

## 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 実績報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	多金属反応場での二酸化炭素をC1炭素源とする物質エネルギー創成化学
研究機関・ 部局・職名	弘前大学・大学院理工学研究科・教授
氏名	岡崎 雅明

1. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	116,000,000	116,000,000	0	116,000,000	116,000,000	0	0
間接経費	34,800,000	34,800,000	0	34,800,000	34,800,000	0	0
合計	150,800,000	150,800,000	0	150,800,000	150,800,000	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	379,635	47,216,249	26,007,847	28,236,066	101,839,797
旅費	0	552,310	903,870	1,156,090	2,612,270
謝金・人件費等	0	2,493,691	5,078,237	182,125	7,754,053
その他	0	404,117	1,672,269	1,717,494	3,793,880
直接経費計	379,635	50,666,367	33,662,223	31,291,775	116,000,000
間接経費計	210,000	11,797,773	8,725,802	14,066,425	34,800,000
合計	589,635	62,464,140	42,388,025	45,358,200	150,800,000

4. 主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関名
フーリエ変換赤外分光光度計	日本分光 FT/IR-4100ST	1	1,667,400	1,667,400	2011/7/19	弘前大学
単結晶X線構造解析装置	R-AXIS RAPID II/S-HUC	1	17,850,000	17,850,000	2011/11/10	弘前大学
ロータリーエバポレーター	EYELA N-1200AV	1	518,574	518,574	2012/1/10	弘前大学
超低温フリーザー	三洋MDF-193	1	672,000	672,000	2012/1/20	弘前大学
グローブボックスシステム	UNILAV (1200/780)	1	8,190,000	8,190,000	2012/1/25	弘前大学
紫外可視分光光度計	島津製作所 UV-1800	1	871,500	871,500	2012/2/14	弘前大学
水素ガス発生装置	OPGU-2199S	1	598,500	598,500	2012/2/27	弘前大学
ガスクロマトグラフ	島津製作所 GC-8AIF	1	885,150	885,150	2012/2/29	弘前大学
ガラスチューブオープン	柴田 回転加熱型 GTO-3000	1	747,600	747,600	2012/7/10	弘前大学
グローブボックスシステム	MBRAUN社製 UNILAB(1200/780)	1	8,190,000	8,190,000	2012/11/16	弘前大学
直接導入プローブ	日本電子(株) MS-62050DIP	1	1,400,000	1,400,000	2012/12/26	弘前大学
リサイクル分取クロマトグラフィ	日本分析工業(株) LC-9130NEXT	1	5,074,650	5,074,650	2013/3/27	弘前大学
窒素ガス発生装置	N2SUPPLIER Model 30F	1	1,848,000	1,848,000	2013/10/30	弘前大学
シングル四重極型質量分析計	米国Waters社製 SQD2	1	9,240,000	9,240,000	2013/10/31	弘前大学
ハンドヘルド電気化学アナライザー	ALSモデル 1200B	1	652,050	652,050	2014/2/6	弘前大学

5. 研究成果の概要

資源枯渇と地球温暖化を解決する手段として、二酸化炭素など未活用不活性化化合物の有効活用を挙げることができる。本研究ではその化学変換プロセスに資する反応場の構築に取り組み、グリーン・イノベーションの推進に寄与した。電子欠損型シライミン錯体、四鉄骨格により準安定化されたエチニルカチオン、置換活性なアレーン配位子を有する鉄およびルテニウム複核錯体など、前例の無い元素相乗型高活性反応場の構築を行い、二酸化炭素、一酸化炭素、ニトリル、アルキン、三級アミン、シロキサン等の捕捉活性化に成功した。これらは、持続可能な社会を構築する上で必要とされる高活性錯体触媒を構築する上で、有益な指針を与えるものである。

課題番号	GR004
------	-------

## 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 研究成果報告書

本様式の内容は一般に公表されます
------------------

研究課題名 (下段英語表記)	多金属反応場での二酸化炭素をC1炭素源とする物質エネルギー創成化学
	Research Project on Transformation of Carbon Dioxide as C1 Carbon-resources on Polymetallic Reaction Sites
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	弘前大学・大学院理工学研究科・教授
	Hirosaki University, Graduate School of Science and Technology, Professor
氏名 (下段英語表記)	岡崎 雅明
	Masaaki Okazaki

### 研究成果の概要

(和文):

二酸化炭素など、これまで有効活用されてこなかった基質を用いた化学変換反応を開発できれば、持続可能な社会システムの構築、つまりグリーンイノベーションに寄与できる。本研究では、多金属反応場および金属-典型元素反応場を構築し、一酸化炭素、二酸化炭素、ニトリル、イソニトリル、ジシロキサンなど一般に反応性が低いとされる小分子の捕捉活性化に成功した。具体的には、四鉄骨格上において、一酸化炭素をアセチレン、ブromoアセチレン、イソニトリルさらにアセチレンへと段階的に変換することに成功した。チタン、ケイ素、窒素からなる三員環反応場では、室温で瞬時に二酸化炭素の捕捉と酸素-炭素結合切断に成功した。これらの知見に基づき、触媒反応への展開が期待される。

(英文):

If catalytic chemical transformation reactions can be developed by using substrates such as carbon dioxide that have not been utilized so far, the trial would contribute to construction of a sustainable social system, namely green innovation. In this work, we have constructed reacting sites composed of polymetallic cores and transition-metal and typically elements, in which carbon monoxide, carbon dioxide, nitriles, isonitriles, and disiloxane, that have been generally recognized

## 様式21

as chemically inert small molecules, were trapped and activated. In particular, carbon monoxide molecules were converted to acetylene, bromoacetylene, isonitrile, and acetylene molecules at the same tetrairon reacting sites. In the three-membered-ring reacting sites composed of titanium, silicon, and nitrogen atoms, carbon dioxide was smoothly trapped and activated with the cleavage of the carbon-oxygen bond at room temperature.

1. 執行金額 150,800,000 円  
(うち、直接経費 116,000,000 円、間接経費 34,800,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

### 3. 研究目的

資源枯渇問題、中東地域での紛争問題に加えて、大気中での二酸化炭素濃度の増大による地球温暖化などの地球規模での環境問題に関連して、化石燃料に頼らない社会システムの構築が必要不可欠である。その解決策として、本研究では、一酸化炭素、二酸化炭素、ニトリルなどこれまで有効に活用されてこなかった不活性化学物質を炭素資源として用いた化学変換反応の開発を目的とした。できるだけエネルギーをロスすることなく、これらの化学物質を人類にとって有用な化合物へと変換するためには、新しい活性反応場の構築が必要不可欠である。化学変換反応が進行する反応場としては、我が国発の施策である元素戦略に基づき、できるだけクラーク数(地殻中の元素の存在率)が大きく入手容易な元素を用いて、以下の指針により構築することとし、不活性化学物質との反応を行うこととした。

- (1) 酸化還元応答型多金属反応場の構築
- (2) 多金属骨格担持型有機分子触媒の構築
- (3) 置換活性な配位子とヒドリド配位子を有する多金属反応場の構築
- (4) 金属間協同効果に基づく前周期金属－後周期金属複合系反応場の構築
- (5) 元素間相乗効果に基づく遷移金属－典型元素複合系反応場の構築

### 4. 研究計画・方法

以下のとおり、研究計画・方法を策定し、実施した。

#### (1) 酸化還元応答型多金属反応場の構築

多金属としては、電子の授受に応答して骨格構造変化する四鉄骨格を導入し、同一反応場における不活性炭素資源の化学変換反応の開発を行った。

#### (2) 多金属骨格担持型有機分子触媒の構築

活性中心に金属を含有しない有機分子触媒は元素戦略に合致し、近年、活発に研究がなされている。本研究では、多金属骨格に陽イオン性炭素種を担持させることで新しいタイプの有機分子触媒を創製し、低反応性化学種を基質とするルイス酸触媒の開発に取り組んだ。陽イオン性炭素は、一酸化炭素あるいは二酸化炭素など酸素含有炭素資源に対して高い親和性が期待できる。

#### (3) 置換活性な配位子とヒドリド配位子を有する多金属反応場の構築

二酸化炭素など不活性化学物質の多金属反応場への取り込みを容易にするために、置換活性な配位子としてアレーン配位子を導入した。また、二酸化炭素など不飽和化学物質の水素化還元を目的として、ヒドリド(水素)配位子を導入した。金属としてはルテニウムを用いた。

(4) 金属間協同効果に基づく前周期金属-後周期金属複合系反応場の構築

前周期金属は親酸素性が高く、二酸化炭素など酸素含有不活性小分子の捕捉に適している。一方、後周期金属は酸化的付加・還元的脱離および挿入反応など化学変換に必要な不可欠な素反応の場として適している。このような背景から、本研究では前周期金属-後周期金属複合系反応場を構築し、金属間協同効果により酸素含有不活性小分子の捕捉活性化に取り組んだ。金属部位のフラグメンテーションの抑制を目的として、オキシド(酸素)配位子を導入した。

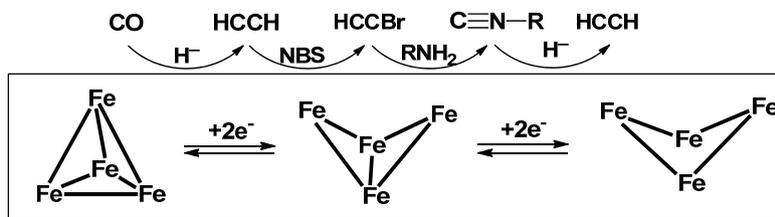
(5) 元素間相乗効果に基づく遷移金属-典型元素複合系反応場の構築

遷移金属と2つの典型元素からなる三員環反応場を取り上げ、典型元素としてはケイ素と窒素を導入することとした。高周期典型元素では原子価軌道が大きく張り出し柔軟であり、反応場の構成元素として有望である。金属としては、チタンを取り上げた。

5. 研究成果・波及効果

(1) 酸化還元応答型多金属反応場の構築

我々のグループでは既に四鉄骨格上において、4分子の一酸化炭素を水素化還元することで、2分子のアセチレン分子へと変換することに成功している。この変換反応においては、四鉄骨格が電子の授受に応じて、四面体、バタフライ、歪んだひし形へと変化し、新規性の高い研究成果といえる。本研究では同一反応場において、アセチレンをブロモアセチレン、アミノアセチレン、イソニトリルへと段階的に変換することに成功した。さらに、イソニトリルを水素化還元することで、アセチレンへと変換することに成功した。この一酸化炭素をC1資源とする前例の無い化学変換反応においても、四鉄骨格の酸化還元に応答した構造変化が重要な役割を担っていることが明らかとなった。

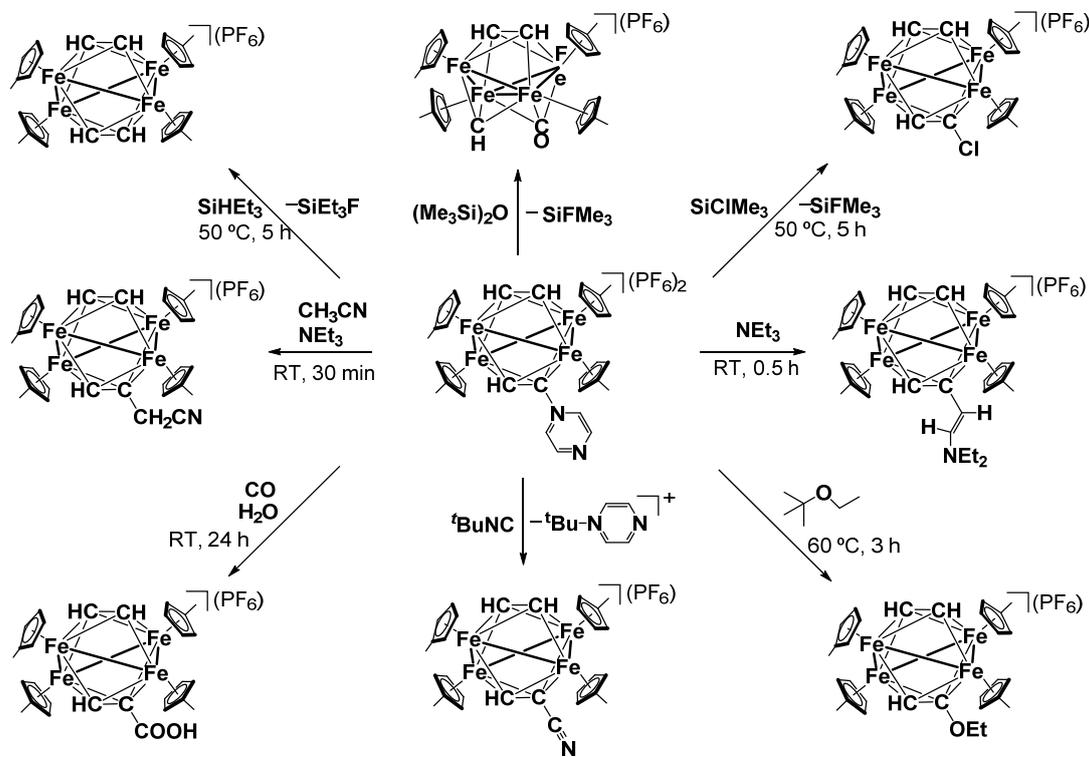


スキーム1

(2) 多金属骨格担持型有機分子触媒の構築

バタフライ型四鉄骨格に担持されたブロモアセチレンから臭化物イオンを銀塩により強制的に引き抜くことで、未踏化学種エチニルカチオンの発生に成功し、ピラジンを配位させることで、準安定化に成功した。この四鉄担持型エチニルカチオンをルイス酸として用いることで、三級アミンによるアセトニトリルの脱プロトン化、イソニトリルの炭素-窒素結合切断、三級アミンの自己脱プロトン化による活性化、エーテルの炭素-酸素結合切断、有機ケイ素化合物にける Si-E 結合切断 (E = H, Cl, O)に成功した(スキーム2)。一酸化炭素との反応では、エチニルカチオンへ一酸化炭素が配位した中間体の生成が確認されたが、速やかに水と反応して、カルボキシル基へと変換された。二酸化炭素との反応では、エチニルカチオン部位の酸素化とエチニルカチオンへ配位したアセトニトリル(溶媒)の酸素化によるアミド基の生成が確認されたが、単離には至らなかった。この

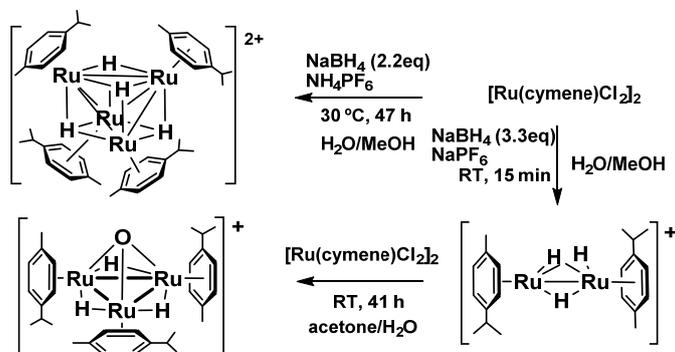
反応では、二酸化炭素を脱水しても同じ結果が得られたが、微量に存在する水の影響を否定できていない。また、 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  および  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  との反応は触媒的に進行し、 $\text{Me}_3\text{SiF}$  が得られた。



スキーム2

### (3) 置換活性な配位子とヒドリド配位子を有する多金属反応場の構築

置換活性なシメン配位子およびヒドリド配位子を有する二核、三核および四核ルテニウム錯体の合成と構造解析を行った(スキーム3)。それぞれの錯体について、二酸化炭素との反応を検討したが、その捕捉あるいは活性化を示す実験結果は得られなかった。しかし、これらの錯体をアセトニトリル中、密閉下  $100^\circ\text{C}$  で加熱することで、アセトニトリルの炭素-窒素三重結合が切断された生成物が得られ、単結晶 X 線構造解析でその構造を明らかにした(図1)。アセトニトリルの炭素-窒素三重結合の結合解離エネルギーは極めて高く、新規性の高い結果とえるが、 $100^\circ\text{C}$  という過酷な実験条件が必要であり、収率も低いことから、さらなる検討が必要である。



スキーム3 合成方法

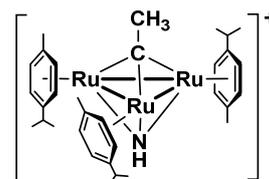
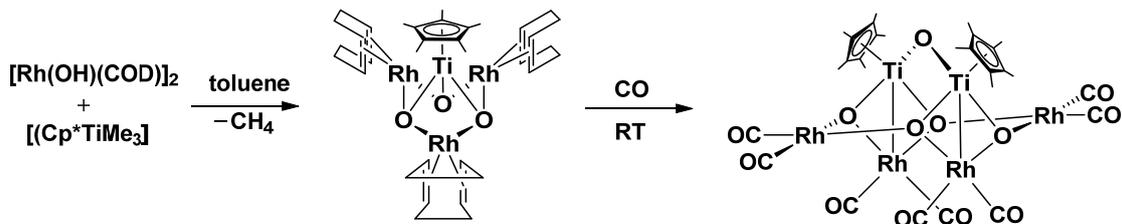


図1 アセトニトリル活性化生成物

(4) 金属間協同効果に基づく前周期金属—後周期金属複合系反応場の構築

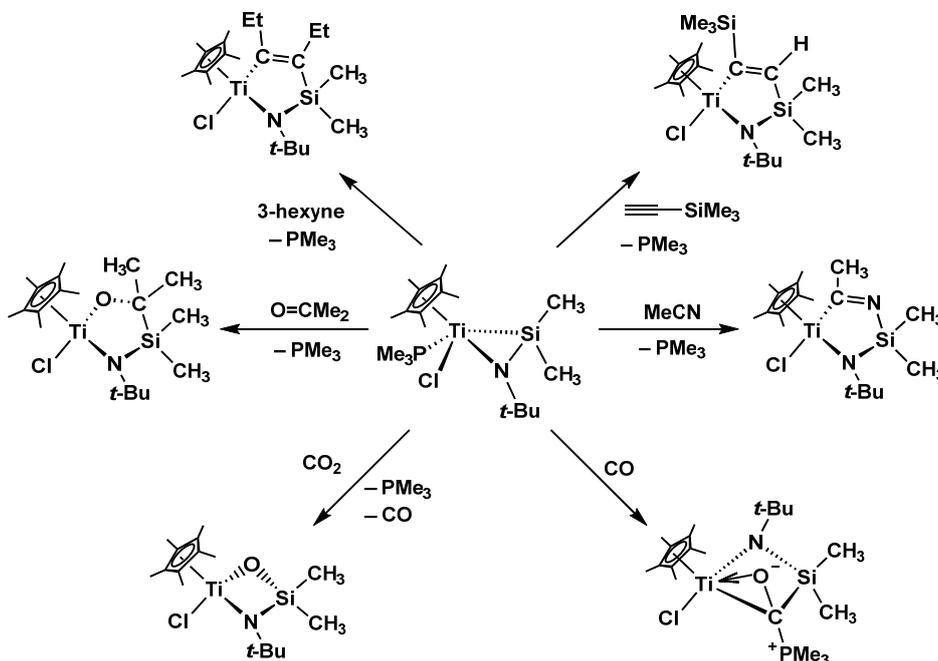
チタンおよびロジウムを構成金属とする前周期金属—後周期金属複合系反応場の構築を行った。 $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{COD})]_2$ と $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]$ との反応により、 $\text{TiRh}_3\text{O}_3$  錯体が得られた。この錯体と二酸化炭素との反応を行ったところ、フラグメンテーションを伴い分解した。一酸化炭素との反応では、不均化し $\text{Ti}_2\text{Rh}_4\text{O}_5$  錯体が得られた。本研究で設計した反応場は二酸化炭素に対して高い活性を示すことが明らかになったが、架橋配位子を最適化するなど、系の再設計が必要である。



スキーム4

(5) 元素間相乗効果に基づく遷移金属—典型元素複合系反応場の構築

ケイ素と窒素の間に二重結合をもつ化合物はシライミンと総称される。本研究では配位不飽和なシライミン錯体の合成に初めて成功し、それを反応場として用いることで、一酸化炭素および二酸化炭素などの低反応性有機小分子の捕捉活性化を達成した(スキーム5)。生成した錯体はいずれも18電子則を満たしておらず、取り込んだ基質の化学修飾反応への展開が期待できる。



スキーム5

本研究では以上のとおり、遷移金属および典型元素を組み合わせることで元素相乗効果に基づき、従来、触媒として用いられてきた単核金属錯体では発現しえないような反応性の発現に成功した。これらの研究成果は、今後、低反応性化合物を基質とした触媒を開発する上で、有益な知見を提供するものであり、グリーンイノベーションに寄与するものと考えられる。

(6) 6. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 7 件</p>	<p>(掲載済みー査読有り) 計 6 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reactions of Bromoacetylene with Primary Amine on Butterfly-type Tetrairon Core to Give Isonitrile and Methyne through Oxidation and Deprotonation, <u>M. Okazaki</u>, Takahiro Tsuchimoto, Yuki Nakazawa, Fumiyuki Ozawa, <i>Organometallics</i>, <b>2011</b>, <i>30</i>, 3487-3489.</li> <li>2. Synthesis and Structure of Cubane-Type Tetrairon Clusters Possessing <math>\mu_3</math>-Isonitrile Ligands. Reductive Coupling of Two Isonitriles on Redox-Responsive Tetrairon Reaction Sites, <u>M. Okazaki</u>, K. Suto, N. Kudo, M. Takano, F. Ozawa, <i>Organometallics</i>, <b>2012</b>, <i>31</i>, 4110-4113.</li> <li>3. Synthesis and application of head-to-head-type styrene dimers bearing two fluoroalkyl end-groups, Mari Iizuka, Shoji Fukushima, Yuki Goto, <u>Masaaki Okazaki</u>, Hideo Sawada, Masato Yoshida, <i>Colloid Polym Sci.</i>, <b>291</b>, 595–601 (2013).</li> <li>4. Lewis Acid Chemistry of a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster, <u>Masaaki Okazaki</u>, Wataru Taniwaki, Kazuki Miyagi, Masato Takano, Satoshi Kaneko, Fumiyuki Ozawa, <i>Organometallics</i>, <b>32</b>, 1951–1957 (2013).</li> <li>5. C(sp<sup>3</sup>)-N(sp) Bond Cleavage of Isocyanides at a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster, Wataru Taniwaki, <u>Masaaki Okazaki</u>, <i>Chem. Lett.</i>, <b>2013</b>, <i>42</i>, 807-809. (Editor's Choice)</li> <li>6. Synthesis and Structure of an <math>\eta^2</math>-Silanimine-Coordinated Half-Sandwich-Type Titanium Complex, <u>Masaaki Okazaki</u>, Shoya Ebina, <i>Chem. Lett.</i>, doi:10.1246/cl.140286. Advance publication on the web April 19, 2014.</li> </ol> <p>(掲載済みー査読無し) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>7. Oxidative addition of Boron–Fluorine Bonds toward Transition Metals, <u>M. Okazaki</u>, <i>Organometallic News</i>, <b>2012</b>, <i>1</i>, 27.</li> </ol> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 36 件</p>	<p>専門家向け 計 35 件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. アミノアセチレンを架橋配位子としてもつ四鉄クラスターの合成と反応性, 中澤勇貴, 岡崎雅明, 第 61 回錯体化学討論会, 岡山理科大学, 2011 年 9 月 17 日～19 日.</li> <li>2. ピラジンにより配位安定化されたエチルカチオンを架橋配位子としてもつ四鉄クラスターの合成, 構造, 反応性, 谷脇 旦, 岡崎雅明, 第 61 回錯体化学討論会, 岡山理科大学, 2011 年 9 月 17 日～19 日.</li> <li>3. Transformation of Carbon monoxide to Isocyanide on the Redox-Responsive Tetrairon Core, <u>Masaaki Okazaki</u>, Takahiro Tsuchimoto, Yuki Nakazawa, Masato Takano, Fumiyuki Ozawa, OMCOS 16, 24-28 July 2011, Shanghai (China).</li> <li>4. 四鉄に架橋配位した非平面形カルボカチオンによるアセトニトリルの活性化と生成物の構造, 谷脇 旦, 西谷允一, 宮城一貴, 小澤文幸, 岡崎雅明, 日本化学会第 92 春季年会, 慶応義塾大学, 2012 年 3 月 25 日～28 日.</li> <li>5. 四鉄骨格上でのアセチレン炭素の段階的塩素化および臭素化, 松倉祐介, 後藤美沙子, 塚原侑平, 岡崎雅明, 日本化学会第 92 春季年会, 慶応義塾大学, 2012 年 3 月 25 日～28 日.</li> </ol>

	<p>6. 四鉄に架橋配位した陽イオン性炭素種の化学, 谷脇 旦、<u>岡崎雅明</u>, 平成 24 年度 4 校学術交流会, 弘前大学, 2012 年 6 月 29 日.</p> <p>7. イソニトリルとメチンを架橋配位子としてもつキューバン型四鉄クラスターの合成と構造. イソニトリルの還元的カップリングによるアセチレンの生成, 工藤 尚嗣・須藤 光世・高野 正人・小澤 文幸・<u>岡崎 雅明</u>, 第 59 回有機金属化学討論会, 大阪大学吹田キャンパス, 2012 年 9 月 13 日~15 日.</p> <p>8. 四鉄骨格への架橋配位によるエチニルカチオンの安定化とその性質, 谷脇 旦・<u>岡崎雅明</u>, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 秋田大学手形キャンパス, 2012 年 9 月 15 日~16 日.</p> <p>9. Transformation of C1 Resources to Valuable Compounds on Redox-Responsive Tetrairon Cores, <u>Masaaki Okazaki</u>, 錯体化学会第 6 2 回討論会ミニシンポジウム 富山大学五福キャンパス (2012 年 9 月 21 日) (招待講演)</p> <p>10. ヒドリド配位子を有する三核ルテニウムアレーン錯体の合成と反応性, 塚原 侑平、<u>岡崎雅明</u>, 錯体化学会第 6 2 回討論会 富山大学五福キャンパス, 2012 年 9 月 21 日~23 日.</p> <p>11. 四鉄に架橋配位したハロアセチレンから誘導されるエチニルカチオンの反応性, 西谷 允一, <u>岡崎 雅明</u>, 錯体化学会第 6 2 回討論会 富山大学五福キャンパス, 2012 年 9 月 21 日~23 日.</p> <p>12. 四鉄に架橋配位したハロアセチレンから誘導されるエチニルカチオンの反応性, 西谷 允一, 宮城 一貴, 小澤 文幸, <u>岡崎 雅明</u>, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 10 月 14 日~17 日.</p> <p>13. 四鉄への架橋配位により安定化された高活性化学種エチニルカチオンの発生と反応性, 谷脇 旦, 宮城 一貴, 小澤 文幸, <u>岡崎 雅明</u>, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 10 月 14 日~17 日.</p> <p>14. イソニトリルを架橋配位子としてもつ四鉄クラスターの合成とイソニトリルの還元的カップリング, 工藤 尚嗣, 須藤 光世, 高野 正人, 小澤 文幸, <u>岡崎 雅明</u>, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 10 月 14 日~17 日.</p> <p>15. 四鉄に架橋配位したエチニルカチオンによる三級アミンの炭素-水素結合活性化, 西谷 允一, <u>岡崎 雅明</u>, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日~25 日.</p> <p>16. 四鉄に架橋配位したエチニルカチオンによるイソシアニドの活性化, 谷脇 旦, <u>岡崎 雅明</u>, 日本化学会第 93 春季年会立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日~25 日.</p> <p>17. アセチレンとイソニトリルを架橋配位子としてもつバタフライ型四鉄クラスターの物性と反応性, 工藤 尚嗣, <u>岡崎 雅明</u>, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日~25 日.</p> <p>18. 三核ルテニウムアレーン錯体と二電子供与配位子との配位子置換反応, 塚原 侑平, <u>岡崎雅明</u>, 日本化学会第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日~25 日.</p> <p>19. Lewis Acid Chemistry of an Ethynyl Cation Semi-Stabilized by a Tetrairon Core, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan) (Invited Lecture).</p> <p>20. Semi-Stabilized [CCH]<sup>+</sup> subunit on the tetrairon core. Its reactivity toward acetonitrile and isonitriles as Lewis acid, Wataru Taniwaki, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</p> <p>21. Synthesis, structure, and reactivity of (<math>\eta^5</math>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub>(NRSiMe<sub>2</sub>H) (R = CMe<sub>3</sub>, Ph). Transient formation of silanimine-coordinated complexes, Shoya Ebina, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</p> <p>22. Synthesis, structure, and reactivity of oxido-bridged titanium-rhodium polynuclear clusters, Tetsuaki Oguro, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University,</p>
--	--

<p>Sendai (Japan).</p> <p>23. Thermolysis of <math>[\text{Ru}_3(\text{cymene})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})](\text{PF}_6)_2</math> in acetonitrile. Characterization of the products, Satoshi Kaneko, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>–30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</p> <p>24. Synthesis and property of tetranuclear mixed-metal clusters <math>[\text{Ru}_3(\text{cymene})_3\text{Ag}(\text{L})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})](\text{PF}_6)_2</math> (L = two-electron donor), Yukiko Kato, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>–30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</p> <p>25. Structural changes of tetrairon cores possessing two isonitriles as bridging ligands. Reactivity of these clusters, Naotsugu Kudo, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>–30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</p> <p>26. Activation of tertiary amines and dialkyl ether at a cationic [CCH] subunit on the tetrairon core, Masakazu Nishiya, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>–30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</p> <p>27. Lewis acid chemistry of the cationic [CCH] subunit on the butterfly-type tetrairon core. Activation of small molecules, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>–7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</p> <p>28. Activation of organic silicon compounds using semi-stabilized [CCH]<sup>+</sup> subunit on the tetrairon core, Wataru Taniwaki, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>–7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</p> <p>29. Reactivities of the tetrairon cluster possessing two isonitrile ligands. Crystal structure of the products, Naotsugu Kudo, <u>Masaaki Okazaki</u>, Masaaki Okazaki, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>–7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</p> <p>30. Synthesis, property, and structure of the four-membered-ring Ti–N–Si–Cl complex, Shoya Ebina, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>–7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</p> <p>31. Carbon–oxygen bond activation of dialkyl ether by a cationic [CCH] subunit on the tetrairon core, Masakazu Nishiya, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>–7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</p> <p>32. Synthesis, Structure, and Property of Half-Sandwich-Type Silanimine Titanium Complex. Activation of Small Molecules Such as Carbon Dioxide, <u>Masaaki Okazaki</u>, Institute for Chemical Research International Symposium 2014 (ICRIS'14), March 10–12, 2014, Kyoto University, Uji (Japan).</p> <p>33. 電子欠損型シラミン配位チタン錯体の合成、構造および反応性、蝦名祥哉、<u>岡崎雅明</u>、日本化学会第94春年会、名古屋大学東山キャンパス、2014年3月27日～3月30日</p> <p>34. 四鉄に架橋配位した陽イオン性[CCH]部位による Si–E 結合 (E = H, Cl, O) の活性化、谷脇旦、<u>岡崎雅明</u>、日本化学会第94春年会、名古屋大学東山キャンパス、2014年3月27日～3月30日</p> <p>35. 四鉄に準安定化された陽イオン性[CCH]ユニットによる 1-ヘキシンの活性化、野宮一志、<u>岡崎雅明</u>、日本化学会第94春年会、名古屋大学東山キャンパス、2014年3月27日～3月30日</p> <p>一般向け 計1件  多金属反応場での二酸化炭素をC1炭素資源とする物質エネルギー創成化学、<u>岡崎雅明</u>  最先端研究開発支援プログラム FIRST シンポジウム「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ、2014年2月28日～3月1日)、ベルサール新宿グランド</p>
--

様式21

図書 計1件	錯体化学会選書 有機金属化学第2版、中沢浩・小坂田耕太郎編著、上野圭司、岡崎雅明、河野泰朗、松坂裕之、水田勉共著、三共出版、2014年6月1日発刊、305頁。 ISBN978-4-7827-0707-4
産業財産権 出願・取得 状況 計0件	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
Webページ (URL)	弘前大学大学院理工学研究科岡崎研究室ホームページ <a href="http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/okazaki/index.html">http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/okazaki/index.html</a> 最先端次世代研究開発支援プログラム専用ホームページ <a href="http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/index.html">http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/index.html</a>
国民との科学・技術対話の実施状況	2011年8月9日 弘前大学オープンキャンパスにおける模擬講義「有機と無機間の化学」、一般市民60名 2011年10月19日 秋田県立能代高等学校 模擬講義「有機と無機の間でのものづくり」、高校生および教師29名 2011年10月23日 弘前大学総合文化祭におけるサイエンスの招待「X線により化合物の構造を見る」(体験学習)、一般市民30名 2012年8月8日 弘前大学オープンキャンパスにおける模擬講義「未来を拓く有機金属化学～最近のノーベル化学賞の話題を中心に～」、一般市民60名 2012年10月28日 弘前大学総合文化祭サイエンスの招待「X線を使って分子の形を見てみよう」、一般市民35名 2012年11月9日 弘前大学ドリーム講座(青森県立青森南高等学校)「有機化学と無機化学の間でのもの創り、高校生29名 2013年8月2日 弘前大学ドリーム講座(東奥義塾高等学校)、有機化学と無機化学の間でのものづくり、高校生37名 2013年10月27日 弘前大学総合文化祭「楽しい科学・サイエンスへの招待」、X線を使って分子の形を見よう、一般市民30名
新聞・一般雑誌等掲載 計0件	
その他	

7. その他特記事項

下記論文が、日本化学会速報誌、*Chemistry Letters* にて Editor's Choice に選出。

C(sp<sup>3</sup>)-N(sp) Bond Cleavage of Isocyanides at a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster, Wataru Taniwaki, Masaaki Okazaki, *Chem. Lett.*, **42**, 807-809 (2013).