

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05527

研究課題名(和文) 第一遷移系列元素を中心金属とする低原子価多核錯体による分子変換反応の開発

研究課題名(英文) Development of Molecular Transformation Mediated by Multinuclear Complexes of Low-Valent First-Row Transition Metals

研究代表者

畑中 翼 (Tsubasa, Hatanaka)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：80595330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、第一遷移系列元素を用いた小分子変換反応において新たな方法論の確立に取り組んだ。具体的には、メタロセンビスアミド配位子を導入した鉄やコバルト錯体を合成し、さらに還元することで低原子価錯体へと誘導した。得られた錯体は高い反応性を有しており、窒素分子変換反応が触媒できることが明らかとなった。大環状配位子を用いた検討では、独自に合成した二核鉄または銅錯体を用いることで酸素分子活性化とそれに続く有機基質の酸化反応が段階的に行えることを見出した。またカルボキシレート配位子を導入した鉄錯体は天然の非ヘム鉄酸化酵素の構造を非常に高い精度で再現できていることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では新奇性の高い配位子を用いて力量のある錯体合成を行うことで、既存の錯体分子とは大きく異なる立体構造および電子構造を持つ反応活性な多核錯体を数多く得ることができた。また、それらの錯体の性質や反応性を詳細に明らかにしており、他の研究者が第一遷移系列錯体に関する研究を今後展開していく上で重要な指針となることが期待される。今回得られた第一遷移系列多核錯体による小分子変換反応に関する知見は、天然で行われている同様の反応の機構を理解するのに役立つほか、社会的にインパクトのある有益な触媒開発の足掛かりにもなりうる。

研究成果の概要(英文)：We synthesized iron and cobalt complexes with metallocene bisamido ligands and further reduced them to generate low-valent complexes. The complexes exhibited high reactivity and were found to catalyze dinitrogen fixation reactions. In study using macrocyclic ligands, we achieved dioxygen activation and subsequent oxidation reactions of organic substrates in a stepwise manner by employing our original dinuclear iron or copper complexes. Additionally, iron complexes incorporating carboxylate ligands were able to replicate the structure of natural non-heme iron oxidases with very high precision.

研究分野：錯体化学、有機金属化学、生物無機化学

キーワード：小分子活性化 第一遷移系列元素 多核錯体 低原子価 窒素分子活性化 酸素分子活性化 C-H結合活性化

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

地球上に豊富に存在し、容易に入手可能な窒素分子、二酸化炭素、および低級アルカンなどの小分子を、錯体分子を用いて活性化し、有用な物質へと変換する反応の研究が近年盛んに行われている。これまでにそれらの基質活性化の研究は、第二、第三遷移系列元素を中心に行われており、第一遷移系列元素を用いた報告例は極めて限定的である。また、第一遷移系列元素の研究に用いられている手法は主に、第二、第三遷移系列元素の錯体で確立された方法論を模倣したものであるが、それらの金属とは電子的な性質が大きく異なるために、反応効率や選択性が劣るといった問題がある。鉄や銅をはじめとする第一遷移系列元素は毒性が低く、安価で、大量に入手可能であり、これらの遷移金属元素を用いて革新的な反応開発を行うことには価値があるため、本研究課題にて取り組むこととした。

## 2. 研究の目的

本研究では、高効率、高選択的な小分子変換反応を可能とする第一遷移系列元素特有の方法論の確立を目指した。その目標達成のために、低原子価の金属中心を有する新奇な多核錯体の合成、および得られた錯体を用いて小分子の還元的な活性化を検討することとした。なお、第一遷移系列元素を中心金属とする低原子価多核錯体としてはカルボニル錯体が古くから知られ、様々な反応が報告されているが、カルボニル配位子は  $\pi$  酸性度が高く金属中心が低原子価の状態安定化されるため、反応性の低い基質と作用することはない。このことを踏まえ、電子供与性の高いアミド配位子などを導入した多核錯体を対象とした。

## 3. 研究の方法

多核錯体を指向する配位子を設計、合成し、その配位子への第一遷移系列元素の取り込みを行い、多核錯体を合成した。そして得られた多核錯体を化学還元することで低原子価錯体へと誘導した。その後、窒素分子などの小分子と作用させることで小分子活性化を狙った。また、小分子を活性化した状態にある錯体に対し、さらに外部基質を作用させ小分子との間での結合形成を狙うことで、量論的な小分子変換反応も検討した。また発展的な課題として、得られた錯体を用いた触媒的な小分子変換反応にも取り組むことにした。本研究で対象とする錯体群はこれまでに無い構造であり、新奇な物性を有する可能性があったため、電気化学測定、磁化率測定、DFT 計算などを用いた物性評価も併せて行った。

## 4. 研究成果

### (1) メタロセンビスアミド配位子を用いた異種金属二核錯体

一般に、錯体分子を用いた還元的な小分子活性化においては、金属中心に対し電子供与性の高い配位子を導入するとともに、還元により低原子価種へと誘導することで、金属中心に高い還元力を付与することが有効な戦略である。一方で、そういった錯体は配位子の脱離を伴って容易に分解してしまうため、目的とする小分子活性化を行うには、錯体分子の設計の段階において何らかの工夫が必要となる。本研究課題では金属-金属間相互作用により、反応活性な低原子価状態を準安定化することを期待して、配位子の骨格内にメタロセン部位を有するビスアミド配位子を用いることとした。

代表者の先行研究において、独自のバナドセンビスアミド配位子を設計、合成しており、また得られた配位子を用いることでバナジウム-鉄錯体の合成が可能であることを見出している。まず、これを足がかりに種々の第一遷移金属を組み合わせた異種金属錯体の構築を行なった。その結果、バナドセンビスアミド配位子の類縁体であるクロモセンビスアミド配位子を得ることができ、またそれぞれの配位子に対し、鉄またはコバルトを導入することで、バナジウム-鉄、バナジウム-コバルト、クロム-鉄、もしくはクロム-コバルトを一分子内に有する異種金属二核錯体を系統的に合成することができた(図1左)。得られた錯体の X 線構造解析、磁気測定、理論計算を行うことで、金属間には結合性の相互作用が存在することが明らかとなり、また電気化学測定により 1 電子還元種へと誘導可能なことが示唆された。実際に化学還元による還元種への誘導を行うことで、上記 4 種の錯体の還元体をそれぞれ得ることができた(図1中央)。興味深いことに、得られた還元体を窒素雰囲気さらすと、最も還元力の高いバナジウム-鉄錯体のみが窒素錯体を与えることが分かった(図1右)。得られた窒素錯体において窒素分子部分は 2 電子還元されており、錯体の基質還元能が十分に高いことが明らかとなった。研究計画において最終目標として掲げていた触媒的な窒素分子変換反応を得られた一連の錯体を用いて検討したところ、いずれの錯体分子を用いた場合でも、窒素分子からトリス(トリメチルシリル)アミンへの変換を触媒できることが明らかとなった。得られたアミンをアンモニアへと誘導しインドフェノール法により定量を行ったところ、錯体 1 分子あたり最大で 29 当量のアンモニアが生成していることが明らかとなった。また、その収率には中心金属の種類に依存した傾向が見られ、バナドセンよりもクロモセンの方が、鉄よりもコバルトの方が収率良くアミンを与えることが分かった。

本研究において、第一遷移系列元素に対しより高い反応性を付与しつつ、望まぬ分解反応を抑制できた点、分子構造や電子構造、金属間の磁氣的相互作用、窒素分子活性化に対して遷移金属

の種類がどのように影響するかを系統的に調査できた点は特筆すべき成果である。また、バナジウム、クロム、鉄、コバルトを組み合わせた前例のない異種金属二核錯体を用いて、触媒的窒素分子活性化反応を達成した本研究成果は、今後の窒素分子変換反応の触媒開発において重要な基礎的知見となると期待される。

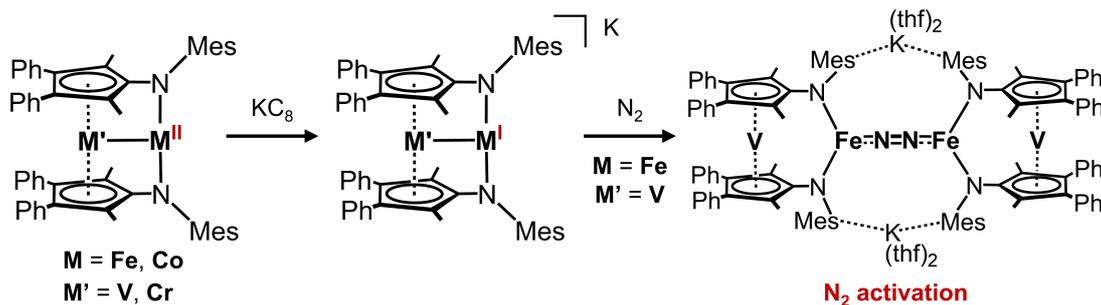


図 1. メタロセンビスアミド配位子を有する低原子価鉄およびコバルト錯体

(2) 環状配位子を用いた二核鉄および銅錯体

ビスイミノピロール部位を2つもつ大環状配位子を用いて二核錯体の合成と小分子活性化を検討した。この大環状配位子は、配位子内部に存在する空間に2つの金属を近い位置で強く保持できるほか、配位子の比較的剛直な骨格によって、金属間距離や金属周りの配位数、配位幾何をある程度制限できるといった効果が期待できる。本配位子を用いて、鉄および銅錯体の合成を行い、得られた錯体を用いて酸素分子の活性化と有機基質の酸化を検討した。

鉄錯体に関しては、大環状配位子に鉄ビスアミドおよびピリジンを作用させることで二核鉄アミド錯体を合成した。得られた錯体のアミド部位は強塩基性であり、酸塩基反応を利用することで、種々の錯体へと誘導することができた。具体的には、フェノールを作用させることでフェノラート架橋錯体を、安息香酸誘導体を作用させることでカルボキシラート架橋錯体を得ることができた。得られた錯体のうちカルボキシラート錯体はメタンモノオキシゲナーゼをはじめとする二核非ヘム鉄中心の構造をかなり良く再現しており、鉄-鉄間距離や配位幾何、配位数といった構造パラメータに関して、高い類似性が見られた(図2)。また、大環状配位子のイミノ基の一部が配位水やカルボキシラートと水素結合ネットワークを形成しており、第二配位圏まで含めても天然の構造をよく再現できているといえる。得られた種々の錯体と酸素ガスとの反応を検討したところ、フェノラート錯体を用いた場合に目的の酸素付加体が生成していることを、低温下での UV-Vis および共鳴ラマンスペクトルにより確認した。さらに、室温付近まで昇温すると、酸素分子の2つの酸素原子のうち一方はオキソ配位子として鉄-鉄間を架橋し、もう一方は配位子のイミン部分に挿入され、アミドを生成していることが明らかとなった(図3)。酸素を酸化剤に用いてイミンを酸化した例はほとんど報告がなく、鉄を用いた系ではこれが初めてとなる。

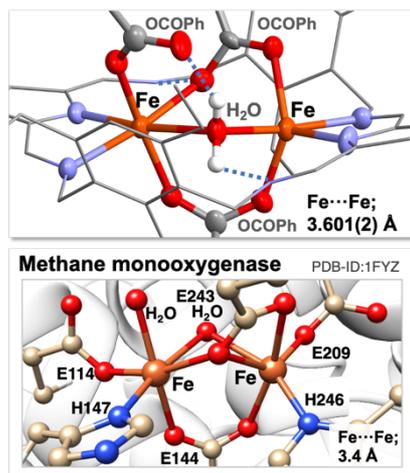


図 2. 今回構築した二核鉄中心(上)と天然の可溶性メタン酸化酵素の活性部位の構造(下)

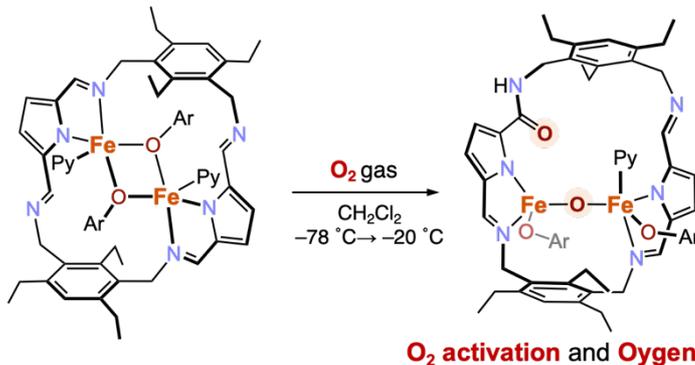


図 3. 二核鉄錯体による酸素分子活性化とイミン部位の C-H 酸素化反応

銅錯体に関しては、大環状配位子に対して銅(I)イオンを加え、さらに、DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)を4当量作用させることにより、二核銅(I)-DBU錯体を得た(図4左)。得られた銅(I)錯体は酸素分子に対し高い反応性を有しており、ジクロロメタン溶液中、低温下で酸素ガスを作用させるとすぐさま銅(III)ビス- $\mu$ -オキソ錯体が生成することを、UV-Vis お

よび共鳴ラマンスペクトル測定により明らかにした(図4中央)。天然のチロシナーゼなどが有する二核銅中心では $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ ペルオキシ種の生成が観測されているのに対し、今回ビス- $\mu\text{-}$ オキシ種が得られたのは、タンパク質と大環状配位子とで好まれる金属間距離や配位部位の電子供与性が異なるためであると考えられる。酸素分子活性化により得られた錯体を用いて基質の酸化反応を検討した結果、基質の水素原子引き抜き反応や酸素化反応を行うことが可能であり、9,10-ジヒドロアントラセンを作用させた場合にはアントラセン、アントラキノ、アントロンに変換されていることがGC-MSにより明らかとなった(図4右)。この時、錯体側の生成物としてはビス- $\mu\text{-}$ ヒドロキシル錯体が主生成物として得られることが、X線構造解析およびUV-Visスペクトルによりわかった。これまでに、銅酸素錯体による9,10-ジヒドロアントラセンの酸化反応は報告例が非常に限られており、今回の結果は貴重な成果であるといえる。大環状配位子が二核中心を外側から保持することで、銅-酸素周りが比較的空いた状態となり、かさ高い基質である9,10-ジヒドロアントラセンとも容易に反応できたのだと推測している。

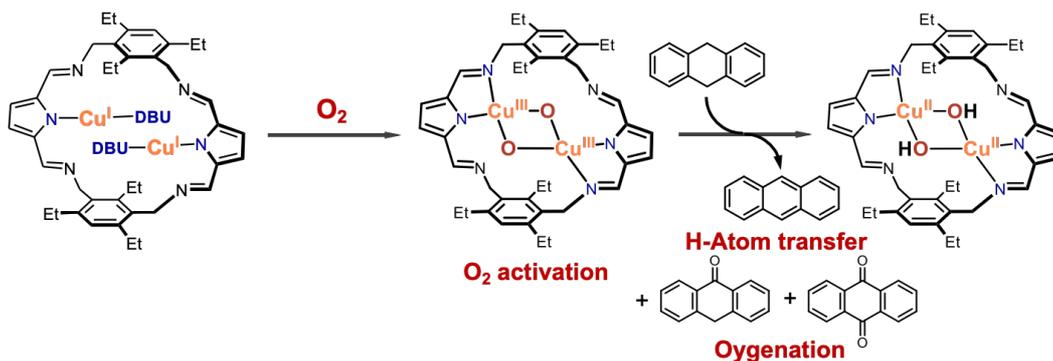


図4. 二核銅錯体による酸素分子活性化と9,10-ジヒドロアントラセンの酸化反応

酸素分子を用いた有機基質の酸化反応は、副生成物として水しか出さないため環境調和性が高く、また酸素分子は容易に入手可能な酸化剤であることから、近年興味を持たれている。一方で、酸素分子は酸化剤の中でも酸化力が弱い部類に入り、たとえ遷移金属の助けを借りても酸素分子による酸化には多くの困難が伴うため、報告例は非常に限られている。今回、大環状配位子を用いたことにより、金属周りの配位構造や金属間距離がある程度制御でき、酸素分子活性化の段階の反応障壁を下げるとともに、生成する酸素錯体を過度に安定化されていない状態にできたために、有機基質の好氣的酸化反応を観測できたのだと予想される。生体内で行われる基質の酸化反応の多くにおいて鉄や銅が重要な役割を果たしており、今回これらの金属を用いて好氣的酸素化反応を観測できたことは、天然で行われている反応の機構解明につながる可能性がある。また今回得られた知見に立脚することで、社会にとって有益な触媒開発が可能となることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Mathew Siby, Sebastian Abin, Kuttassery Fazalurahman, Yamauchi Yoshio, Isobe Toshiaki, Hatanaka Tsubasa, Funahashi Yasuhiro, Tachibana Hiroshi, Inoue Haruo	4. 巻 6
2. 論文標題 A supramolecular aluminium-based molecular catalyst for water oxidation into H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in saline water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 4256 ~ 4264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SE00972B	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 Tsubonouchi Yuta, Watanabe Takeumi, Yoshida Kazuha, Watabe Shunsuke, Inaba Keisuke, Hirahara Masanari, Hatanaka Tsubasa, Funahashi Yasuhiro, Chandra Debraj, Hoshino Norihisa, Zahran Zaki N., Yagi Masayuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Distinctive Aspects in Aquation, Proton-Coupled Redox, and Photoisomerization Reactions between Geometric Isomers of Mononuclear Ruthenium Complexes with a Large-π-Conjugated Tetradentate Ligand	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13956 ~ 13967
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c01937	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 Alba Lorenzo D. V., Hatanaka Tsubasa, Franco Francisco C., Nojiri Masaki, Noel Marissa G., Funahashi Yasuhiro	4. 巻 50
2. 論文標題 Complex formation of silver(I) ions with a glucosinolate derivative: structural and mechanistic insights into myrosinase-mimicking C-S bond cleavage	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 8292 ~ 8296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00695A	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 Fujita Kazuki, Miura Masataka, Funahashi Yasuhiro, Hatanaka Tsubasa, Nakamura Shuichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Enantioselective Reaction of 2H-Azirines with Oxazol-5-(4H)-ones Catalyzed by Cinchona Alkaloid Sulfonamide Catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2104 ~ 2108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c00259	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 Nakamura Shuichi、Matsuzaka Koichi、Hatanaka Tsubasa、Funahashi Yasuhiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Enantioselective Vinylogous Mannich Reaction of Acyclic Vinylketene Silyl Acetals with Ketimines Using Chiral Bis(imidazoline)-Cu(II) Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2868 ~ 2872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00289	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53件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 鈴木朝陽、楠瀬ひなの、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 バナドセン骨格を有する異種金属二核錯体の合成と還元
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大塚信之介、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 芳香環による安定化を利用した低原子価コバルトアミド錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 落合建太、大倉望生、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 大環状配位子を有するカルコゲン架橋二核銅錯体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中嶋一迪、吉田歩未、ロレンツォ デ ベラ アルバ、畑中 翼、野元昭宏、中井美早紀、小倉俊一郎、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題 アミノ糖を連結した抗がん性Pd, Pt錯体の生理的条件下での挙動
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山中慶太、畑中翼、船橋靖博
2. 発表標題 大環状配位子を用いた二核非ヘム鉄酵素の構造および機能モデルの構築
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Suiho Kobayashi、Tsubasa Hatanaka、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Intramolecular C-H Bond Activation and Functionalization by Low-Valent Cobalt Complexes with Diamide Ligands
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Suiho Kobayashi、Tsubasa Hatanaka、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Intramolecular C-H bond activation and functionalization by low-valent cobalt complexes
3. 学会等名 The 27th International SPACC Symposium (SPACC27) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hinano Kusunose、Tsubasa Hatanaka、Hiroyuki Kawaguchi、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Study on Small Molecule Activation Mediated by Heterometallic Complexes of First-Row Transition Metals
3. 学会等名 The 27th International SPACC Symposium (SPACC27) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keita Yamanaka、Tsubasa Hatanaka、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 A Structural and Functional Mimic of Non-heme Diiron Enzymes with a Macrocyclic Ligand Containing Bis(imino)pyrrole Moieties
3. 学会等名 The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kenta Ochiai、Nozomu Okura、Tsubasa Hatanaka、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Synthesis and Structures of Chalcogen-Bridged Multinuclear Copper Complexes with Macrocyclic Ligands
3. 学会等名 The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinnosuke Otsuka、Tsubasa Hatanaka、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Synthesis and Reactions of Amide Complexes of Low-Valent Cobalt Supported by Aromatic Rings
3. 学会等名 The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名	Laurenzo D. V. Alba, Tsubasa Hatanaka, Francisco C. Franco, Jr., Masaki Nojiri, Marissa G. Noel, Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題	The Action of Silver(I) Ions on Sinigrin and its Derivative: Complexation and C-S Bond Activation
3. 学会等名	10th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-10) (国際学会)
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	小林翠穂、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題	高い電子供与性を有するジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体によるC-H結合活性化および修飾反応
3. 学会等名	第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	山中慶太、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題	ビス(イミノ)ピロール部位を有する大環状配位子を用いた二核非ヘム鉄酵素のモデル構築
3. 学会等名	錯体化学討論会第72回討論会
4. 発表年	2022年

1. 発表者名	中嶋一迪、吉田歩未、ロレンツォ デ ベラ アルバ、畑中 翼、野元昭宏、中井美早紀、小倉俊一郎、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題	アミノ糖を連結した抗がん性 Pd, Pt 錯体の合成と特性評価
3. 学会等名	錯体化学討論会第72回討論会
4. 発表年	2022年

1. 発表者名 落合建太、大倉望生、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 大環状配位子を用いたカルコゲン架橋二核銅(II)錯体の合成と構造
3. 学会等名 錯体化学討論会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大塚信之介、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 中心金属近傍に芳香環を配する電子供与性配位子を用いた低原子価コバルト錯体の合成と反応
3. 学会等名 錯体化学討論会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Luyuan Xu, Kojiro Nagata, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Tricopper Complexes Supported by a Cage-type Ligand as a Biomimetic Model for Thiocyanate Dehydrogenase
3. 学会等名 錯体化学討論会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林翠穂、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 電子供与性ジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体による分子内 C-H 結合活性化および修飾反応
3. 学会等名 錯体化学討論会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hinano Kusunose、Tsubasa Hatanaka、Hiroyuki Kawaguchi、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 First-row transition metal complexes having vanadocene or chromocene bisamides
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 落合建太、大倉望生、畑中翼、船橋靖博
2. 発表標題 大環状配位子を用いた二核銅酵素のモデル構築
3. 学会等名 第34回生物無機化学夏季セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山中慶太、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 ビス(イミノ)ピロール部位を有する大環状配位子を用いた二核非ヘム鉄酵素のモデル合成と酸素分子活性化反応
3. 学会等名 第31回金属の関与する生体関連反応シンポジウム (SRM2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 楠瀬ひなの、畑中 翼、川口博之、船橋靖博
2. 発表標題 バナドセンおよびクロモセンビスアミド配位子を有する低原子価鉄およびコバルト錯体
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大塚信之介、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 中心金属近傍に芳香環を配する電子供与性配位子を用いたコバルト錯体の合成と還元反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山中慶太、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 大環状配位子を用いた二核非ヘム鉄酵素モデルの構築と基質の酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Luyuan Xu, Kojiro Nagata, Tsubasa Hatanaka, Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 A tricopper complex supported by a cage-type ligand as a biomimetic model for thiocyanate dehydrogenase
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林翠穂、山田裕加、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 ジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体と有機アジドとの反応：コバルトイミド錯体による分子内C-H結合活性化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中南慧士、世永秀平、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 ビスイミノピロール部位を複数有する籠型配位子を用いた酸素発生中心の構造モデル構築
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hinano Kusunose、Tsubasa Hatanaka、Hiroyuki Kawaguchi、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Dinitrogen activation by first-row transition metal complexes having vanadocene bisamide ligands
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Suiho Kobayashi、Yuka Yamada、Tsubasa Hatanaka、Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Intramolecular C-H Bond Activation by Terphenyl Diamide Complexes of Low-valent Cobalt
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 楠瀬ひなの、畑中 翼、川口博之、船橋靖博
2. 発表標題 バナドセンビスアミド配位子を有する鉄錯体による窒素分子活性化
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田歩未、ロレンツォ アルバ、畑中 翼、野元昭宏、中井美早紀、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題 抗がん性のある糖連結白金錯体の生理条件下での挙動
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中沙樹、ロレンツォ アルバ、畑中 翼、矢島辰雄、鯨井康平、勝澤拓実、篠田 陽、藤原泰之、中井美早紀、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題 新規抗がん剤の創製を目指した糖含有三座配位子を有する銅錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大倉望生、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 複数のビス(イミノ)ピロール部位からなる大環状配位子を用いた多核銅錯体の合成と構造
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林翠穂、山田裕加、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 高い電子供与性を有するターフェニルジアミド配位子を導入したコバルト錯体によるC-H結合活性化と修飾反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中南慧士、世永秀平、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 複数のビスイミノピロール部位を有する籠型配位子を用いた酸素発生中心のモデル合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 楠瀬ひなの、畑中 翼、川口博之、船橋靖博
2. 発表標題 メタロセン部位と金属間相互作用を持つビスアミド鉄およびコバルト錯体の合成と還元反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 楠瀬ひなの、畑中 翼、川口博之、船橋靖博
2. 発表標題 バナドセンまたはクロモセンビスアミド配位子を有する鉄およびコバルト錯体の合成と還元反応
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田歩未、ロレンツォ アルバ、畑中 翼、野元昭宏、中井美早紀、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題 抗がん性のある糖連結パラジウム錯体の生理条件下での挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中沙樹、ロレンツォ アルバ、畑中 翼、矢島辰雄、鯨井康平、勝澤拓実、篠田 陽、藤原泰之、中井美早紀、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題 新規抗がん剤の創製を目指した糖含有三座配位子銅錯体の合成および生物学的活性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大倉望生、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 複数のビス(イミノ)ピロール部位を有する大環状配位子を用いた二核銅錯体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河野真子、東 智之、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 ビス(アミドメチル)ピリジン配位子を有する鉄およびコバルト錯体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林翠穂、山田裕加、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 ターフェニルジアミド配位子を有する低原子価コバルト錯体によるC-H結合修飾反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中南慧士、世永秀平、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 複数のビスイミノピロール部位を有する籠型配位子を用いた酸素発生中心の構造モデルの構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 楠瀬ひなの、畑中 翼、川口博之、船橋靖博
2. 発表標題 バナドセンおよびクロモセンピスアミド部位を有する低原子価鉄およびコバルト錯体
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤かくや、荒井琢哉、楠本匡章、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 -ケトイミナートを有する三脚型配位子を用いた多核金属錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田歩未、Laurenzo De Vera Alba、畑中 翼、野元昭宏、中井美早紀、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題 アミノ糖を連結した抗がん性貴金属錯体の安定性に対する脱離基の効果
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中沙樹、Laurenzo De Vera Alba、畑中 翼、鯨井康平、勝澤拓実、篠田 陽、藤原泰之、中井美早紀、矢野重信、船橋靖博
2. 発表標題 新規抗がん剤の創製を目指した糖含有三座Schiff塩基-銅錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大倉望生、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 複数のビス(イミノ)ピロール部位からなる大環状配位子を用いた第一遷移系列多核錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河野真子、東 智之、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 ビス(アミノメチル)ピリジン配位子を有する鉄およびコバルト錯体の合成と反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hinano Kusunose, Tsubasa Hatanaka, Hiroyuki Kawaguchi, Yasuhiro Funahashi
2. 発表標題 Synthesis and Reduction of First-Row Transition Metal Complexes Having Vanadocene Bisamide Ligands
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林翠穂、山田裕加、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 高い電子供与性を有するジアミド配位子を導入した低原子価コバルト錯体によるC-H結合活性化反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山中 亘、浅栴恭平、原 佳那恵、畑中 翼、船橋靖博
2. 発表標題 空間制御配位子を導入したルテニウムテルピリジル部位の光化学的性質
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>大阪大学大学院理学研究科化学専攻船橋研究室(生物無機化学)  <a href="http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/funahashi/hatanaka.html">http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/funahashi/hatanaka.html</a>          大阪大学 研究者総覧  <a href="https://rd.iai.osaka-u.ac.jp/ja/4d590ee70b32d2e4.html">https://rd.iai.osaka-u.ac.jp/ja/4d590ee70b32d2e4.html</a></p>
--

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
研究協力者	デ ベラ アルバ ロレンツォ (DE VERA ALBA Lorenzo)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	

## 6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	楠瀬 ひなの  (KUSUNOSE Hinano)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	山中 亘  (YAMANAKA Wataru)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	河野 真子  (KOUNO Mako)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	大倉 望生  (OKURA Nozomu)	大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	小林 翠穂  (KOBAYASHI Suiho)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	田中 沙樹  (TANAKA Saki)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	吉田 歩未  (YOSHIDA Ayumi)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	中南 慧士  (NAKANAN Keito)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	

## 6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	キョ ローエン  (XU Luyuan)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	伊藤 かぐや  (ITO Kaguya)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	大塚 信之介  (OTSUKA Shinnosuke)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	落合 建太  (OCHIAI Kenta)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	中嶋 一迪  (NAKASHIMA Kazumichi)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	山中 慶太  (YAMANAKA Keita)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	
研究協力者	鈴木 朝陽  (SUZUKI Asahi)	大阪大学・大学院理学研究科・学生  (14401)	

## 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
---------	---------