

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01947

研究課題名(和文)高原子価金属-オキソ錯体による基質酸化反応の遷移状態制御と効率化

研究課題名(英文) Regulation of transition states and improvement of efficiency for substrate oxidation reactions by high-valent metal-oxo complexes

研究代表者

小島 隆彦 (Kojima, Takahiko)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：20264012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：ルテニウム(II)-アクア錯体をプロトン共役電子移動酸化して、ルテニウム(IV)-オキソ錯体を合成し、その有機化合物の酸化反応における反応性を精査した。まず、第二配位圏にビバルアミド部位を導入し、ルテニウム(IV)-オキソ錯体のオキソ配位子とアミドN-Hプロトンとの水素結合形成が、アルケンのエポキシ化の遷移状態を制御し、反応を促進することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

豊富な天然資源から有用な有機化合物を、高効率かつ高選択的に生成させるための方策として、金属錯体触媒による基質酸化反応が盛んに研究されている。その中で、金属錯体の第二配位圏による反応制御は、金属酵素にも見られる重要な方策として注目されている。本研究の成果は、第二配位圏における水素結合が、高原子価オキソ錯体の反応性の向上を可能にする要因となることを明らかにした点で重要である。また、Ru(IV)=O錯体のC-H酸化反応性と電子移動特性の相関に関する新たな知見は、今後の金属錯体によるC-H酸化反応の遷移状態制御を考える上で重要な礎となる。

研究成果の概要(英文)：Reactivity of Ru(IV)=O complexes, which are prepared by proton-coupled oxidation of Ru(II)-aqua complexes, in the oxidation of organic compounds has been scrutinized. Impacts of hydrogen bonding between the oxo ligand of a Ru(IV)=O complex and amide N-H protons on the reactivity have been scrutinized to reveal that the hydrogen bonding regulates transition states of alkene epoxidation to enhance the reaction.

研究分野：錯体化学

キーワード：ルテニウム-オキソ錯体 プロトン共役電子移動 遷移状態制御 溶媒効果 電子移動特性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

高原子価金属-オキソ錯体は、生体内での金属酸化酵素による酸化反応における酸化活性種としてだけでなく、有機合成反応の酸化活性種としても、その重要性は広く知られている。高原子価金属-オキソ錯体による有機分子の高効率・高選択的酸化反応は、豊富な炭素資源の有効活用に向けて、今後益々その重要性が高まると考えられる。金属-オキソ錯体に関しては、これまでに、構造や電子構造を含めたキャラクタリゼーション、基質酸化反応の速度論的解析、DFT 計算による基質反応機構の検証など、長年にわたり多角的に研究されてきた。

高原子価金属-オキソ錯体による C-H 結合の酸化反応は、形式的に水素原子が基質からオキソ錯体へ移動する水素移動反応(HAT)であるが、図1に示すように、同じ C-H 結合から、電子は金属中心に、プロトンはオキソ配位子を受容される。すなわち、電子とプロトンがそれぞれの受容体に別々に移動する、プロトン共役電子移動(PCET)と呼ばれる反応である。この PCET は、図2に示すような熱化学的正方スキームによって解釈される。このスキームでわかるように、形式的な HAT は、電子移動(ET)とプロトン移動(PT)が逐次的に起こる ET/PT 過程又は PT/ET 過程、及びプロトンと電子が協奏的に移動する協奏的プロトン-電子移動(CPET)として考えることができる。金属-オキソ錯体である $M^{(n+1)+}=O$ 種の反応性は、 $M^{n+}-OH$ 種と $M^{(n+1)+}=O$ 種との間の結合解離エネルギー(BDE)に依存する。図2の熱化学的正方スキームにおいて、298 K における BDE は以下の式(1)で表現される(M. Tilset *et al.*, *JACS* **1991**, *113*, 7493 等)。

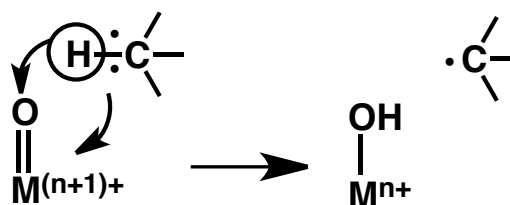


図1. 金属オキソ錯体による C-H 酸化反応の模式図。

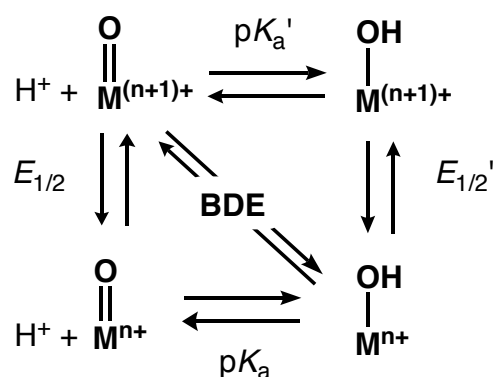


図2. 金属オキソ錯体における PCET 過程の熱化学的正方スキーム。

$$\text{BDE (kcal mol}^{-1}\text{)} = 1.37\text{p}K_a + 23.06E_{1/2} + C \quad (1)$$

ここで、 C (kcal mol⁻¹)は溶媒に依存する定数(その溶媒中での水素酸化反応($H\cdot \rightarrow H^+ + e^-$)の ΔG°)である。即ち、金属オキソ錯体の反応性は、その金属中心の電子受容能力(還元半端電位; $E_{1/2}$)とオキソ配位子のプロトン受容能力(塩基性度; $\text{p}K_a$)によって制御される。

図1に示した C-H 結合の酸化反応の反応速度定数(k)は、当然切断される C-H 結合の BDE にも依存し、Bell-Evans-Polanyi の式(2)によって表現される。

$$\log(k) = \alpha\Delta H + b \quad (\Delta H = \text{BDE}_{\text{C-H}} - \text{BDE}_{\text{O-H of oxidant}}; b \text{ は定数}) \quad (2)$$

α 値は、遷移状態が始状態に近いほど 0 に近づき、それが終状態に近いほど 1 に近い値を示す。通常金属オキソ錯体の有機溶媒中での C-H 酸化反応における k の自然対数値($\log k$)を、基質の BDE に対してプロットすると、その直線関係の傾き α は -0.5 程度である。

研究代表者は、これまでに、酸性水溶液中での Ru(IV)-オキソ錯体による有機化合物の酸化反応において、 CH_3CN 中での Ru(IV)-オキソ錯体による同様の反応の大きな違いを見いだしている。まず、 CH_3CN 中での Ru(IV)-オキソ錯体 ($[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{H}^+\text{TPA})(\text{bpy})]^{3+}$; TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine, bpy = 2,2'-bipyridine)によるクメンの C-H 酸化反応は、2次の反応速度論に従って進行し、活性化パラメータは、 $\Delta H^\ddagger = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ 及び $\Delta S^\ddagger = -31 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、エンタルピー支配 ($\Delta H^\ddagger > -T\Delta S^\ddagger$) であった(*JACS* **2011**, *133*, 11692)。これに対し、ピリジルアミン類を配位子とする3種類の Ru(IV)-オキソ錯体による、酸性緩衝水溶液中でのアルコール類の酸化反応では、水溶液中でも水素結合による酸化剤-基質間でのアダクト形成が先行し、基質酸化反応は1次の反応速度論に従って進行する。例えば、 $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ によるメタノールの酸化反応における活性化パラメータは、 $\Delta H^\ddagger = 4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 及び $\Delta S^\ddagger = -53 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、エントロピー支配 ($\Delta H^\ddagger < -T\Delta S^\ddagger$) であった(*Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1429)。さらに、 CH_3CN 中での

$[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{H}^+\text{TPA})(\text{bpy})]^{3+}$ による基質酸化反応における式2の α 値は -0.4 であり、金属-オキソ錯体に見られる典型的な値であった。これに対し、 $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ による酸性水溶液中での基質酸化反応における α 値は -0.08 であり、基質のC-H結合のBDEにほとんど依存しないことが明らかとなった(*Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1429; *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16727)。

一方、Ru(IV)-オキソ錯体によるアルケンの酸化反応については、酸性水溶液中ではエポキシ化を経由するC=C結合の酸化的開裂のみが進行するのに対し(*ACIE* **2008**, *39*, 5772)、 CH_3CN 中では、アリル位酸化のみが進行する(*JACS* **2011**, *133*, 11692)。

2. 研究の目的

本研究では、高原子価ルテニウム-オキソ錯体による有機化合物の酸化反応において、第2配位圏におけるオキソ配位子への水素結合形成が基質酸化反応の遷移状態に及ぼす影響を考察すると共に、Ru(IV)-オキソ錯体の電子移動特性がC-H酸化反応の遷移状態に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、本研究を行った。

3. 研究の方法

第2配位圏に水素結合サイトを有するRu(IV)-オキソ錯体の合成とその基質酸化反応への応用

N,N-bis(2-pyridylmethyl)-N-bis(2-pyridyl)methylamine (N4Py)の2つのピリジン環の6位にピバルアミド基を導入した配位子(DPN4Py)を新たに合成し、それを有するRu(II)-アクア錯体**2**を合成した。その錯体**2**は、図3に示すように、アミド酸素の配位平衡によって、錯体**1**を生成した。錯体**2**の溶液中での構造変化、錯体**3**のプロトンの脱着に伴う酸化還元挙動の検証を行った。さらに、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$ (CAN)を酸化剤として、水溶液中で錯体**2**のPCET酸化し、Ru(IV)-オキソ錯体**4**を生成した。水溶液中での錯体**4**による有機基質酸化反応の速度論的解析に基づいて、分子内水素結合による遷移状態制御について考察した。

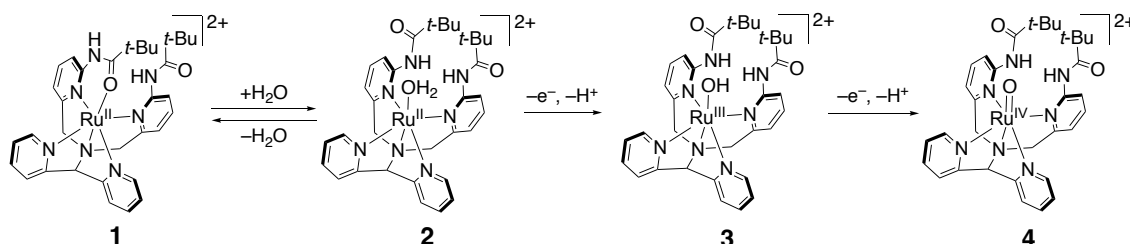


図3. 第2配位圏にピバルアミド基を有するRu(II)-アクア錯体のPCET酸化過程。

4. 研究成果

第2配位圏に水素結合サイトを有するRu(IV)-オキソ錯体の合成とその基質酸化反応への応用 (*JACS Au* **2023**, *3*, 2813-2825.)

(1-1) 各種Ru錯体の合成とキャラクタリゼーション。

DPN4Pyを合成し、それを $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{DMSO})_4]$ と反応させて、 $[\text{RuCl}(\text{DPN4Py})]\text{Cl}$ を合成し、結晶構造解析によってその構造を決定した。その結晶構造中で、クロロ配位子は、ピバルアミド基のN-Hプロトンと分子内水素結合を形成していた。そのRu^{II}-クロロ錯体を $\text{H}_2\text{O}/\text{acetone}$ 混合溶媒中で AgPF_6 と反応させ、Ru^{II}-アクア錯体**2**を合成した。錯体**2**はアミド酸素が配位した錯体**1**と互換性があり、錯体**1**の配位アミド基のN-Hプロトンの pK_a は10.1であった。錯体**2**を1電子・1プロトンのPCET酸化生成物であるRu^{III}-ヒドロキソ錯体**3**の結晶構造解析に成功した(図5)。その中で、2つのアミド水素はヒドロキソ配位子の酸素と分子内水素結合を形成していた。この結果は、Ru=O錯体形成の際に、オキソ配位子とアミド水素が同様の水素結合を形成する可能性を示唆する。

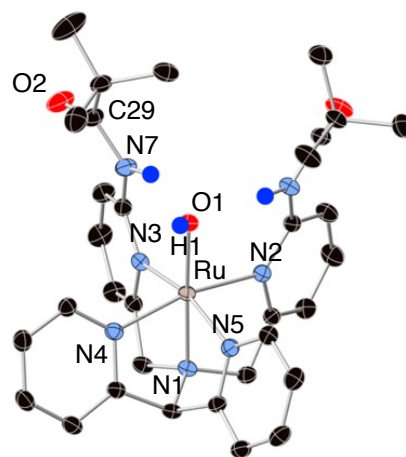


図5. Ru^{III}-OH錯体**5**の結晶構造。 (*JACS Au* **2023**, *3*, 2813)

さらに、錯体**3**を1電子・1プロトンのPCET酸化を行うと、三重項($S=1$)のRu(IV)-オキ

錯体 **4** が生成する。錯体 **4** は、ESI-TOF-MS スペクトルで $m/z = 341.57$ (calcd. 341.61) にそのピーククラスターが観測され、 H_2^{18}O 中で調整した錯体 **4** の ^{18}O ラベル体 (**4**- ^{18}O) のピーククラスターが $m/z = 342.58$ (calcd. 342.62) に観測されたことから、その生成が示唆された。さらに、錯体 **4** を 532 nm で励起して得られた共鳴ラマンスペクトルでは、 798 cm^{-1} に Ru=O 結合の伸縮振動に由来するラマン散乱が観測され、それは **4**- ^{18}O では 756 cm^{-1} にシフト (42 cm^{-1} ; calcd. 39 cm^{-1}) したことから、Ru(IV)=O 錯体の生成が確認された。

(1-2) Ru(IV)-オキソ錯体 **4** の水溶液中における基質酸化反応の速度論的考察。

pH (pD) 2.5 の水中で、錯体 **4** による 4-メトキシフェノール(MP) の p-ベンゾキノンへの酸化反応を行い、その速度論的解析を行った。擬一次速度定数の直線的な MP 濃度依存性から、その反応の二次速度定数を決定すると共に、 H_2O 中と D_2O 中で速度論的同位体効果(KIE)を 5.8 と決定した。このことから、MP から **4** への HAT が律速段階であることがわかった。一方、pH (pD) 1.0 の水溶液中では、擬一次速度定数が MP 濃度に対して飽和し、**4** と MP の間でアダクト形成が進行し、そのアダクト内で一次反応として **4** が還元される。このときの KIE は 1.0 で、HAT が律速では無く、電子移動が律速になっていることが明らかになった。これは、pH の低下によって Ru^{IV}/Ru^{III} の酸化還元電位が上昇し、MP の酸化反応の反応機構が HAT から ET/PT に切り替わったことを示唆している。

一方、酸性水溶液中で、錯体 **2** を触媒、CAN を酸化剤とするシクロヘキセンの触媒的酸化反応を行った。シクロヘキセンは、2 電子酸化生成物であるシクロヘキサン-1,2-ジオール、4 電子酸化生成物であるアジピアルデヒド、及び 8 電子酸化生成物であるアジピン酸が生成していることが明らかとなった。それぞれの生成物の触媒回転数(TON)は、215、45、100 であった。これに対し、同じ条件下でピバルアミド基を持たない [Ru^{II}(N4Py)(H₂O)]²⁺ を触媒として用いた場合、それぞれの生成物の TON は、90、20、75 であり、明らかに錯体 **2** を触媒とする系のほうが活性が高い。2つのピバルアミド基の立体障害による反応の抑制よりも、酸化活性種である **4** における分子内水素結合による反応性の促進が優位に働いているものと考えられる。

さらに、錯体 **4** 及びピバルアミド基を持たない [Ru^{IV}(O)(N4Py)(H₂O)]²⁺ (**6**) によるシクロヘキセン-2-カルボン酸(CHCA) の酸化を行い、その反応の速度論的解析によるピバルアミド基の水素結合の反応性に対する効果について精査した。pH (pD) 2.5 における錯体 **4** による酸化反応は、2 次反応として進行し、過剰酸化は進行せず、4-カルボキシシクロヘキセンオキサイドの酸加水分解

によって生成する 4-カルボキシシクロヘキサン-1,2-ジオールが、酸化生成物として収率 83% で得られた。また、pH 1.0 においては、MP の場合と同様に、その反応の擬一次速度定数は CHCA の濃度に対して飽和挙動を示し、錯体 **4** と CHCA のアダクト形成を経由する 1 次反応として進行することが明らかとなった。pH 2.5 における錯体 **4** の 2 次反応速度定数は、錯体 **6** の 3 倍であり、分子内水素結合による反応性の向上が明らかになった。

DFT 計算による錯体 **4** と **6** の構造最適化を行い、その差異について考察した。まず、Ru=O 結合の結合長が、**6** では 1.783 \AA であるのに対して、**4** では 1.788 \AA と伸長していた。また、分子内水素結合によって、LUMO のレベルが低下し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなっており、**6** の電子受容性が向上していることも示唆された。

以上のことから、シクロヘキセン誘導体の酸化における分子内水素結合による反応性の向上は、Ru(IV)-オキソ錯体 **4** における分子内水素結合によって、Ru-O 結合が弱まり、その影響で Ru(IV) 中心の電子受容性が高まるためにもたらされると考えられる (図 6)。

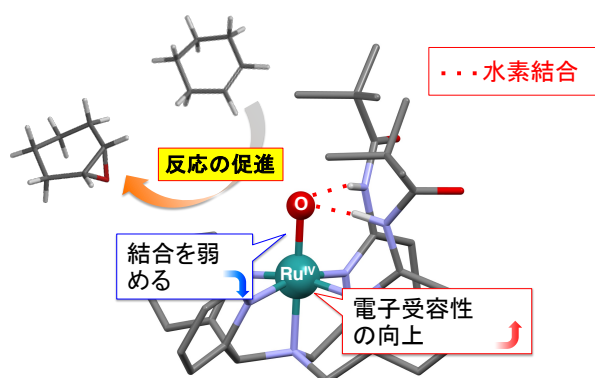


図 6. 錯体 **4** におけるアルケンのエポキシ化に対する反応性向上の要因。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13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 Fujisaki Hiroto, Okamura Masaya, Hikichi Shiro, Kojima Takahiko	4. 巻 59
2. 論文標題 Selective alkane hydroxylation and alkene epoxidation using H ₂ O ₂ and Fe(II) catalysts electrostatically attached to a fluorinated surface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3265 ~ 3268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC06998A	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 Ishizuka Tomoya, Grover Nitika, Kingsbury Christopher J., Kotani Hiroaki, Senge Mathias O., Kojima Takahiko	4. 巻 51
2. 論文標題 Nonplanar porphyrins: synthesis, properties, and unique functionalities	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 7560 ~ 7630
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CS00391K	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 Ishizuka Tomoya, Sugimoto Hideki, Itoh Shinobu, Kojima Takahiko	4. 巻 466
2. 論文標題 Recent progress in oxidation chemistry of high-valent ruthenium-oxo and osmium-oxo complexes and related species	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214536 ~ 214536
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214536	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 Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 80
2. 論文標題 Recent Development of -Expanded Porphyrin Derivatives by Peripheral Ring Fusion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 583 ~ 594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaiishi.80.583	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 Ishizuka Tomoya, Saegusa Yuta, Kojima Takahiko	4. 巻 25
2. 論文標題 Syntheses and characteristics of push-pull derivatives for quadruply fused porphyrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1039 ~ 1047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621500942	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 Araki Haruka, Hagiwara Shota, Shinomiya Ryosuke, Momotake Atsuya, Kotani Hiroaki, Kojima Takahiko, Ochiai Takuro, Shimada Naohiko, Maruyama Atsushi, Yamamoto Yasuhiko	4. 巻 9
2. 論文標題 A cationic copolymer as a cocatalyst for a peroxidase-mimicking heme-DNAzyme	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biomaterials Science	6. 最初と最後の頁 6142 ~ 6152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1BM00949D	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 小島隆彦、小谷弘明	4. 巻 52
2. 論文標題 ニッケル錯体を触媒とする光触媒的CO2還元反応の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 54-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 27
2. 論文標題 Syntheses and characteristics of porphyrin derivatives bearing fused five-membered rings at the periphery	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 126 ~ 135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424622500717	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 Fujisaki Hiroto, Ishizuka Tomoya, Kotani Hiroaki, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 616
2. 論文標題 Selective methane oxidation by molecular iron catalysts in aqueous medium	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 476 ~ 481
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-023-05821-2	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 Fujisaki Hiroto, Kojima Takahiko	4. 巻 13
2. 論文標題 Functionalization of methane using molecular metal complexes as catalysts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 4270 ~ 4284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CY00647F	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 Ishizuka Tomoya, Kogawa Taichi, Ogawa Chisato, Kotani Hiroaki, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 3
2. 論文標題 Enhancement of Reactivity of a RuIV Oxo Complex in Oxygen-Atom-Transfer Catalysis by Hydrogen-Bonding with Amide Moieties in the Second Coordination Sphere	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 2813 ~ 2825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.3c00377	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 Ishizuka Tomoya, Hosokawa Atsushi, Kawanishi Takuya, Kotani Hiroaki, Zhi Yipeng, Kojima Takahiko	4. 巻 145
2. 論文標題 Self-Photosensitizing Dinuclear Ruthenium Catalyst for CO ₂ Reduction to CO	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 23196 ~ 23204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c07685	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 Fujisaki Hiroto、Ishizuka Tomoya、Kotani Hiroaki、Kojima Takahiko	4. 巻 14
2. 論文標題 Selective Oxidation of Hydrocarbons by Molecular Iron Catalysts Based on Molecular Recognition through - Interaction in Aqueous Medium	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2609 ~ 2619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.3c05118	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43件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 機能性融合物質の開発とその環境・エネルギー問題の解決に向けた応用
3. 学会等名 第7回TIAかけはし成果報告会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic Oxidation of Methane by a "Catch and Release"
3. 学会等名 LQ Fest: 40 Years of Fun with Iron Chemistry at the University of Minnesota (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 生体模倣錯体触媒を利用するメタンの高選択的酸化反応
3. 学会等名 日本エネルギー学会 天然ガス部会 科学・反応システム分科会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 熊谷 直恕、小谷 弘明、石塚 智也、小島 隆彦
2. 発表標題 歪んだポルフィリンとTiO ₂ からなるハイブリッド光触媒による光触媒的過酸化水素生成
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小幡勇淳、西田梨紗、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 外周部に配位性イミン窒素有する四重縮環ポルフィリンの合成と酸化還元特性
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 陽、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 核酸塩基を導入した非平面性ポルフィリンの水素結合による集積化
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川知里、石塚智也、粉川泰知、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 第二配位圏に水素結合サイトを有するルテニウム(IV)-オキソ錯体による水中での基質酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野呂航一郎、小谷弘明、石塚智也、塩田淑仁、吉澤一成、小島隆彦
2. 発表標題 C-H結合を脱プロトン化されたピリジルアミン配位子を有するCo(III)錯体の反応性評価
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Fujisaki, M. Okamura, S. Hikichi, T. Kojima
2. 発表標題 Selective substrate oxidation using H ₂ O ₂ and FeII catalysts immobilized on the hydrophobic fluorinated solid surface
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西太一郎、石塚智也、名村七星、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム錯体上の配位子のピラジン部位を活性点とする光触媒的基質酸素酸化反応の機構解明
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高岡知輝、小谷弘明、千葉湧介、塩田淑仁、吉澤一成、小島 隆彦
2. 発表標題 単核ルテニウム(IV)-オキソ錯体の一電子酸化による水の酸化反応と反応機構解明
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 N-ヘテロ環状カルベンを配位子とする金属錯体による基質酸化反応
3. 学会等名 第56回酸化反応討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 張雪健、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 鉄錯体による酸素を酸化剤とする触媒的酸化反応
3. 学会等名 第56回酸化反応討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catch-and-Release strategy for selective oxidation of methane to methanol Fe complexes in aqueous medium
3. 学会等名 6th Symposium on Advanced Biological Inorganic Chemistry (SABIC-2024) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤崎寛人、小島隆彦
2. 発表標題 鉄錯体触媒による高難度な基質酸化反応 - 酵素機能の模倣を目指して -
3. 学会等名 2023年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石塚智也、細川敦司、河西拓也、小谷弘明、智 奕鵬、小島隆彦
2. 発表標題 自己光増感型Ru複核錯体による光触媒的CO ₂ 還元反応
3. 学会等名 生物無機化学シンポジウム2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catch-and-Release strategy for selective oxidation of hydrocarbons in aqueous media
3. 学会等名 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田中 陽、石塚智也、小谷弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 核酸塩基部位を有するサドル型に歪んだポルフィリンの水素結合による超分子形成と光化学特性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 竹下祥太郎、石塚智也、永原彩瑚、藤崎寛人、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 N-ヘテロ環状カルベン (NHC) を配位子に有するRu()-ヒドロキソ錯体の生成とその反応性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 西太一朗、石塚智也、名村七星、小谷弘明、藤塚 守、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(II)錯体上の複素環配位子を活性点としたanti-Kasha型反応機構を経由する有機物の光触媒的酸素酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic and Photocatalytic Functionality of Diprotonated Porphyrins
3. 学会等名 241st ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic Energy Conversion Using Metal Complexes and Porphyrins
3. 学会等名 J-FAST kick-off meeting (Japanese - French laboratory for Semiconductor physics and Technology) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Highly efficient photocatalytic H ₂ evolution using a deprotonated porphyrins as a NIR photosensitizer
3. 学会等名 Twelfth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 機能性融合物質の開発とその環境・エネルギー問題の解決に向けた応用
3. 学会等名 第6回TIAかけはし成果報告会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Ruthenium-Oxygen Species in Oxidation Reactions: Characteristics and Mechanistic Insights
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroyuki Fujisaki, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Highly selective oxidation by molecular iron catalysis with hydrophobic pockets in aqueous media
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 下村隼生、Shin Bongki、小島隆彦
2. 発表標題 酸素を末端酸化剤とするガス状アルカンの光触媒的酸化反応
3. 学会等名 第55回酸化反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤崎寛人、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 疎水場を有する鉄NHC触媒を用いた水溶液中における疎水性有機基質の高選択的二電子酸化反応
3. 学会等名 第55回酸化反応討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ reduction and H ₂ production using metal complexes
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu(ICPAC 2022 KOTA KINAVALU) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Metal-Promoted Reactions Based on Proton-Coupled Electron Transfer: Bioinorganic Relevance to Enzymatic Redox Reaction
3. 学会等名 10th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC 10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 魏蓮玉、田中翔悟、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 基質捕捉部位を有するポルフィリンを配位子とする鉄(IV)-オキソ錯体による基質酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福田明日香、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 分子内にカルボキシキャップを有するドデカフェニルポルフィリン誘導体の合成とカルボキシ基を有する電子ドナー性分子との水素結合超分子の形成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱口明日香、石塚智也、河西拓也、小島隆彦
2. 発表標題 ルイス酸結合部位としてのピリジンペンダントを有するS ₂ N ₂ 型3d金属錯体を用いた光触媒的二酸化炭素還元反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎祐太、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体による基質酸化反応における溶媒効果
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 世田悠、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 酸化触媒としての耐久性向上を志向したRu-NHC錯体の固体表面上への固定化
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西太一朗、石塚智也、名村七星、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム錯体上の複素環配位子を活性点とした光触媒的基質酸素酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 下村隼生、Shin Bongki、小島隆彦
2. 発表標題 酸素を酸化剤とする温和な条件下でのガス状アルカンの光触媒的酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomoya Ishizuka, Keiyu Komamura, Yuta Saegusa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Redox Properties of Transition Metal Complexes Bearing a Quadruply Fused Porphyrin Ligand
3. 学会等名 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines - Virtual Meeting (ICPP-11 VIRTUAL MEETING) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Mechanistic insights into C-H oxidation by Ru(IV)-oxo complexes
3. 学会等名 The SBIC Electronic Biological Inorganic Chemistry Meeting (eBIC 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Oxidation of organic substrates by high-valent ruthenium complexes in water
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic CO2 reduction using Ni(II)-N2S2 complexes
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 プロトン共役電子移動を基盤とする環境・エネルギー問題の解決に向けた酸化還元化学
3. 学会等名 2021年度TIAかけはし「機能性融合物質の開発とその環境・エネルギー問題の解決に向けた応用」報告会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 小島隆彦 (編著)	4. 発行年 2024年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 421
3. 書名 フロンティア 金属錯体触媒化学	

1. 著者名 杉本 裕(編)、小島隆彦	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 8
3. 書名 二酸化炭素有効利用技術・第2節 ニッケル錯体を触媒とする一酸化炭素への還元技術	

1. 著者名 小林修、北之園拓(監修)、小島隆彦	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 13
3. 書名 水中有機合成の開発動向・第5章 高原子価金属-オキソ錯体による水中酸化反応	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 アルカン酸化物の製造方法	発明者 小島隆彦、シンボンギ、石塚智也、小谷弘明	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-077098	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

筑波大学数理物質系化学域 小島研究室
<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/Site/Site/Home.html>

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	石塚 智也 (Ishizuka Tomoya) (20435522)	筑波大学・数理物質系・准教授 (12102)	
連携研究者	小谷 弘明 (Kotani Hiroaki) (10610743)	筑波大学・数理物質系・助教 (12102)	
連携研究者	福住 俊一 (Fukuzumi Shunichi) (40144430)	筑波大学・数理物質系・研究員 (12102)	

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