公募研究小林の共同研究)
2. L. C. Pop, N. Kurokawa, H. Ebata, K. Tomizawa, T. Tajima, M. Ikeda, M. Yoshioka, M. Biesemans, R. Willem, M. Minoura and \*M. Saito, "Synthesis and Structures of Monomeric Group 14 Triols and their Reactivity", *Can. J. Chem.*, in press, DOI: 10.1139/cjc-2013-0496 (A01 班公募研究齊藤と箕浦の共同研究)
3. ©Y. Daicho, N. Kano, M. Yukimoto, M. Minoura, \*T. Kawashima, "Synthesis, Structure, and Thermolysis of Tetracoordinated  $\lambda$ 4,2-Selenazetidines Bearing Two Chiral Centers at the 3- and 4-Positions" *Heteroat. Chem.* in press, DOI: 10.1002/hc.21177. (A01 班公募研究狩野と箕浦の共同研究)
4. ©\*Y. Matano, D. Fujii, T. Shibano, K. Furukawa, H. Nakano, T. Higashino, H. Imahori, "Covalently Linked 5,15-Diazaporphyrin Dimers: Promising Scaffolds for Highly Conjugated Azaporphyrin  $\pi$ -System," *Chem. Eur. J.*, **20**, 3342-3349 (2014). (A01 班公募研究俣野と A02 計画研究古川との共同研究)
5. ©M. Hatanaka, M. Saito, M. Fujita and \*K. Morokuma, " $\sigma$ -Aromaticity in Hexa-Group 16 Atom-Substituted Benzene Dications. A Theoretical Study", *J. Org. Chem.*, **79**, 2640-2646 (2014). (A01 班公募研究斎藤と A03 班公募研究諸熊との共同研究)
6. ©\*M. Saito, T. Akiba, M. Kaneko, T. Kawamura, M. Abe, M. Hada and M. Minoura, "Synthesis and Structures of Lewis Base Stabilized Plumbacyclopentadienylidenes and their Reactivity", *Chem. Eur. J.*, **19**, 16946-16953 (2013). (A01 班公募研究斎藤と箕浦の共同研究)
7. E. Watanabe, A. Kaiho, H. Kusama, \*N. Iwasawa, "Cobalt-Salen Complex Catalyzed Oxidative Generation of Alkyl Radicals from Aldehydes for the Preparation of Hydroperoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11744-11747 (2013).
8. \*T. Murai, Y. Maekawa, M. Monzaki, T. Ando, T. Maruyama, "Anti-Markovnikov Hydrophosphoroselenoylation of Alkenes Using Phosphorodiselenoic Acid Esters Leading to the Formation of Phosphonoselenoic Acid Esters," *Chem. Commun.* **49**, 9675-9677 (2013).
9. ©\*S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, "Direct Arylations for Study of the Air-Stable P-Heterocyclic Biradical: From Wide Electronic Tuning to Characterization of the Localized Radicalic Electrons," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 17610-17616 (2013). (A01 班公募研究橋爪と A03 班公募研究伊藤の共同研究)
10. \*K. Ando, M. Okumura, S. Nagaya, "Highly Z-Selective Synthesis of  $\square\square\square$ -Unsaturated Nitriles Using Horner-Wadsworth-Emmons Reaction," *Tetrahedron Lett.*, **54**, 2026-2028 (2013).

他 21 報

### <A02 班・計画研究>

1. ©A. Fukazawa, H. Oshima, S. Shimizu, \*N. Kobayashi, and \*S. Yamaguchi, "Dearomatization-Induced Transannular Cyclization: Synthesis of Electron-Accepting Thiophene-S,S-Dioxide-Fused Biphenylene", *J. Am. Chem. Soc.*, in press. (A02 班計画研究山口と A02 班公募研究小林との共同研究)
2. V. Ya. Lee, S. Aoki, M. Kawai, T. Meguro, \*A. Sekiguchi, "Stibasilene Sb=Si and Its Lighter Homologues: A Comparative Study" *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6243-6246 (2014).
3. Y. Inagaki, M. Nakamoto, \*A. Sekiguchi, "A Diels-Alder Super Diene Breaking Benzene into C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> Units" *Nat. Commun.*, **5**:3018 doi: 10.1038/ncomms4018 (2014).
4. ©H. Maruyama, \*H. Nakano, M. Nakamoto, \*A. Sekiguchi, "High-power Electrochemical Energy Storage System Employing Stable Radical Pseudocapacitors" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 1324-1328 (2014). (A02 班計画研究関口と A02 班公募研究中野 (秀) との共同研究)
5. Y. Li, K.-W. Huang, Z. Sun, R. D. Webster, Z. Zeng, W. Zeng, C. Chi, \*K. Furukawa and \*J. Wu, "A kinetically blocked 1,14:11,12-dibenzopentacene: a persistent triplet diradical of a non-Kekulé polycyclic benzenoid hydrocarbon", *Chem. Sci.*, **5**, 1908-1914 (2014).
6. ©Iida, S. Saito, T. Sasamori, \*S. Yamaguchi, "Borylated Dibenzoborepin Synthesized via Skeletal Rearrangement and its Photochromism Based on Bora-Nazarov Cyclization," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3760-3764 (2013). Highlighted in SYNFACTS (A02 班計画研究山口と A03 班計画研究連携研究者笹森と

の共同研究)

7. ©\*A. Fukazawa, H. Oshima, Y. Shiota, S. Takahashi, \*K. Yoshizawa, \*S. Yamaguchi, “Thiophene-Fused Bisdehydro[12]annulene that Undergoes Transannular Alkyne Cycloaddition Either by Light or Heat,” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1731-1734 (2013). *Highlighted in SYNFACTS* (A02 班計画研究山口と A04 班計画研究吉澤との共同研究)
8. T. Nakagaki, T. Sakai, T. Mizuta, Y. Fujiwara, \*M. Abe, “Kinetic Stabilization and Reactivity of  $\square$ -Single Bonded Species: Alkoxy Group Effect on the Lifetime of Singlet 2,2-Dialkoxy-1,3-diphenyloctahydropentalene-1,3-diyls”, *Chem. Eur. J.*, **19**, 10395-10404 (2013).
9. J. Ye, Y. Fujiwara, \*M. Abe, “Substituent Effect on the Energy Barrier for  $\sigma$ -Bond Formation from  $\square$ -Single Bonded Species, Singlet 2,2-Dialkoxycyclopentane-1,3-diyls”, *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, 925-933 (2013).
10. Y. Matsui, D. Kawahara, E. Ohta, \*H. Ikeda, “The Lifetime and Efficiency of Triplet–Triplet Fluorescence from the Excited State of a TMM Biradical Determined Using Transient Emission Spectroscopy on Two-color Two-laser Flash Photolysis,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7064-7069 (2013).
11. Y. Kano, F. Tanaka, E. Ohta, K. Mizuno, \*H. Ikeda, “DFT Studies of Unique Stereoelectronic Effects of Substituents on Divergent Reaction Pathways of Methylenecyclobutanone Radical Cation,” *Tetrahedron* **68**, 5564–5571 (2012).

他 41 報

#### <A02 班・公募研究>

1. R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, \*T. Haino, “White-Light-Emitting Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots,” *Angewandte Chemie International Edition* in press. DOI: 10.1002/anie.201311248.
2. \*N. Shibata, S. Mori, M. Hayashi, M. Umeda, E. Tokunaga, M. Shiro, H. Sato, T. Hoshi, \*N. Kobayashi, “A Phthalocyanine-Subphthalocyanine Heterodinuclear Dimer: Comparison of Spectroscopic Properties with Those of Homodinuclear Dimers of Constituting Units” *Chem. Commun.*, **50**, 3040-3043 (2014).
3. T. Furuyama, K. Satoh, T. Kushiya, \*N. Kobayashi, “Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence Beyond 1000 nm” *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 765-776 (2014).
4. K. Mukai, Y. Kato, \*H. Nakano, “Understanding the Zero-strain Lithium Insertion Scheme of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ : Structural Changes at Atomic Scale Clarified by Raman Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2992-2999 (2014).
5. S. Akine\*, S. Sairenji, T. Taniguchi, and T. Nabeshima\* "Stepwise Helicity Inversions by Multi-Sequential Metal Exchange" *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12948-12951 (2013).
6. ©\*S. Ito, Y. Ueta, T. T. T. Ngo, M. Kobayashi, D. Hashizume, J.-i. Nishida, Y. Yamashita, K. Mikami, “Direct Arylations for Study of the Air-Stable  $\square$ Heterocyclic Biradical: From Wide Electronic Tuning to Characterization of the Localized Radicalic Electrons,” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 17610–17616 (2013). (A01 公募研究橋爪と A02 公募研究西田と A03 班公募研究伊藤との共同研究)
7. ©K. Ayabe, \*K. Sato, S. Nakazawa, S. Nishida, K. Sugisaki, T. Ise, \*Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, S. Suzuki, \*K. Okada, \*T. Takui, “Pulsed electron spin nutation spectroscopy for weakly exchange-coupled multi-spin molecular systems with nuclear hyperfine couplings: a general approach to bi- and triradicals and determination of their spin dipolar and exchange interactions,” *Mol. Phys.*, **111**, 2767-2787 (2013). (A02 班公募研究森田と鈴木の共同研究)
8. ©Ueda, S. Suzuki, K. Yoshida, K. Fukui, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, \*Y. Morita, “Hexamethoxyphenalenyl as a Possible Quantum Spin Simulator: An Electronically Stabilized Neutral  $\pi$  Radical with Novel Quantum Coherence Owing to Extremely High Nuclear Spin Degeneracy,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 4795-4799 (2013). (A02 班公募研究森田と鈴木の共同研究)
9. ©T. Liu, H. Zheng, S. Kang, Y. Shiota, S. Hayami, M. Mito, \*O. Sato, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, \*C. Duan, “Light-induced Spin-crossover Actuated Single-chain Magnet,” *Nature Commun.*, **4**, 2826/1-6 (2013). (A02 班公募研究金川と A04 班計画研究吉澤との共同研究)
10. ©Z.-Y. Li, J.-W. Dai, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa, \*O. Sato, “Multi-Step Spin Crossover Accompanied by Symmetry Breaking in an Fe(III) Complex: Crystallographic Evidence and DFT Studies,”

- Chem. Eur. J.*, **19**, 12948-12952 (2013). (A02 班公募研究金川と A04 班計画研究吉澤との共同研究)
11. \*M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, \*T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, \*K. Müllen "Pyrrole-Fused Azacoronene Family: The Influence of Replacement with Dialkoxybenzenes on the Optical and Electronic Properties in Neutral and Oxidized States," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8031-8040 (2013).
  12. S. Suzuki, K. Yoshida, M. Kozaki, \*K. Okada, "Syntheses and Structural Studies of Tris(*N*-phenothiazinyl)borane and its Radical Cation," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 2499-2502 (2013).
  13. ©\*T. Liu, D.-P. Dong, S. Kanegawa, S. Kang, \*O. Sato, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Hayami, S. Wu, \*C.-Y. Duan, "Reversible Electron Transfer in a Linear {Fe<sub>2</sub>Co} Trinuclear Complex Induced by Thermal Treatment and Photoirradiation," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 4367-4370 (2012). (A02 班公募研究金川と A04 班計画研究吉澤との共同研究)

他 50 報

#### <A03 班・計画研究>

1. K. Nagata, T. Agou, \*N. Tokitoh, "Syntheses and Structures of Terminal Arylalumylene Complexes," *Angew. Chem. Int. Ed.* in press, DOI: 10.1002/anie.201310559.
2. Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, \*K. Yoshizawa, \*F. Ozawa, "Mechanism of N-H Bond Cleavage of Aniline by a Dearomatized PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complex of Iridium(I)," *Organometallics*, **33**, 715-721 (2014). (A03 班計画研究小澤と A04 班計画研究吉澤との共同研究)
3. T. Fukuda, \*H. Hashimoto, \*H. Tobita, "Reactions of a Tungsten-Germolyne Complex with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones: Complete Cleavage of the W=Ge Bond and Formation of Two Types of  $\eta^3$ -Germoxyallyl Tungsten Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 80-83 (2014).
4. ©Y.-H. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, \*K. Yoshizawa, \*F. Ozawa, "Facile N-H Bond Cleavage of Ammonia by an Iridium Complex Bearing a Non-innocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11791-11794 (2013). (A03 班計画研究小澤と A04 班計画研究吉澤の共同研究)
5. M. Wakioka, Y. Kitano, \*F. Ozawa, "A Highly Efficient Catalytic System for Polycondensation of 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene via Direct Arylation," *Macromolecules*, **46**, 370-374 (2013).
6. T. Agou, K. Nagata, \*N. Tokitoh, "Synthesis of a Dialumene-Benzene Adduct and Its Reactivity as a Synthetic Equivalent of a Dialumene," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10818-10821 (2013).
7. M. Sakagami, \*T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, \*N. Tokitoh, "1,2-Bis(ferrocenyl)dipnictenes: Bimetallic Systems with a Pn=Pn Heavy  $\sigma$ -Spacer (Pn: P, Sb, and Bi)," *Bull. Chem. Soc. J.*, **86**, 1132-1143 (2013). Selected as BCSJ Award Article.
8. T. Miyada, \*M. Yamashita, "Oxygenation of a Ruthenium Complex Bearing a PBP-Pincer Ligand Inducing the Formation of a Boronate Ligand with a Weak Ru-O Bond," *Organometallics* **32**, 5281-5284 (2013).
9. Y. Masuda, M. Hasegawa, \*M. Yamashita, K. Nozaki, N. Ishida, M. Murakami, "Oxidative Addition of a Strained C-C Bond onto Electron-Rich Rhodium(I) at Room Temperature," *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7142-7145 (2013).
10. ©T. Agou, Y. Sugiyama, \*T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J. D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, \*N. Tokitoh, "Synthesis of Kinetically Stabilized 1,2-Dihydrodisilenes," *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4120-4123 (2012). (A03 班計画研究時任と A01 班公募研究橋爪との共同研究)

他 47 報

#### <A03 班・公募研究>

1. ©K. Fukumoto, A. Sakai, T. Murai, \*H. Nakazawa, Transformation of RN=CHPh to R(R'<sub>3</sub>Si)NCH<sub>2</sub>Ph in the Catalytic Desulfurization of Secondary Thioamide with R'<sub>3</sub>SiH Promoted by an Iron Complex, *Heteroatom. Chem.*, **2014**, in press. (A01 班公募研究村井と A03 班公募研究中沢との共同研究)
2. M. Ito, M. Itazaki, \*H. Nakazawa, "Selective Boryl Silyl Ether Formation in the Photoreaction of Bisboryloxide/Boroxine with Hydrosilane Catalyzed by a Transition-Metal Carbonyl Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, in press (DOI: 10.1021/ja500465x)
3. G. Li, \*M. Arisawa, \*M. Yamaguchi, "Rhodium-Catalyzed Synthesis of Unsymmetrical Di(aryl/heteroaryl)

- methanes Using Aryl/Heteroarylmethyl Ketones via CO-C Bond Cleavage,” *Chem. Commun.* **50**, 4328-4330 (2014).
- L. Ding, N. Ishida, M. Murakami, and \*K. Morokuma, “ $sp^3-sp^2$  vs  $sp^3-sp^3$  C-C Site-Selectivity in Rh-Catalyzed Ring Opening of Benzocyclobutenol: A DFT Study”, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 169–178 (2014).
  - T. Kaneko, \*T. Takao, H. Suzuki, “A Triruthenium Complex Capped by a Triply Bridging Oxoboryl Ligand” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11884-11887 (2013).
  - \*D. Takeuchi, Y. Chiba, S. Takano, K. Osakada “Double-Decker-Type Dinuclear Nickel Catalyst for Olefin Polymerization: Efficient Incorporation of Functional Co-monomers,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12536-12540 (2013).
  - \*S. Ito, M. Kobayashi, K. Mikami, “Through-space Electrostatic Interaction between the Electron-donating 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl Units,” *Org. Lett.*, **15** (13), 3404–3407 (2013).
  - N. Kirai, J. Takaya, \*N. Iwasawa, “Two Reversible sigma-Bond Metathesis Pathways for Boron-Palladium Bond Formation: Selective Synthesis of Isomeric Five-Coordinate Borylpalladium Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 2493-2496 (2013).
  - M. Hatanaka and \*K. Morokuma, “Theoretical Study of Mukaiyama-Aldol Reaction Catalyzed by Water-Tolerant Lanthanide Lewis Acid”, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13972–13979 (2013).
  - A. Fujii, S. Hirota, \*T. Matsuo, “Reversible Switching of Fluorophore Property Based on Intrinsic Conformational Transition of Adenylate Kinase during Its Catalytic Cycle”, *Bioconjugate Chem.* **24**, 1218–1225 (2013).

他 24 報

#### <A04 班・計画研究>

- H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Sasada, K. Nakajima, \*K. Yoshizawa, \*Y. Nishibayashi, “Unique Behavior of Dinitrogen-Bridged Dimolybdenum Complexes Bearing PNP Pincer Ligand toward Catalytic Reduction of Molecular Dinitrogen into Ammonia,” *Nature Commun.*, in press (2014).
- ©T. Ishizuka, S. Ohzu, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, \*T. Kojima, “Hydrogen Atom Abstraction Reactions Independent of C-H Bond Dissociation Energies of Organic Substrates in Water: Significance of Oxidant-Substrate Adduct Formation,” *Chem. Sci.*, **5**, 1429-1436 (2014). (A04 班計画研究吉澤と A04 公募研究小島の共同研究)
- © T. Ishizuka, Y. Saegusa, Y. Shiota, K. Ohtake, K. Yoshizawa, \*T. Kojima, “Multiply-Fused Porphyrins—Effects of Extended  $\pi$ -Conjugation on the Optical and Electrochemical Properties,” *Chem. Commun.*, **49**, 5939-5941 (2013). (A04 班計画研究吉澤と A04 公募研究小島の共同研究)
- ©T. Sawaki, T. Ishizuka, M. Kawano, Y. Shiota, \*K. Yoshizawa, \*T. Kojima, “Complete Photochromic Structural Change of Ruthenium(II)-Diimine Complexes Based on the Control of the Excited States by Metallation,” *Chem. Eur. J.*, **19**, 8978-8990 (2013). (A04 班計画研究吉澤と A04 公募研究小島の共同研究)
- ©H. Mitome, T. Ishizuka, Y. Shiota, \*K. Yoshizawa, \*T. Kojima, “Heteronuclear  $Ru^{II}Ag^I$  Complexes Having a Pyrroloquinolinequinone (PQQ) Derivative as a Bridging Ligand,” *Inorg. Chem.*, **52**, 2274-2276 (2013). (A04 班計画研究吉澤と A04 公募研究小島の共同研究)
- T. Yoshimaru, M. Komatsu, T. Matsuo, Y.-A. Chen, Y. Murakami, K. Mizuguchi, E. Mizohata, T. Inoue, M. Akiyama, R. Yamaguchi, S. Imoto, S. Miyano, Y. Miyoshi, M. Sasa, Y. Nakamura, and T. Katagiri, “Targeting BIG3-PHB2 interaction to overcome tamoxifen resistance in breast cancer cells”, *Nature Communications*, **4**, 2443 (2013).
- ©T. Kikunaga, T. Matsumoto, T. Ohta, H. Nakai, \*Y. Naruta, \*K.-H. Ahn, \*Y. Watanabe, \*S. Ogo, “Isolation of a  $Mn^{IV}$  Acylperoxo Complex and Its Monooxidation Ability,” *Chem. Commun.*, **49**, 8356–8358 (2013). (A04 計画研究小江と A04 公募研究太田との共同研究)
- \*S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka, T. Ohhara, “A Functional [NiFe]hydrogenase Mimic That Catalyzes Electron and Hydride Transfer from  $H_2$ ,” *Science*, **339**, 682-684 (2013).
- ©T. Tano, Y. Ohkubo, A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, and \*S. Itoh, “Redox Properties of Mononuclear Copper(II)-Superoxide Complex Having a Distorted Tetrahedral Geometry”, *Inorg.*

- Chem.*, **52**, 10431-10437 (2013). (A04 班計画研究杉本と A04 班公募研究小倉との共同研究)
10. ©T. Tano, Y. Ohkubo, A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, and \*S. Itoh, “Redox Properties of Mononuclear Copper(II)-Superoxide Complex Having a Distorted Tetrahedral Geometry”, *Inorg. Chem.*, **52**, 10431-10437 (2013). (A04 班計画研究杉本と A04 班公募研究小倉との共同研究)
  11. ©\*H. Sugimoto, K. Hatakeda, K. Toyota, S. Tatemoto, M. Kubo, T. Ogura, and \*S. Itoh, “A New Series of Bis(ene-1,2-dithiolato)tungsten(IV), -(V), -(VI) Complexes as Reaction Centre Models of Tungsten Enzymes: Preparation, Crystal Structures and Spectroscopic Properties”, *Dalton Trans.*, **42**, 3059-3070 (2013).(selected for a front cover picture of the issue) (A04 班計画研究杉本と A04 班公募研究小倉との共同研究)
  12. ©\*H. Sugimoto, S. Tatemoto, \*K. Toyota, K. Ashikari, M. Kubo, T. Ogura, and \*S. Itoh, “Oxo-Sulfido- and Oxo-Selenido-Molybdenum(VI) Complexes Possessing Olefinic Dithiolene Ligand Related to the Active Sites of Hydroxylases of Molybdoenzymes: Low Temperature Preparation and Characterisation”, *Chem. Comm.*, **49**, 4358-4360 (2013).(selected for a front cover picture of the issue) (A04 班計画研究杉本と A04 班公募研究小倉との共同研究)
  13. M. Yuki, H. Tanaka, K. Sasaki, Y. Miyake, \*K. Yoshizawa, \*Y. Nishibayashi, “Iron-Catalyzed Transformation of Molecular Dinitrogen into Silylamine under Ambient Conditions,” *Nature Commun.*, **3**, 1254/1-6 (2012).
- 他 70 報

#### <A04 班・公募研究>

1. S. Ozaki\*, T. Sato, T. C. Migita, T. Uchida, K. Ishimori, “Spectroscopic Studies on HasA from *Yersinia pseudotuberculosis*,” *J. Inorg. Biol.* in press (2014).
2. T. Hatanaka, \*Y. Ohki, \*K. Tatsumi, “Coupling of an N-Heterocyclic Carbene on Iron with Alkynes to Form  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Diimine Ligands,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2727-2729 (2014).
3. R. Nishimura, T. Shibata, I. Ishigami, T. Ogura, H. Tai, S. Nagao, T. Matsuo, S. Hirota, O. Shoji, Y. Watanabe, K. Imai, S. Neya, A. Suzuki, \*Y. Yamamoto, "Electronic control of discrimination between O<sub>2</sub> and CO in myoglobin lacking the distal histidine residue", *Inorg. Chem.*, **53**, 1091-1099 (2014).
4. T. Stahl, K. Müther, \*Y. Ohki, \*K. Tatsumi, \*M. Oestreich, “Catalytic Generation of Boremium Ions by Cooperative B–H Bond Activation: The Elusive Direct Electrophilic Borylation of Nitrogen Heterocycles with Pinacolborane,” *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10978-10981 (2013).
5. M. F. Qayyum, R. Sarangi, K. Fujisawa, T. D. P. Stack, K. D. Karlin, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, “L-edge X-ray Absorption Spectroscopy and DFT Calculations on Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Species: Electrophilic Reaction Coordinate of Side-on Peroxo Cu(II)<sub>2</sub> Bridged Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 17417–17431 (2013).
6. T. Ishizuka, M. Sankar, \*T. Kojima, “Control of the spatial arrangements of supramolecular networks based on saddle-distorted porphyrins by intermolecular hydrogen bonding”, *Dalton Trans.*, **42**, 16073-16079 (2013).
7. A. Takai, T. Yasuda, T. Ishizuka, T. Kojima, \*M. Takeuchi, “A Directly-Linked Ferrocene– Naphthalenediimide Conjugate: Precise Control of Stacking Structures of  $\pi$ -Systems by Redox Stimuli”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 9167-9171 (2013).
8. T. Inomata, H. Tanabashi, Y. Funahashi, T. Ozawa, \*H. Masuda, “Adsorption and Detection of Escherichia coli using an Au substrate modified with a catecholate-type artificial siderophore-Fe<sup>3+</sup> complex,” *Dalton Trans.*, **42**, 16043-16048 (2013).
9. T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa, \*H. Masuda, “A Phosphonium-type Ionic Liquid-modified Au Electrode: A New Platform for Entrapping Functional Molecules on Substrate Surfaces,” *Chem. Commun.*, **49**, 10184-10186 (2013).
10. Y. Matoba, N. Tanaka, M. Noda, F. Higashikawa, T. Kumagai, \*M. Sugiyama, “Crystallographic and Mutational Analyses of Tannase from *Lactobacillus plantarum*,” *Proteins*, **81**, 2052-2058 (2013).
11. K. Park, C. B. Bell III, L. V. Liu, D. Wang, G. Xue, T. Kwak, S. D. Wong, K. M. Light, J. Zhao, E. E. Alp, Y. Yoda, M. Saito, Y. Kobayashi, T. Ohta, M. Seto, L. Que Jr,\* E. I. Solomon,\* “Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopic and Computational Study of High-valent Diiron Complexes Relevant to Enzyme Intermediates” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110**, 6275-6280 (2013).
12. S. Nagatomo, M. Nagai, T. Ogura, \*T. Kitagawa, "Near-UV circular dichroism and UV resonance Raman spectra of tryptophan residues as a structural marker of proteins", *J. Phys. Chem. B*, **117**, 9343-9353 (2013).

○班員より公表された学術論文・特許数一覧

	A01 班	A02 班	A03 班	A04 班	領域全体
原著論文	103	115	91	129	438
著書	2	7	0	0	9
総説・解説	10	21	18	13	62
特許	0	6	2	1	9
合計	115	149	111	143	518

○ホームページ

<http://www.strecs.jp/>

○主催シンポジウム

第 1 回公開シンポジウム（平成 24 年 9 月 29 日：京都大学・宇治おうばくプラザ）

第 1 回国際シンポジウム（平成 25 年 3 月 27 日－28 日：広島・メルパルク広島）

第 2 回公開シンポジウム（平成 25 年 6 月 10 日－11 日：九州大学・医学部百年記念講堂）

第 1 回若手国際シンポジウム（第 2 回国際シンポジウム）（平成 25 年 12 月 2 日－3 日：東京・TOKO ホテル）

第 3 回公開シンポジウム（平成 26 年 6 月 16 日－17 日：筑波・つくば国際会議場）

○共催・協賛シンポジウム会議等

第 13 回日本蛋白質科学会年会ワークショップ「タンパク質反応における感応性化学種」（平成 25 年 6 月 12 日：鳥取）

日米シンポジウム「有機元素化学の最先端と展望」，日本化学会春季年会特別企画，（平成 26 年 3 月 29 日：名古屋大学）

The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules（平成 26 年 4 月 1 日－6 日：広島・アステールプラザ）

第 41 回生体分子科学討論会（平成 26 年 6 月 6 日－7 日：九州大学西新プラザ）

○一般向けアウトリーチ活動

平成 25 年 4 月 3 日：茨城県立竜ヶ崎第一高等学校 核磁気共鳴測定，筑波大学，高校生（3 名）（A02 班，鍋島達弥）

平成 25 年 7 月 20 日 豊田西高校 SSH

「機能をもつ有機分子をつくる」実験講義，参加者 15 名（A02 班，山口茂弘）

平成 25 年 8 月 7-8 日：夢化学 21 に出展（A02 班，灰野岳晴）

平成 25 年 8 月 8 日：高校生のための一日体験化学教室（東京大学）、講演「液晶の構造と機能を探る」（A02 班，吉尾正史）

平成 25 年 8 月 8-9 日：新潟大学オープンキャンパスで研究内容をポスター発表した。（A01 班，俣野 善博）

平成 25 年 8 月 9 日：一日体験化学教室，筑波大学，高校生（14 名）（A02 班，鍋島達弥）

平成 25 年 8 月 25 日：筑波大学大学説明会，筑波大学，高校生およびその保護者（55 名）（A02 班，鍋島達弥）

平成 25 年 10 月 11 日～：高校生・大学教養課程向け教科書「トロウ 一般化学」の翻訳（進行中）（A01 班，狩野直和）

平成 25 年 10 月 26-27 日：青少年のための科学の祭典に出展（A02 班，安倍 学）

平成 25 年 10 月 22 日 出張講義、講義題目：色香・情報を分子がつくる

滋賀県立守山高等学校 参加生徒 2 年生のうち 20 名、90 分（A01 班，村井 利昭）

平成 25 年 10 月 29 日：出張講義「Liquid Crystals-A simple view on a complex matter」，福島県立磐城高校，高校生（40 名）（A02 班，鍋島達弥）

平成 25 年 11 月 7 日京都府立南陽高校「分野別進路研究会」化学にて、出張講義「コンピュータで化学反

応の世界を探る」を行った。(A03 班, 諸熊奎治)

平成 25 年 11 月 19 日: 久留米大学附設中学校 社会見学受け入れ (A04 班, 吉澤 一成)

研究室ウェブサイトにて第 1 回若手国際シンポジウムの様子を掲載した。これに加えて Twitter で情報拡散を行っている。(A02 班, 山下誠)

平成 25 年 12 月 12 日 出張講義、講義題目: 色香・情報を分子がつくる

名古屋市立桜台高等学校 参加生徒 2 年生のうち 35 名、90 分 (A01 班, 村井 利昭)

平成 25 年 12 月 25 日: 筑波大学 SS リーグ化学実験, 筑波大学, 小中高校生 (16 名) (A02 班, 鍋島達弥)

平成 26 年 3 月 15 日: 京都大学附置研究所・センターシンポジウム/京都大学仙台講演会で「社会と科学者」をテーマに一般市民を対象に講演 (A01 班, 山子 茂)

平成 26 年 3 月 16 日: 未来の科学者育成プロジェクト事業 第 2 回科学研究コンテスト兼茨城県高校生科学研究発表会, 筑波大学, 高校生 (35 名) (A02 班, 鍋島達弥)

平成 26 年 3 月 30 日: 日本化学会市民公開講座の企画と運営 (A01 班, 狩野 直和)

#### ○主な報道

平成 25 年 10 月 3 日ワイリー・サイエンスカフェ (<http://www.wiley.co.jp/blog/pse/?p=23729>)に掲載 (A03 高尾)

平成 25 年 12 月 5 日: "Synthesis and Structures of Lewis Base Stabilized Plumbacyclopentadienylidenes and their Reactivity"が *Chemistry A European Journal* の back cover になった。(A01 齊藤)

平成 25 年 12 月 12 日: 「鉛を骨格に含む反芳香族化合物プルンバシクロペンタジエニリデンの THF 配位による安定化」に関する研究が, 日経産業新聞に掲載された。(A01 齊藤)

平成 25 年 12 月 17 日「資源の制約を解消するケミストリー」に関する研究が日本経済新聞に掲載 (A03 中沢)

平成 25 年 12 月 24 日「資源の制約を解消するケミストリー」に関する研究が日本産業新聞に掲載 (A03 中沢)

平成 26 年 1 月 6 日付: 「Radical Approach to Better Batteries」に関する研究が, C&E News (January 6, 2014, vol. 92, p. 21) に掲載 (A02 中野、関口)

平成 26 年 4 月 22 日: 「オリゴチオフェンラジカルカチオンの  $\pi$  ダイマー」に関する研究が, *Advances in Engineering* (<http://advancesENG.com/>) で紹介される。(A02 西長)

平成 26 年 4 月 30 日: "Quantum-Chemical Analyses of Aromaticity, UV Spectra, and NMR Chemical Shifts in Plumbacyclopentadienylidenes Stabilized by Lewis Bases"が *Journal of Computational Chemistry* の back cover になった。(A01 齊藤)

「東大と九大、鉄触媒でアンモニア合成」(A04 班, 吉澤 一成)

平成 24 年 12 月 5 日、YAHOO ニュース

平成 24 年 12 月 6 日、マイナビニュース

平成 24 年 12 月 7 日、日経産業新聞

平成 24 年 12 月 26 日、化学工業日報

平成 25 年 1 月 8 日、日本経済新聞

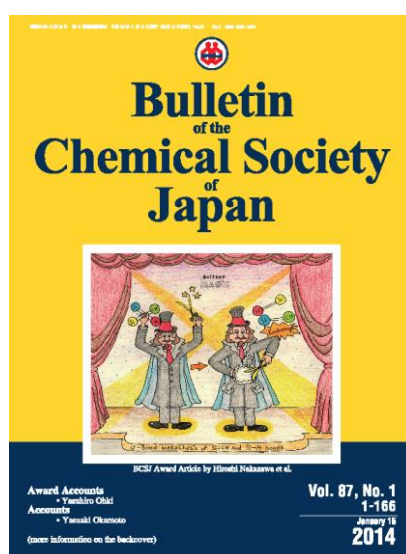
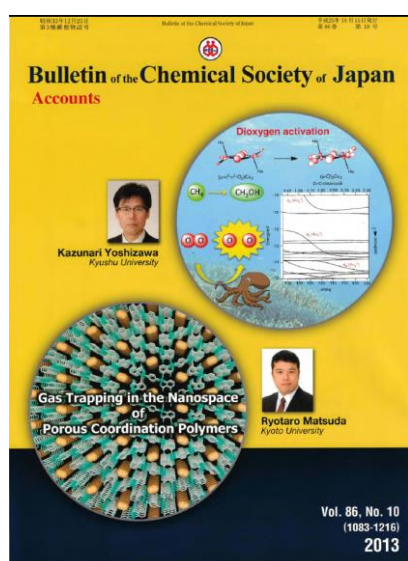
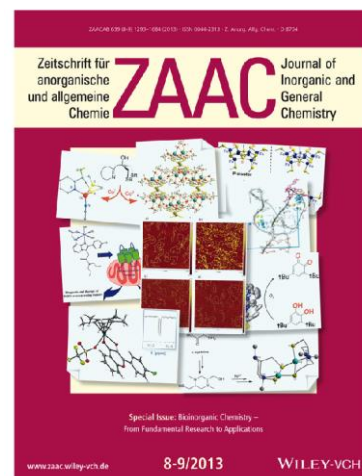
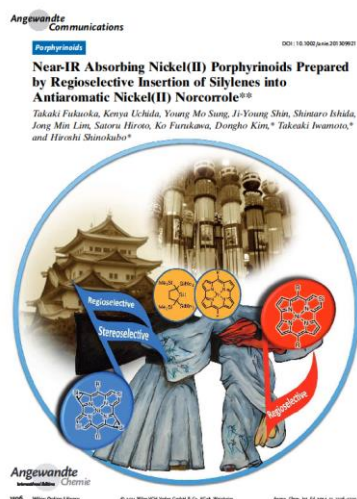
「九大と東大、アンモニアの常温常圧合成で触媒機能解明」(A04 班, 吉澤 一成)

平成 26 年 4 月 28 日、Nature Japan

平成 26 年 4 月 30 日、日刊工業新聞



○主な論文のカバーピックアップ



○主な受賞

- 平成 24 年 6 月 28 日：卓越した教育研究活動により，大阪府立大学から表彰 池田 浩 (A02 班)
- 平成 24 年 10 月 19 日：分子科学討論会 2012 東京 優秀講演賞 岸 亮平 (A01 班)，
- 平成 24 年 11 月 2 日：電子スピンスイエンズ学会奨励賞 古川 貢 (A02 班)
- 平成 24 年 11 月：日本結晶成長学会第 29 回論文賞受賞 井上 豪・松村浩由 (A04 班)
- 平成 25 年 2 月 13 日：平成 24 年度日本化学会学術賞 小江誠司 (A04 班)
- 平成 25 年 2 月 4 日：第 9 回日本学術振興会賞受賞 山口茂弘 (A02 班)
- 平成 25 年 4 月 13 日：平成 25 年度文部科学大臣表彰科学技術賞 (研究部門) 小江誠司 (A04 班)
- 平成 25 年 3 月 6 日：筑波大学 2012 Best Faculty Member 賞 関口 章 (A02 班)
- 平成 25 年 3 月 28 日：日本化学会第 31 回学術賞 櫻井 英博 (A02 班)
- 平成 25 年 3 月 31 日：大阪府立大学より学位授与による本学の発展への寄与による表彰 池田 浩 (A02 班)
- 平成 25 年 5 月 23 日：第 4 回ブリヂストンソフトマテリアルフロンティア賞奨励賞 竹内 大介 (A03 班)
- 平成 25 年 6 月 20 日：日本接着学会技術賞 (大塚化学株式会社 亀島隆氏、安井勝氏、河野和浩氏との共同受賞) 山子 茂 (A01 班)
- 平成 25 年 7 月：BCSJ Award 鷹谷 絢 (A03 班)
- 平成 25 年 8 月 6 日：「平成 25 年度 大阪大学総長顕彰 研究部門」を授与された。森田 靖 (A02 班)
- 平成 25 年 10 月 8 日：Alexander von Humboldt Research Award (Re-invitation) 時任宣博 (A03 班)

平成 25 年 10 月 15 日：日本化学会欧文誌論文賞（BCSJ 賞）笹森貴裕・時任宣博（A03 班）  
 平成 25 年 10 月 21 日：IUPAC Distinguished Award 2013 for Novel Materials and their Synthesis 櫻井 英博（A02 班）  
 平成 25 年 10 月 25 日：ケイ素化学協会奨励賞 砂田 祐輔（A03 班）  
 平成 25 年 11 月 3 日：錯体化学会賞 増田 秀樹（A04 班）  
 平成 25 年 11 月 29 日：日本セラミックス協会学術賞 中野 秀之（A02 班）  
 平成 26 年 1 月 BJSC Award 中沢 浩（A03 班）  
 平成 26 年 2 月 17 日：有機合成化学協会 2013 年度宇部興産研究企画賞 吾郷友宏（A03 班）  
 平成 26 年 2 月 20 日：有機合成化学奨励賞 鷹谷 絢（A03 班）  
 平成 26 年 3 月 27 日：第 28 回若い世代の特別講演証 砂田 祐輔（A03 班）

○受賞数一覧

研究代表者・分担者・連携研究者の受賞	24 件
研究協力者（学生を含む）の受賞	91 件

## 9. 今後の研究領域の推進方策（2 ページ程度）

今後どのように領域研究を推進していく予定であるか、研究領域の推進方策について記述してください。また、領域研究を推進する上での問題点がある場合は、その問題点と今後の対応策についても記述してください。また、目標達成に向け、不足していると考えているスキルを有する研究者の公募班での重点的な補充や国内外の研究者との連携による組織の強化についても記述してください。

### 【研究領域の推進方法の概要】

本新学術領域では、新反応、新物性、新触媒の創出を目指して新規な感応性化学種の合成と機能開発に取り組むとともに、生体酵素系における感応性化学種の発見と機能解明に取り組み、これらを統合して独創的な機能性物質群を創造することを目的としている。

機能に優れた新しい感応性化学種において初めて可能となる物性・機能の発現には、異なる学問分野の研究者による密な情報交換と研究連携が必須である。その考えのもと、計画班員のみならず公募班員も含んだ領域内共同研究を強力に推進してきた。その結果、領域内共同件数は 100 を超え、領域研究の前半ステージでの目標である機能に優れた感応性化学種の発見と合理合成法の開拓に成功している。

平成 26 年 10 月以降の領域研究の後半ステージでは、前半ステージで確立した共同研究を基盤とし、領域研究で開発された感応性化学種を機能性物質へと応用展開する。新反応と新触媒の開発においては、高周期元素の特性を活かしたラジカル反応制御法と不活性小分子や不活性結合の活性化法の開発に取り組む。新物性の探索研究においては、開殻系分子のレドックス制御、スピン配列制御、励起状態制御を重点課題とし、機能性材料への応用をはかる。酵素系においては、反応活性種と反応機構を解明し、人工酵素の構築に挑戦する。すなわち、領域研究知見の集約化をもとに感応性化学種の化学の一般化と先鋭化をはかり、個別研究では実施不可能な複合型物質創製研究を展開する。

### 【領域内共同研究・連携研究の更なる推進のための方策】

前半ステージでの研究成果を基盤として、後半ステージでは、異分野融合型の連携研究を一層強力に推進するため、以下の 4 つの具体的な取り組みを行う。

#### （1）総括班経費から支出する各研究者への共同研究旅費の増額

研究者間の共同研究から広がりのある真の新しい研究が生まれていく状況の中で、公募班員が加わった平成 25 年度から共同研究件数が飛躍的に増加した。そのため、予想を上回る共同研究旅費の負担が各班員にかかっている。対応策として、共同研究と連携研究の成果を最優先事項とし、今後開催するシンポジウム等において、大学施設等の活用により会場費等の使用にかかる総括班経費を節減し、共同研究旅費に充当する。可能であれば、総括班への 50 万円程度の新たな予算配分を切望する。

#### （2）領域内の理論化学者、分析化学者、材料化学者の増員

本領域研究では、新たな感応性化学種を創りだす合成化学者と、物性や機能を予測・評価・解析できる理論化学者や分析化学者、さらには電池などの開発に必要な材料化学者との研究連携が重要であり、計画研究の代表者や分担者に、該当分野を先導する複数の研究者を加えて新学術領域を構成した。公募班員が加わった平成 25 年度以降の予想を上回る共同研究の結果、共同研究者からの依頼測定、依頼計算に迅速に対応すべき状況が生じている。このままでは、後半ステージの設定目標の重要な柱のひとつである「機能性材料への応用」の目標達成に支障をきたす可能性がある。そこで、領域研究 3 年目の平成 27 年度からの公募班員の採用にあたり、公募要項に「理論研究者、分析研究者、材料研究者の採用を優先」することをより明確に記載する。また、26 年度中においても、本領域に必要な人材を、班友等の研究協力者として領域研究に加えていくことにしている。

### (3) テーマ集約型シンポジウムの実施

前述したように、領域研究の前半ステージにおいて、本研究領域が目指す異分野融合型研究が公募班員にも浸透し、強固な項目内および項目間の連携・共同研究により「機能に優れた感応性化学種」の発見と合理合成法の開拓に成功している。後半ステージでは、より深化した連携研究を実施して感応性化学種を機能性物質に応用展開する。すなわち、「感応性化学種の化学」を一般化の段階から、先鋭化の段階へとシフトする。そのため、幅広いテーマを取り扱う公開シンポジウムだけでなく、よりテーマを絞り込んだミニシンポジウムや研究会を実施し、個別研究では実施不可能な複合型連携研究を実践的に展開する。具体的には、今年度開催する若手国際シンポジウムを機能材料への展開に焦点をあてた感応性化学種の発見を目指す内容に集約する。また、生体反応系における感応性化学種に関するシンポジウムを開催し、酵素系における反応活性種の発見とその役割の解明に繋がる研究を強力に推進する。

### (4) 領域内共同研究・連携研究フォーラムの設置

新たな取り組みとして、領域ホームページにパスワードにより保護した共同・連携研究フォーラムのページを作成し、領域内研究者が自由に、研究を実施する上での相談内容、共同研究の申し込み等が書き込める方策を講じる。

#### 【国内外の研究者との連携による組織の強化について】

基本的には、これまで実施してきた年1回の公開シンポジウムと国際シンポジウムをフォーラムとする本領域研究の連携強化を諮る。生体反応系における感応性化学種特別シンポジウムを含む今後のシンポジウムの予定は以下の通りである。

平成26年6月16-17日：第3回公開シンポジウム つくば

平成26年8月頃：生体反応系における感応性化学種特別シンポジウム 大阪

平成26年12月頃：第2回若手（第4回国際）国際シンポ 仙台

平成27年6月頃：第4回公開シンポジウム 名古屋

平成27年12月：第5回国際シンポジウム ハワイ Pacificchem 2015 のセッションとして開催

平成28年6月頃：第5回公開シンポジウム 大阪

平成29年3月頃：第6回国際シンポジウム 広島

#### 【若手育成事業について】

##### (若手海外派遣事業)

総括班経費に若手海外派遣事業費として100万円程度を予算化し、本領域にて研究を実施している若手の代表研究者、分担研究者、連携研究者、学生を含む研究協力者を海外に派遣し、本領域で実施している研究内容について海外の一流研究者との議論を含めた交流を諮る。

##### (若手国際シンポジウムの開催)

実施概要：総括班経費に若手国際シンポ開催費として150万円程度を予算化し、本領域にて研究を実施している若手の代表研究者、分担研究者、連携研究者、学生を含む研究協力者が主体となって主催する国際シンポを開催し、海外の一流研究者との議論を含めた交流を諮る。