

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19089

研究課題名(和文)水溶液中における有害芳香族化合物の酸化的分解と資源化

研究課題名(英文)Oxidative cracking of harmful aromatic compounds and the recycling

研究代表者

小島 隆彦(Kojima, Takahiko)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20264012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を配位子として有するRu(II)-アクア錯体を触媒、(NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]を酸化剤として、酸性水溶液中でベンゼン誘導体を酸化的に分解し、ギ酸及びカルボン酸を生成する反応系を構築した。生成物の定量分析、触媒反応の速度論的解析、酸化生成物中間体の検出により、その反応機構を明らかにした。さらに、その反応液のpHを調整し、Rh(III)錯体触媒を加えると、生成したギ酸からワンポットで水素を得ることに成功した。一方、Pd錯体を触媒、Oxoneを酸化剤とする、ポリハロゲン化アリルの酸化的分解によるギ酸の生成を見だし、その酸素源はOxoneであることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

芳香族化合物の触媒的酸化反応は、水酸化が盛んに研究されているのに対し、本研究では、新規な酸化活性種であるRu(III)-オキシル錯体の反応性として、芳香環の酸化的分解による水素源となるギ酸が生成することを見いだした。これは、電子的に等価なRu(IV)-オキソ錯体とは全く異なるユニークな反応性として特筆に値する。また、環境汚染物質である芳香族化合物を、水溶液中で効率よくギ酸及びカルボン酸に分解し、ギ酸をワンポットでエネルギー源としての水素に変換する手法を確立したことは、環境・エネルギー問題の解決への一助となる。

研究成果の概要(英文)：We have established a catalytic system for cracking of aromatic compounds in acidic water to produce formic acid as well as carboxylic acids having substituents of aromatic rings, using a Ru(II)-aqua complex having a N-heterocyclic carbene (NHC) as a part of a ligand and (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] as an oxidant. On the basis of quantitative product analysis, kinetic analysis of the catalytic reactions and detection of intermediate products, we have clarified the reaction mechanism. In addition, by adjusting the pH value of a reaction solution and adding a Rh(III) catalyst, we have succeeded in evolving H₂ from formic acid generated by the oxidative cracking reactions. On the other hand, we have developed a catalytic system for cracking polyhalogenated aromatics in water using a Pd(II)-NHC complex as a catalyst and Oxone as an oxidant. It was also revealed that both of oxygen atoms of formic acid is derived from Oxone.

研究分野：化学

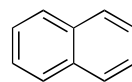
キーワード：ルテニウム錯体 パラジウム錯体 水溶液 芳香族化合物の酸化分解 水素発生

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

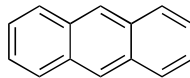
1. 研究開始当初の背景

石油化学工業における生産活動、日用品の不完全・不適切な廃棄などに由来する有害芳香族化合物による環境汚染は、低濃度で生体に深刻な影響をもたらすため、早急に対応する必要がある環境問題の一つである。例えば、多環式芳香族化合物(PAH; 図1)、ポリ塩化ビフェニル(PCB)廃棄物の処理に関する諸問題は、世界中で法整備が行われ、現在もなお対応すべき問題として憂慮されている(S. K. Samanta *et al. Trends Biotech.* 2002, 20, 243)。また、有害芳香族化合物による環境汚染の中でも、生活圏に密接に関連のある水質汚染については、特に迅速な対応が迫られている。

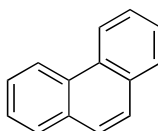
我々は、これまでに、Ru^{II}-アクア(Ru^{II}-OH₂)錯体を水溶液中でプロトン共役電子移動(PCET)酸化して、Ru^{IV}-オキソ(Ru^{IV}=O)錯体の生成とキャラクターゼーション、及びそれらの有機化合物の酸化反応の開発とその反応機構の解明を行



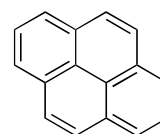
ナフタレン



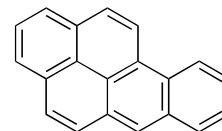
アントラセン



フェナンスレン

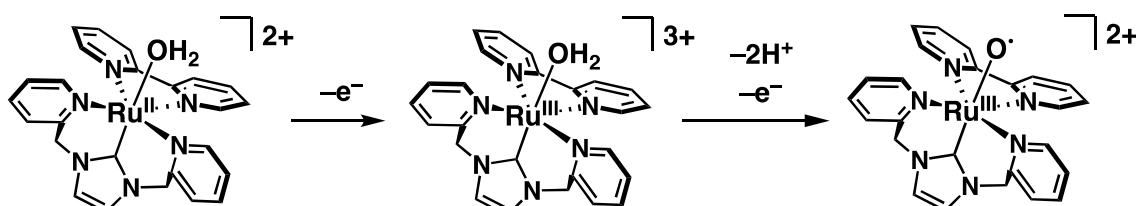


ピレン



ベンゾ(a)ピレン

図1. 多環式芳香族化合物(PAH)の例



Scheme 1. 錯体 1 の PCET 酸化による Ru^{III}-O[•] 錯体の生成。

ってきた。その中で、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を有する[Ru^{II}(BPIIm)(bpy)(H₂O)](ClO₄)₂ (1)を水溶液中でPCET酸化することにより、Ru^{IV}=O錯体と電子的に等価なRu^{III}-オキシル(Ru^{III}-O[•])錯体の生成を見いだした(Scheme 1)。さらに、その錯体を酸化活性種とする、水溶液中における有機化合物の触媒的酸化反応を開発してきた。その中で、極めてラジカル性が高く、高い反応性を示すRu^{III}-O[•]錯体は、酸化活性種として、水圏に存在する有害な芳香族化合物の酸化分解に有効ではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究は、水溶液中の温和な条件下で、多環式芳香族化合物(PAH)やポリ塩化ビフェニル(PCB)などの有害芳香族化合物の高効率な酸化分解反応によってギ酸を生成させ、そのギ酸を単離することなくその水溶液中で水素と二酸化炭素に分解して、エネルギー源としての水素を取り出す反応系を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

1. N-ヘテロ環状カルベンを配位子に含むルテニウム錯体による水溶液中での触媒的な芳香族化合物の酸化分解反応の開発

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を配位子とするRu^{II}-アクア(Ru^{II}-OH₂)錯体を合成し、(NH₄)₂[Ce^{IV}(NO₃)₆] (CAN)を電子移動酸化剤とする、水溶液中での芳香族化合物の酸化分解反応を開発する。さらに、それらの反応について、生成物の定性及び定量分析、速度論的な解析を行い、その反応機構を明らかにする。

2. NHCを配位子とするパラジウム錯体による水溶液中での触媒的な芳香族化合物の酸化分解反応の開発

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を配位子とするPd^{II}-アクア(Pd^{II}-OH₂)錯体を合成し、そのキャラクターゼーションを行う。それらの錯体を触媒として、種々の酸化剤を用いて、水溶液中での芳香族化合物、特にルテニウム錯体では酸化が困難であったポリハロゲン化芳香族化合物の酸化分解反応を試みる。その反応生成物の定性及び定量分析を行うと共に、反応の速度論的解析、反応中間体の検出を含めて、その反応機構の解明を行う。

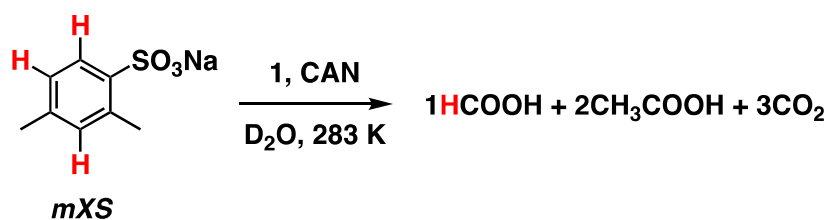
4. 研究成果

1. N-ヘテロ環状カルベンを配位子に含むルテニウム錯体による水溶液中での触媒的な芳香族化合物の酸化分解反応の開発

Ru^{II}-OH₂錯体、[Ru^{II}(BPIIm)(bpy)(H₂O)](ClO₄)₂ (1)を合成し、その水溶液中における芳香族化合物の酸化分解反応を行った。CANを酸化剤として、酸性D₂O(pD 1.2)中で、過剰量の各種芳香族化合物の酸化反応を行い、NMRによる生成物の定性・定量分析を行った。ベンゼンは、触媒的

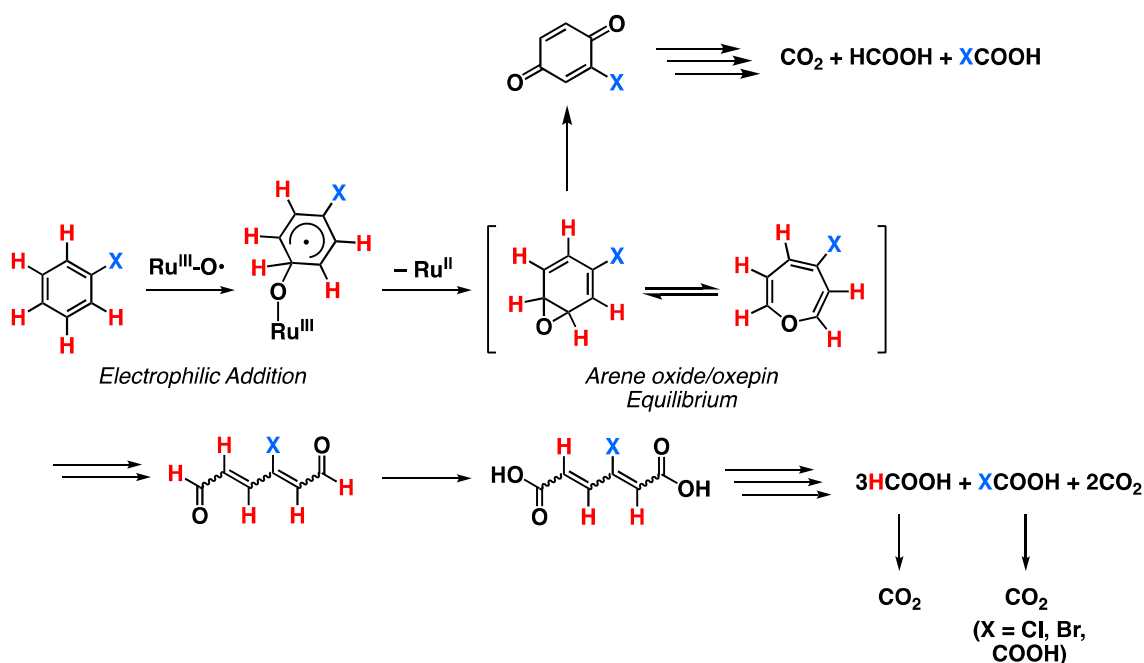
にギ酸に分解され、副生成物として CO_2 が観測された。置換基を有するベンゼン誘導体は、置換基の酸化は起こらず、その置換基をそのまま有するカルボン酸とギ酸が得られた。PAH に含まれるナフタレン及びアントラセンの酸化によっても、ベンゼンと同様に、ギ酸が得られた。この触媒系では、芳香環に電子吸引性置換基が存在する場合は、ギ酸の生成量が減少した。基質酸化触媒反応の初速度を測定し、置換基効果に関するハメットプロットを作成したところ、 $\rho = -1.41$ の直線関係が得られた。この結果は、酸化活性種である $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}\cdot$ 錯体が求電子的な反応性を有することを示している。これらの結果は、 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}\cdot$ 錯体の反応性として、アルキル置換芳香族化合物との反応において、ベンジル位からの水素引き抜きよりも、芳香環への求電子付加反応を好むことを示す。

反応機構に関する考察として、まず、錯体 **1** を触媒とする C_6D_6 の酸化的分解反応において、生成物として $\text{DCOO}\cdot$ が得られ、ベンゼンの水素がギ酸に含まれることがわかった。さらに、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸ナトリウム(mXS)を基質として用いた場合、Scheme 2 に示すような量論で反応が進行することがわかった。この反応において、芳香環プロトンすべてを重水素に置換した $\text{mXS-}d_3$ を基質として反応を行ったところ、酢酸の生成速度に速度論的同位体効果は認められず、この酸化反応には、芳香環の水素を引き抜く反応過程は含まれていないことがわかった。



Scheme 2. 錯体 **1** を触媒とする mXS の酸化的分解反応。

錯体 **1** によるベンゼンの酸化的分解反応の推定反応機構を Scheme 3 に示す。この反応では、まず、 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}\cdot$ 錯体が芳香環に対して求電子的にラジカル付加、アレンオキサイド/オキセピンの平衡混合物を与え、その酸化反応により、ムコンアルデヒドを経てムコン酸を生成する。そのムコン酸がさらに酸化され、ギ酸及びカルボン酸を生成する。なお、この反応系では、フェノール類が中間体として生成しないことを確認している。ムコン酸の生成は、反応混合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトル測定により確認された。一方、ムコン酸と同時に、*p*-ベンゾキノン誘導体の NMR シグナルも観測された。反応中間体として観測されたムコン酸及び *p*-ベンゾキノンを経由して、触媒条件下で反応を行ったところ、ギ酸と CO_2 が得られ、それらの化合物が中間体として生成することが確かめられた。



Scheme 3. 錯体 **1** によるベンゼン類の酸化的分解反応の推定反応機構。

さらに、この芳香族化合物の酸化的分解反応によって得られたギ酸は、同じ反応溶液に NaOH 水溶液を加えて pH を 3.3 に調整し、 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{bpy})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ を触媒として添加することによ

り、水素に変換された。すなわち、この触媒系では、環境汚染物質である芳香族化合物を、ワンポットでエネルギー源としての水素に変換できることが明らかになった。

2. NHC を配位子とするパラジウム錯体による水溶液中での触媒的な芳香族化合物の酸化的分解反応の開発

上述した Ru 錯体 1 では、活性種が求電子的であるため、ポリハロゲン化アリルの酸化的分解における活性は相対的に低下していた。そこで、Pd(II)-NHC 錯体を触媒、Oxone を酸化剤として用いた *o*-ジクロロベンゼンの酸化的分解反応を試みたところ、高効率にギ酸(TON 46)と CO₂ が生成することがわかった。なお、反応効率は、トルエン < ベンゼン~クロロベンゼン < *o*-ジクロロベンゼンの順に向上し、上述した Ru 錯体の場合と逆の傾向を示した。しかしながら、3,4-ジクロロベンゼンスルホン酸の酸化的分解反応における基質濃度の経時変化を測定したところ、反応に誘導期が見られ、その後反応が急速に進行することがわかった。一方、PdSO₄ を触媒として用いた場合、Pd(II)-NHC 錯体を用いた場合とほぼ同等の活性が観測された。以上のことから、ポリハロゲン化アリルの酸化的分解における真の触媒は、Pd(II)-NHC 錯体ではなく、その分解生成物であることが示唆された。実際、酸化反応終了後の反応液の動的光散乱(DLS)を測定したところ、数百 nm の Pd ナノ粒子の形成が確認されたことから、Pd 源としての Pd 錯体から、Pd ナノ粒子が真の触媒種として生成し、ポリハロゲン化アリルの酸化的分解を行っていることが示唆された。

H₂¹⁸O 中で、Pd^{II}-NHC 錯体を触媒、KHS¹⁶O₅ を酸化剤として *o*-ジクロロベンゼンの酸化的分解反応を行い、生成するギ酸の質量スペクトル測定により分析すると、HC¹⁸O₂H, HC¹⁸O¹⁶OH, HC¹⁶O₂H がそれぞれ観測され、ギ酸の酸素は酸化剤由来であることが明らかになった。酸化剤として、CAN, Na₂S₂O₈ を用いた場合、ギ酸の生成はほとんど見られなかった。このことから、本反応は、電子移動酸化による酸化活性種の生成を伴わず、過酸化物の活性化によって進行するものと考えられる。

この成果は、分解が困難なポリハロゲン化アリルの酸化的分解を可能とする方策を確立した点で、極めて重要な成果である。なお、この成果に基づく特許の取得に至っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kojima Takahiko, Ogishima Fumiya, Nishibu Takahisa, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Okajima Toshihiro, Nozawa Shunsuke, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Ohtsu Hiroyoshi, Kawano Masaki, Shiga Takuya, Oshio Hiroki	4. 巻 57
2. 論文標題 Intermediate-Spin Iron(III) Complexes Having a Redox-Noninnocent Macrocyclic Tetraamido Ligand	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9683 ~ 9695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00037	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, Ohkawa Shumpei, Ochiai Hidemi, Hashimoto Muneaki, Ohkubo Kei, Kotani Hiroaki, Sadakane Masahiro, Fukuzumi Shunichi, Kojima Takahiko	4. 巻 20
2. 論文標題 A supramolecular photocatalyst composed of a polyoxometalate and a photosensitizing water-soluble porphyrin diacid for the oxidation of organic substrates in water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Green Chemistry	6. 最初と最後の頁 1975 ~ 1980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8GC00295A	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 該当する

1. 著者名 Shimoyama Yoshihiro, Ishizuka Tomoya, Kotani Hiroaki, Kojima Takahiko	4. 巻 644
2. 論文標題 Ruthenium(II) Complexes Having a Pincer-Type Ligand with Two N-Heterocyclic Carbene Moieties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	6. 最初と最後の頁 611 ~ 615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/zaac.201800104	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 Hong Dachao, Tsukakoshi Yuto, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Ohkubo Kei, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Fukuzumi Shunichi, Kojima Takahiko	4. 巻 57
2. 論文標題 Mechanistic Insights into Homogeneous Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Evolution Catalyzed by High-Spin Ni(II) Complexes with S ₂ N ₂ -Type Tetradentate Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7180 ~ 7190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00881	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 該当する

1. 著者名 Kotani Hiroaki, Kaida Suzue, Ishizuka Tomoya, Mieda Kaoru, Sakaguchi Miyuki, Ogura Takashi, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 57
2. 論文標題 Importance of the Reactant-State Potentials of Chromium(V)-Oxo Complexes to Determine the Reactivity in Hydrogen-Atom Transfer Reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13929 ~ 13936
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b02453	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 Shimoyama Yoshihiro, Ishizuka Tomoya, Kotani Hiroaki, Kojima Takahiko	4. 巻 9
2. 論文標題 Catalytic Oxidative Cracking of Benzene Rings in Water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 671 ~ 678
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b04004	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 Jindal Amandeep, Kotani Hiroaki, Kushida Soh, Saeki Akinori, Kojima Takahiko, Yamamoto Yohei	4. 巻 1
2. 論文標題 Significant Enhancement of Hole Transport Ability in Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Microspheres	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 118 ~ 123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.8b00170	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 Kotani Hiroaki, Hong Dachao, Satonaka Kenta, Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Mechanistic Insight into Dioxygen Evolution from Diastereomeric μ -Peroxo Dinuclear Co(III) Complexes Based on Stoichiometric Electron-Transfer Oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3676 ~ 3682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b03245	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 Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 141
2. 論文標題 Dioxygen/Hydrogen Peroxide Interconversion Using Redox Couples of Saddle-Distorted Porphyrins and Isophlorins	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5987 ~ 5994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b01038	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 Aoki Emi, Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Sakai Hayato, Hasobe Taku, Kojima Takahiko	4. 巻 55
2. 論文標題 Efficient photocatalytic proton-coupled electron-transfer reduction of O ₂ using a saddle-distorted porphyrin as a photocatalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4925 ~ 4928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC01547G	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 Suzuki Wataru, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kawano Masaki, Sakai Hayato, Hasobe Taku, Ohkubo Kei, Fukuzumi Shunichi, Kojima Takahiko	4. 巻 123
2. 論文標題 A Diprotonated Porphyrin as an Electron Mediator in Photoinduced Electron Transfer in Hydrogen-Bonded Supramolecular Assemblies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 11529 ~ 11538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b02449	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 Shimoyama Yoshihiro, Kojima Takahiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Metal-Oxyl Species and Their Possible Roles in Chemical Oxidations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9517 ~ 9542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b03459	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 Shinomiya Ryosuke, Araki Haruka, Momotake Atsuya, Kotani Hiroaki, Kojima Takahiko, Yamamoto Yasuhiko	4. 巻 92
2. 論文標題 Identification of Intermediates in Peroxidase Catalytic Cycle of a DNAzyme Possessing Heme	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1729 ~ 1736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190157	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 Kotani Hiroaki, Shimomura Hinatsu, Horimoto Momoka, Ishizuka Tomoya, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Yanagisawa Sachiko, Kawahara-Nakagawa Yuka, Kubo Minoru, Kojima Takahiko	4. 巻 48
2. 論文標題 Fundamental electron-transfer and proton-coupled electron-transfer properties of Ru(IV)-oxo complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13154 ~ 13161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02734C	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 Hong Dachao, Ohgomori Yuji, Shimoyama Yoshihiro, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kon Yoshihiro, Kojima Takahiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Mechanistic Insight into Synergistic Catalysis of Olefin Hydrogenation by a Hetero-Dinuclear Ru(II)-Co(II) Complex with Adjacent Reaction Sites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11284 ~ 11288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02104	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 Jindal Amandeep, Tashiro Kentaro, Kotani Hiroaki, Takei Toshiaki, Reichenberger Sven, Marzun Galina, Barcikowski Stephan, Kojima Takahiko, Yamamoto Yohei	4. 巻 2
2. 論文標題 Excellent Oxygen Reduction Reaction Performance in Self-Assembled Amyloid- β /Platinum Nanoparticle Hybrids with Effective Platinum-Nitrogen Bond Formation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6536 ~ 6541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01103	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 Takahiko Kojima	4. 巻 74
2. 論文標題 Development of functionality of metal complexes based on proton-coupled electron transfer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry	6. 最初と最後の頁 9-18
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, Kogawa Taichi, Makino Misaki, Shiota Yoshihito, Ohara Kazuaki, Kotani Hiroaki, Nozawa Shunsuke, Adachi Shin-ichi, Yamaguchi Kentaro, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Formation of a Ruthenium(V)-Imido Complex and the Reactivity in Substrate Oxidation in Water through the Nitrogen Non-Rebound Mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12815 ~ 12824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01781	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 Hong Dachao, Kawanishi Takuya, Tsukakoshi Yuto, Kotani Hiroaki, Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko	4. 巻 141
2. 論文標題 Efficient Photocatalytic CO ₂ Reduction by a Ni(II) Complex Having Pyridine Pendants through Capturing a Mg ²⁺ Ion as a Lewis-Acid Cocatalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 20309 ~ 20317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b10597	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, Komamura Keiyu, Saegusa Yuta, Tanaka Shogo, Shiota Yoshihito, Yoshizawa Kazunari, Kojima Takahiko	4. 巻 24
2. 論文標題 Iron complex of a quadruply fused porphyrin: Synthesis, structure and redox properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 252 ~ 258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500846	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 Keshri Sudhir Kumar, Takai Atsuro, Ishizuka Tomoya, Kojima Takahiko, Takeuchi Masayuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Conformational Dynamics of Monomer versus Dimer like Features in a Naphthalenediimide Based Conjugated Cyclophane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5254 ~ 5258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201914414	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64件 (うち招待講演 20件 / うち国際学会 18件)

1. 発表者名 石塚智也、田中翔悟、内田さやか、小島隆彦
2. 発表標題 高い置換基を有するポルフィリンのアトロブ異性体の選択的形成
3. 学会等名 第17回ゲストホスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中翔悟、石塚智也、内田さやか、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 高い置換基を有する亜鉛(II)-ポルフィリンの -アトロブ異性体に形成された疎水性空間による小分子の蒸気吸着
3. 学会等名 第17回ゲストホスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiko Kojima, Wataru Suzuki, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa
2. 発表標題 Formation and Isolation of a Four-Electron-Reduced Porphyrin
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Reactivity of Ruthenium-Oxo and Ruthenium-Oxyl Complexes
3. 学会等名 The International Conference on Bioinspired Small Molecule Activation & The 2019 Summer Bioinorganic Chemistry Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 泰彦、篠宮僚介、小谷弘明、荒木はるか、柴田友和、百武篤也、柳澤幸子、小倉尚志、逸見光、鈴木秋弘、根矢三郎、小島隆彦
2. 発表標題 へムをもつ DNA 酵素
3. 学会等名 第46回生体分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 環境・エネルギー問題の解決を志向した融合物質科学の創製
3. 学会等名 第3回TIAかけはし成果報告会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiro Shimoyama, Dachao Hong, Yuji Ohgomori, Yoshihiro Kon, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic Oxidation by Hetero-dinuclear Transition-metal Complexes in Aqueous Media
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木慶一、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 テトラアニオン性配位子を有する鉄錯体に由来する酸化活性種による基質酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下村日夏、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体の水素移動反応におけるプロトン酸の添加効果
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤崎寛人、下山祥弘、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 N-ヘテロ環状カルベン-鉄(II)錯体を触媒とする水中における基質酸化の反応機構
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Dachao Hong, Yuji Ohgomori, Yoshihiro Shimoyama, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Yoshihiro Kon, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Mechanistic Insight into Synergistic Catalysis of Olefin Hydrogenation by a Hetero-Dinuclear RuII-CoII Complex with Adjacent Reaction Sites
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中翔悟、石塚智也、内田さやか、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 周辺部にかさ高い置換基を有するポルフィリン誘導体に対するアトロプ異性体の選択的形成法
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木航、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 内部窒素メチル化ポルフィリノイドを用いた可逆的な酸素 過酸化水素変換
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019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：環境・エネルギー問題の解決に向けて
3. 学会等名 近畿化学協会有機金属部会2019年度第3回例会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 A Ruthenium(III)-Oxyl Complex: the Characterization and Reactivity
3. 学会等名 The 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小谷弘明、下村日夏、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体の性質と反応性：電子移動特性に基づく反応機構解明
3. 学会等名 第52回酸化反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 王 丹、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 Reactivity of Cu(II)-NHC complexes encapsulated in zeolites as catalysts in gaseous alkane oxidation
3. 学会等名 第52回酸化反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅原綾、篠宮僚介、小谷弘明、荒木はるか、柴田友和、百武篤也、柳澤幸子、小倉尚志、鈴木秋弘、根矢三郎、小島隆彦、山本泰彦
2. 発表標題 四重鎖DNAとヘムの複合体の酸化触媒機構
3. 学会等名 第52回酸化反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiko KOJIMA
2. 発表標題 Study on proton-coupled electron transfer in metal complexes
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本宗昂、石塚智也、小谷弘明、定金正洋、小島隆彦
2. 発表標題 水溶性サドル型ポルフィリン-ジプロトン化体を光増感剤とする光触媒的酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田堅吾、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 四つのフェナンスロリン部位で架橋したポルフィリン二量体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河西拓也、洪達超、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 3つのピピリジン誘導体で構成された六座配位子を有するルテニウム錯体を用いた光触媒的CO ₂ 還元反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中翔悟、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 疎水性キャビティを有する鉄ポルフィリン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤崎寛人、下山祥弘、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 疎水場を持つ鉄-NHC錯体を触媒に用いた水中における基質酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Ruthenium-oxo and oxyl complexes for substrate oxidation in water
3. 学会等名 Scientific Meeting "The Chemistry is Right" as part of the Network Conference Heidelberg Research Alumni Japan 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic Oxidation of Organic Substrates in Water Using Ruthenium Complexes as Catalysts
3. 学会等名 3rd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Formation of Hydrogen-Bonded Supramolecular Hetero-Triads with a Diprotonated Porphyrin
3. 学会等名 233rd ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic Oxidation of Organic Substrates in Water Using Ruthenium Complexes as Catalysts
3. 学会等名 2018 Korea Taiwan Japan Bioinorganic Chemistry Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018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による金属錯体の機能発現
3. 学会等名 大阪大学大学院理学研究科セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 機能性金属錯体と非平面性ポルフィリンの酸化還元化学
3. 学会等名 筑波大学エネルギー物質科学研究センター (TREMS) 全体ミーティング
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Ruthenium Complexes for Oxidation of Organic Substrates in Water
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Oxidation Catalysis (ADHOC 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoya Ishizuka, Yuta Saegusa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Substitution and Unique Dimerization of Brominated Zinc(II) Quadruply Fused Porphyrinatoms
3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Suzuki, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Formation and Isolation of a Novel Porphyrinoid by Further Two-Electron Reduction of a 20 Isophlorin
3. 学会等名 10th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 融合物質によるエネルギー・物質変換系の構築
3. 学会等名 第2回TIAかけはし成果報告会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic reactions using transition-metal complexes as catalysts
3. 学会等名 Workshop Arcane: international workshop on bio-driven chemistry, Arcane Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshihiro Shimoyama, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic substrate oxidation by 3d transition-metal complexes having pentadentate NHC ligands in water
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下村日夏、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 単離可能なルテニウム(IV)-オキソ錯体の電子移動特性の解明
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018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に基づく金属錯体の機能創出
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 恒松貴子、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 環状リン酸アニオン性配位子を有する高い原子価ルテニウム-オキソ錯体の合成と反応性
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taichi Kogawa, Tomoya Ishizuka, Misaki Makino, Hiroaki Kotani, Yoshihito Shiozawa, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Mechanistic insights into C-H oxidation by a Ru(V)-imido complex in aqueous media
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Catalytic Oxidation by Ruthenium-Oxo and -Oxyl Complexes Using Water as an Oxygen Source
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018 Sendai Japan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshihiro Shimoyama, Tomoya Ishizuka, Hiroaki Kotani, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Kaoru Mieda, Takashi Ogura, Toshihiro Okajima, Shunsuke Nozawa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Formation and Reactivity of Ruthenium(III)-Oxyl Species Having an N-Heterocyclic Carbene Ligand
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018 Sendai Japan) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Kotani, Suzue Kaida, Toyoma Ishizuka, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Mechanistic insight into H-atom transfer reactions by Cr(V)-oxo complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018 Sendai Japan) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoya Ishizuka, Yuta Saegusa, Keiyu Komamura, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Strong Lewis Acidity of the Metal Center in a Quadrupty Fused Porphyrin Ligand
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018 Sendai Japan) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic CO ₂ Reduction and H ₂ Evolution Using Ni(II) Complexes
3. 学会等名 ICCC 2018 Post Conference in Tsukuba International Symposium on Recent Advances in Bioinspired Molecular Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Photocatalytic oxidation organic substrates in water using a ruthenium-substituted POM as a catalyst and a diprotonated water-soluble porphyrin as a photosensitizer
3. 学会等名 International Symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム錯体による基質酸化反応の開発と機構解明
3. 学会等名 産業技術総合研究所触媒化学融合研究センター第61回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中翔悟、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 周辺部にかさ高い置換基を有するポルフィリン誘導体を用いたアトロプ異性体の選択的生成
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木航、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 サドル型ポルフィリンを触媒とした触媒的酸素還元反応
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小島隆彦
2. 発表標題 金属錯体におけるプロトン共役電子移動による機能発現
3. 学会等名 京都大学大学院工学研究科セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下村日夏、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体の電子移動特性に基づく反応性評価
3. 学会等名 第51回酸化反応討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下山祥弘、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 遷移金属 NHC錯体を触媒とする芳香族化合物の酸化的分解
3. 学会等名 第51回酸化反応討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 REACTIVITY OF RUTHENIUM(III)PTERIN COMPLEXES IN HYDROGEN ATOM TRANSFER
3. 学会等名 9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiko Kojima
2. 発表標題 Ruthenium Complexes for Oxidation of Organic Substrates in Water
3. 学会等名 錯体化学・有機金属化学ディビジョンセミナー：錯体化学と反応の新展開 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小谷弘明、青木絵美、鈴木航、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 ジプロトン化サドル型ポルフィリンによる光触媒的還元反応の開発
3. 学会等名 第4回TIA光・量子計測シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中翔悟、石塚智也、内田さやか、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 高い置換基を有するポルフィリンの -アトロプ異性体に形成された疎水空間における分子の蒸気吸着
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木航、小谷弘明、石塚智也、小島隆彦
2. 発表標題 サドル型ポルフィリン多電子還元体による触媒的酸素還元反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤崎寛人、下山祥弘、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 N-ヘテロ環状カルベン-鉄(II)錯体を触媒とする水中における基質酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河西拓也、塚越悠人、洪達超、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 ピリジンペンダントを有するS ₂ N ₂ 型Ni錯体による光触媒的CO ₂ 還元反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠宮僚介、百武篤也、柳澤幸子、鈴木秋弘、根矢三郎、小谷弘明、小島隆彦、山本泰彦
2. 発表標題 ヘムをもつDNA酵素におけるペルオキシダーゼ活性発現機構の解明
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 粉川泰知、石塚智也、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錯体の酸化還元挙動と反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下山祥弘、石塚智也、小谷弘明、小島隆彦
2. 発表標題 パラジウム触媒および遷移金属助触媒を用いた水中におけるハロゲン化ベンゼン誘導体の酸化的分解
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 和村聡士、小寺政人、小島隆彦、人見穰
2. 発表標題 カルボキシルアミド配位を有するルテニウム錯体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下村日夏、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HAT反応：電子移動特性に基づく反応性評価
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 酸化触媒、ハロゲン化芳香族化合物の酸化的分解方法	発明者 小島隆彦、下山祥弘、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、特開2019-147143	取得年 2019年	国内・外国の別 国内

〔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 ICC2018 Post Conference in Tsukuba (国際会議) http://www.chem.tsukuba.ac.jp/kojima/iccc/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)	