

平成 22 年 2 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19685005
 研究課題名（和文）
 理論計算支援による機能性アト錯体の分子設計と高度分子変換プロセスの開拓
 研究課題名（英文）
 Computational design and development of new functional ate complexes and its practical applications to organic transformations
 研究代表者
 内山 真伸 (Uchiyama Masanobu)
 独立行政法人理化学研究所・内山機能元素化学研究室・准主任研究員
 研究者番号：00271916

研究成果の概要（和文）：

様々なアト型金属試薬を設計し、分子変換反応への応用を試みた。マグネシウム塩をカウンターカチオンとし、イソプロピル基をリガンドとして持つ新規亜鉛アト錯体を開発し、芳香族ヨウ素化合物とのヨウ素-亜鉛交換反応において高い反応性と選択性を見出した。また、シリル基を亜鉛アト錯体に導入した化合物を設計し、このものが末端三重結合、二重結合にシリル亜鉛化反応を起こすことを明らかにした。これらの反応機構は分光学的・計算化学的手法によって詳細に解析した。本研究で開発された反応は、材料科学、生命科学、有機合成など様々な分野で必要とされる有機分子を合成する際の有用な合成法の一つになると期待される。

研究成果の概要（英文）：

We have developed new zincate reagents with high functional group tolerance. A novel zincate complex consisting of isopropyl ligands and magnesium salt as a counter cation ((iPr)_nZn)(MgCl)_{n-2} was designed. Reactions of highly functionalized aromatic iodides with the zincate resulted in halogen-metal interconversion with excellent reactivity and high ligand selectivity. We have also developed a new organosilyl zincate complex. The reagents were found to be useful for novel silyl-metalation reactions. The mechanism of these chemical reactions was fully analyzed on the basis of spectroscopic techniques and theoretical calculations. The chemical reactions we developed would offer a new synthetic approach for preparing organic molecules for applications in various fields such as material sciences, biotechnology, and organic syntheses.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
総計	17,400,000	5,220,000	22,620,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 ・有機化学

キーワード：アト錯体、化学選択性、分子変換

1. 研究開始当初の背景

現代の高度な材料化学・医薬化学・物質科学の要求に伴って、多官能基化された有機分子が数多く開発されている。したがって、多官能基化された有機分子を、「**欲しいモノを、欲しいタイミングで、欲しい場所に**」合成する方法論の開発は、コスト・環境・技術的な面から工業的に熱望されている。

申請者は、これらの目的を達成するためには、既存の試薬・方法論を脱却し、あらたな概念展開が必要と考えた。金属2種類の組み合わせからなるアート錯体を利用して、求核性を軽減したメタル化反応、アニオン重合の欠点を取り除く『水中でのアニオン重合』『無溶媒アニオン重合』などを開発し、報告してきた。これらの成果は、広く実験室レベルの合成、化学工業の要望に直接答えることができると考えた。

そこで、本研究課題では、理論計算、物理化学的手法を駆使して、その理論体系化を目指すと同時に、そこから得られる手がかりを基に、本手法をさらに高（化学および立体）選択的な反応へと展開し、金属2核錯体の潜在能力を引き出すことを目標に研究をスタートした。以下の3つのテーマを軸に研究に取り組んだ。

1. 元素の科学に立脚した高度変換プロセスの開拓と物質創製：（炭素、窒素、酸素、水素などと Zn、Al、Li、Mg、Si、Te などの元素を組み合わせた**多元素からなるアート錯体**を創製し、以下の課題について革新的な分子変換法の開拓を目指した。）
2. 計算化学・理論化学を基盤とした物質創製：（遷移構造解析・軌道解析を基盤に反応設計、物性予測、現象解析を行い、物質創製を目指した。）
3. 分光学的手法を基盤とした物質創製：（不安定金属錯体や中間体、あるいは生体内反応の機能解析をする場合、その状態や見たい対象・現象・時間の違いによって適切なモニタリング法の開発が必要となる。本課題では、X線結晶解析、ESI(CSI)-MASS、

EXAFS、Raman、ATR-IR、(M)CD、NMR 等を駆使した不安定活性種のリアルタイムモニタリング法の開発を目指した)

2. 研究の目的

一般に、有機金属試薬は、炭素-金属間での電気陰性度の大きな差から、『塩基性』『求核性』『ハロゲン-金属交換活性』などを有する。従って、これら反応点が複数存在する場合、保護基を用いる必要がある。高い塩基性は、無水条件や極低温を必須としてきた。これらによる制限が、有機金属（有機アニオン系）試薬に大きな限界をもたらしてきた。本研究では、計算科学的（物理化学的）手法を駆使して各反応独自の遷移構造を見だし、その違いを利用した高度分子変換プロセスを開拓することを目的とした。機能性アート錯体を設計し、保護基を用いないメタル化反応、求核性を持たない塩基試薬、水中でのアニオン重合、無溶媒アニオン重合などの手法の確立を目指した。

3. 研究の方法

【反応解析・反応経路の可視化】 計算化学的手法を用いてアート錯体を用いた反応（1,2-付加反応や1,4-付加反応、エポキシドの開環反応、 S_N2 反応（ S_N2' 反応）、ハロゲン-メタル交換反応等）の遷移構造を含めた反応解析を詳細に行った。この過程で、各々の反応における最適な中心金属や配位子およびカウンター金属の検証を行った。さらに、個々の反応における物理化学的な解析（反応速度解析や活性種の直接的観測）を積極的に行った。必要に応じて、分光学的手法を用いて溶液中での真の構造を検証した。

【錯体解析】 異なる配位子を同一分子内に持つハイブリッド型錯体の場合（すなわち、前ページ図で $R_3 \neq R_4 \neq R_5$ の場合）、個々の配位子の転移能（反応性）の違いが錯体の反応にとって極めて重要となる。よって、錯体上の転移能を理論的に順列化・数値化することは、機能性錯体のデザインおよび新規反応設計に有効であると考えた。実際、生体内金属酵素などは、配位子の転移能の違いを有効活用し、反応を非常に効率良く選択的に触媒化している。そこで、ハイブリッド型錯体の転移能を H (s 軌道)、C (sp, sp², sp³、および 1°、

2°, 3°)、ヘテロ元素に分類して高精度量子化学計算を行い、中心金属ごとにまとめた数値順列化を行った。また、転移能を制御し得る要因を軌道解析や遷移構造解析によって明らかにした。

【理論解析】以上の研究結果をまとめて同種・異種2核錯体の共同効果・選択性発現理由・遷移構造に及ぼす効果などの理論体系化を目指した。

以上の反応解析によって得られた知見をもとにまず、有機金属試薬における、1) 求核性、2)塩基性、3)ハロゲン-金属交換活性、4)電子移動能等を制御する因子の解明を行った。そこで得られた知見を基に、目的指向型の反応設計を行った。具体的には1)-4)の完全分離を目指した検討を行った。結果として、保護基や無水条件などの制限を取り除き、環境調和型の新反応開発を目指した。

4. 研究成果

実験化学者は、目的の反応を実現させるために、試薬(金属錯体)、基質をデザインし、反応条件(反応温度・時間・溶媒)の選択を行う。時には、反応活性種の結晶解析を行ってみたり、スペクトルによる反応の経時変化の追跡や速度論的な実験を行うこともある。これらは、反応経路に関する情報、すなわち反応系における試薬や中間体の構造、あわよくば遷移状態に関する情報を得ることを目的としている。遷移状態(あるいは遷移構造)は、選択的な化学変換反応の実現に決定的な役割を果たすからである。しかしながら、これら実験的手法では、反応遷移構造を直接『見る』ことはできない。だがたった一つ、その姿を『覗く』ことができる方法がある。『計算化学(科学)』である。近年の計算機の飛躍的な進歩によって、複数の金属種を含む錯体にも高精度量子化学計算が適用できるようになってきた。本研究では、理論計算を用いた反応経路解析・新反応設計に積極的に挑んだ。現在までに下図に示す反応経路・機構を明らかにした。(一部本研究期間以外も含む)

- 単核錯体 vs 複核錯体
亜鉛試薬を題材に (*J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 10897.)
- Hard Soft 理論の解明
1,2-付加反応と1,4-付加反応 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 13360.)
- 化学選択性の起源
求核性と塩基性 (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 926.)
- ホモバイメタル vs ヘテロバイメタル
リチウム試薬とアート錯体 (*J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8748; 2007, 129, 12734.)
- 高分子反応機構の解明
亜鉛錯体反応 (*J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10172; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 5942.)
- 錯体上の配位子の反応選択性の起源

新たに見いだした新反応機構・錯体について、実験化学的ならびに理論化学的手法を用いて、その検証を行い、その事実からいくつかの新しい反応の設計を行った。「多種多様な官能基存在下における芳香環上でのメタル化反応の開発」や「不飽和結合に対するケイ素-亜鉛化反応」「芳香環上に三重結合を作る反応」「近赤外領域に吸収を有する共役系化合物の合成法」などを開発することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 30 件)

- (1) Uchiyama M., Matsumoto Y., Usui S., Hashimoto Y., and Morokuma K., "Origin of Chemoselectivity of TMP-zincate Base and Differences between TMP-zincate and Alkyl Lithium Reagents: A DFT Study on Model Systems", *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 926-929 (2007). 【査読あり】
- (2) Seggio A., Lannou M., Chevallier F., Nobutou D., Uchiyama M., Golhen S., Roisnel T., and Mongin F., "Ligand-Activated Lithium-mediated Zincation of *N*-phenylpyrrole", *Chem. Eur. J.* **13**, 9982-9989 (2007). 【査読あり】
- (3) Nakamura S., and Uchiyama M., "Regio- and Chemoselective Silylmatalation of Functionalized Terminal Alkenes", *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 28-29 (2007). 【査読あり】
- (4) Asano Y., Muranaka A., Fukasawa A., Hatano T., Uchiyama M., and Kobayashi N., "Anti-[2.2](1,4)phthalocyaninophane: Spectroscopic Evidence for Transannular Interaction in the Excited States", *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4516-4517 (2007). 【査読あり】
- (5) Kondo Y., Morey J. V., Morgan J. C., Naka H., Nobutou D., Raithby P. R., Uchiyama M., and Wheatley A. E., "On the Kinetic and Thermodynamic Reactivity of Lithium Di(alkyl)amidozincate Bases in Directed *ortho* Metalation", *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12734-12738 (2007). 【査読あり】
- (6) Uchiyama M., Nakamura S., Furuyama T., Nakamura E., and Morokuma K., "Reaction Pathway of Conjugate Addition of Lithium Organozincates to *s*-trans Enones",

- J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13360–13361 (2007).
【査読あり】
- (7) Usui S., Hashimoto Y., Morey J. V., Wheatley A. E., and Uchiyama M., "Direct *ortho* Cupration: A New Route to Regioselectively Functionalized Aromatics", *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15102–15103 (2007). 【査読あり】
- (8) Naka H., Kondo Y., Usui S., Hashimoto Y., and Uchiyama M., "Theoretical Studies on *Ortho* Oxidation of Phenols with Dioxygen Mediated by Dicopper Complex: Hints for a Catalyst with the Phenolase Activity of Tyrosinase", *Adv. Synth. Catal.* **349**, 595–600 (2007). 【査読あり】
- (9) Mulvey R., Mongin F., Uchiyama M., and Kondo Y., "Deprotonative Metalation Using Ate Compounds: Synergy, Synthesis, and Structure Building", *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3802–3824 (2007). 【査読あり】
- (10) Aimi U., Nagamine Y., Tsuda A., Muranaka A., Uchiyama M., and Takuzo T., "Conformational Solvatochromism: Spatial Discrimination of Nonpolar Solvents Using a Supramolecular Box of a π -Conjugated Zinc Bisporphyrin Rotamer", *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 53–5156 (2008). 【査読あり】
- (11) Muranaka A., Yoshida K., Akagi Y., Naka H., Uchiyama M., Kondo Y., and Kobayashi N., "Solid-Phase Synthesis of Phthalocyanine and Tetraazaporphyrin Triangular Prisms", *Tetrahedron. Lett.* **49**, 5084–5086 (2008). 【査読あり】
- (12) Furuyama T., Yonehara M., Arimoto S., Kobayashi M., Matsumoto Y., and Uchiyama M., "Development of Highly Chemoselective Bulky Zincate Complex, $^i\text{Bu}_4\text{ZnLi}_2$: Design, Structure, and Practical Applications in Small-/Macromolecular Synthesis", *Chem. Eur. J.* **14**, 10348–10356 (2008). 【査読あり】
- (13) Garcia F., McPartlin M., Morey J., Nobuto D., Kondo Y., Naka H., Uchiyama M., and Wheatley A., "Suppressing the Anionic Fries Rearrangement of Aryl Dialkylcarbamates; the Isolation of a Crystalline *ortho*-Deprotonated Carbamate", *Eur. J. Org. Chem.* 644–647 (2008). 【査読あり】
- (14) Uchiyama M., Kobayashi Y., Furuyama T., Nakamura S., Kajihara Y., Miyoshi T., Sakamoto T., Kondo Y., and Morokuma K., "Generation and Suppression of 3-/4-Functionalized Benzynes Using Zinc Ate Base (TMP-Zn-ate): New Approaches to Multisubstituted Benzenes", *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 472–480 (2008). 【査読あり】
- (15) Naka H., Morey J. V., Joanna H., Eisler D., McPartlin M., Garcia F., Kondo Y., Uchiyama M., and Wheatley A., "Mixed Alkylamido Aluminate as a Kinetically Controlled Base", *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16193–16200 (2008). 【査読あり】
- (16) Nakai K., Kurotobi K., Osuka A., Uchiyama M., and Kobayashi N., "Electronic Structures of Azulene-fused Porphyrins as Seen by Magnetic Circular Dichroism and TD-DFT Calculations", *J. Inorg. Biochem.* **102**, 466–471 (2008). 【査読あり】
- (17) Nobutou D., and Uchiyama M., "A New Interpretation of the Reaction Pathway of Deprotonative Metalation with TMP-Zn-ate/TMEDA Complex [TMEDA·Na(μ -tBu)(μ -TMP)Zn(tBu)]", *J. Org. Chem.* **73**, 1117–1120 (2008). 【査読あり】
- (18) L'Helgoual' J., Seggio A., Chevallier F., Yonehara M., Jeanneau E., Uchiyama M., and Mongin F., "Deprotonative Metalation of Five-membered Aromatic Heterocycles Using Mixed Lithium-Zinc Species", *J. Org. Chem.* **73**, 177–183 (2008). 【査読あり】
- (19) Helgoual'ch J., Bentabed-Ababsa G., Chevallier F., Yonehara M., Uchiyama M., Derdour A., and Mongin F., "Deprotonative Cadmatation of Functionalized Aromatics", *Chem. Commun.* 5375–5377 (2008). 【査読あり】
- (20) Nakamura S., Yonehara M., and Uchiyama M., "Silylmetalation of Alkenes", *Chem. Eur. J.* **14**, 1068–1078 (2008). 【査読あり】
- (21) Shirase H., Mori Y., and Uchiyama M., "Fluorescent Probe for Zn^{2+} with Light-Harvesting Pyrenyl Groups: Sensitization via Intramolecular Energy Transfer", *Monatsh. Chem.* **140**, 801–805 (2008). 【査読あり】
- (22) Muranaka A., Matsushita O., Yoshida K., Mori S., Suzuki M., Furuyama T., Uchiyama M., Osuga A., and Kobayashi N., "Application of the Perimeter Model to the Assignment of the Electronic Absorption Spectra of Gold(111) Hexaphyrins with $[4n+2]$ and $[4n]\pi$ -Electron Systems", *Chem. Eur. J.* **15**, 3744–3751 (2009). 【査読あり】
- (23) Nakamura S., Liu C., Muranaka A., and Uchiyama M., "Theoretical Study on the Halogen-Zinc Exchange Reaction by Using Organozincate Compounds", *Chem. Eur. J.* **15**, 5686–5694 (2009). 【査読あり】
- (24) Sne'garoffK., 'Helgoual'ch J., Bentabed-Ababsa G., Nguyen T. T., Chevallier F., Yonehara M., Uchiyama M., Derdour A., and Mongin F., "Deprotonative Metalation of Functionalized Aromatics Using Mixed Lithium-cadmium, Lithium-indium, and Lithium-Zinc Species", *Chem. Eur. J.* **15**, 10280–10290 (2009). 【査読あり】
- (25) Kudo M., Hanashima T., Muranaka A., Sato H., Uchiyama M., Azumaya I., Hirano T., Kagechika H., and Tanatani A., "Identification of Absolute Helical Structures of Aromatic Multilayered Oligo(*m*-phenylurea)s in Solution", *J. Org. Chem.* **74**, 8154–8163 (2009). 【査読あり】
- (26) Muranaka A., Yasuike S., Liu C., Kurita J., Kakusawa N., Tsuchiya T., Okuda M., Kobayashi N., Matsumoto Y., Yoshida K., Hashizume D., and Uchiyama M., "Effect of Periodic Replacement of the Heteroatom on the Spectroscopic Properties of Indole and Benzofuran Derivatives", *J. Phys. Chem.* **113**, 464–473 (2009). 【査読あり】
- (27) Haywood J., Morey J. V., Wheatley A., Liu C., Yasuike S., Kurita J., Uchiyama M., and Raithby P., "Gilman-Type versus Lipshutz-Type Reagents: Competition in Lithiocuprate Chemistry", *Organometallics.* **28**, 38–41 (2009). 【査読あり】
- (28) Katagiri K., Ikeda T., Muranaka A., Uchiyama M., Tominaga M., Azumaya I., "Synthesis and Chiral Discrimination of Cyclic Aromatic Amides and the Determination of Their Absolute Configuration by

TD-DFT Calculation", *Tetrahedron: Asymm.* **20**, 2646-2650 (2009). 【査読あり】

- (29) Liu C., Wang X., Furuyama T., Yasuie S., Muranaka A., Morokuma K., Uchiyama M., "Reaction Mechanism for the LiCl-Mediated Directed Zinc Insertion: A Computational and Experimental Study", *Chem. Eur. J.* **16**, 1780-1784 (2010).

【査読あり】

- (30) Yonehara M., Nakamura S., Muranaka A., Uchiyama M., "Regioselective Silylzincation of Phenylallene Derivatives", *Chem. Asian J.* (150th anniversary of Japan-UK relations) *in press.* (2010). 【査読あり】

【学会発表】(計 50 件)

- (1) Uchiyama M., "Development of highly chemoselective bulky zincate complex", 1st International Symposium on Synergy of Elements, Tokyo, Nov. (2007).
- (2) 信藤 大輔, 内山 真伸: "亜鉛アート錯体の水素引き抜き反応に関する機構解析", 日本化学会第87春季年会, 吹田, 3月 (2007).
- (3) 古山 溪行, 内山 真伸: 日本化学会第87春季年会, 吹田, 3月 (2007).
- (4) 古山 溪行, 内山 真伸: 日本化学会第87春季年会, 吹田, 3月 (2007).
- (5) 白井 伸也, 橋本 裕一, 内山 真伸: "新規銅アート錯体を用いた位置、化学選択的芳香族引き抜き反応の開拓", 日本化学会第87春季年会, 吹田, 3月 (2007).
- (6) 米原 光弘, 中村 信二, 内山 真伸: "芳香族置換アレン誘導体への位置選択的シリル亜鉛化反応の開拓", 日本化学会第87春季年会, 吹田, 3月 (2007).
- (7) 内山 真伸: "計算科学を用いる精密有機合成", 理研シンポジウム「スーパーコンピュータの最新動向: 受賞した理研HPCアーキテクトとHPCアクティビティ・業界最新情報」, 和光, 3月 (2007).
- (8) 内山 真伸: "機能性アート錯体の設計と未踏分子変換への挑戦", 第18回万有仙台シンポジウム, (万有生命科学振興国際交流財団), 仙台, 6月 (2007).
- (9) 内山 真伸: "有機亜鉛錯体の調製法の開発と分子変換反応への応用", 北陸大学学術フロンティア・サテライトミーティング「有機金属化合物の合成と生物活性」, 長浜, 6月 (2007).
- (10) 内山 真伸: "機能性アート錯体の創製と高度分子変換反応の開拓", 第24回有機合成化学セミナー, (有機合成化学協会中四国支部), 淡路, 9月 (2007).
- (11) 内山 真伸: "アート型金属錯体の設計と未踏分子変換への挑戦", 第28回北陸大学特別講演会, 金沢, 9月 (2007).
- (12) 古山 溪行, 米原 光弘, 橋本 裕一, 内山 真伸: "化学選択的メタル化を指向した亜鉛アート錯体の設計と開発", 第54回有機金属化学討論会, 東広島, 10月 (2007).
- (13) 深澤 央, 村中 厚哉, 内山 真伸, 小林 長夫: "anti-[2.2](1,4)フタロシアニノフェンの合成, 電気化学的及び光物理的性質", 第37回構造有機化学討論会, (北海道大学), 札幌, 10月 (2007).
- (14) 内山 真伸: "機能性アート錯体の設計と未踏分子変換への挑戦", 徳島大学薬科学教育部大学院学術セミナー, 徳島, 10月 (2007).
- (15) 内山 真伸: "アート錯体で切り開く元素の化学と芳香環の化学", 京都大学工学部2007年度第3回機能材料化学セミナー学術講演会, 京都, 11月 (2007).
- (16) 内山 真伸: "アート錯体で切り開く元素の化学と芳香環の化学", 京都大学工学部2007年度第3回機能材料化学セミナー学術講演会, 京都, 11月 (2007).
- (17) 内山 真伸: "有機元素化学と芳香族の化学", 東北大学理学研究科化学専攻一般雑誌会講演会, 仙台, 11月 (2007).
- (18) 棚谷 綾, 花島 貴幸, 村中 厚哉, 内山 真伸, 東屋 功, 影近 弘之: "Helical Structure of Multilayered Aromatic Urea", Symposium on Molecular Chirality 2008, 岡山, 5月 (2008).
- (19) 古山 溪行, 小林 稔, 橋本 裕一, 内山 真伸: "嵩高い新規亜鉛アート錯体を用いた化学選択的亜鉛化反応の開拓", 日本化学会第89春季年会, 船橋, 3月 (2008).
- (20) 内山 真伸: "理論化学・物理化学で拓く有機合成化学", 日本薬学会第128年会一般シンポジウム「分子の新機能が拓く有機合成化学」, 横浜, 3月 (2008).
- (21) 内山 真伸: "ヘテロレプティック型アート錯体の設計と機能", 文科省科研費特定領域「元素相乗系化合物の化学」第3回若手コロキウム, (科研費特定領域), 大阪, 3月 (2008).
- (22) 内山 真伸: "有機亜鉛化合物の設計, 解析, 新反応, 新現象, 新機能", 北陸大学学術フロンティア・サテライトミーティング, (北陸大学学術フロンティア), 長浜, 4月 (2008).
- (23) 古山 溪行, 有本 翔, 小林 稔, 松本 洋太郎, 橋本 裕一, 内山 真伸: "輻輳型亜鉛アート錯体の設計", 第6回次世代を担う有機化学シンポジウム, 東京, 5月 (2008).
- (24) 内山 真伸: "機能性アート錯体の設計と機能", 科研費特定領域「元素相乗系化合物の化学」第3回公開シンポジウム, (科研費特定領域「元素相乗系化合物の化学」), 仙台, 6月 (2008).
- (25) 内山 真伸: "未来物質科学を支援する有機金属化学の開拓", 大正製薬セミナー, さいたま, 6月 (2008).
- (26) 内山 真伸: "有機元素化学と計算化学で切り拓く分子変換化学", 第35回環境分子科学研究会, 和光, 7月 (2008).
- (27) 劉 青原, 王 軒, 内山 真伸: "Development of a new methodology for the preparation of organofluorine compounds", 第1回理研ケミカルバイオロジー研究領域国際シンポジウム, (理研ケミカルバイオロジー研究領域), 熱海, 9月 (2008).
- (28) 松村 実生, 村中 厚哉, 内山 真伸, 榊 飛雄真, 東屋 功, 影近 弘之, 棚谷 綾: "アミドの立体特性を活かした機能性ポルフィリン誘導体の創製", 第19回基礎有機化学討論会, (基礎有機化学討論会組織

- 委員会), 吹田, 10月 (2008).
- (29) 村中 厚哉, 安池 修之, 劉 青原, 栗田 城治, 小林 長夫, 吉田 健吾, 内山 真伸: "インドール・ベンゾフラン誘導体の構造と分光学的性質におけるヘテロ原子置換の効果", 第19回基礎有機化学討論会, (基礎有機化学討論会組織委員会), 吹田, 10月 (2008).
- (30) 深澤 央, 浅野 美昭, 村中 厚哉, 松本 洋太郎, 内山 真伸, 小林 長夫: "新規の近距離接合部位を持つフタロシアニン二量体の合成と物性", 第19回基礎有機化学討論会, (基礎有機化学討論会組織委員会), 吹田, 10月 (2008).
- (31) 内山 真伸: "アート錯体を基軸とした元素化学で切り拓く分子変換化学と物質創製", 第9回大つくば物理化学セミナー, (茨城大学), 千葉県鋸南町, 11月 (2008).
- (32) 内山 真伸: "新反応開発のためのアート型有機元素化学と計算化学の使い方とこつ", 平成20年度後期有機合成化学講習会, (有機合成化学協会), 東京, 11月 (2008).
- (33) 内山 真伸: "アート錯体を基軸とした新反応・新機能・新材料 実験と理論からのアプローチ", 第1回有機立体化学研究会講演会, (徳島文理大学), さぬき, 12月 (2008).
- (34) 米原 光弘, 中村 信二, 内山 真伸, 橋本 裕一: "芳香族置換アレン化合物の新規合成法と位置選択的シリル亜鉛化反応の開発", 日本薬学会第128年会, 横浜, 3月 (2008).
- (35) Kobayashi N., Tanatani A., Yokoyama., Takakura Y., Mitsui C., Uchiyama M., Muranaka A., Yokozawa T., "Helical Structures of *N*-Alkylated Poly(p-Benzamide)s", 11th International Congress on Amino Acids, Vienna Austria, (2009).
- (36) Muranaka A., Kobayashi N., Uchiyama M., "Application of MCD Spectroscopy to Porphyrinoids with [4n]Electron Systems", 12th International Congress on Circular Dichroism, Italy, (2009).
- (37) 内山 真伸: "アート錯体で切り拓く新構造、新反応、新現象、新機能", 京都大学化学研究所付属元素科学国際研究センター 有機化学セミナー, (京都大学工学部), 宇治, 2月 (2009).
- (38) 内山 真伸: "アート錯体の設計と機能", 三井化学セミナー, (株) 三井化学, 袖ヶ浦, 2月 (2009).
- (39) 内山 真伸: "生命科学・材料化学を切り拓く有機典型元素化学の創出", 北陸大学学術フロンティア・サテライトミーティング, (北陸大学学術フロンティア), 神戸, 2月 (2009).
- (40) 花島 貴幸, 工藤 まゆみ, 佐藤 久子, 村中 厚哉, 内山 真伸, 影近 弘之, 棚谷 綾: "らせん構造をもつ芳香族多層ウレアの創製と立体構造解析", 日本化学会第89春季年会, 船橋, 3月 (2009).
- (41) 吉田 健吾, 古山 溪行, 村中 厚哉, 内山 真伸: "トロピリウム等電子体としての金属含有ヘテロ環", 日本化学会第89春季年会, 船橋, 3月 (2009).
- (42) 村中 厚哉, 岩崎 孝信, 吉田 健吾, 内山 真伸: "環縮合型平面チタニルフタロシアニンダイマーの合成と軸配位子交換反応", 日本化学会第89春季年会, 船橋, 3月 (2009).
- (43) 内山 真伸: "ユビキタス元素を用いる錯体化学、合成化学、物質科学", 北陸大学学術フロンティア年次集会, (北陸大学薬学部), 金沢, 3月 (2009).
- (44) 内山 真伸: "アート錯体で切り拓く新構造・新反応・新機能・新材料 実験と理論からのアプローチ", 福岡万有シンポジウム, (万有福岡シンポジウム組織委員会), 福岡, 5月 (2009).
- (45) 内山 真伸: "有機-無機ハイブリッド材料が拓く新技術", 第8回産学官連携推進会議, (内閣府), 京都, 6月 (2009).
- (46) 村中 厚哉, 小林 長夫, 内山 真伸: "CD・MCDスペクトルを利用した π 共役有機分子の電子構造解析", 第7回次世代を担う有機化学シンポジウム, (日本薬学会化学系薬学部会), 吹田, 7月 (2009).
- (47) 山本 陽介, 菅原 峻, 平田 祐介, 小林 長夫, 橋爪 大輔, 内山 真伸, 村中 厚哉: "16 π ポルフィリンの合成と性質", 第20回基礎有機化学討論会, 桐生, 9月 (2009).
- (48) 内山 真伸: "合成化学・分光・計算化学で切り拓くバイオマス変換化学", 第15回理事長フェンドワーシップ「人類存続のための環境・エネルギー分野の研究」—バイオマスエンジニアリング研究プログラムの戦略—, 神奈川県葉山町, 10月 (2009).
- (49) 内山 真伸: "Helical Structure of Multilayered Aromatic Urea", 日本生化学会シンポジウム 生体微量金属研究の新展開, (日本生化学会), 神戸, 10月 (2009).
- (50) 内山 真伸: "アート錯体の構造化学と有機反応 異なる金属を組み合わせる化学", 理学研究流動機構シンポジウム「元素化学の可能性」, (東京工業大学理学研究流動機構), 仙台, 12月 (2009).

[その他]

http://www.riken.jp/genso_kagaku/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内山 真伸 (Uchiyama Masanobu)

独立行政法人理化学研究所・内山機能元素化学研究室・准主任研究員

研究者番号: 00271916