

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：52101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2023

課題番号：17K05822

研究課題名(和文) 金属上での酸素活性化を利用したコバルト錯体による硫黄酸化反応

研究課題名(英文) Sulfur oxidation reaction by cobalt complex using dioxygen activation on metal

研究代表者

小松崎 秀人 (Komatsuzaki, Hidehito)

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・教授

研究者番号：00280347

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではトリスピラゾリルボレート配位子を用いて、コバルト(II)中心に種々チオラト配位子を結合させた標的錯体を合成し、その硫黄酸化反応について検討した。各標的錯体はニトラト錯体に金属チオラートを反応させること等で合成し、得られた錯体は各種スペクトル測定やX線構造解析により同定した。o-アミノチオフェノラートを有する錯体のアセトニトリル溶液に酸素を反応させると硫黄原子が酸化され、二核スルファナト架橋錯体が生成することが明らかになった。p-置換チオフェノラートを有する錯体でも酸素と反応すると硫黄酸化が進行した。反応はコバルト(II)上で酸素活性化が起こり、硫黄酸化が進行することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、システインジオキシゲナーゼの硫黄酸化酵素の生物学的研究が進められてきたが、そのモデル錯体の報告は少なく、反応機構や活性種などの報告は少なかった。これまでに鉄(II)モデル錯体やそれを他の金属で置換した金属置換錯体が数例報告されてきたが、酵素反応機構の解明や活性種の特定に繋がる知見には乏しかった。本研究では、種々コバルト(II)チオラト錯体を合成し、コバルト上で酸素活性化を行い、チオラト硫黄原子酸化が進行することを報告することができた。また、硫黄酸化を触媒する酵素反応の理解の一助になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized targeted complexes of various thiolato ligands attached to the cobalt(II) center using hydrotris(pyrazolyl)borate ligands and investigated their sulfur oxidation reactions. The target complexes were synthesized by the reaction of a cobalt(II) nitrate complex with the corresponding metal thiolate. The obtained complexes were identified by various spectral measurements and X-ray structural analyses. When oxygen reacts with an acetonitrile solution of an o-aminothiophenolato cobalt(II) complex, its sulfur atom is oxidized and a sulfanato-bridged dinuclear cobalt complex is formed. In p-substituted thiophenolato cobalt(II) complexes, sulfur oxidation was also found to proceed upon reaction with oxygen. These reactions are speculated to occur after the activation of the dioxygen on cobalt(II), followed by sulfur atom oxidation.

研究分野：錯体化学

キーワード：コバルト錯体 トリスピラゾリルボレート 酸素活性化 硫黄酸化 チオラト錯体

## 1. 研究開始当初の背景

含窒素スルフィン酸やスルホン酸に代表される有機窒素硫黄酸化物は生体必須物質として、また医薬、農薬、抗菌剤等の原料として多方面から重要視されているが、その硫黄原子を簡単に効率良く酸素添加する反応は報告されていない。一方、哺乳類では鉄(II)を有するシステインジオキシゲナーゼ(CDO)やシステアミンジオキシゲナーゼ(CAO)が、温和な条件下でシステインやシステアミンの硫黄原子に O<sub>2</sub> 由来の酸素二原子を導入して、システインスルフィン酸やヒポタウリンといった含窒素スルフィン酸へと誘導している。近年、その酵素研究やモデル錯体研究が行われるようになり、反応過程では鉄(II)中心にシステインが二座配位した五配位の金属-基質結合体が形成され、第6配位座で酸素が活性化された後、硫黄原子が酸素添加されると提案されている。これまでに、CDO 酵素の鉄(II)モデル錯体やそれを他の金属で置換した金属置換錯体が数例報告されてきたが、酵素反応機構の解明や活性種の特定に繋がる知見には乏しい上、触媒としても機能していなかった。それゆえ、新たなモデル錯体によりそれらの解明が望まれていた。

## 2. 研究の目的

申請者は、facial 型窒素三座配位子ヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート(Tp<sup>R</sup>, 図1)を有するコバルト錯体に有機窒素硫黄配位子としてアミノチオフェナト配位子を結合させた標的錯体 **1**(図2)の合成と酸素との反応性を検討し、スペクトル測定より反応生成物の中に硫黄酸化生成物であることを確認してきた。本研究課題では、錯体 **1** の合成条件の確立と、酸素との反応を行い、硫黄酸化生成物の同定等を目的とした。さらに、システイン誘導體やシステアミン、そしてチオフェナト配位子をコバルト(II)

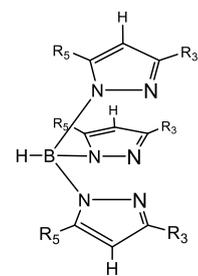


図1 Tp<sup>R</sup>配位子

Tp<sup>iPr</sup>: R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = *i*Pr  
 Tp<sup>Ph</sup>: R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = Ph  
 Tp<sup>*t*Bu, *i*Pr</sup>: R<sub>3</sub> = *t*Bu, R<sub>5</sub> = *i*Pr

に結合させた各標的錯体(図2)の合成と硫黄酸化反応の検討も行った。

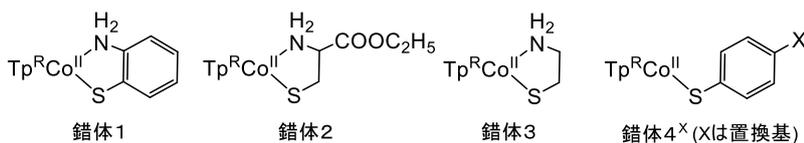


図2 標的錯体

## 3. 研究の方法

### (1) 各標的錯体の合成と分光学・電気化学・磁気的性質の検討

標的錯体 **1** の詳細な合成条件を検討した後、それを踏襲して標的錯体毎に分離や再結晶条件について検討した。合成した標的錯体の各種スペクトル(IR、UV-vis、NMR)測定は本研究機関既存の装置を用いて行った。また、単結晶 X 線構造解析、電界脱離質量分析(FD-MS)スペクトル、サイクリック・ボルタンメトリー(CV)の測定は外部機関に測定を依頼した。

### (2) 各標的錯体と酸素との反応

シュレンク管にそれぞれのコバルト錯体 **1**~**4<sup>X</sup>** を入れ、有機溶媒に溶解させて酸素との反応を行った。この際、既存の真空ライン装置を使用した。反応生成物は、本研究機関既存の各種装置や外部機関の装置により同定を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 標的錯体 **1**~**4X** の合成・構造・性質について

標的錯体 **1** は、二核コバルト(II,II) ビス( $\mu$ -ヒドロキシド)錯体と *o*-アミノチオフェノールの反応より合成した(単離収率: 67%)。X線結晶構造解析により、単位格子内に2つの単核構造を有する錯体 **1'**と **1''**が存在していることが明らかになった(図3)。片方の錯体 **1'**は *o*-アミノチオフェノラト配位子の硫黄原子と窒素原子で二座配位した5配位型構造で、もう片方の錯体 **1''**はそれが硫黄原子のみで単座配位した4配位型構造であった。

Tp<sup>R</sup> 配位子の置換基効果を確認するために Tp<sup>Ph</sup> 配位子(図1)を *o*-アミノチオフェノラト錯体 **1<sup>Ph</sup>** を合成し、X線解析により **1<sup>Ph</sup>** は *o*-アミノチオフェノラト配位子が二座配位した5配位型構造( $\tau = 0.70$ )のみが得られていた(図4)。同様に、嵩高い Tp<sup>tBu,Pr</sup> 配位子(図1)を用いた *o*-アミノチオフェノラト錯体も合成した。

標的錯体 **2** は、ビス( $\mu$ -ヒドロキシド)錯体とシステインエチルエステル塩酸塩の反応より合成した。一方、標的錯体 **3** は、ニトラト錯体のトルエン溶液にシステアミンナトリウム塩を反応させ、アセトニトリルによる再結晶で赤色結晶を得た(単離収率: 43%)。X線構造解析から、錯体 **3** はコバルト(II)中心に配位し、システアミン由来の窒素原子と硫黄原子が二座配位した5配位型構造をとっていることが明らかとなった(図5)。Tp<sup>Ph</sup> 配位子(図1)を有する錯体 **3<sup>Ph</sup>** は、アセタト錯体のジクロロメタン溶液にシステアミンナトリウム塩を反応させて合成した。

標的錯体 **4X**(X=OMe, Me, H, Cl, NO<sub>2</sub>)はニトラト錯体のジクロロメタン溶液に、種々の *p* 置換型チオフェノラトナトリウム塩を反応させて合成した。各種チオフェノラト錯体において、FD-MS スペクトルより単核構造の分子量に相当するピークが観測された。錯体 **4X** の電子スペクトル(アセトニトリル、室温)を測定したところ、全ての錯体において 600 nm 付近に四面体型構造の d-d 遷移に由来する吸収が観測された。錯体 **4NO<sub>2</sub>** ではアセトニトリル溶液におけるピーク形が他の錯体と異なるため、アセトニトリルがコバルト(II)に配位することでキノイド構造が誘発されている可能性が示された。

##### (2) 標的錯体と酸素との反応

錯体 **1**(**1'**と **1''**の混合物)のトルエン溶液に酸素雰囲気下、室温で一昼夜攪拌させると、溶液色が緑色から赤褐色へと変化した。反応生成物の FD-MS スペクトルからは、二核コバルト(II, II)  $\mu$ -スルファナト錯体 **5** と 2,2'-ジチオジアニリンの生成が示唆された。錯体 **1** と酸素との反応ではコバルト(II)上での酸素活性化が行われず、酸素分子が配位子の硫黄原子の直接酸化を行っている可能性があるため、中心金属に亜鉛(II)を用いた *o*-アミノチオフェノラト錯体 **6** を合成し(図6)、酸素との反応性を検討したが、反応前後の IR スペクトルに変化は見られなかつ

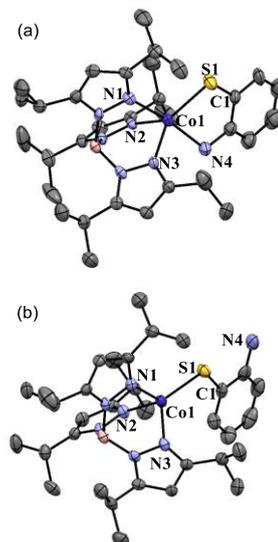


図3 分子構造(a)錯体1', (b)錯体1''

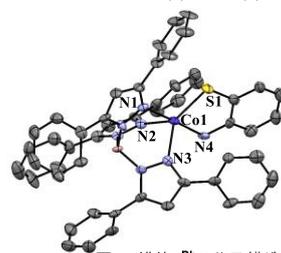


図4 錯体1<sup>Ph</sup>の分子構造

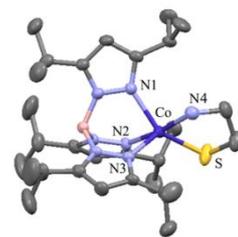


図5 錯体3の分子構造

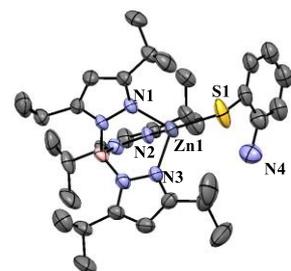


図6 亜鉛錯体6の分子構造

た。そのため、錯体 **1** は酸素と反応すると硫黄原子ではなく、コバルト(II)上で酸素活性化が起こり、硫黄酸化が進行すると考えられる。一方、錯体 **1<sup>Ph</sup>** と酸素との反応を行ったが、反応前後で IR スペクトルに変化はなく、酸素に対して安定な錯体であることが明らかになった。錯体 **1<sup>Ph</sup>** の CV 測定(ジクロロメタン、297 K)を行ったが、-1.7 V から+1.8 V の範囲では酸化還元挙動は観測できなかった。

次に、アミノ基をパラ位に持つ *p*-アミノチオフェノラト錯体 **7** の合成と酸素反応を検討すると、溶液色は緑色から褐色へと変化し、4 配位錯体でも反応が進行することが明らかになった。攪拌後、溶媒を除去することで褐色の粉末を得た。反応後の生成物をヘキサン溶媒でろ過し、残った沈殿物の <sup>1</sup>H-NMR を測定すると *p*-アミノチオフェノラト配位子が還元的に脱離して二量化した 4,4'-ジチオジアニン由来のピークが観測された。

標的錯体 **3** は酸素と反応し、溶液色は赤色から赤褐色へと変化した。反応生成物の FD-MS スペクトルでは  $m/z = 1144$  ( $M^+$ ) にピークが観測され二核コバルト(II, II)  $\mu$ -スルファナト錯体 **5** の生成が示唆された。また、スペクトル比較および <sup>1</sup>H-NMR 収率を算出するため、 $\mu$ -スルファナト錯体 **5** の別途合成を行い、その赤色単結晶の X 線構造解析を行った(図 7)。酸素との反応生成物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルと、別途合成した  $\mu$ -スルファナト錯体の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを比較するとピーク的一致が見られ、反応生成物の一つは  $\mu$ -スルファナト錯体であることが判明した(NMR 収率: 31%)。その他の反応生成物として、FD-MS スペクトルより  $Tp^{Pr}$  配位子のイソプロピル基が水酸化された二核コバルト(II,II)アルコキシド錯体( $m/z = 1079$  ( $M^+$ )),  $CO_3^{2-}$  が架橋した二核コバルト(II,II)  $\mu$ -カルボナト錯体( $m/z = 1109$  ( $M^+$ ))等が考えられる。 $\mu$ -カルボナト錯体が得られていることを考えると、酸素反応後の生成物中には二核コバルト(II,II)ビス( $\mu$ -ヒドロキシド)錯体が生成していると推測される。錯体 **3** においても亜鉛(II)置換システアミナト錯体 **8** の合成を行った。錯体 **8** をトルエンに溶解させ、酸素雰囲気下、室温で一昼夜攪拌させたが反応前後で IR スペクトルに変化はなく、酸素との反応は進行しないことが確認できた。よって、錯体 **3** の酸素活性化はコバルト(II)上で進行していると考えられる。

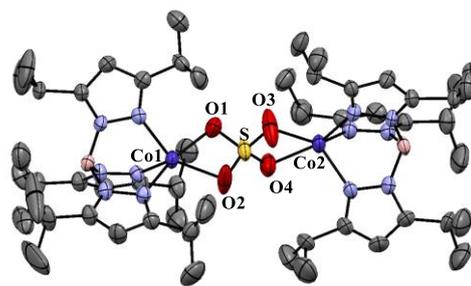


図7 錯体5の分子構造

同様に、標的錯体 **2** についても酸素(1 atm、296 K)と反応させると、溶液は青緑色から黒緑色へゆっくりと変化した。反応生成物の IR スペクトルでは、 $\nu N-H$  ( $3271\text{ cm}^{-1}$ ,  $3175\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu B-H$  ( $2549\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu C=O$  ( $1735\text{ cm}^{-1}$ )に加え、 $1088\text{ cm}^{-1}$  に吸収が観測された。電子スペクトル(トルエン、293 K)を測定すると  $336\text{ nm}$ ,  $410\text{ nm}$  の吸収が消失していくことが確認できた。

次に、標的錯体 **4<sup>NO2</sup>** のジクロロメタン溶液を酸素雰囲気下で一昼夜反応させたが、溶液色に変化はなく、反応前後の IR スペクトルも反応の進行は確認されなかった。一方、アセトニトリルを溶媒に用いて同条件下で酸素と反応させると、溶液色は緑色から褐色へと変化した。反応生成物の IR スペクトルを測定すると、二核コバルト(II,II) ビス( $\mu$ -ヒドロキシド)錯体と思われる  $\nu O-H$  が観測され、FD-MS スペクトルからはビス( $\mu$ -ヒドロキシド)錯体が  $CO_2$  と反応することによって生成する二核コバルト(II,II)  $\mu$ -カルボナト錯体のピークが確認された。加えて、チオフェノラト配位子が Co(II)から還元的に脱離した後に二量化したジスルフィド( $(Ph^X S)_2$ )の生成が確認できた。また、他の錯体 **4<sup>X</sup>** と酸素分子との反応も **4<sup>NO2</sup>**

同様、アセトニトリル溶媒で行った。

錯体 **4<sup>X</sup>** は酸素と反応すると、溶液色は緑色から褐色へと変化し、反応物の IR、<sup>1</sup>H-NMR、電子スペクトルからも反応の進行が確認された。反応生成物の HPLC 測定(メタノール溶媒)を行ったところ、ジスルフィド(Ph<sup>X</sup>S)<sub>2</sub> 加えて、所望の硫黄酸化生成物(Ph<sup>X</sup>SO<sub>3</sub>)に帰属できるピークが観測された。硫黄酸化生成物の生成比率を算出すると、Ph<sup>X</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>が原料 **4<sup>X</sup>** に対して 10~30 %生成していることが明らかになった。さらに、錯体 **4<sup>NO2</sup>** の時のみ、**4<sup>NO2</sup>** に対して Ph<sup>NO2</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>が 12 %程度、そして Ph<sup>NO2</sup>SO<sub>2</sub>も 10 %程度生成していることが確認できた。以上のことから、錯体 **4<sup>X</sup>** においても酸素活性化を経て配位子部の硫黄酸化反応が進行していると考えられる。現在、硫黄酸化生成物の収率向上を目指し検討を続けている。

また、錯体 **4<sup>X</sup>** と酸素との反応を電子スペクトルで追跡した。本反応を擬一次反応と仮定し、各錯体の 640 nm 付近の吸光度の経時変化を、 $\ln((A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)) = kt$  (A : 吸光度、A<sub>0</sub> : 初濃度の吸光度、A<sub>∞</sub> : 反応終了時の吸光度)を用いて解析した。電子供与基の結合した錯体 **4<sup>X</sup>** (X = OMe, Me)の反応速度は、電子求引基の結合した錯体 **4<sup>X</sup>** (X = Cl, NO<sub>2</sub>)の反応速度に比べて速い傾向があると確認できた。このことから、チオフェノラト配位子の置換基 X の電子供与能もしくは電子求引能が、中心金属の電子密度に影響を与えることが確認され、酸素の活性化に関与していることが分かった。Hammett プロットにより、酸素活性化における置換基効果を検討するため、各置換基(X = OMe, Me, H, Cl, NO<sub>2</sub>)の置換基定数(σ<sup>+</sup>)と、擬一次反応速度定数(k<sub>obs</sub>)の対数をプロットすると錯体 **4<sup>NO2</sup>** 以外は直線関係(傾き ρ < 0)であった。

### (3) 二核コバルト(II,II)(μ-ヒドロキシド)(μ-ピラゾラト)錯体 **9** の合成と CO<sub>2</sub> の反応

本研究課題において、標的錯体合成時にヒドロキシド配位子とピラゾラト配位子が 1 つずつコバルト(II)に架橋配位した二核錯体が得られ、二酸化炭素と瞬時に反応することが分かったので、併せて検討した。錯体 **9** は、ビス(μ-ヒドロキシド)錯体と当量の 3,5-ジイソプロピルピラゾールの反応から別途合成できることが分かった(単離収率 : 57%)。X 線構造解析の結果、錯体 **9**

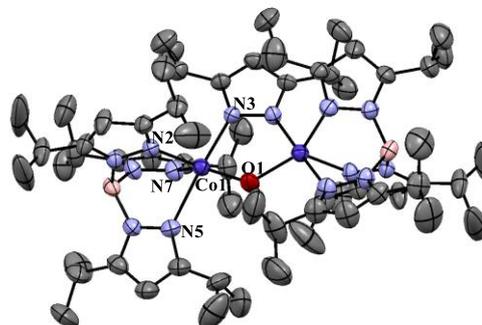


図8 錯体9の分子構造

はヒドロキシド配位子の酸素上とピラゾラト配位子上に中心対称な平面を持つ二量体構造を持つことがわかった(図 8)。錯体 **9** は二酸化炭素雰囲気下にするると、トルエン溶液の色は瞬時に紫から赤紫色に変化した。アセトニトリルから再結晶することで紫赤色錯体を得られた。各スペクトル測定より、反応生成物は二核コバルト(II,II)(μ-カルボナト)錯体であることが判明した。

### (4) 二核コバルト(μ-スルフィド)錯体錯体 **10** の合成と性質

標的錯体合成時に、それとは異なる緑色錯体を得られ X 線解析よりスルフィド配位子 1 つがコバルトイオン間を架橋配位した二核錯体であることが明らかになった(図 9)。現在、この特異構造を持つ錯体の性質や反応性の検討を進めている。加え、本研究で得られた成果を他金属の研究にも応用展開している。

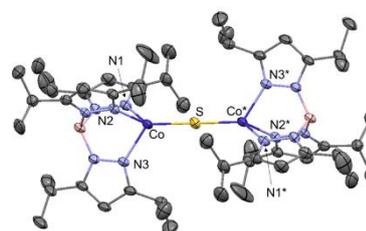


図9 錯体10の構造

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hidehito Komatsuzaki, Kazunari Ohira, Shun Tadokoro, Yuta Yamasaki, Hitomi Oouchi, Minoru Satoh, Tomohiro Agou, YuyaTanaka, Munetaka Akita, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi	4. 巻 257
2. 論文標題 Synthesis, structural characterization, and reactivity of a dinuclear cobalt(II) ( $\mu$ -hydroxo)( $\mu$ -pyrazolato) complex based on a hydrotris(pyrazolyl)borate ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 120533
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2021.120533	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 Agake Shin-ichiro, Komatsuzaki Hidehito, Satoh Minoru, Agou Tomohiro, Tanaka Yuya, Akita Munetaka, Nakazawa Jun, Hikichi Shiro	4. 巻 484
2. 論文標題 A monomeric manganese(II) catecholato complex: Synthesis, crystal structure, and reactivity toward molecular oxygen	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 424 ~ 429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2018.09.013	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32件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 河村泰樹, 小松崎秀人, 田所駿, 大原朋海, 吾郷友宏, 田中裕也, 引地史郎
2. 発表標題 スルフィド架橋ニッケル( , )二核錯体の合成と性質
3. 学会等名 第9回関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大原朋海, 吾郷友宏, 田所駿, 小松崎秀人, 大内彩花, 田中裕也, 穠田宗隆, 引地史郎
2. 発表標題 トリス(ピラゾリル)ポレート配位子を有する $\mu$ -スルフィド二核金属錯体の合成と性質
3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大原朋海、吾郷友宏、小松崎秀人、澤井光、宮野陽、田中裕也、引地史郎
2. 発表標題 トリス(5-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾリル)ポレート配位子を有する亜鉛錯体の構造変化
3. 学会等名 2022ハロゲン利用ミニシンポジウム - 第14回臭素化学懇話会 in 茨城 -
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田所 駿, 吾郷 友宏, 大原 朋海, 小松崎 秀人, 青柳 真愛, 田中 裕也, 穂田 宗隆, 引地 史郎
2. 発表標題 スルフィド架橋を有する二核ニッケル(II,II)錯体の 合成・構造・性質
3. 学会等名 第32回日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会 予稿集B01
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大原 朋海, 吾郷 友宏, 大平 和成, 小松崎 秀人, 田中 裕也, 穂田 宗隆, 引地 史郎
2. 発表標題 ヒドロキシ架橋配位子を有するカドミウム二核錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第32回日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会 予稿集B04
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大原 朋海, 吾郷 友宏, 大平 和成, 小松崎 秀人, 田中 裕也, 穂田 宗隆, 引地 史郎
2. 発表標題 二核カドミウムヒドロキシ錯体の合成と二酸化炭素との反応
3. 学会等名 第7回関東磐越地区化学技術フォーラム, A-09
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田所 駿, 吾郷 友宏, 大原 朋海, 小松崎 秀人, 青柳 真愛, 田中 裕也, 穠田 宗隆, 引地 史郎
2. 発表標題 スルフィド架橋を有する二核ニッケル(II,II)錯体の 合成・構造・性質
3. 学会等名 日本化学会第11回CSJ化学フェスタ2021, P-090
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平 和成, 田所 駿, 吾郷 友宏, 小松崎 秀人, 田中 裕也, 穠田 宗隆, 引地 史郎
2. 発表標題 二核コバルト( $\mu$ -ヒドロキソ)( $\mu$ -ピラゾラト)錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田所 駿, 小松崎秀人, 大平和成, 金澤佑太, 吾郷友宏, 吉沢道人, 田中裕也, 穠田宗隆, 中澤 順, 引地 史郎
2. 発表標題 有機硫黄配位子を結合させた亜鉛錯体の合成と性質
3. 学会等名 第30回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田所 駿, 大平和成, 小松崎秀人, 吾郷友宏, 吉沢道人, 田中裕也, 穠田宗隆, 中澤 順, 引地 史郎
2. 発表標題 有機硫黄配位子を結合させた金属錯体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第5回北関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田所 駿, 大平和成, 小松崎秀人, 吾郷友宏, 吉沢道人, 田中裕也, 穠田宗隆, 中澤 順, 引地 史郎
2. 発表標題 有機硫黄配位子を結合させたコバルト(II)錯体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第25回高専シンポジウムin Kurume
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大原朋海, 宮野陽, 小松崎秀人, 澤井光, 吾郷友宏, 田中裕也, 穠田宗隆, 中澤順, 引地史郎
2. 発表標題 金属錯体におけるヒドロトリス(ピラゾリル)ボレート配位子の置換基効果
3. 学会等名 第25回高専シンポジウムin Kurume
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 コバルト錯体によるCO2固定化とエステル加水分解反応
2. 発表標題 大平和成, 吾郷友宏, 田所駿, 山崎祐太, 小松崎秀人, 佐藤稔, 田中裕也, 穠田宗隆, 中澤 順, 引地 史郎
3. 学会等名 第5回北関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大平和成, 吾郷友宏, 田所駿, 小松崎秀人, 田中裕也, 穠田宗隆, 引地史郎
2. 発表標題 チオール系配位子を用いたコバルト(II)錯体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大原朋海、宮野陽、小松崎秀人、澤井光、吾郷友宏、田中裕也、穉田宗隆、中澤順、引地史郎
2. 発表標題 金属錯体におけるTp配位子の置換基効果
3. 学会等名 第5回北関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大原朋海、宮野陽、小松崎秀人、澤井光、吾郷友宏、田中裕也、穉田宗隆、中澤順、引地史郎
2. 発表標題 金属錯体におけるトリスピラゾリルボレート配位子の置換基効果
3. 学会等名 第30回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大平和成、吾郷友宏、田所駿、山崎祐太、小松崎秀人、佐藤稔、田中裕也、穉田宗隆、中澤順、引地史郎
2. 発表標題 二核コバルト( $\mu$ -ヒドロキソ)( $\mu$ -ピラゾラト)錯体の合成と性質
3. 学会等名 第30回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大平和成・田所駿・小松崎秀人・吾郷友宏・吉沢道人・田中裕也・穉田宗隆・中澤順・引地史郎
2. 発表標題 アミノチオフェノールおよびシステアミンを結合させた金属錯体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazunari Ohira, Hidehito Komatsuzaki, Tomohiro Agou, Yuya Tanaka, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita, Jun Nakazawa, Shiro Hikich
2. 発表標題 Sulfur Atom Oxidation of Aminothiophenol by Cobalt(II) Complex
3. 学会等名 The 7th International GIGAKU Coneference in Nagaoka (IGCN 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shun Tadokoro, Hidehito Komatsuzaki, Tomohiro Agou, Yuya Tanaka, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
2. 発表標題 Synthesis and Property of Cobalt(II) Complex with Sulfur-containing Ligand
3. 学会等名 The 7th International GIGAKU Coneference in Nagaoka (IGCN 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大平和成・小松崎秀人・吾郷友宏・吉沢道人・田中裕也・穂田宗隆・中澤順・引地史郎
2. 発表標題 コバルト(II)アミノチオフェノラト錯体の合成・構造・反応性
3. 学会等名 第29回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田所駿・小松崎秀人・吾郷友宏・吉沢道人・田中裕也・穂田宗隆・中澤順・引地史郎
2. 発表標題 コバルト(II)システアミナト錯体の合成と性質
3. 学会等名 第29回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名	K. Ohira, H. Komatsuzaki, S. Tadokoro, Y. Yamasaki, H. Oouchi, M. Satoh, T. Agou, Y. Tanaka, J. Nakazawa, S. Hikichi
2. 発表標題	Synthesis, Structural Characterization and Reactivity of a Dinuclear ( $\mu$ -Hydroxo)( $\mu$ -pyrazolato)dicobalt(II) Complex with Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligand
3. 学会等名	第28回日本MRS年次大会
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	田所駿・小松崎秀人・吾郷友宏・田中裕也・吉沢道人・穂田宗隆・中澤順・引地史郎
2. 発表標題	有機硫黄配位子を用いたコバルト(II)錯体の合成と性質
3. 学会等名	第4回北関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	大平和成・小松崎秀人・吾郷友宏・田中裕也・吉沢道人・穂田宗隆・中澤順・引地史郎
2. 発表標題	コバルト(II)錯体によるアミノチオフェノールの酸化挙動
3. 学会等名	第4回北関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年	2018年

1. 発表者名	Kazunari Ohira, Yuta Kanazawa, Hidehito Komatsuzaki, Yuya Tanaka, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita, Jun Nakazawa, Shiro Hikichi
2. 発表標題	Dioxygen Activation by Thiocarboxylato Complexes Involving Sulfur Oxidation
3. 学会等名	The 6th International GIGAKU Coneference in Nagaoka (IGCN 2017) (国際学会)
4. 発表年	2017年

1. 発表者名 田所 駿、金澤佑太、小松崎秀人、中澤 順、吉沢道人、穉田宗隆、引地史郎
2. 発表標題 コバルト(II)チオアセタト錯体の合成と性質
3. 学会等名 第3回北関東磐越地区化学技術フォーラム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮野 陽、小松崎秀人、吾郷友宏、田中裕也、吉沢道人、穉田宗隆、中澤 順、引地史郎
2. 発表標題 トリス(5-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾリル)ボレート配位子を有する亜鉛(II)錯体の合成・構造・性質
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="https://researchmap.jp/read4900">researchmap</a> <a href="https://researchmap.jp/read4900">https://researchmap.jp/read4900</a> <a href="http://www.ibaraki-ct.ac.jp/?p=20914">http://www.ibaraki-ct.ac.jp/?p=20914</a>
---

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
連携研究者	引地 史郎  (Hikichi Shiro)  (10282857)	神奈川大学・化学生命学部・教授   (32702)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------