

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05812

研究課題名(和文) 金属間供与結合を有するPincer型複核錯体の合成と反応性

研究課題名(英文) Synthesis and reactivity of pincer type dinuclear complexes with metal-metal dative bond

研究代表者

中島 隆行 (Nakajima, Takayuki)

奈良女子大学・自然科学系・准教授

研究者番号：80322676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では直鎖状四座ホスフィン配位子 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ($n = 2 \sim 4$) を支持配位子とする銅ヒドライド錯体を合成し、配位子の違いによる錯体の構造や反応性に対する影響を調べた。その結果、*meso*-*dpmpbb* から得られた銅ヒドライド錯体のみ二酸化炭素に対する活性を示し、配位子の影響が極めて大きいことが分かった。さらに、この錯体がギ酸の分解反応の触媒となることが分かり、銅2核錯体が活性種として推定され、2核間の協同効果で反応が進行している。ギ酸の分解反応はイリジウムなどの貴金属触媒を中心に盛んに研究されているが銅触媒を用いた活性の高い反応はなく、今回が初めての例となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属に代わり安価な卑金属を用いて同等の活性を持つ触媒反応の開発は元素戦略の観点から重要である。今回、四座ホスフィン配位子に安定に支持された銅2核中心が協同的に作業することで今までにない優れた触媒活性をもつギ酸の分解反応を見出したことは、今度の触媒反応開発に置いて重要な指針を与えるものである。また、これまで他のホスフィン配位子に比べ利用例が少ない四座ホスフィン配位子の有用性を実験的にも明らかにできたことは多座ホスフィン配位子の設計や合成、それを用いた錯体合成ならびに反応性など、錯体化学、有機金属化学、触媒化学の多方面に大きな影響を与える結果だと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have utilized four linear tetradentate phosphine ligands with longer central methylene chains and different configurations at the inner phosphorous atoms, *meso*- and *rac*- $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ($n = 2$: *dpmppe*, 3: *dpmppp*, 4: *dpmpbb*) to modulate the structures and reactivity of copper hydride species. These ligands gave a series of multinuclear copper hydride complexes with a variety of metal frameworks. Among these copper hydride complexes, only the copper hydride supported by *meso*-*dpmpbb* showed reactivity toward CO_2 . Furthermore, the copper hydride was found to be a suitable catalyst for formic acid dehydrogenation into H_2 and CO_2 . An unsymmetric dinuclear copper motif bridged by tetradentate phosphine ligands, was proposed as an active species to promote the decomposition of FA by virtue of synergistic effects of the Cu_2 unit. The present system is the first distinguished catalytic dehydrogenation of FA by using cheap base metallic Cu complexes.

研究分野：有機金属化学

キーワード：複核錯体 多核錯体 四座ホスフィン 協同効果 銅 イリジウム ヒドライド ギ酸

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

触媒化学における次世代材料の開発を行う上で重要な課題は、短工程かつ総体効率の高い触媒反応の開発である。この実現により従来に比べ環境やエネルギー資源に負荷が少なく医薬、電子材料などの機能性材料を生産することができれば、21世紀の目指す循環型物質社会の構築に触媒化学は大きな貢献ができると考えられる。今後、更なる触媒の高機能・高効率化を目指すうえで大きなブレークスルーの一つとなるのは、複核錯体や多核錯体を用いる触媒反応であると考えられる。複核錯体には、複数の金属中心の協同効果や複合効果、さらには、それらの相乗的相互作用による協奏効果による新たな物性や反応の発見が期待されている。これまでも、金属間の協同効果に着目して数多くの多核錯体が合成されており、単核錯体には見られない優れた触媒反応の報告が見られる(Multimetallc Catalysts in Organic Synthesis, Wiley-VCH, 2004)。しかし、協同効果の見られた反応例は非常に限られており、今後さらに研究を進展するべき重要な課題として依然残っている。

2. 研究の目的

本研究では直鎖状四座ホスフィン配位子 *meso*-と *rac*-Ph₂PCH₂P(CH₂)_nPCH₂PPh₂ (*n* = 2~4)を支持配位子とする pincer 型や非 pincer 型の同種・異種金属複核錯体の系統的な合成及び反応性を検討し、金属間の協同効果の発現された反応性を見出すことを研究目的とする。特に今回は元素戦略の観点から貴金属に代わる安価な金属である銅ヒドリド多核錯体を Ph₂PCH₂P(CH₂)_nPCH₂PPh₂ (*n* = 2~4)を用いて合成し、四座ホスフィンの構造が及ぼす銅ヒドリド錯体の構造や反応性に関する影響を検討した。

3. 研究の方法

メチレン鎖長やリン上の立体の異なる四座ホスフィン配位子 *meso*- and *rac*-Ph₂PCH₂P(Ph)(CH₂)_nP(Ph)CH₂PPh₂ (*n* = 2: *meso*- and *rac*-dpmppe, 3: *meso*-dpmppp, 4: *meso*-dpmppb) (図1) に対して CuCl と NH₄PF₆, または [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ を反応させ、NaBH₄ で還元することで銅ヒドリド錯体の合成を行った。錯体の構造は X線構造解析, NMR, IR, ESI-MS, 元素分析など各種分析により決定した。また、二酸化炭素やギ酸との反応は NMR, GC-MS などを用いて分析した。

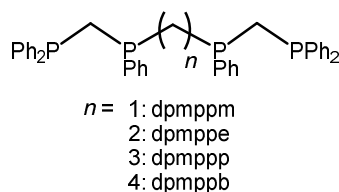
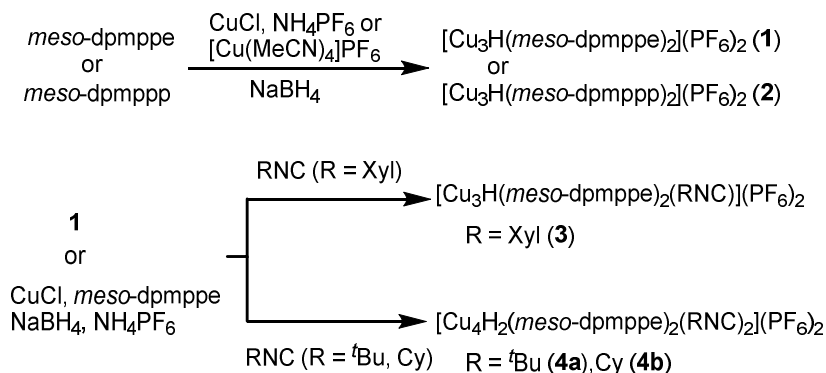


図1 四座ホスフィン配位子 Ph₂PCH₂P(Ph)(CH₂)_nP(Ph)CH₂PPh₂ の構造

4. 研究成果

メソ体の配位子である *meso*-dpmppe, dpmppp を用いた場合には銅 3 核ヒドリド錯体 Cu₃H(*meso*-dpmppe)₂(PF₆)₂ (1) and [Cu₃H(*meso*-dpmppp)₂](PF₆)₂ (2) が得られた (スキーム1)。錯体 1 と 2 には配位不足な三配位銅中心が存在したことから、RNC (R = Xyl, ^tBu, Cy) の反応を検討した。錯体 1 に対して XylNC を反応させるとから配位不足の銅中心に XylNC が配位した錯体 [Cu₃H(*meso*-dpmppe)₂(XylNC)](PF₆)₂ (3) が得られた。さらに錯体 1 に対してよりかさ高い RNC (R = ^tBu, Cy) を作用させると銅 4 核錯体 [Cu₄H₂(*meso*-dpmppe)₂(RNC)₂](PF₆)₂ (R = ^tBu (4a), Cy (4b)) が生成した。なお、錯体 4 は RNC (R = ^tBu, Cy) 存在下に *meso*-L² と [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ を反応させたのちに NaBH₄ で還元することによっても一段階で得られてくることが分かった。一方、錯体 2 に対して RNC を反応させても錯体 1 で得られるような銅 3 核または 4 核ヒドリド錯体は得られなかった。



スキーム1 銅ヒドリド錯体 1-4 の合成

錯体 1~4 は X 線構造解析により詳細な構造を明らかにした (図 2)。錯体 1 と 2 は $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-H})$ の平面三角構造を持ち、2 つの四座ホスフィン *meso*- L^2 , L^3 が架橋している。3 つの銅イオンのうち、Cu1 が配位不飽和な Y 字型 3 配位構造であるのに対し、他の 2 つ (Cu2 と Cu3) は四配位構造をとっている。Cu---Cu 間距離は 2.8989(7)-2.9751(7) Å (1) と 2.886(1)-3.054(1) Å (2) であった。平面型 $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-H})$ 骨格を持つ錯体はこれまで例が少なく、銅錯体では 2 例目である。錯体 1 と 2 は同様な骨格を持つてはいるものの *meso*- L^2 , L^3 の違いにより配位不飽和な三配位銅中心 Cu1 の構造が異なっており、例えば P-Cu1-P の角度が錯体 2 の場合は 112.80(6)° であり、錯体 1 の場合 (123.74(4)°) より明らかに小さくなっている。これらの立体的な違いが RNC の反応性の違いになって現れたと考えられる。錯体 3 では、Cu1 に XylINC が配位したことにより、ヒドリドが Cu3 平面に対してずれた位置に存在することが分かった。また、Cu---Cu 間距離は 2.932(2)-3.002(2) Å となり、錯体 1 の場合と比較して長くなっている。錯体 4 は歪んだひし形 Cu_4 骨格を持ち、2 つの *meso*- L^2 と $\mu_3\text{-H}$, RNC がそれぞれ配位している。Cu---Cu 間距離に関しては、Cu1---Cu3 (average 2.83 Å) と Cu1---Cu4 (average 2.83 Å) が Cu2---Cu3 (average 3.16 Å) と Cu2---Cu4 (average 3.19 Å) に比較して、非常に短くなっている。

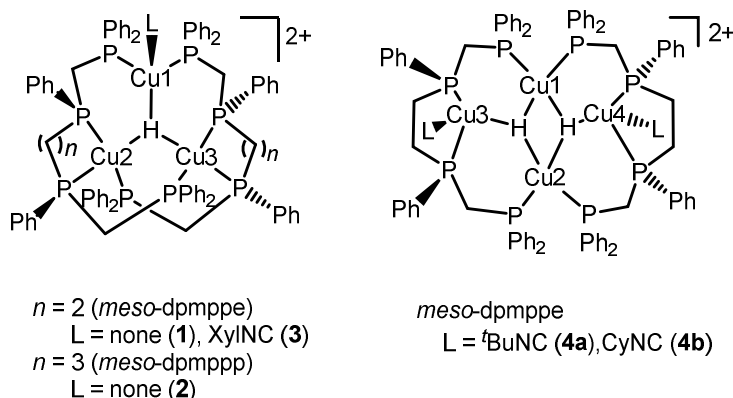
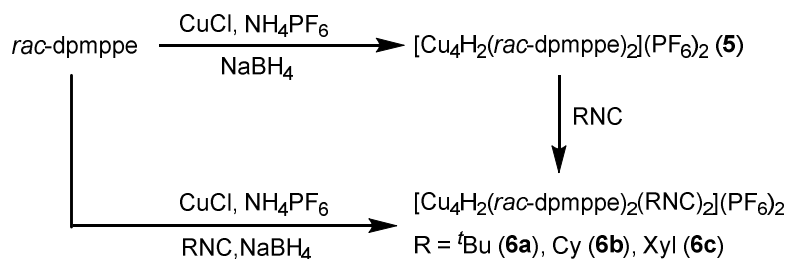


図 2 銅ヒドリド錯体 1-4 の構造

次に、リン上の立体化学の影響について調べるために *rac*- L^2 を用いて銅ヒドリド錯体の合成を検討したところ、銅四核ヒドリド錯体 $[\text{Cu}_4\text{H}_2(\text{rac-dpmpe})_2](\text{PF}_6)_2$ (5) が得られ、銅と配位子の比を変えても *meso*- L^2 の場合に得られたような銅三核ヒドリド錯体は全く得られなかった (スキーム 2)。さらに、錯体 5 に RNC (R = ^tBu, Cy, XylINC) を作用させると三配位銅中心にイソシアニドが配位した錯体 $[\text{Cu}_4\text{H}_2(\text{rac-dpmpe})_2(\text{RNC})_2](\text{PF}_6)_2$ (R = ^tBu (6a), Cy (6b), Xyl (6c)) が得られた。錯体 5 と 6 は X 線構造解析により構造を明らかにし、錯体 4 と同様な歪んだひし形構造 $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-H})_2$ をとっているが、ひし形構造 $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-H})_2$ に大きな違いが見られた。錯体 5 と 6 には錯体の中央に結晶学的な反転中心が存在するため、Cu---Cu 間距離はひし形の対角位置にある 2 辺が等しくなり、Cu1---Cu2 (2.6851(6) Å (5)) が Cu1---Cu2* (2.8159(4) Å (5)) より非常に短くなっている。2 つの *rac*- L^2 はエナンチオマー対 ((*S,S*) と (*R,R*)) で配位していた。



スキーム 2 銅ヒドリド錯体 5-6 の合成

最後に *meso*-dpmppb の場合は、銅 6 核ヒドリド錯体 $\text{Cu}_6\text{H}_2(\text{meso-dpmppb})_3(\text{RNC})_4(\text{PF}_6)_4$ (R = ^tBu (7a), Cy (7b)) が得られた (図 3)。錯体の構造は X 線構造解析により明らかにし $\{\text{Cu}_3\text{H}(\text{meso-dpmppb})(\text{RNC})_2\}^{2+}$ ユニット 2 つが *meso*-dpmppb に連結された構造をとっていた。銅 3 核構造は大きく歪んでおり (Cu---Cu = 2.6133(9)-3.028(1) Å for 7a and 2.6432(9)-3.099(1) Å for 7b), Cu_3 骨格が二等辺三角形構造を持つ錯体 1 と 2 とは大きく異なる。

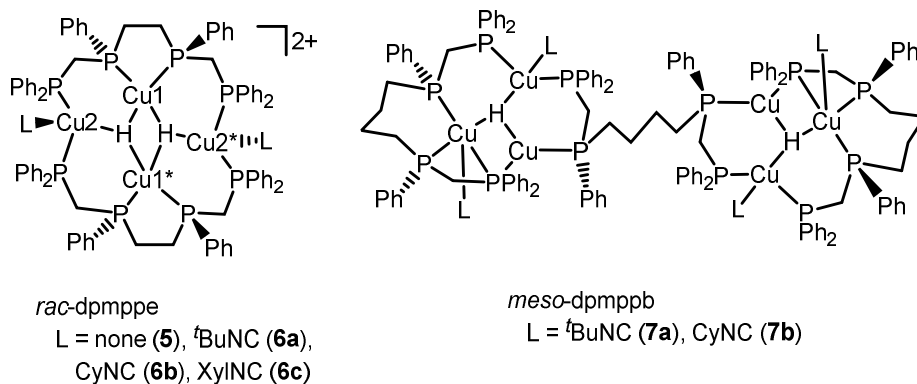
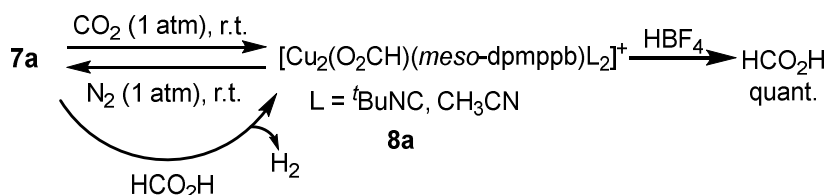


図3 銅ヒドリド錯体 5-7 の構造

次に銅ヒドリド錯体 1~7 の反応性を調べるために CO_2 (1 atm) との反応を室温の条件で検討した結果、錯体 7 のみが反応性を示し、ギ酸錯体 **8** が得られることが分かった (スキーム 3)。この結果より配位子 *meso*-と *rac*- $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ($n = 2 \sim 4$) の構造が銅ヒドリド錯体の構造だけでなく反応性にも大きな影響を与えることが明らかとなった。ギ酸錯体 **8** に HBF_4 を作用させるとギ酸が定量的に生成した。また、ギ酸錯体 **8** を窒素雰囲気下にするると原料の錯体 7 に戻った。さらに、錯体 7 にギ酸を作用させると水素を生成し、ギ酸錯体 **8** を経由して錯体 7 に戻ることが分かり、錯体 7 がギ酸の分解反応の触媒となることが示された。ギ酸錯体 **8** の NMR や ESI-MS 測定より、非対称銅二核錯体 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})(\text{meso}\text{-dmpmpb})\text{L}_2]^+$ (L = $t\text{BuNC}$ or CH_3CN) ではないかと推定された。



スキーム 3 銅ヒドリド錯体 7a の反応性

そこで、類似の構造を持つ非対称二核錯体 $[\text{Cu}_2(\text{meso}\text{-dmpmpb})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)_2$ (**9**) (図 4) を用いてギ酸の分解反応を検討したところ、それ自体では触媒活性は低かったものの 2 等量の $t\text{BuNC}$ を添加すると触媒活性の飛躍的な向上が見られた。そのため、他のホスフィン配位子の効果を調べるために、触媒反応活性を比較検討した (表 1)。銅イオン、リン配位子の比は銅イオン:リン原子=2:1 とし、系中で $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CH})(\text{meso}\text{-dmpmpb})\text{L}_2]^+$ のような活性種が生成するように調整した。

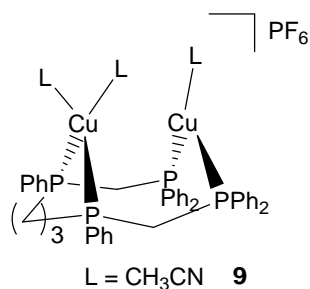


図4 銅ヒドリド錯体 9 の構造

中央のメチレン鎖長 n が 1 の *dmpmpm* を用いた場合は触媒活性が低いことが分かった (entries 1 and 2)。これは中央のメチレン鎖長が短いため安定な銅 2 核構造を保てないためだと考えられる。また、中央のメチレン鎖長が 2~4 の場合は、ある程度の活性が見られたものの、活性が高いのは *meso*-*dmpmpb*, *dmpmpb* であった (entries 3-7)。単座ホスフィンである PPh_3 は、ほとんど活性がなく (entry 8)、二座ホスフィンの中では *dppm* のみが比較的高い活性を示すことが明らかとなった (entries 9-12)。これは *dppm* のみが触媒活性種の 2 核構造を保てると考えられるが、四座ホスピンの *meso*-*dmpmpb*, *dmpmpb* の場合よりも触媒活性が低いことから、非対称な 2 核

構造が触媒活性の向上につながっているものと考えられる。最適な触媒反応条件では触媒回転数 1500 回となった。

表 1 銅触媒によるギ酸の分解反応

$$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$$

$$\text{Phosphine ligands}$$

$${}^t\text{BuNC} (1.0 \text{ eq. vs Cu})$$

$$\text{NEt}_3 (0.4 \text{ eq. vs FA})$$

$$\text{HCO}_2\text{H} (1500 \text{ eq}) \xrightarrow[70\text{ }^\circ\text{C, 3 h, CD}_3\text{CN}]{\hspace{10em}} \text{H}_2 + \text{CO}_2$$

entry	Ligand	Conv. (%)	TON (Cu mol ⁻¹)
1	0.5 <i>meso</i> -dpmppm	7	5.3×10
2	0.5 <i>rac</i> -dpmppm	0	0
3	0.5 <i>meso</i> -dpmppe	49	3.7×10 ²
4	0.5 <i>rac</i> -dpmppe	62	4.7×10 ²
5	0.5 <i>meso</i> -dpmppp	85	6.4×10 ²
6	0.5 <i>rac</i> -dpmppp	28	2.1×10 ²
7	0.5 <i>meso</i> -dpmppb	95	7.2×10 ²
8	2 PPh ₃	9	6.8×10
9	1 dpmm	63	4.7×10 ²
10	1 dppe	22	1.7×10 ²
11	1 dppp	4	3.0×10
12	1 dppb	15	1.1×10 ²

ギ酸の分解反応は水素生成の観点からイリジウムなどの貴金属触媒などを中心に盛んに研究されているが、銅錯体を用いた活性の高い触媒例は今回が初めての報告となる。DFT による反応経路計算により、触媒反応メカニズムを推定したところ、銅二核中心骨格を保持したまま反応が進行し、銅二核中心が協同的に作用することにより反応が進行していることが示された(図 5)。律速段階はギ酸錯体 **8b** からの脱炭酸過程と予測され、これは同位体ラベルされた DCO₂D を用いた場合に大きな同位体効果が観測されたこととも一致している。これらの成果は直鎖状四座ホスフィン配位子が複核錯体を安定に保持することに起因して金属間の協同効果が発現して触媒反応が進行していると考えられる。申請者の主目的である金属間の協同効果による新奇な触媒反応開発を達成できたことになる。

貴金属に代わり安価な卑金属を用いて同等の活性を持つ触媒反応の開発は元素戦略の観点から重要である。今回、四座ホスフィン配位子に安定に支持された銅 2 核中心が協同的に作用することで今までにない優れた触媒活性をもつギ酸の分解反応を見出したことは、金属間の協同効果の重要性を示すことができた。また、これまで実用例が少ない四座ホスフィン配位子の有用性を実験的にも明らかにできたことから多座ホスフィン配位子の設計や合成、それを用いた錯体合成・反応性など、錯体化学、有機金属化学、触媒化学の多方面に大きな影響を与える結果だと考えられる。

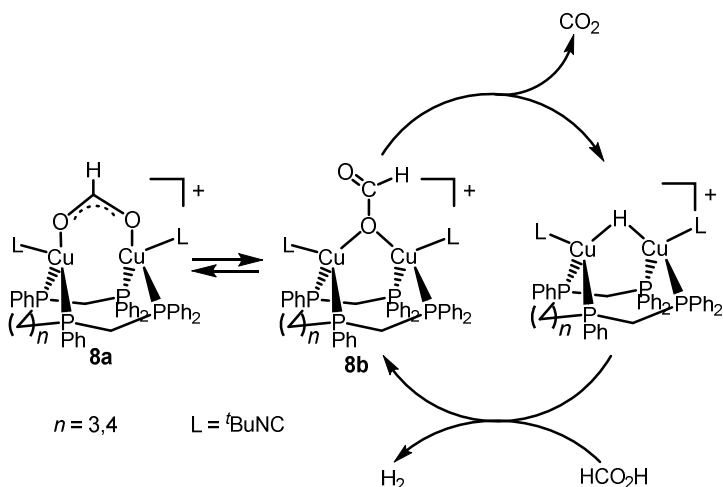


図 5 予想される触媒反応メカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 9件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakajima Takayuki, Kamiryo Yoshia, Hachiken Kanae, Nakamae Kanako, Ura Yasuyuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Tri- and Tetranuclear Copper Hydride Complexes Supported by Tetradentate Phosphine Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11005 ~ 11018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01628	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanase Tomoaki, Urabe Mari, Mori Natsumi, Hatada Satoko, Noda Sayo, Takenaka Hiroe, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 879
2. 論文標題 N-Acyclic carbene complexes supported by meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (meso-dpmppm) as an asymmetric pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 47 ~ 59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2018.10.005	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanase Tomoaki, Urabe Mari, Takenaka Hiroe, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 883
2. 論文標題 A decanuclear Pt complex comprised of an unbridged Pt ₄ chain capped by two Pt ₃ A-frame units supported by meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 41 ~ 46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.01.010	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanase Tomoaki, Mori Natsumi, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 888
2. 論文標題 Synthesis and characterization of iridium hydride complexes with meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (meso-dpmppm) as an unsymmetric pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 54 ~ 64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.03.010	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kure Bunsho, Sano Mikie, Watanabe Natsuki, Nakajima Takayuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 2017
2. 論文標題 Synthesis and Reactivity of Thiolate-Bridged NiII/II Heterodinuclear Complexes (M = Rh, Ir) with an S-Bidentate NiP2S2 Metalloligand	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4097 ~ 4109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201700682	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nakamae, M. Tanaka, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, T. Tanase	4. 巻 23
2. 論文標題 A Fluxional Cu8H6 Cluster Supported by Bis(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with CO2	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 9457-9461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201702071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakajima Takayuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 49
2. 論文標題 Transition Metal Clusters Constrained by Linear Tetradentate Phosphine Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 386 ~ 394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1246/cl.200041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki, Ura Yasuyuki, Kitagawa Yasutaka, Tanase Tomoaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Facially Dispersed Polyhydride Cu9 and Cu16 Clusters Comprising Apex-Truncated Supertetrahedral and Square-Face-Capped Cuboctahedral Copper Frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2262 ~ 2267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201913533	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanase Tomoaki, Otaki Risa, Okue Ayumi, Nakamae Kanako, Nakajima Takayuki	4. 巻 2019
2. 論文標題 Dinuclear Copper Complexes Triply Bridged by a Tetrphosphane, <i>rac</i> -Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3993 ~ 4005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201900785	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakajima Takayuki, Nakamae Kanako, Hatano Rika, Imai Kaho, Harada Masafumi, Ura Yasuyuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 48
2. 論文標題 Tetra-, hexa- and octanuclear copper hydride complexes supported by tridentate phosphine ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 12050 ~ 12059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02467K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakajima Takayuki, Kamiryō Yoshia, Kishimoto Masayo, Imai Kaho, Nakamae Kanako, Ura Yasuyuki, Tanase Tomoaki	4. 巻 141
2. 論文標題 Synergistic Cu ₂ Catalysts for Formic Acid Dehydrogenation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8732 ~ 8736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1021/jacs.9b03532	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanase Tomoaki, Tanaka Miho, Hamada Mami, Morita Yuka, Nakamae Kanako, Ura Yasuyuki, Nakajima Takayuki	4. 巻 25
2. 論文標題 Alloyed Tetranuclear Metal Chains of Pd ₄ -nPt _n (n = 0-3) Scaffolded by a New Linear Tetrphosphine Containing a PNP Bridge	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 8219 ~ 8224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/chem.201901701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計28件(うち招待講演 1件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Miho Tanaka, Kanako Nakamae, Yasuyuki Ura, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Linear Mixed-Metal Pd4-nPtn (n = 0-3) Tetranuclear Complexes Supported by Imino-bridged Tetrphosphines, rac-dpmppan
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kanako Nakamae, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Chiral Octapalladium Chains
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田侑希、中前佳那子、中島隆行、棚瀬知明
2. 発表標題 アミノ基を有する新奇四座ホスフィン配位子に支持されたRh二核錯体の合成とHClとの反応性
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kanako Nakamae, Takayuki Nakajima, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Hydrogenation of CO ₂ Catalyzed by Dinuclear Copper Hydride Complexes
3. 学会等名 The 99th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayuki Nakajima, Yoshia Kamiryo, Kanae Hachiken, Kanako Nakamae, Yasuyuki Ura, Tomoaki Tanase
2. 発表標題 Tri- and Tetranuclear Copper Hydride Complexes Supported by Tetradentate Phosphine Ligands
3. 学会等名 The 43st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Miho Tanaka, Kanako Nakamae, Yasuyuki Ura, Bunsho Kure, Takayuki Nakajima, and Tomoaki Tanase
2. 発表標題 A Fluxional Cu ₈ H ₆ Cluster Supported by Bis(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with CO ₂
3. 学会等名 The 43st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森菜摘, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィンmeso-dpmppmで支持したイリジウム(I)単核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秦野莉佳, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 多座ホスフィン配位子を用いた銅ヒドリド多核錯体の合成
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岸本雅世, 上領美彩, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 直鎖状四座ホスフィン配位子に支持された銅(I)ヒドリド多核錯体の合成及び構造
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中美帆, 濱田磨美, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 アミノ基を有する新奇直鎖状四座ホスフィンに支持された遷移金属多核錯体
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 卜部万里, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン meso-dpmppm を用いた白金多核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayuki NAKAJIMA, Kanako NAKAMAE, Bunsho KURE, and Tomoaki TANASE
2. 発表標題 Synthesis and Reactivity of Dinuclear Complexes Supported by Tetradentate Phosphine Ligands
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金子由妃乃・山本佳奈・森田惟美・中前佳那子・久禮文章・中島隆行・棚瀬知明
2. 発表標題 Pd4核ユニット間の不斉自己認識によるホモキラルな四座ホスフィンに支持された直鎖状Pd8核錯体の生成
3. 学会等名 第67回錯体化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 上領美彩、八軒可奈恵、中前佳那子、久禮文章、中島隆行、棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィンに支持された銅(I)二核及び四核イソシアニド錯体の合成と構造及び平衡反応
3. 学会等名 第67回錯体化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小池香菜子・中前佳那子・久禮文章・中島隆行・棚瀬知明
2. 発表標題 分岐型ホスフィン配位子に支持された銅(I)及び金(I)多核錯体の合成と性質
3. 学会等名 第67回錯体化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三木田ゆみな・中前佳那子・久禮文章・中島隆行・棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子とジイミン系配位子に支持された銅(I)二核錯体の合成と発光特性
3. 学会等名 第67回錯体化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 卜部万里・森菜摘・中前佳那子・久禮文章・中島隆行・棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィンmeso-dpmppmを用いたピンサー型白金単核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第67回錯体化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中美帆・・中前佳那子・浦康之・久禮文章・中島隆行・棚瀬知明
2. 発表標題 銅 8 核ヒドリド錯体を用いた二酸化炭素のヒドロシリル化を 伴うジシロキサン生成反応
3. 学会等名 第67回錯体化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Miho Tanaka, Kanako Nakamae, Yasuyuki Ura, Bunsho Kure, Takayuki Nakajima, and Tomoaki Tanase
2. 発表標題 A Fluxional Cu ₈ H ₆ Cluster Supported by Bis(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with CO ₂
3. 学会等名 4th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中美帆、中前佳那子、久禮文章、中島隆行、棚瀬知明
2. 発表標題 アミノ基を有する新奇直鎖状四座ホスフィン rac-dpmppan に支持されたパラジウム4核錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 卜部万里・中前佳那子・久禮文章・中島隆行・棚瀬知明
2. 発表標題 直鎖状四座ホスフィンmeso-dpmppmに支持されたAフレーム型白金3核錯体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西垣真利子・松井彩・中前佳那子・久禮文章・中島隆行・棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子meso-dpmpppで支持されたロジウム二核錯体のアミン類による還元的脱塩素化反応
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今井香歩, 中前佳那子, 浦康之, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 非対称銅二核錯体触媒を用いたギ酸の分解反応機構
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田侑希、中前佳那子、中島隆行、棚瀬知明
2. 発表標題 アミノ基を有する四座ホスフィンに支持されたRh二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森田優花, 田中美帆, 濱田磨美, 中前佳那子, 浦康之, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 PNP架橋を有する新奇直鎖状四座ホスフィンに支持されたPd/Pt混合金属4核錯体の合成と反応
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田侑希, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子に支持された非対称Ir二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森田優花, 藤澤良実, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子に支持されたPd/Pt 混合金属四核錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田窪瑞季, 今井香歩, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明
2. 発表標題 四座ホスフィン配位子に支持されたMCu異種金属二核錯体 (M = Ni, Pd, Pt) の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Tanase Group Home Page
<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~tanase/TanaseGroup/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----