

# 自然科学系プロジェクト報告書

サブプロジェクト名称

「多重極限環境下の物性研究」

# 1 総括表

## 1-1 組織

氏名		部門
代表	藤山亮治	理学部門／応用化学
分担	加藤治一	理学部門／物理科学
	島内理恵	理学部門／物理科学
	藤代史	理学部門／物理科学
	金野大助	理学部門／応用化学
	永野高志	理学部門／応用化学
	中野啓二	理学部門／海洋生命

## 1-2 研究経費

総額 903 千円（うち年度計画実施経費 783 千円）

## 1-3 活動総表

事項		件数等	金額（千円）	
研究活動	学術論文	6	/	
	著書			
	紀要			
	報告書	1		
	学会発表	4 2		
	セミナー・講演会・シンポジウム等の開催	2		
地域貢献		7	SPP 事業・SSH 事業講師・高校教育研究会講師・学会賞選考委員・学会編集委員等	
外部資金		/	科研費	900
			共同研究	
			受託研究	
			奨学寄付金	
			その他	
			合計	900
特許等		該当無し		
その他特記事項		<ul style="list-style-type: none"> <li>永野の指導学生（澤野さん）がプロジェクトに関連した卒業研究課題によりサイエンスインカレのファイナリストに選出</li> <li>「2015 年有機反応機構研究会」（世話人：金野大助）</li> </ul>		

## 2 研究概要

### 2-1 研究目的

本プロジェクトでは、「物性」をキーワードに、新物質の開発ならびに物質における未解明の物理的性質（物性）の本質を探ることを主要な研究の目的としている。試料作成をはじめ、低温・強磁場・高圧のいわゆる多重極限環境下で諸物性の測定を行い、さらに物理学的な視点と化学的な視点から理論的分析を行なうという、分野融合な面が本サブプロジェクト研究の特徴である。そのためにこれまで、物性物理学、物性化学、計算化学、天然物化学、触媒化学、ハドロン物性論などの専門知識をもつ研究者を幅広く集めてプロジェクトのもと大きくりに束ね、メンバーの交流や新陳代謝を積極的に行ってきた。プロジェクトの最終年度にあたる27年度は今までの総括を兼ねて、次のような3本の柱に整理のもと、分野横断的な視点を保ちつつ現在各研究者が最大限興味を持って進めている課題について各々研究を行った：（1）物理と化学の協力による良質試料の育成および触媒・環境による反応速度の改善（加藤・島内・藤代・永野・中野）（2）高知大学方式極低温冷凍機などを持ちいた物性測定（加藤・島内・藤代）（3）理論計算および計算機シミュレーションによる反応と物性（藤山・金野）。

### 2-2 研究成果

プロジェクトを構成するメンバー内で有形・無形の協力を頻繁に行ないながら、各々のメンバーが着実に研究成果をあげてきている。発表論文数、学会発表数については昨年度と同等であり、相応の研究活動を行っている。具体的な研究内容とその成果の詳細は各メンバーからの報告に譲る。本年度得られた研究成果は、2016年2月23日13時10分から16時00分まで高知大学理学部2号館5階共通セミナー室1において行われた『「多重極限環境下の物性研究」成果報告会』において報告されている。なお、成果報告会への参加者は12名であった。

### 2-3 特筆すべき事項

- ・永野高志研究室に所属する応用理学科応用化学コースの4年生澤野恵理さんが文部科学省主催の第5回サイエンスインカレのファイナリストに選出され出場が決定した。学系プロジェクトの一環として行った卒業研究（鉄カルボニル錯体と有機亜鉛試薬を用いたカルボニル化を伴う酸化的ホモカップリング反応の開発）が評価されたものである。本戦は3/5-3/6に神戸国際会議場で行われる。
- ・金野大助を世話人として「2015年有機反応機構研究会」が9/27, 28に高知県立県民文化ホールで開催され（高知大学後援）、活発な討論が行われた。
- ・科研費について計2件、900千円（直接経費）の外部資金を獲得した。
- ・グループのメンバーは各人別個の研究課題を与えつつ、計27名の卒業研究を指導した。同じく計9名の大学院生を指導した。その数は教育活動と共に本サブプロジェクトの研究活動の活発さを表している。

## 3 第Ⅱ期総括

### 3-1 研究成果概要

本プロジェクトは「物性」をキーワードに物理と化学の融合による新しい物質の開発を主題として開始された。大きく分類して次のような3本の柱のもと、分野横断的な視点を保ちつつ現在各研究者が最大限興味を持って進めている課題について各々研究を行った：(1) 物理と化学の協力による良質試料の育成および触媒・環境による反応速度の改善 (2) 低温・強磁場・高圧のいわゆる多重極限環境下で諸物性の測定 (3) 物理学的な視点と化学的な視点の両面からの物質の理論的分析。サブプロジェクト開始当初に、サブプロジェクトを通じた6年間合計で40編以上の論文を学術誌に投稿する旨の目標を掲げたが、次の項で示すように当初目標を大きく超える成果を得た。特に代表的な成果として、通常の磁性理論の枠組みでは理解しきれない珍奇な相転移を起こす化合物  $CeT_2Al_{10}$  ( $T = Ru, Os$ ) を発見し、その物性の特異性を実験・理論の両面から指摘したことが挙げられる。上記の3本の柱の研究が単に平行に行われるのではなく、メンバー相互の協力によって立体的に物性を解明することができた格好の例である。本サブプロジェクトで得られた成果をもとに、 $CeT_2Al_{10}$  を一つの中心課題として扱った「希薄f電子格子系の新しい秩序」という全国規模の研究会が開かれた(2010.08.01)ことも付記しておく。

本サブプロジェクトは物性物理学、物性化学、計算化学、天然物化学、触媒化学、ハドロン物性論などの専門知識をもつ研究者を幅広く集めてメンバーの交流や新陳代謝を積極的に行ってきた。これにより各分野の横断的知識がメンバー相互に得られ、今後の分野融合・研究協力に向けた種(シーズ)が確実に育まれた。各人別個の研究課題のもと、多くの卒業研究学生および大学院生を指導しており教育活動と共に本サブプロジェクトの研究活動の活発さを表している。特に、プロジェクト時に在籍した博士課程大学院生をリサーチアシスタントとして活用し、若手を育成しながら研究活動を進展させた。

### 3-2 具体的な成果(年度別)

#### 平成22年度

- ・ 学術論文33編を公表し、86回の学会発表を行った。(構成メンバー10名)
- ・ 通常の磁性理論の枠組みでは理解しきれない珍奇な相転移を起こす化合物  $CeT_2Al_{10}$  ( $T = Ru, Os$ ) を発見した。NQR 実験・中性子回折実験により、詳細な物性を明らかにした。
- ・ 高温固相反応法により  $ZrNb(PO_4)_3$ 、 $TiNb(PO_4)_3$  およびその固溶体を合成した。Ti 量  $x$  に依存し  $x=0.5$  の時を極小とする特徴的な電気伝導性を示すことを明らかにした。
- ・ 多環芳香族化合物における置換基効果の研究手段として、計算化学と拡張 Hammett 式である LSFE 式が有効であることを明らかにした。
- ・ 高度に広がった  $\pi$  電子系を有するフェナレン骨格を母核とした2座窒素配位子を用いて、パラジウム錯体を合成し、単結晶構造解析により構造を決定した。

#### 平成23年度

- ・ 学術論文36編を公表し、101回の学会発表を行った。(構成メンバー10名)
- ・ 二種の非磁性イオンを含むダブルペロブスカイト系  $LaKFeMoO_6$  について、合成条件のわずかな違

いで磁性が大きく変化することを見だし、その要因を明らかにした。

- ・ 水熱合成法を改良し、水-エチレングリコールの混合溶媒を用いることによって、均質で微細な単一相モリブデン酸アルミニウム微粉末の合成に成功した。
- ・ とりわけ強い磁場をもった中性子星はしばしば軟ガンマ線リピーターとして観測される。これらの天体からまれに観測される巨大フレアに現れる準周期振動が中性子星クラストのずりモードに起因するという仮定のもと、ずり弾性率と対称エネルギーの密度依存性との関係を通して、対称エネルギーの密度依存性に有意な制限を与えた。核物質の状態方程式とその応用に関するこれらの成果は、新学術領域研究「実験と観測で解き明かす中性子星の核物質 (H24-H28)」に研究分担者としてメンバー (飯田) が参画する下地となった。
- ・ ベンゼン環が縮合した多環芳香族化合物ばかりでなく、多面体構造のカルボラン誘導体に対しても、計算化学と LSFE 式が有効であり、 $\pi$  電子のないカルボランでも見かけ上  $\pi$  共鳴が算出されることを示した。
- ・ パラジウム触媒を用いたエンイン化合物の酸化的環化反応としてこれまでに例のないカスケード Wacker 型の反応を見出した

## 平成 24 年度

- ・ 学術論文 33 編を公表し、89 回の学会発表を行った。(構成メンバー 10 名)
- ・ 零温度・高密度クォーク物質では、クォークスピン偏極が起きる可能性があることを、強い相互作用の有効モデルである南部・Jona-Lasinio 模型を用いて示した。スピン偏極相の存在がクォーク物質の強磁性相の存在につながることを指摘した。
- ・  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  および対照系の微視的磁性を詳細に測定した。緩和率から局在モーメントの揺らぎによる成分を解析し、 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  では転移温度をやや上回る温度からギャップ形成に関連した緩和率の抑制がおこることを明らかにした。
- ・  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  を対象に省エネルギー型新合成プロセスにおいて溶媒の検討をおこなったところ、各種のアルコールの添加によって、従来の合成温度  $80^\circ\text{C}$  を  $60^\circ\text{C}$  まで低下させる効果をみだした。
- ・ 多様な多環芳香族化合物に対して LSFE 式による置換基効果解析を行い、置換基効果の多様な挙動と置換基の電子的効果が大きくなる置換位置があることを見出した。
- ・ パラジウム触媒を用いてビニルホウ素化合物とアシルエステル類のカップリング反応の高活性反応系を見出した。

## 平成 25 年度

- ・ 学術論文 24 編を公表し、119 回の学会発表を行った。(構成メンバー 14 名)
- ・ 超伝導・強磁性の競合または共存の観点から、零温度・高密度クォーク物質においてクォークスピン偏極相とカラー超伝導相を考慮し、強い相互作用の有効モデルである南部・Jona-Lasinio 模型を用いる限りでは、ある密度以上ではカラー超伝導相からクォークスピン偏極相へ相転移し、クォークスピン偏極相が実現する可能性があることを指摘した。

- 不定比性  $\text{Al}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  について Rietveld 法により結晶構造の精密化を行った結果、不定比組成  $x$  に相当する過剰な Al が存在するサイトとして、新たに Al(2)を見出した。アルミニウムイオン伝導において、従来の Al(1)に加えて今回の新サイト Al(2)が重要な役割を果たすものと期待できた。
- 固溶体  $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$  を合成し、熱重量測定、X 線回折により  $\text{CO}_2$  との間で、 $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5 + (1+x)\text{CO}_2 \rightleftharpoons (1+x)\text{BaCO}_3 + (1-x)\text{BaFe}_2\text{O}_4 + x\text{In}_2\text{O}_3$  で表される可逆的な反応を示すことを明らかにし、 $\text{In}^{3+}$ 置換により  $\text{CO}_2$  の放出温度を低下させることを見出した。
- 超新星コアを構成する核物質の性質を飽和密度以下で調べた。時間依存ハートリー・フォック理論を用いて、有限温度、パスタ状原子核の新規な構造や中重核三体衝突の可能性を見いだした。
- 多環芳香族化合物の置換基効果に対するヘテロ原子の影響を調べるためにアントラセンの 1 つの炭素原子を窒素原子に置き換えた各位置での置換基効果解析から置換基の電子的効果の伝達はヘテロ原子の効果によりほとんど変化しないことがわかった。
- ハロゲン触媒の反応では、ヨウ化物塩を触媒とすることで、酸素を酸化剤とするケトカルボン酸の分子内  $\alpha$ -アシロキシ化反応が良好な収率で進行することを見出した。鉄触媒反応では、置換アレン類の新規合成法を見出した。このアレン合成は永野研究室の齋藤奨太君の卒業研究であるが、彼は第 3 回サイエンス・インカレにこの研究成果を持って出場し、見事サイエンス・インカレコンソーシウム奨励賞を受賞した。
- パラジウム触媒を用いたエンイン化合物の酸化的環化反応において、酸化剤と溶媒系の組み合わせをかえることで異なるタイプの反応が起こることを見出した。

## 平成 26 年度

- 学術論文 8 編を公表し、47 回の学会発表を行った。(構成メンバー 8 名)
- 環状芳香族化合物であるコロネン骨格では置換基と反応中心が共鳴する位置としない位置で反応中心と置換基の距離に関係なく 2 組の同程度の反応定数を示すこと、ケクレン骨格では共鳴する位置としない位置で反応定数に差が小さくなることを見出した。
- ナノトンネルを結晶構造に内包する化合物(ホランダイト型マンガン酸化物)について、トンネル内に新規のカチオンを随意に導入する手法を開発した。
- 新しい結晶構造を持ち、常圧下で量子臨界性を示しながらこれまでの量子臨界物質の中で圧倒的に大きい有効磁気モーメントを持つ極めて新規性の高い Yb 化合物  $\text{YbCo}_2\text{Ge}_4$  を発見した。
- 水熱法により得た  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  バルク体を用いて、加圧成形の手順を経ることなくそのまま 600~900°C という従来よりはるかに低温で焼成することにより優れた固化体を得るプロセスを発見した。
- 蛍光体の母材料である  $\text{CuLaO}_2$  の化学的安定性について、高温 X 線回折、熱重量測定を用いて評価を行った。この結果、 $\text{CuLaO}_2$  の酸化分解反応は他の類似化合物より速度論的に速いことが判明し、その原因が  $\text{CuLaO}_2$  中でイオン半径が大きい  $\text{La}^{3+}$  が無理に  $\text{LaO}_6$  八面体中の 6 配位サイトを占めているためであることが示唆された。
- ハロゲン触媒の反応では、臭化ナトリウムを触媒とするベンジル位酸化反応を開発し学会発表を行った。鉄触媒反応では、アリル位置換反応を応用して、開環型クロスカップリングや三置換オレフィンの合成が行えることを見出した。

- ・パラジウム触媒を用いたエンイン化合物の酸化的環化反応の一般性の拡張に向けた基質ライブラリの合成と反応の検討を行った。

## 平成 27 年度

- ・ 学術論文 6 編を公表し、4 2 回の学会発表を行った。(構成メンバー 7 名)
- ・ 置換基の電子の流れが限定されるアヌレン系の置換基効果を行い、反応定数が共鳴の寄与の大きさと高い相関があることを見出した。
- ・ 価数転移などの特異な物性を示す A サイト秩序ペロブスカイト型酸化物について、非磁性イオン置換を行い物性変化を微視的視点から検討した。含まれる遷移金属元素の形式価数が整数の時のみ価数転移を起こすことを明らかにした。
- ・ 水熱合成した Fe 置換  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  固溶体に対して、電気伝導度が Fe 置換量に対して極大値を示す特異な依存性を見出し、結晶構造 R-3C への転移を明らかにした。
- ・ 新規な機能性酸化物(セラミックス)として合成したバリウムと鉄、インジウムを含有する酸化物が、高い二酸化炭素吸収能、酸化物イオン-電子混合伝導特性を示すことを見出した。
- ・ ハロゲン触媒の反応では、臭化ナトリウムを触媒とするアルコールの過酸化水素酸化を開発し、原著論文として発表した。鉄触媒反応では、Grignard 試薬によるアリル位置置換反応がアリルシリルエーテルを用いても進行することを見出し、これまでに合成困難だった基質合成が可能であることを示した。
- ・ パラジウム触媒を用いたエンイン化合物の酸化的環化反応の応用展開として 2 成分系での拡張カスケード反応を実現した。

### 3-3 今後の研究展望 (課題別)

#### 課題 A : 有機 $\pi$ 電子系化合物の置換基効果の作用機構 (藤山)

本プロジェクトにより、拡張 Hammett 式である LSF E 式が多種多様な有機  $\pi$  電子系化合物の置換基効果に対して有効な解析式であることを見出した。また解析した多くの結果は有機電子論の共鳴理論で定性的には説明可能であるが、ある特定の位置の置換基が大きな作用をすることがある。これら機構の解明と  $\pi$  電子の電子的効果の伝達の極限を調べ、反応中心と置換基までの結合数と減衰の関係、空間的位置関係、ヘテロ原子の影響についてさらに探索を続ける。

#### 課題 B : ナノトンネルを含む化合物へのイオン導入 (加藤)

本プロジェクトにより、ナノトンネルを含むホランダイト型酸化物にイオンを導入する新規な方法を開発した。今後は方法の精練および多種のイオンの導入をめざし、そしてイオン導入による新規な物性の発現を探索する。

#### 課題 C : イオン伝導性セラミックスの合成と物性に関する研究 (島内)

本プロジェクトにより、タングステン酸スカンジウム型構造を中心とした複数の新しいイオン伝導性物質を合成し、結晶構造解析をおこなうことができた。今後は電気的な測定を中心とした物性評価をお

こない、電氣的物性を支配する要因を解明する。これにより、さらにイオン伝導性に優れたセラミックスの合成および低エネルギー合成プロセスの開発をめざす。

#### 課題 D：機能的酸化物(セラミックス)の合成及び物性評価（藤代）

本プロジェクトにより、新規なセラミックスとして合成したバリウムと鉄、インジウムを含有する酸化物が、高い二酸化炭素吸収能、酸化物イオン-電子混合伝導特性を示すことを見出した。これらの物質が示す特性は、低環境負荷技術や水素エネルギー社会実現への基礎となる物性であるので、今後はこれらの物質が示す優れた物性の起源の解明及び実用化に向けた新たなセラミックスの提案に挑戦する。

#### 課題 E：ジアステレオ選択的アルドール反応の反応機構解析（金野）

キラルなアルデヒドを用いたジアステレオ選択的反応は向山アルドール反応に限られたものではない。そこで、他のジアステレオ選択的アルドール反応についても、同様の検討を行うことで汎用性の高い理論モデルを構築する。

#### 課題 F：パラジウム触媒を用いた反応の開発（中野）

本プロジェクトにより、エンイン化合物の新しい酸化的環化反応系を開発した。今後は反応機構解析を行い、新たな反応系の開発に挑戦する。

#### 課題 G：鉄やハロゲンを触媒とする有機合成反応の開発（永野）

これまでに本プロジェクトで見出した予備的な知見を元に、鉄やハロゲンの酸化還元を活用したクロスカップリング反応や酸化的変換反応の開発に取り組む。

## アヌレン系の置換基効果について

● 藤山 亮治 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

縮合多環炭化水素の置換基効果について、ベンゼン環の多様な縮合様式に注目し、置換基の電子的効果の解析式として広く知られる Hammett 式(1)の拡張式である LSFE 式(2)による解析を行っている。

$$\log(K_V/K_H) = \rho \sigma \quad (1)$$

$$\log(K_V/K_H) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-} \quad (2)$$

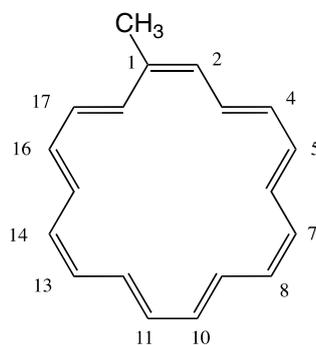
縮合多環炭化水素の各位置での置換体合成は、配向性や立体的な制約のため困難である。そのため、計算による各置換体のエネルギーを用いたイソデスミック反応の相対エネルギーに対する置換基効果解析を系統的に行い、 $\pi$  電子系の性質を明らかにすることを目的としている。

昨年までの結果から、置換基が立体的な込み合いがない全ての縮合多環炭化水素、またそれらの各置換位置で、LSFE 式によるプロットはよい相関線 (相関係数 0.95 以上) を与え、縮合多環炭化水素の電子伝達の解析に有用であることを報告している。この研究過程で、ベンゼン環が環状に 6 個つながった構造を持つ平面分子であるコロネン骨格での置換基効果は反応中心と置換基の距離ではなく、共鳴可能であるか、ないかにより、2 組の反応定数 ( $\rho_i$ ,  $\rho_{\pi^+}$ ,  $\rho_{\pi^-}$ ) を示した。この原因を調べるため、コロネンの中央のベンゼン環を削除した外周の結合からなる [18] アヌレン骨格での置換基効果を調べたので報告する。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

これまでに計算した縮合多環炭化水素骨格に直接結合した炭素カチオン、酸素アニオンに対する置換基効果をまとめると次のようにまとめられる。



(1) カチオン中心を持つ環の置換体 (3 および 4 置換体) の反応定数  $\rho_i$  値は縮合環が増えるほど絶対値が小さくなる、すなわち置換基の効果が小さくなる。(2) カチオン中心を持つ環の置換体 (3 および 4 置換体) の反応定数  $\rho_i$  値は他の縮合環置換体の値より大きい。しかしながら、反応中心から遠い置換位置の  $\rho_i$  値が必ずしも小さな値にはならない。(3)  $\rho_{\pi^+}$  値は同じ環の置換では共鳴可能な位置での絶対値が大きい、縮合環の数が増えると  $\rho_{\pi^-}$  との差が小さくなる。(4) アセン系の縮合化合物では  $\rho_{\pi^+}$  値は置換基の位置が反応中心から離れると小さくなるが、特定の位置で大きな  $\rho$  値を示す。(5) 反応中心が炭素カチオンの場合、 $\rho_{\pi^-}$  値は置換位置による変動が小さい。一方、酸素アニオンの場合、 $\rho_{\pi^+}$  値、 $\rho_{\pi^-}$  値の挙動が  $\rho_{\pi^+}$  値、 $\rho_{\pi^-}$  値を逆転させた結果となる。

これらの解析結果と環状のコロネン骨格での解析結果の大きな相違点は、反応中心と置換基の距離に関係なく、反応中心と置換基が共鳴できるか、できないかにより、コロネン誘導体は 2 組の反応定数を見られることである。この相違点が共鳴に由来すると仮定すると、ベンゼン環が直線的に縮合するアセン形より、環状のコロネンは反応中心と置換基が共鳴できる経路が中央のベンゼン環を経由する分数多くなる。その観点から考察すると、コロネンの中央のベンゼン環を除いた構造である、外周の結合が単結合と二重結合が共役するアヌレンは共鳴が限られるので共鳴との関係を調べるのに都合よいモデル化合物となる。

[18] アヌレン誘導体の LSFE 解析結果を表 1 に示した。相関係数はコロネン誘導体よりわずかに大きく、よい相関線を与えベンゼン環上の置換基でない場合でも LSFE 式が適用できることを示し、LSFE 式の汎用性が高いことがわかる。3 つの反

Table 1. [18]アヌレン誘導体におけるヒドリド移動のイソデスミック反応エネルギーに対するLSFE解析結果

position	$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	CC <sup>a)</sup>
4	-11.25 ± 2.73	-26.52 ± 2.23	-12.66 ± 3.89	0.993
5	-11.81 ± 2.95	-7.21 ± 2.41	-10.35 ± 4.21	0.975
8	-10.88 ± 1.98	-27.97 ± 1.62	-16.21 ± 2.82	0.997
10	-10.98 ± 2.65	-28.90 ± 2.16	-16.22 ± 3.78	0.995
11	-12.51 ± 1.79	-8.67 ± 1.46	-8.52 ± 2.55	0.991
13	-12.99 ± 2.38	-8.42 ± 1.94	-8.37 ± 3.39	0.984
14	-11.54 ± 2.35	-27.58 ± 1.92	-13.74 ± 3.35	0.995
16	-10.77 ± 1.92	-24.03 ± 1.57	-13.31 ± 2.74	0.996

a) CC: Correlation coefficient

応定数  $\rho_i$ ,  $\rho_{\pi^+}$ ,  $\rho_{\pi^-}$  値を比較すると, 反応中心と置換基が共鳴する位置の  $\rho_{\pi^+}$  値を除くとわずかに大きな数値となりコロネン誘導体と [18] アヌレン誘導体の置換基効果が似ていると推定される。反応中心と置換基が共鳴できる位置の  $\rho_{\pi^+}$  値は約 2 倍となっている。たとえば, 4 位の  $\rho_{\pi^+}$  値はコロネン誘導体では -13.83, [18] アヌレン誘導体では -26.52 となっている。コロネン誘導体と [18] アヌレン誘導体の形から判断して, 反応中心と置換基の空間的な距離はほぼ同じであるから,  $\rho$  値の変化は  $\pi$  電子の数と共鳴経路の数によると考えることができる。誘起効果の感度を表す  $\rho_i$  値は空間的な位置関係では変化しないと予想され, また, 誘起効果が結合を通じて伝わるとすると経路が少ない [18] アヌレン誘導体の誘起効果が分散しないためにわずかに大きな値となったと考えられる。また反応中心と置換基を結ぶ最短距離での伝達が主となっているとすると理解しやすい。電子求引の共鳴効果の感度である  $\rho_{\pi^-}$  値は反応中心が炭素陽イオンであるので反応中心との相互作用は不安定化として働くが, 電子求引の共鳴効果は骨格と置換基との共鳴による電子の非局在化も可能であり,  $\pi$  電子数が多いと非局在化の範囲が広くなり値が小さくなると推定される。一方, 電子供与の共鳴効果の感度である  $\rho_{\pi^+}$  値は置換基の電子供与によって反応中心と共鳴できる場合, 大きな数値となる。共鳴できない置換位置では電子求引の共鳴効果で説明したように骨格と置換基との共鳴による電子の非局在化のため小さな値となると考えることができる。コロネン誘導体での反応中心と置換基との共鳴の有無による  $\rho$  値の変化は [18] アヌレン誘導体でも得られた。これは反応中心と置換基の共鳴が環状で対称性がよいため右回りと左回りの共鳴の和となっていることが推定される。実際に, NBO 解析の NRT 計算で算出される共鳴構造式の極限構造の重要度の計算も, 右回りと左回りの共鳴の和がほぼ同程度であることを示唆される。

今回の調べた [18] アヌレン誘導体とコロネン誘導体は, 同じ分子の広がりを持っているため, 偶然, 右回りと左回りの共鳴の和になっている可能性を否定できない。また  $\pi$  電子の数が  $(4n+2)$   $\pi$  電子系を満たし, 芳香族性であり, 安定な分子であることも考慮すべきかもしれない。

## (2) 問題点等

これまで調べた誘導体は,  $\pi$  電子の数が  $(4n+2)$   $\pi$  電子を満たした安定な芳香族性である。 $4n$   $\pi$  電子系は不安定で反芳香属性であるとされるので  $\pi$  電子数との関係も明らかにする必要がある。また, 反応定数の数値は共鳴可能な  $\pi$  電子数が増えるにつれ減少する。 $\pi$  電子 (共役した  $\pi$  結合)

どこまで置換基効果を伝えるか, 基本的な課題が明らかにされていない。

## 3. 今後の展望

有機化合物の構造と反応を考察する上で, 有機電子論的理解は簡便で有用である。構造化学や材料化学における  $\pi$  電子役割は大きく適用範囲も広い。有機電子論は理論的な裏付けはないが, 本研究でも共鳴の考えは実用面でも有用であり, 共鳴の定量化により平面ではない高次  $\pi$  電子の挙動を従来の  $\pi$  電子の挙動と比較しながら明らかにしたい。

## 4. 業績リスト

- (1) 学術論文
- (2) 紀要
- (3) 報告書
- (4) 学会発表

○藤山亮治, "ケクレン骨格での置換基効果解析", 日本コンピュータ化学会 2015 春季年会(東京), 5月28-29日。

○林晃大・神原里枝・藤山亮治 " [18] アヌレンにおける置換基効果の電子伝達機構の解明", 高知化学会研究会(高知), 8月29日。

○内山泰平・藤山亮治, "縮合多環芳香族化合物の置換基効果と aromatic sextet との関係に関する研究", 高知化学会研究会(高知), 8月29日。

○藤山亮治・小野多郎, "置換ジアリールアセチレン誘導体の電子的効果に関する置換効果の理論的実験", 第26回基礎有機化学討論会(松山), 9月24-26日。

○中野最, 藤山亮治, "ビフェニレンとその類似体の置換基効果解析", 2015年有機反応機構研究会(高知), 9月27-28日。

○日高りさ子, 藤山亮治, "三重結合を利用した置換基効果解析", 2015年有機反応機構研究会(高知), 9月27-28日。

- (5) セミナー等の開催
- (6) 地域貢献活動
- (7) 外部資金
- (8) その他

A サイト秩序ペロブスカイト型酸化物の巨視的・微視的物性

● 加藤 治一 (自然科学系 理学部門)

1. 研究目的

A サイト秩序型ペロブスカイト構造をとる  $A^2Cu_3B_4O_{12}$  は、母構造であるペロブスカイト構造の A サイトに非磁性イオン  $A'$  と遷移金属元素である Cu が規則的に入り、ペロブスカイトの B サイトのみならず、A サイトの元素も  $d$  電子を持ちうる珍しい系である。非磁性イオン  $A' = Ca$  とした場合に限っても、B サイトに入る遷移金属元素の種別によって実に様々に特異な物性が表れるが、ここでは  $B = Ru$  となる  $CaCu_3Ru_4O_{12}$  (CCRO) に着目する。この系は、やや電子の有効質量の増大した常磁性金属 (電子比熱係数  $\gamma \sim 84$  mJ/mol K<sup>2</sup>[1]) であるが、 $T_X \sim 150$  K で比熱に弱い異常が現れ何らかの転移 (価数転移であると提唱されている) が存在することが明らかになっている[2]。実際、筆者などの NQR/NMR 実験によって、 $T_X$  を境として状態密度が温度とともに減少することが示されており、Cu バンド・Ru バンド間の電荷移動として価数転移描像を裏付けうる[3]。本研究では、CCRO の非磁性元素  $Ca^{2+}$  を価数の異なる  $Na^+$ 、 $La^{3+}$  で置換し Cu, Ru の平均価数が異なると期待される  $NaCu_3Ru_4O_{12}$  (NCRO)、 $LaCu_3Ru_4O_{12}$  (LCRO) および、CCRO の  $Ca^{2+}$  を等イオン価の  $Sr^{2+}$  で置換して Cu, Ru の平均価数が同じであろう  $SrCu_3Ru_4O_{12}$  (SCRO) の三者を合成して、それぞれ Cu-NQR, Ru-NQR 測定を行うことにより、巨視的・微視的見地から平均価数操作に対する物性への影響を見た。

[1] W. Kobayashi et al., J. Phys. Soc. Jpn., 73 (2004) 2373-2376

[2] A. Krimmel, et al., Phys. Rev. B 80 (2009) 121101(R) [3] H.

Kato, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 78 (2009) 0547078-1-8

2. 研究結果

(1) 成果

NCRO, SCRO, LCRO とも固相反応法で合成した。いずれも  $RuO_2$  (LCRO については加えて  $CuO$ ) がわずかに不純物として析出するものの、おおむね単相の良質試料が得られた。NCRO, SCRO については一つのサイトに帰属される幅の狭い  $^{63,65}Cu$ -NQR 信号が検出され、試料の均一性を裏付けている。なお LCRO においては  $Cu$ -NQR スペクトルは二つのサイトにある  $^{63,65}Cu$  から構成

されるが、これは理想的な規則ペロブスカイト構造にある Cu サイト (Cu(1)) に加え、試料に本質的に内在する Ru 欠損に由来して欠損周りに電場勾配の異なる Cu サイト (Cu(2)) が出来てしまったためと考えられる。実際、LCRO は合成条件を調整する (高压下で合成する) ことにより Ru 欠損量を抑えることができる[4]が、そのような試料では Cu(2) に対応する信号強度は格段に抑制されることが予備実験により示されている。以下の研究では常圧で合成された試料について緩和率を議論する。

図 1 に見られるように、SCRO では高温では  $^{63}Cu$  核のスピン-格子緩和率  $^{63}(1/T_1T)$  が一定となり通常の金属によく観測されるいわゆるコリンハ則に従うが、150-200 K 付近で一定値からずればじめる。SCRO / CCRO の混晶系  $Sr_{0.7}Ca_{0.3}Cu_3Ru_4O_{12}$  (SCCRO) も含め、その定性的・定量的な振る舞いは CCRO のそれとほぼ同じであり、SCRO, SCCRO でも CCRO と同様の転移が起こっていることを示している。一方、図 2 に示すように、NCRO と LCRO においては  $^{63}(1/T_1T)$  は低温でわずかに増大するのみであり、転移の兆候は見られなかった。転移の有無は、CCRO, SCRO, SCCRO ではともに非磁性サイトに二価イオンが入ることで Cu, Ru の平均価数が整数値 ( $Cu^{2+}, Ru^{4+}$ ) に帰属できるのに対し、LCRO, NCRO ではそうではないことに由来すると考えられる。このことは、電子数に応じたバンドの不安定性と転移が関係していることを伺わせる。

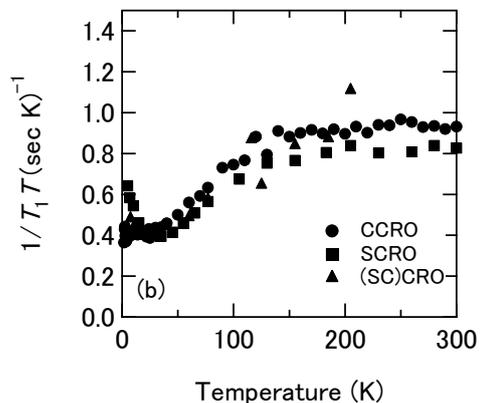


図 1 CCRO, SCRO, SCCRO の  $^{63}(1/T_1T)$  温度変化

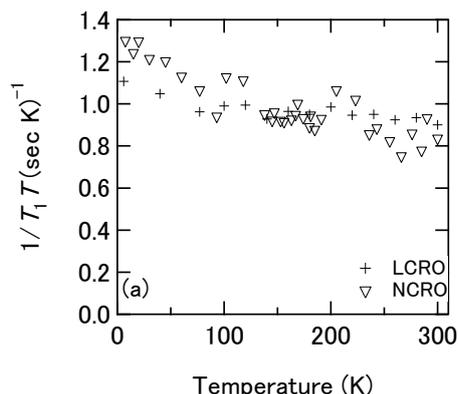


図2 NCRO, LCRO の  $^{63}$   $(1/T_1T)$  温度変化

また、従来まで CCRO では価数転移のさらに低温で  $^{63}$   $(1/T_1T)$  が増大し、Cu-3d 電子が非フェルミ液体 (NFL) 的な挙動をすることが指摘されていた [5] が、同じく価数転移を示す SCRO, SCCRO においても同様の現象があることが本研究によって初めて示された。NFL 的振る舞いが見られ始める温度  $T_{\text{onset}}$  は Ca/Sr 量によって顕著に変化する。現段階では全く推測の域をでないものの、 $T_{\text{onset}}$  は Ru 核の緩和率に表出する Ru-4d 電子の電子相関の強さに関連してかもしれない。例えば CCRO の  $T_{\text{onset}} \sim 4$  K、 $^{101}$ Ru 核の  $^{101} (1/T_1T) \sim 2.2$  (sec K) $^{-1}$  に対し、SCRO の  $T_{\text{onset}} \sim 30$  K、 $^{101}$ Ru 核の  $^{101} (1/T_1T) \sim 3.8$  (sec K) $^{-1}$  である。Cu-3d 電子、Ru-4d 電子の相関を考える意味でも興味深い。

[4] T-H. Kao, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 025001-1-2 [5] A. Krimmel, et al., Phys. Rev. B 78 (2008) 165126-1-8

## (2) 問題点等

SCRO/CCRO の混晶系  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  については現在まで  $x=0.7$  のもの (本稿ではこれを SCCRO とした) についてしか Cu 核 NQR 信号を検出できていない。他の  $x$  組成のものに関しては格子定数がいわゆるベガード則に従っておらず、試料にローカルな不均一性が強く内在していることが伺われる。このことが核周りの電場勾配の非一様性を生じさせ、本来観測されるべきスペクトル線幅を広くし、観測できないまでに信号強度を弱くしていると推定される。試料の質改善が必要である。また、価数転移の転移温度  $T_x$  を Cu- $T_1$  測定から正確に決定するのは難しい。比熱などマクロ測定が待たれる。総じて、価数転移と非フェルミ液体形成との関係を定量的に把握するためには、Ca/Sr 量に応じた  $T_x$  と  $T_{\text{onset}}$  の変化を定量的に詰めていかねばならないことは確かである。

CCRO, SCRO ではなんとか  $^{101}$ Ru 核 NQR 信号は観測されるものの、その強度は弱く、意味のある情報が得られるのは低温部分に限られている。

より高温部まで測定するために、また他の規則ペロブスカイト系についても  $^{101}$ Ru 核 NQR 信号を検出するために、測定の感度をより一層向上させることが望まれる。

## 3. 今後の展望

最近、物質・材料開発機構の桜井博士の協力のもと、高圧合成法により一連の規則ペロブスカイト系について Ru 欠損量を抑えた良質試料を作成している。まだ予備測定の段階であるが、SCRO の比熱などマクロ物性に興味深い振る舞いが表れているようである。これらについて微視的測定を行えば、より鮮明に、試料に intrinsic な情報が引き出せることが期待される。

価数転移も非フェルミ液体的挙動も、その原因は電子相関に帰結されるであろう。両者の関係性を実験的観点から明らかにすることは、強相関電子の舞台の上でどのようなことが起こりうるかの物理を考える上で格好の素材となりうる。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

○T.-H. Kao, H. Sakurai, H. Kato, N. Tsujii, H.-D. Yang, J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 025001-1-2

### (2) 紀要 該当無し

### (3) 報告書

○本報告書

### (4) 学会発表

○ 「A サイト秩序ペロブスカイト系  $\text{A}'\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  の A' サイト置換効果 II」 加藤治一, 岩谷誠, 西岡孝 日本物理学会 2015 年秋期大会、関西大学千里山キャンパス、大阪府吹田市 (ポスター発表)

○ 他に国内学会で共同発表者として 5 件

### (5) セミナー等の開催 該当無し

### (6) 地域貢献活動

○小津高校 スーパーサイエンスハイスクール事業 平成 27 年度「SSH 物理体験ゼミ」講師(7/25,26,27)

○サイエンス・パートナーシップ・プログラム (SPP) 事業 平成 27 年度「自然科学概論」のうち「超伝導にみる物性研究」講師(12/18,21)

○2015 年度高知県高等学校教育研究会理科部会にて「物理研究の一线：物性実験の目線から」講師 (5/30)

### (7) 外部資金

「平成 26 年度科学研究費補助金」該当無し  
「共同研究」該当無し  
「受託研究」該当無し  
「奨学寄付金」該当無し

### (8) その他

## イオン伝導性セラミックスの合成と物性に関する研究

● 島内 理恵 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

固体でありながら高いイオン伝導性を示す無機化合物「イオン伝導性セラミックス」が注目を集めて久しい。300~900℃の高温がもたらす固体中の「イオンの伝導」は、非常に特異な電気的物性の一つとして学術的な興味を集めてきた。またこの物性を利用したセンサーや電力用電池など、エネルギーデバイスへの応用も期待されている。

電力貯蔵用電池としてよく知られているものにNAS電池がある。NAS電池は負極に金属ナトリウム、正極に硫黄を用い、これらを固体電解質(イオン伝導性セラミックス)で分離・保持する2次電池である。作動温度は300℃であり両極が液体状態において電池反応が起こるため、液体ナトリウム漏出事故の危険性から免れることができない。電力貯蔵用ナトリウム電池の電極の固体化を目指して従来から数多くの研究がおこなわれてきたが、近年、NASICON型物質の一つである $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ の有効性が報告された。これはバナジウムが混合原子価を取ることができるため、Naを取り込む反応と供給する反応を可逆的に行い、固体電極として有望である。しかし一方、バナジウムは資源的に不利な元素であり、またこの物質は焼結性に劣るという欠点をも持つ。

そこで今回は、バナジウムより安価で資源豊富な混合原子価を取りやすい元素を含んだNASICON型固溶体としてFe置換 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ に着目した。さらに合成プロセスとして焼結体の原料粉末を得るために有効な手法である水熱法を選択した。本研究において、Fe置換 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の水熱合成をおこない、電気的性質および結晶構造について詳しく調査し電極材料としての可能性を検討することを目的とした。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

テフロン製の反応容器を用いたマイクロオートクレーブに出発物質として水酸化ナトリウム、非晶質水和酸化チタンゲル、水酸化鉄、リン酸の水溶液を入れた。また還元剤としてエタノールを添加した。オートクレーブを電気炉に入れ、250℃において5時間加熱することにより水熱合成をおこなった。

TiとFeの原料比を変化させて合成をおこなう

ことにより、Fe比0%から45%までNTP( $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ )に対応する単一相を得ることが出来た。XRDの結果から格子定数、格子体積を計算したところ、ほぼ直線的に増加しており、置換型固溶体の合成に成功したと思われる。

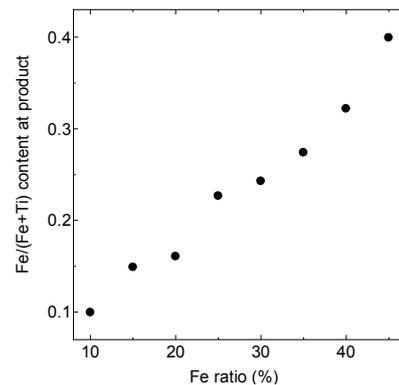


図1. 格子体積と出発物質におけるFe比

また、これらの粉末試料は微細で均質であり、いずれの固溶体においても相対密度90~98%の緻密な焼結体を得ることができた。

焼結体について複素インピーダンス法により電気伝導度測定をおこなった。Feの固溶量が増加するとチャージキャリアであるNa量も増加するため、Fe固溶量が増加するにしたがって高い電気伝導度を期待できる。500℃の時の電気伝導度 $\sigma$ を固溶量に対して示した図を次に示す。

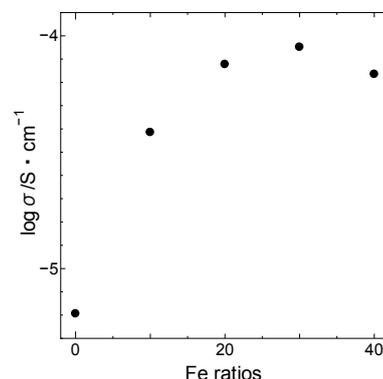


図2. 電気伝導度 $\sigma$ のFe固溶量依存性

この結果、予想に反して、Feの固溶量が増加すると電気伝導度はいったん上昇するが、30%前後で極大値を示しその後は減少することがあきらかになった。

XRD パターンを精査したところ、Fe25%以下の試料では報告されている空間群 R-3c で指数付けできたが、30%以上の時には R-3 で指数付けすることができた。NASICON 型結晶構造を2つの空間群で表した模式図を図3に示す。R-3c では一種類とみなされる遷移金属八面体サイトが R-3 では2種類の区別できるサイトとなる。すなわち、Ti に対して Fe の固溶量が増加すると結晶構造の秩序化がおり、これがイオン伝導度の低下のメカニズムとなると考察する。

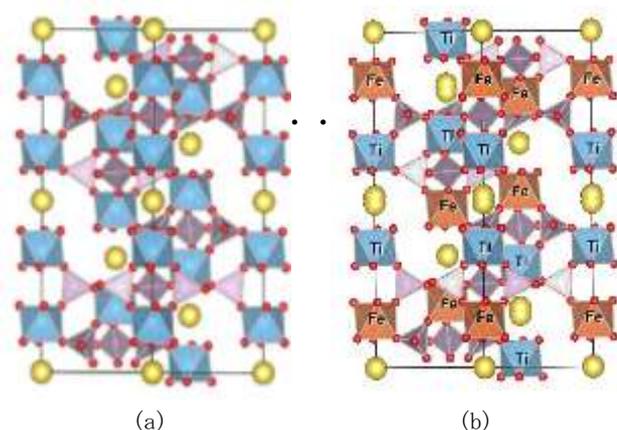


図3. 空間群 R-3c および R-3 における NASICON 型結晶構造の模式図 (a)R-3c (b)R-3

## (2) 問題点等

電氣的測定が複素インピーダンス測定のみであり、電気伝導の主体が何であるか明らかではない。直流抵抗測定等、電子伝導の有無を調査する必要がある。

## 3. 今後の展望

今回の Fe 置換  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  固溶体は、電気伝導性は固溶量を増加させても伸びなかった。この系においては、材料としての応用は難しいと思われる。さらに他の元素として Mn、Co 等を含んだ NASICON 型固溶体の水熱合成をおこなっていく予定である。

## 4. 業績リスト

- (1) 学術論文
- (2) 紀要
- (3) 報告書
- (4) 学会発表 (国内7件、国際3件)

1.“ナトリウムイオン伝導性リン酸スズナトリウムの水熱合成と形態制御”, 佐藤寛基・黒坂堯永・島内理恵, 日本化学会第95春季年会(2015) (日本化学会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2015年3月26-29日).

2.“不定比組成を持つモリブデン酸アルミニウムの合成と結晶構造”, 末永裕樹・鍋嶋僚太・上山亜友美・中村祐子・島内理恵, 日本化学会第95春季年会(2015) (日本化学会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2015年3月26-29日).

3.“ゾルーゲル法によるタングステン酸アルミニウムの合成と評価”, 上山亜友美・島内理恵, 日本化学会第95春季年会(2015) (日本化学会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2015年3月26-29日).

4.“ $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 系 Fe 固溶体の水熱合成と電氣的物性”, 黒坂堯永・柴田洋亮・島内理恵, 日本化学会第95春季年会(2015) (日本化学会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 2015年3月26-29日).

5.“ゾル・ゲル法による不定比性  $\text{Al}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  の合成”, 吉武亜寿香・島内理恵, 第22回ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 高知大学, 2015年11月21日).

6.“タングステン酸スカンジウム型結晶構造を持つ新規固体電解質の合成”, 新藤純也・島内理恵, 第22回ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 高知大学, 2015年11月21日).

7.“リン酸スズナトリウム  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  の水熱合成に関する研究”, 菅原健太・島内理恵, 第22回ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 高知大学, 2015年11月21日).

8. “Influence of alcohol addition to hydrothermal synthesis of NASICON-type mixed valent solid solutions”,  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_3$ , Kurosaka Takanori, Rie Shimanouchi, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, Hawaii, USA December 15 - 20, 2015.

9. “New durable bulk material of  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  synthesized by low temperature calcination of hydrothermally prepared sols”, Rie Shimanouchi, Hiroki Sato, Ayumi Ueyama, Takanori Kurosaka, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, Hawaii, USA December 15 - 20, 2015.

10. “Synthesis and characterization of cationic conductive aluminum tungstates”, Ayumi Ueyama, Rie Shimanouchi, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, Hawaii, USA December 15 - 20, 2015.

(5) セミナー等の開催

(6) 地域貢献活動

(7) 外部資金

(8) その他

新規混合導電体  $Ba_2(Fe_{1-x}In_x)_2O_{5+\delta}$  の電気伝導特性の向上を目指して

● 藤代 史 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

固体酸化物型燃料電池の空気極や酸素透過膜などの機能性セラミックスの材料として、酸化物イオン・電子(ホール)混合導電体が注目されている。混合導電体のキャリアの一つである酸化物イオンは、物質中の酸素欠損を介してホッピング伝導するため、不規則に配列した酸素欠損を有している物質の方がキャリアの移動にかかる活性化エネルギーが低くなり、高いイオン伝導性を示す。

新規混合導電体  $Ba_2(Fe_{1-y}In_y)_2O_{5+\delta}$  ( $0.1 \leq y \leq 0.8$ ) は、室温から 1000 °C 以上の高温まで酸素欠損配列が不規則に配列した結晶構造をとり、 $y = 0.1$  のとき、窒素中で  $10^{-1}$  S/cm 程度(@600 °C)の電気伝導度を示す。この高い電気伝導度は酸化物イオンに由来するため、混合導電体としての応用のためには電子(ホール)伝導特性の向上が必要不可欠であると考えられる。本研究では、 $Ba_2(Fe_{0.9}In_{0.1})_2O_{5+\delta}$  の  $Ba^{2+}$  サイトに  $Sr^{2+}$  を置換し、電子(ホール)伝導の向上を試みた。

2. 研究結果

(1) 成果

$(Ba_{1-x}Sr_x)_2(Fe_{0.9}In_{0.1})_2O_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は固相反応法により合成した。X線回折により結晶構造を同定した結果、 $0 \leq x \leq 0.8$  の試料は立方晶ペロブスカイト構造、 $0.9 \leq x \leq 1$  の試料は斜方晶ブラウンミラライト構造を持つ単相試料であることが分かった。本系のモル体積を  $Sr^{2+}$  の置換量  $x$  に対してプロットしたところ、モル体積が  $x$  の増加とともに線形に減少していることが分かったため、 $Sr^{2+}$  は  $Ba^{2+}$  サイトに置換されていると考えられる。

Fig.1に立方晶の試料の電気伝導度測定の結果の一例を示す。 $Ba_2(Fe_{0.9}In_{0.1})_2O_{5+\delta}$  ( $x = 0$ ) の電気伝導度  $\sigma$  に着目すると、 $\sigma$  は温度上昇とともに増加するが、600 °C 付近を境にして増加する割合が減少した。本試料の高温X線回折の結果と合わせると、これはこの温度付近で本物質中の酸素欠損の配列が完全に不規則化し、酸化物イオンの移動にかかる活性化エネルギーが減少したためであることが考えられる。また、 $Sr^{2+}$  の置換量が増加すると、 $\sigma$  が増加する傾向にある。これは  $Sr^{2+}$  を  $Ba^{2+}$  サイトに置換することで、ホール(h)が  $Fe^{3+}$  に局在したスモールポーラロン ( $Fe^{3+}+h:Fe^{4+}$ ) が生成し、そのホッピング伝導による寄与が増加したためと考えられる。

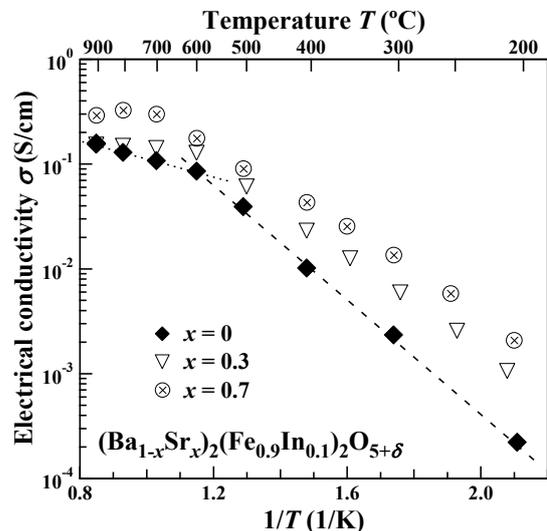


Fig. 1 Electrical conductivity under N<sub>2</sub> flow for  $(Ba_{1-x}Sr_x)_2(Fe_{0.9}In_{0.1})_2O_{5+\delta}$  with a cubic symmetry. This measurement was performed by a four probe method with Pt porous electrodes.

(2) 問題点等

新規混合導電体  $Ba_2(Fe_{1-y}In_y)_2O_{5+\delta}$  への  $Sr^{2+}$  の置換により電気伝導度が増加することが判明し、それはホールが  $Fe^{3+}$  に局在したスモールポーラロンによるものであることが示唆された。しかしながら、これらキャリアの伝導特性は酸素分圧に依存するため、より酸素分圧の大きい空気中等での電導特性の評価が必要である。また、各種キャリアの電導特性への寄与、即ち、輸率の決定や化学的安定性の評価など、本物質を材料として用いるために必要な情報が望まれる。

3. 今後の展望

今後は、本物質中での各種キャリアによる電導特性への影響を調べるため、起電力測定装置を作製し、輸率の決定を行う予定である。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. F. Fujishiro, S. Takaichi, K. Hirakawa and T. Hashimoto, "Analysis of oxidation decomposition reaction scheme and its kinetics of delafossite-type oxide  $CuLaO_2$  by thermogravimetry and high-temperature X-ray diffraction", *Journal of*

(2) 紀要

なし。

(3) 報告書

なし。

(4) 学会発表

【一般講演(口頭)】

1. 中澤佑紀、藤代史、「TG 測定及び SEM 画像観察による CO<sub>2</sub> 吸収物質 Ba<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の反応モデルの提案」、日本熱測定学会第 51 回熱測定討論会(2015 年 10 月 8-10 日、東京電機大学)
2. 佐藤翼、館野洋介、丹羽英貴、大木葉隆司、橋本拓也、小豆川勝見、松尾基之、藤代史、「Ba<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> の結晶構造と電導特性の組成依存性」、日本セラミックス協会基礎科学部会 第 54 回セラミックス基礎科学討論会(2016 年 1 月 7-8 日、アバンセ(佐賀市))
3. 橋本拓也、保坂友美、清水美沙、丹羽栄貴、藤代史、森川大輔、横山悠介、津田健治、「収束電子回折による BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>、BaCe<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> の空間群の解析」、日本セラミックス協会 2016 年年会(2016 年 3 月 14-16 日、早稲田大学)
4. 丹羽栄貴、藤井孝太郎、八島正知、保坂友美、尾上貴弘、畠山義清、十代健、橋本拓也、藤代史、「プロトン伝導体 BaCe<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (R:希土類) の格子体積と光学的特性」、日本セラミックス協会 2016 年年会(2016 年 3 月 14-16 日、早稲田大学)
5. 橋本拓也、保坂友美、尾上貴弘、丹羽栄貴、藤代史、森川大輔、横山悠介、津田健治、「収束電子回折・X 線回折による BaCe<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (RE=Y, Nd) の構造解析」、電気化学会 第 83 回大会(2016 年 3 月 29-31 日、大阪大学)

【一般講演(ポスター)】

1. 高市紗代、藤代史、平川康輔、橋本拓也、「デラフォサイト型酸化物 CuLaO<sub>2</sub> の酸化分解反応の評価と反応速度論的解析」、日本熱測定学会 第 51 回熱測定討論会(2015 年 10 月 8-10 日、東京電機大学)
2. 高木達也、藤代史、「Brownmillerite 型酸化物 Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の CO<sub>2</sub> との反応における平衡論的評価」、日本セラミックス協会中国四国支部 第 22 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2015 年 11 月 21 日、高知大学)
3. 中澤佑紀、藤代史、「CO<sub>2</sub> 吸収物質 Ba<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収特性及び反応モ

デル」、日本セラミックス協会中国四国支部 第 22 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2015 年 11 月 21 日、高知大学)

4. 門田大、笹岡千夏、藤代史、「ヨードメトリによる鉄を含む新規混合導電性酸化物の酸素欠損量の調査」、日本セラミックス協会中国四国支部 第 22 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2015 年 11 月 21 日、高知大学)
5. 笹岡千夏、藤代史、「新規混合導電体 (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> の電気伝導特性」、日本セラミックス協会中国四国支部 第 22 回ヤングセラミストミーティング in 中四国(2015 年 11 月 21 日、高知大学)
6. 笹岡千夏、藤代史、「混合導電体 Ba<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> の A サイト置換による電気伝導特性の向上」、日本セラミックス協会 2016 年年会(2016 年 3 月 14-16 日、早稲田大学)

(5) セミナー等の開催

なし。

(6) 地域貢献活動

1. 日本セラミックス協会、2016 年年会優秀ポスター発表選考委員
2. 日本熱測定学会、学会誌「熱測定」副編集委員長(編集幹事)  
(2014 年 10 月より 2015 年 9 月まで)  
編集委員長(編集幹事)  
(2015 年 10 月より 2016 年 9 月まで)

(7) 外部資金

【学外資金】

1. 科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究(平成 27 年度~平成 29 年度)「がん放射線治療の医療事故回避のための治療ビーム実測に基づく体内線量イメージング」(代表者:菊池洋平)、直接経費 100,000 円、間接経費 30,000 円(平成 27 年度分担分)

【学内資金】

1. 平成 27 年度科学研究費助成事業獲得のためのインセンティブ経費「磁気双極子遷移による発光を利用した希土類含有酸化物蛍光体の合成」(代表者:藤代史)、300,000 円
2. 平成 27 年度理学部門研究補助金「酸素分圧差を利用した起電力測定による機能性セラミックスの輸率測定」(代表者:藤代史)、90,000 円
3. 平成 27 年度教育研究活性化事業(研究促進)「デラフォサイト型酸化物 CuLaO<sub>2</sub> の酸化分解反応の評価と反応速度論的解析」(代表者:藤代史)、45,000 円

(8) その他

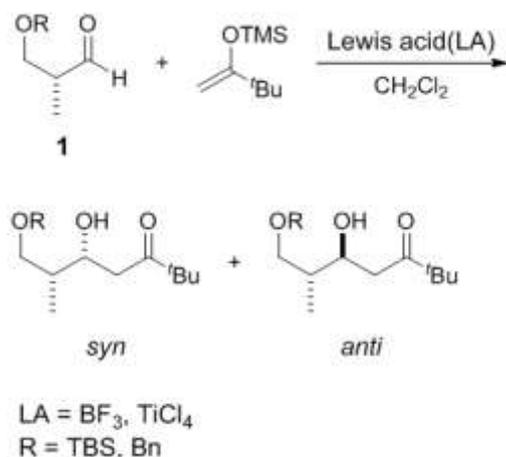
なし

## ジアステレオ選択的アルドール反応の反応機構解析

● 金野 大助 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

アルドール反応は炭素-炭素結合形成反応の一つであり、生理活性を有する様々な天然物の基本的な構成要素である  $\beta$ -ヒドロキシカルボニル化合物を与えるため、有機合成において多用途に用いられている。この反応は基質の選択によって複数の不斉炭素中心を構築することが可能であり、望みの立体配置を得るため多くの研究がなされてきたが、立体選択性の予測や制御はいまだ重要な課題となっている。そこで本研究では立体選択的アルドール反応の反応機構および選択性の発現に関する理解をさらに深めることを目的に、ジアステレオ選択的向山アルドール反応に対して分子軌道計算を用いた機構解析を行った。



Scheme 1

$\beta$ 位にヘテロ原子をもつキラルなアルデヒド **1** を用いたジアステレオ選択的向山アルドール反応(Scheme 1)に対し、置換基やルイス酸触媒の組み合わせによって選択性が大きく変化することが実験的に報告されている(Table 1)。

**Table 1** Diastereoselectivities of Mukaiyama aldol reaction of aldehyde **1**

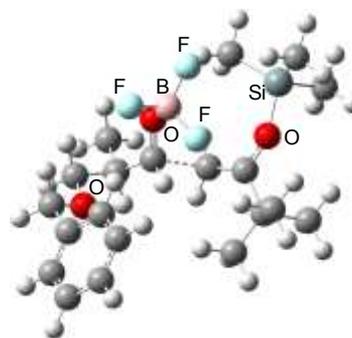
Lewis acid (LA)	R = Bn <i>syn</i> : <i>anti</i>	R = TBS <i>syn</i> : <i>anti</i>
BF <sub>3</sub>	74 : 26	91 : 9
TiCl <sub>4</sub>	3 : 97	93 : 7

この反応の選択性については、遷移状態構造の安定性を概念的に説明するモデルを用いた解釈がされているが実験的、理論的検証はなされていない。そこで本研究では分子軌道計算による詳細な機構解析を行い提案されているモデルについて検証するとともに、ジアステレオ選択性に寄与する要因の解明を行った。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

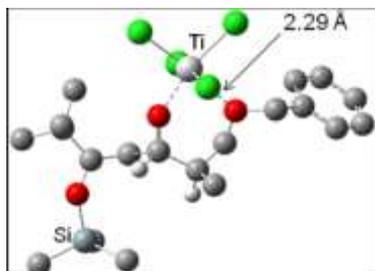
ルイス酸触媒として BF<sub>3</sub> または TiCl<sub>4</sub> を用いた、アルデヒド **1** とシリルエノラートの向山アルドール反応について、遷移状態構造を分子軌道計算によって求めることで反応機構の解明を試みた。計算レベルには密度汎関数法(B3LYP)を用い、基底関数について Ti 元素以外には 6-311+G(d, p) を、Ti 原子には LANL2DZ を使用した。また最適化計算を行った構造に対して、CPCM 法を用いた溶媒効果計算(ジクロロメタン)によってエネルギー計算を行った。すべての計算は Gaussian 09 を用いて行った。はじめに、BF<sub>3</sub> を用いた場合について遷移状態を求めたところ、配座異性の関係にある複数の構造が得られたが、キレートを形成する遷移状態構造は得られず、いずれも Felkin control モデルに対応する構造であった(Figure 1)。得られた遷移状態の最安定構造は気相中及び溶媒効果を考慮した場合の両方において、*syn* 付加体を生成するものがより安定となり、計算結果から算出した選択性は実験値の傾向と一致した。



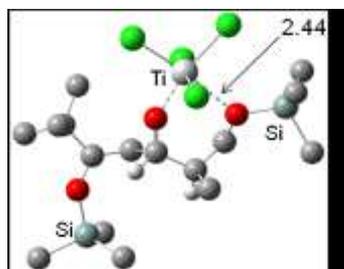
**Figure 1** Transition state structure of Mukaiyama aldol reaction of  $\beta$ -substituted aldehyde **1** with BF<sub>3</sub> geometry optimized at B3LYP/6-311+G(d,p) level calculation.

また  $\text{TiCl}_4$  を用いた反応では, R が Bn 基の場合には  $\text{TiCl}_4$  がキレート形成した環状構造が最安定であるが, TBS 基の場合では嵩高い TMS 基によりキレート安定化が阻害され  $\text{TiCl}_4$  が酸素置換基と配位していない非環状構造が最安定となることが示された(Figure 2).

(A)



(B)



**Figure 2** Chelated transition state structures of Mukaiyama aldol reaction of  $\beta$ -substituted aldehyde (A: R = Bn, B: R = TMS) with  $\text{TiCl}_4$  geometry optimized at B3LYP/6-31+G(d,p) (LANL2DZ for Ti) level calculation.

## (2) 問題点等

今回の計算ではTBS基をTMS基に置き換えたモデル分子を用いているが, この簡略化が遷移状態構造に影響を与えている可能性を完全には否定できない.従ってより精度を高めるためには, TBS基での計算が必要であると考えられる.

## 3. 今後の展望

キラルなアルデヒドを用いた他のジアステレオ選択的アルドール反応についても, 同様の検討を行うことでより汎用性の高い理論モデルを構築する.

## 4. 業績リスト

- (1) 学術論文
- (2) 紀要
- (3) 報告書

“溶媒が有機反応に及ぼす影響に関する理論研究”, 金野大助, 西郷ひかり, 中田成美, 高岡要, 計算科学研究センターレポート, 2015, 15, 147-148.

## (4) 学会発表

“Reaction mechanism and solvent effect in diastereoselective hydride reduction of  $\alpha$ -substituted propiophenones.” D. Kaneno, H. Saigo, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 19, 2015, Honolulu, USA.

“Origins of  $\pi$ -Facial Selectivity in Hydroboration of Allylic Substituted Alkenes.” K. Takaoka, D. Kaneno, 13<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November 12, 2015, Kyoto, Japan.

“Effects of Lewis Acid on the Reaction Mechanism of Diastereoselective Aldol Reaction.” N. Nakata, D. Kaneno, 13<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November 11, 2015, Kyoto, Japan.

“アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応における  $\pi$  面選択性及び反応機構の解明” 高岡要, 金野大助, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 京田辺

“ヒドロホウ素化反応における  $\pi$  面選択性発現機構” 高岡要, 金野大助, 第 42 回有機典型元素化学討論会, 2015 年 12 月 4 日, 名古屋

“アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応における立体選択性発現機構” 高岡要, 金野大助 2015 年有機反応機構研究会, 2015 年 9 月 27 日, 高知

“ジアステレオ選択的アルドール反応の機構解明” 中田成美, 金野大助, 2015 年有機反応機構研究会, 2015 年 9 月 28 日, 高知

“アルケンの  $\pi$  面選択的ヒドロホウ素化反応におけるアリル位置換基の影響について” 高岡要, 金野大助, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年 9 月 24 日, 松山

“ $\alpha$ -ケトンのヒドリド還元反応における反応機構の解明” 金野大助, 第 4 回元素化学懇談会, 2015 年 5 月 16 日, 高知

## (5) セミナー等の開催

第 4 回元素化学懇談会(主催:元素化学懇談会), 世話人, 高知県立県民文化ホール, 5 月 16 日(2015).

2015 年有機反応機構研究会(主催:有機反応機構研究会, 共催:日本化学会中国四国支部, 協賛:基礎有機化学会, 後援:高知大学, 高知県観光コンベンション協会), 世話人, 高知県立県民文化ホール, 9 月 27-28 日(2015).

## (6) 地域貢献活動

“自然に学ぶ有機化学”, SSH 事業サイエンスセミナー, 2016 年 1 月 21 日, 高知, 高知小津高等学校

## (7) 外部資金

「平成 27 年度科学研究費補助金」 基盤研究 C 分担 50 千円(直接経費) 15 千円(間接経費)

## (8) その他

## 鉄やハロゲンを触媒とする有機合成反応の開発

● 永野 高志 (自然科学系理学部門)

## 1. 研究目的

近年、地球環境にやさしく、将来にわたって持続可能な物質合成プロセスの開発が強く望まれている。これらの課題を解決することは、人類の持続的発展のために化学者に課せられた使命でもある。当研究室では以上の観点から、以下に挙げる2種類のテーマに重点的に取り組み、様々な新規素反応の開発を目指して研究を行っている。

(1) 安価で地球上に豊富に存在する鉄を触媒として用いる有機合成反応の開発。

(2) 非金属であるハロゲン化物イオンの酸化還元特性を利用した触媒的酸化カップリング反応や酸化反応の開発。

以下に本年度得られた新たな結果の概要を報告する

## 2. 研究結果

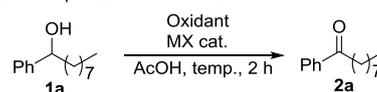
## (1) 成果

## ★過酸化水素と臭化ナトリウム触媒によるアルコール酸化反応の開発

本年度は、臭化ナトリウムを触媒として用いるアルコール酸化反応についてこれまでの研究をまとめ投稿することを最優先させた。

まず、1-phenyl-1-nonanol をモデル基質 (**1a**) とし、反応条件の最適化を行った (Table 1)。基質 **1a** と5当量の TBHP を 10 mol% の臭化ナトリウム存在下で、酢酸中 80 °C で反応させることにより、酸化反応が進行し目的物であるケトン **2a** が 61 %収率で得られた (entry 1)。興味深いことに、より環境調和型の酸化剤である過酸化水素を用いても反応は進行し、若干の収率向上が見られた (entry 2)。ケトン **2a** の収率を向上させるため、反応時間を6時間に延長したものの、変換率は向上せず、収率は62%に低下した。この場合、対応する  $\alpha$ -ブロモケトンや、 $\alpha$ -アセトキシケトンのような **1a** が過剰に酸化を受けた生成物がクルード中に見られた (entry 3)。反応時間を延長しても収率の向上が見られないことから、酸化剤が分解しているのではないかと考えた。実際、酸化剤を分割して添加すると収率が明らかに向上し、目的のケトンが 98% の高収率で得られた (entry 4)。分割添加しない条件で触媒量を 30 mol% に増やしても、収率は向上しない (entry 5)。この条件をもとに反応条件を精査した結

果、反応条件を 60 °C、過酸化水素を1時間おきに2当量加える手順において、同等の結果を得ることができた (entry 6)。反応温度を低下させたことにより、望ましくない過酸化水素の分解が抑制されたものと思われる。触媒量は 5 mol% でも合成化学的に満足できる収率で反応が進行するが (entry 7)、本研究では 10 mol% の条件を最適条件として採用した。言うまでもないが、臭化ナトリウム触媒が存在しなければ反応は全く進行しない (entry 8)。臭化テトラブチルアンモニウムではあまり反応は進行しないが、臭化カリウムを用いた場合は、臭化ナトリウムと同等の触媒活性を示した (entries 9, 10)。

Table 1. Optimization of Conditions.<sup>a</sup>

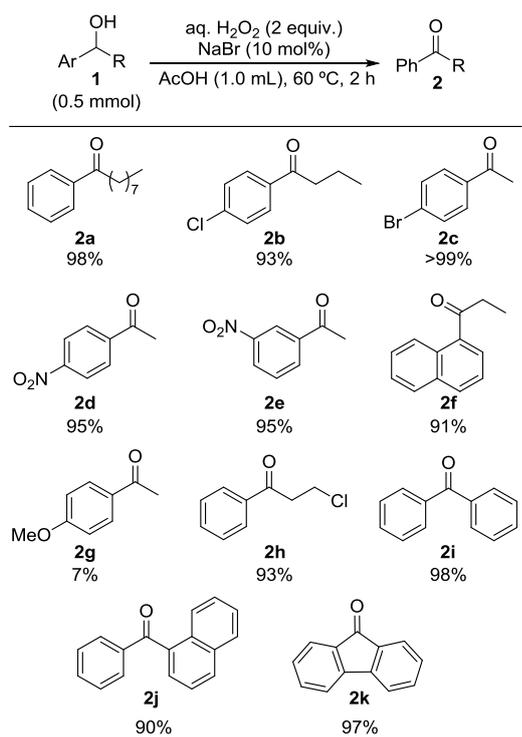
entry	MX (mol%)	Oxidant (eq)	Temp(°C)	Conv. (%) <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>b</sup>
1	NaBr (10)	aq. TBHP (5)	80	63	61
2	NaBr (10)	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5)	80	71	71
3 <sup>c</sup>	NaBr (10)	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5)	80	70	62 <sup>d</sup>
4	NaBr (10)	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5) <sup>e</sup>	80	100	98
5	NaBr (30)	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5)	80	56	56
6 <sup>f</sup>	NaBr (10)	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2) <sup>g</sup>	60	100	98 <sup>h</sup>
7 <sup>f</sup>	NaBr (5)	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2) <sup>g</sup>	60	99	96
8 <sup>f</sup>	none	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2) <sup>g</sup>	60	0	0
9 <sup>f</sup>	KBr (10)	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2) <sup>g</sup>	60	100	97 <sup>h</sup>
10 <sup>f</sup>	TBAB (10) <sup>i</sup>	aq. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2) <sup>g</sup>	60	78	71

<sup>a</sup> Reaction was carried out with **1a** (0.5 mmol) in AcOH (0.5 mL).

<sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis of crude material using CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> as internal standard. <sup>c</sup> Reaction was carried out for 6 h. <sup>d</sup> Corresponding  $\alpha$ -bromoketone and  $\alpha$ -acetoxyketone were also detected as byproducts in 3% and 1% respectively. <sup>e</sup> 2.5 equiv. of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added at the beginning, and then additional 2.5 equiv. was added after 1 h. <sup>f</sup> AcOH (1.0 mL) was used. <sup>g</sup> 1.0 equiv. of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added at the beginning, and then additional 1.0 equiv. was added after 1 h. <sup>h</sup> Isolated yield. <sup>i</sup> TBAB = *n*-Bu<sub>4</sub>NBr.

最適条件下での基質適用範囲を Scheme 1 に示す。クロロ基や、ブロモ基、ニトロ基などを含む様々な二級ベンジルアルコールに適用でき、対応するケトン **2a-2f** を高収率で得ることができた。ただ、電子供与基をもつ基質では、わずか 7% でしかケトン **2g** が得られなかった (この問題は解決済みであるが詳細は割愛する)。ハロアルキル鎖をもつ基質や、さまざまなジアリールメタノール誘導体も問題なく酸化され、対応するケトン **2h-2k** を高収率で得ることができた。

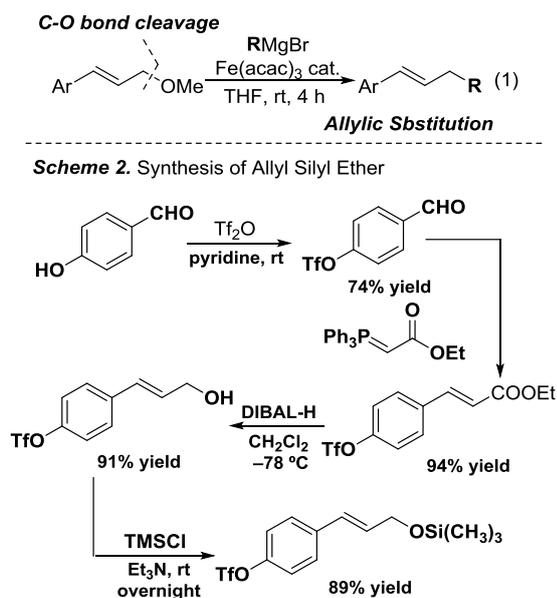
**Scheme 1.** Substrate scope under standard Condition.



これらの結果をまとめ *Synlett* 誌上で報告した。

### ★鉄触媒アリル位置換反応の研究

昨年までに、鉄触媒によって、様々なアリルエーテルと Grignard 試薬がクロスカップリングし、アリル位置換型の生成物が得られることを見出している（昨年度サブプロジェクト報告書参照、式1）



このアリルエーテルは、対応するアリルアル

コールから Williamson エーテル合成法により容易に合成できるが、その際に用いる水酸化ナトリウムと反応してしまうような官能基を持つ基質の合成には使用できなかった。この問題を解決するため、アリルメチルエーテルではなく、アリルシリルエーテルを反応基質とすることを試みた。

アリルシリルエーテルは、温和な条件で合成でき、これまでに合成できなかった OTf 基を持つアリル基質の合成に成功した (**Scheme 2**) .

### (2) 問題点等

シリルエーテルを用いるアリル位置換反応は、最適条件の検討が充分ではないので、溶媒や反応温度等の条件をさらにつめ、基質適用範囲を明らかにする必要がある。

### 3. 今後の展望

これまでに得られた知見をもとに、鉄触媒アリル位置換反応の応用や、ハロゲン化物イオン触媒を用いた酸化的変換反応の開発を続ける。

### 4. 業績リスト

#### (1) 学術論文

“Sodium Bromide-Catalyzed Oxidation of Secondary Benzylic Alcohols Using Aqueous Hydrogen Peroxide as Terminal Oxidant”  
Hiromi Komagawa, Yukako Maejima, Takashi Nagano\*, *Synlett* **2016**, in press

#### (2) 紀要

該当なし

#### (3) 報告書

該当なし

#### (4) 学会発表

該当なし

#### (5) セミナー等の開催

該当なし

#### (6) 地域貢献活動

「H27 年度 SSH 事業（小津高校）物質科学体験ゼミ、JST」（2015年12月12日）有機化学（Grignard 試薬とアルデヒドの反応による第二級アルコールの合成）実験講師

#### (7) 外部資金

該当なし

#### (8) その他

該当なし

## 「物性」サブプロジェクト

### パラジウム触媒を用いた反応の開発

● 中野 啓二 (自然科学系理学部門)

#### 1. 研究目的

単純な分子を出発原料として付加価値の高い分子へと変換することは有機合成化学が担っている最も重要な使命のひとつである。これまでに知られている反応を組み合わせることによってどんな複雑な化合物であっても、合成することは原理的には不可能ではない。しかし、現実には簡単な分子ですら効率的に合成することは困難である。特に近年では、石油資源の限界、エネルギー問題、廃棄物による環境負荷などへの問題意識が高まり、合成化学の分野においても、不要な副生成物・共生成物を出さずにほしいものだけを合成する手法が求められている。触媒反応の活用はこれらの要求に対する回答のひとつとなる。

パラジウムは遷移金属錯体触媒の研究において中心的な金属であり、有機化学反応における基本的な酸化、還元、結合形成あらゆる種類の反応で触媒活性があり、最も多くの研究が報告されている。本研究では、近年研究が活発に行われているパラジウム触媒を用いたエンイン化合物の環化反応に注目して、新規反応系の開発を行う。

#### 2. 研究結果

##### (1) 成果

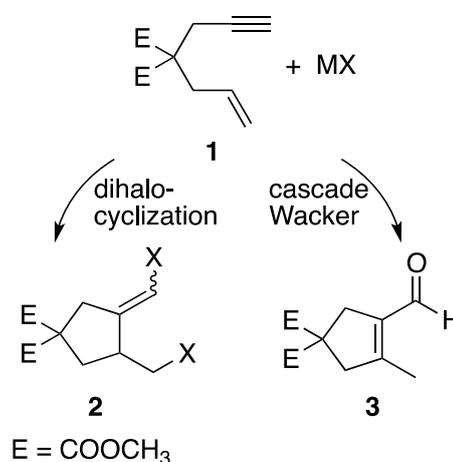
分子内に炭素-炭素二重結合と三重結合を併せ持つエンイン化合物は、遷移金属化合物存在下、アルケンあるいはアルキンそれぞれ単独に存在するときとは異なった特徴的な反応性を示す。反応形態はエンイン基質、遷移金属化合物、反応条件によって異なり、環化異性化、求核的環化、酸化的環化、エンインメタセシス環化、Pauson-Khand 反応等が知られている。なかでも酸化的環化反応は環構造の構築と同時に官能基の導入もできるため、有機合成における有用性は極めて高い。

エンイン化合物の酸化的環化反応では、導入される元素、官能基の種類と反応位置および環化様式によって、原理的には多様な骨格構造を構築することが可能であるが、これまでに報告されているものはそのごく一部に限られており、なおかつ基質の一般性も低いのが現状である。

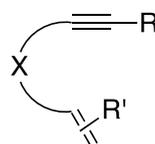
これまでに環化異性化など関連研究において多用されているマロン酸由来のエンイン化合物 **1**

を標準基質として、ジハロゲン化物 **2** を生成物とするジハロ環化反応系および、 $\alpha, \beta$ 不飽和カルボニル化合物 **3** を生成物とするカスケード Wacker 型反応系を見いだしている。見出した反応系の汎用性を高めることを目的として、基質一般性の向上と応用反応の検討を行った。

図 1. 新たに見いだした 1,6 エンイン化合物の酸化的環化反応。



基質一般性の検証にあたって、アルケン及びアルキンへの置換基 ( $R, R'$ ) の導入、リンカー部  $X$  の鎖長及び官能基導入の効果を考慮し、基質の合成・検討を行った (図 2)。その結果、置換基  $R, R'$  及びリンカー  $X$  の立体的な反応障害効果の他、 $X$  に配位性官能基が適切な距離で配置されていることも重要であることが分かった。



$R, R'$ : steric effect  
 $X$ : steric effect  
optimum length  
additional coordination group

図 2. エンイン基質の構造パラメータを示した模式図。

反応中間体として予想されるアルキルパラジウム種の捕捉は困難であったため、ジイン **4** を基質にすることで生成するビニルパラジウム中間体の捕捉を行った結果、図 3 に示すようにカスケード Wacker 型反応条件では  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  不飽和カルボニル化合物 **5** を、ジクロロ環化反応条件では辻トスト型カップリングカスケードによってトリエン **6** を得ることができた。これらの結果は、求核パラジウム化により始まる機構を支持するものである。

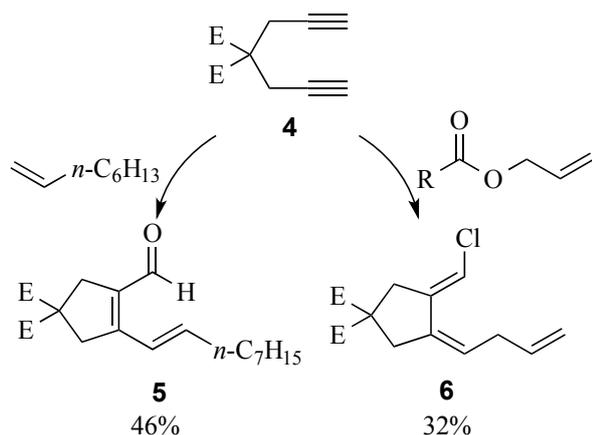


図 3. 中間体の捕捉による応用展開例.

## (2) 問題点等

見出した反応系は、これまでに報告されている反応に用いられているタイプの基質とは異なるタイプの基質を適用しており、また新しいタイプの反応も含まれる。合成化学的には相補的に利用することができるため、その意義は高いものであるが、本反応系自体の一般性に関して満足のものではない。また、ジイン基質を用いた中間体の捕捉による環化/炭素-炭素結合形成カスケード反応も収率に関して満足いくものでなく、改善の余地が残されている。

## 3. 今後の展望

基質一般性に関しては、基質の構造要素と反応性の関係が明らかになってきたことから、この情報をもとに論理的に条件の最適化を行うとともに、新たな反応系の設計を検討する。また、ジイン基質を用いた中間体の捕捉による環化/炭素-炭素結合形成カスケード反応も収率向上に向けて最適化を行っていく。そして、これらの反応系の応用展開として有用物資の骨格形成反応に適用して反応系の価値を高めていく。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

1. “Asymmetric Michael Addition Reaction of  $\alpha$ -Aryl-Substituted Lactams Catalyzed by Chiral Quaternary Ammonium Salts Derived from Cinchona Alkaloids: A New Short Synthesis of (+)-Mesembrine”, Nunokawa Shiori; Minamisawa Masamitsu; Nakano Keiji; Ichikawa Yoshiyasu; Kotsuki Hiyoshizo, *Synlett* **2015**, 26, 2301–2305
2. “Enantioselective Synthesis of Quaternary Carbon Stereogenic Centers through the Primary Amine-Catalyzed Michael Addition Reaction of  $\alpha$ -Substituted Cyclic Ketones at High Pressure” Horinouchi Ryo; Kamei Kouhei; Watanabe Riki; Hieda Nobushige; Tatsumi Naoki; Nakano Keiji; Ichikawa Yoshiyasu; Kotsuki Hiyoshizo, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4457–4463.
3. “Biomimetic Approaches Employing the Ugi Five-Center Four-Component Reaction for Synthesis of the Right-Hand Portion of Halichonadin Q and the Central Part of Halichonadin M” Mimura Rika; Kitamori Ayumi; Ikeda Akihumi; Masuda Toshiya; Nakano Keiji; Kotsuki Hiyoshizo; Ichikawa Yoshiyasu, *Synthesis* **2015**, 47, 3043–3048.

### (2) 紀要

### (3) 報告書

### (4) 学会発表

### (5) セミナー等の開催

### (6) 地域貢献活動

### (7) 外部資金

「平成 27 年度科学研究費補助金」  
「共同研究」  
「受託研究」  
「奨学寄付金」

### (8) その他