

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 14 日現在

機関番号：82648

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22350030

研究課題名（和文）高原子価オキソ金属錯体の反応性と反応選択性を制御する分子機構の解明

研究課題名（英文）Molecular Mechanism Controlling Reactivity and Selectivity of High-Valent Oxo-Metal Complexes

研究代表者

藤井 浩 (FUJII HIROSHI)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構（岡崎共通研究施設）・岡崎統合バイオサイエンスセンター・准教授

研究者番号：80228957

研究成果の概要（和文）：本研究では、様々な酸化反応の活性種となる高原子価オキソ錯体や酸化剤付加錯体の反応性や反応選択性が、どのような因子により制御されているのかを研究した。高原子価オキソ錯体の代表として鉄4価オキソポルフィリン π カチオンラジカル錯体に着目し、そのアキシアル位の配位子による新たな反応性制御機構を実験的に解明した。また反応選択性を研究するため、不斉マンガン salen 触媒に着目し、そのマンガン4価ヨードソアレン付加錯体の合成、単離、構造解析に成功した。これにより新たな不斉選択性機構を提案した。

研究成果の概要（英文）：In this project, we studied how the reactivity and selectivity of high-valent metal-oxo complexes are controlled to provide a new concept for developing functional catalysts. We succeeded in revealing a new unique molecular mechanisms that the axial ligand controls the reactivity of oxoiron(IV) porphyrin π -cation radical complex by stability of the iron(III) porphyrin complex, not by instability of itself. In addition, we succeeded in solving the crystal structure of a chiral manganese(IV) salen iododisylarene adduct, which provide a new mechanism for controlling its enantioselectivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2011年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2012年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：生物無機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：オキソ錯体、ヘム、salen、配位子効果、反応性、反応選択性

1. 研究開始当初の背景

鉄、マンガン、クロムなどの高原子価金属オキソ錯体は、さまざまな酸化反応、酸素添加反応を行う酵素や触媒の活性反応中間体である。これら高原子価金属オキソ錯体の反応性や反応選択性は、同じ金属イオン、酸化状態でも金属オキソ種の配位環境により大

きく変化する。逆に同じ配位環境でも、金属イオンが変わると大きく変化する。どのような配位環境が高い反応性や反応選択性を与え、さらにはどのような機構で反応性や反応選択性が決定されているのかといった基本的な問題は未解明のままであり、現在も多くの研究者により解明が試みられている。我々

は、高原子価金属オキソ錯体の反応性、反応選択性の制御機構を解明するため、鉄4価オキソポルフィリン π カチオンラジカル (compound-I) 錯体や不斉マンガン4価サレン錯体の構造、電子構造、反応の研究を進めてきた。最近我々はこれらの研究の中で、高原子価金属オキソ錯体に配位するアキシアル位の配位子(軸配位子)が、反応性や反応選択性の制御機構を解明する糸口を与える2つの事例を見出した。

(1) 反応性制御機構 生体内で酸素添加反応を触媒するチトクローム P450 は、compound-I を反応活性種として生成し、様々な種類の反応を行っている。世界中の多くの研究グループが、実験、理論計算などさまざまな手法で compound-I の多様な反応性を説明しようと試みてきているが、解明できていない。我々は、低温下(-50~80度)、メソテトラメシチルポルフィリン(TMP)鉄錯体のオゾン酸化より合成した compound-I 錯体を用いて、エポキシ化反応の反応性の研究を行った。その結果、compound-I に配位する軸配位子が反応性を制御する因子であることを明らかにした。さらに、軸配位子がいかにして反応性を制御するかを研究した。これまで多くの研究者が、compound-I の様々な物性と反応性の相関を検討してきたが、それらに相関性を見出すことができなかった。我々はいろいろな試みる中で、TMP 錯体の鉄3価-2価の酸化還元電位が compound-I の反応性と良い相関を示すことを発見した。これまで多くの研究者は、compound-I 錯体が不安定な活性種であるため、compound-I の反応性はその不安定性によって説明できると直感的に考えてきた。しかし、鉄2価-3価の酸化還元電位は鉄3価 TMP 錯体の安定性を表すパラメーターであるので、この結果はむしろ、反応終状態の鉄3価 TMP 錯体の安定性が制御していることを示唆するものであった。我々はこの結果から、compound-I 錯体の反応速度を決定する遷移状態の安定性が、始状態の compound-I 錯体ではなく、終状態の鉄3価 TMP 錯体の安定性により支配されているという新しい考えを導き出した。

(2) 反応選択性制御機構 不斉サレンマンガン3価錯体(Jacobsen 錯体)は非常に優れた不斉エポキシ化触媒であり、マンガン3価錯体の酸化により生成した高原子価サレンマンガン錯体が反応活性種であると考えられている。これまで Jacobsen 錯体の構造解析が行われてきたが、どの場合もサレン配位子はほとんどフラットな構造をとり、マンガンイオン周辺に大きな不斉環境を見出すことができなかった。Jacobsen 錯体がどのような不斉環境を作り不斉エポキシ化反応を誘導しているのかは、未解明の課題である。我々は、この問題の鍵は活性種である高原子価マ

ンガンサレン錯体の構造にあると考え、Jacobsen 錯体からマンガン4価錯体の合成を行った。種々の軸配位子をもつマンガン4価サレン錯体の合成、構造解析、円二色性スペクトル(CD)測定に成功した。その結果、Jacobsen 錯体が3価から4価に酸化され、かつ配位力の強い配位子が配位すると、サレン配位子が階段状に大きくねじれ、マンガンイオン周辺に不斉環境が作り出されることを発見した。我々はこの結果から、Jacobsen 触媒反応中ではマンガン4価に酸化された触媒に酸素添加能を有する強い軸配位子が配位した不斉高原子価マンガン錯体が不斉活性種となっているのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの研究で見いだした新たな反応性制御機構や不斉選択性制御機構の機構の正当性を証明し、さらにそれらの一般性を検証することで金属オキソ錯体の反応性、反応選択性を支配する本質に迫る概念に発展させることをめざした。

(1) 反応性制御機構 我々が新たに提案した考えを、以下にまとめた。軸配位子が増えると compound-I 錯体の安定性が変化する。それに伴い遷移状態の位置が変わり、活性化エネルギーが変化する。これまでの研究者は、この概念で説明しようとしたのである。しかし軸配位子の変化は、始状態の compound-I 錯体だけでなく、終状態の鉄3価 TMP 錯体の安定性も変化させる。終状態の安定性が変化しても、活性化エネルギーは変化する。我々は、compound-I 錯体では始状態より終状態の方が軸配位子の影響を大きく受けるため、鉄3価 TMP 錯体の安定性が反応性を制御していると考えた。本研究では、この考えを実験的に証明することを行った。またこの考えが、エポキシ化以外の他の反応の反応性や軸方向だけでなく平面方向の配位環境による反応性の変化も説明できるかを検討した。さらに compound-I 以外の他の金属オキソ錯体の反応性も説明できるかを調べた。

(2) 反応選択性制御機構 これまで Jacobsen 錯体の構造解析が行われてきたが、どの場合もサレン配位子はほとんどフラットな構造をとり、Jacobsen 錯体がどのような不斉環境を作り不斉エポキシ化反応を誘導しているのかは、未解明の課題である。本研究では、我々が提唱した不斉選択性発現機構を実験的に証明するため、Jacobsen 錯体からオキソ、次亜塩素イオン、ヒドロペルオキソ、アルキルペルオキソのような強い配位力と酸素添加能を有する軸配位子をもつマンガン4価錯体の合成を行った。合成した錯体の構造解析、CD測定を行い、不斉配位環境の形成を調べた。さらにこれら錯体のエポキシ化能、不斉選択性を調べ、錯体のもつ不斉配位

環境と不斉選択性との相関を検討した。

3. 研究の方法

(1) 反応性制御機構 軸配位子の違いにより鉄3価へム錯体と compound-I 錯体の安定性がどのように変化するかを配位子交換反応の平衡定数から求めた。各錯体の安定性とエポキシ化反応や水酸化反応の反応速度の関係を調べ、鉄3価へム錯体と遷移状態の安定性の相関を検討した。次に電子吸引性の異なるへム、鉄以外の金属イオンをもつポルフィリン錯体、非へム鉄錯体から高原子価オキソ錯体を合成し、錯体の安定性と反応速度の関係を研究した。

(2) 反応選択性制御機構 サレンマンガン4価錯体に次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、ヨードソアレンを加え、これらが配位したマンガン4価錯体の合成を試みた。ヒドロキシ錯体の酸化的脱プロトン化によるマンガン5価オキソサレン錯体の合成も試みた。合成した錯体が、階段状の不斉構造変化を誘起しているかをX線構造解析やCD測定から調べた。付加錯体を合成、単離できた場合は、合成した錯体とオレフィン類との反応を行い、酸素添加能や不斉選択性を調べた。

4. 研究成果

(1) 反応性制御機構 高原子価鉄オキソへム錯体の反応性と錯体の安定性の関係を解明するため、テトラメチルポルフィリン鉄3価錯体について軸配位子交換反応を行った。硝酸イオン錯体を基準にして、テトラブチルアンモニウム塩として各軸配位子の滴定を行った。滴定に伴う軸配位子交換反応は、NMRを用いて追跡することができた。その結果から配位子交換反応の平衡定数を算出した。この結果から、各軸配位子の安定性を評価した。同様の実験を高原子価オキソへム錯体についてもを行い、各軸配位子の安定性を見積もった。これらの実験から、高原子価オキソへム錯体の反応性が各軸配位子の安定性とよい相関を示すことが明らかとなった。この実験結果をさらに理論計算から検証を行った。DFT法を用いて、各軸配位子の安定性の計算を行った。その結果、実験結果とよい相関をもった結果が得られ、理論計算からも確認することができた。

次に、我々が提唱した機構が実験を行ったエポキシ化反応以外の酸化反応においても適応できるかを検討した。そこで、水酸化反応でも鉄3価へム錯体の安定性が反応性を制御しているかを調べるため、種々の軸配位子をもつ compound-I モデル錯体を用いてアルカンの水酸化反応を行った。C-H結合エネルギーが低く compound-I と反応し易いキサンテンやテトラリンを基質として用いて、低温で水酸化反応の反応過程を追跡した。これらの基質が

水酸化されることは、ガスクロマトグラフ分析より確かめた。水酸化反応過程を、低温で吸収スペクトルを使って追跡し、反応速度を決定した。得られた反応速度と先の実験で求めた安定化エネルギーとの相関を調べた結果、水酸化反応においても軸配位子の効果が観測できた。しかしエポキシ化のような高い相関関係を得ることができなかった。この結果をさらに解析した結果、水酸化反応においては、水素原子のトンネル効果が反応性に大きく影響していることが明らかになった。

次にこれまでの研究で解明したアキシアル位配位子による反応性制御機構が、エクアトリアル位の配位子(へム)の配位子効果に対しても適応できるかをへムの電子吸引性効果を利用して検証した。へムのメソ位の置換基を2-クロロ-6-メチルフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基に変化させ、それぞれから compound-I 錯体を合成した。シクロオクテンとの反応性を調べた結果、エポキシ化反応の反応性が電子吸引性の増加に伴い著しく増加することがわかった。さらにテトラリンの水酸化反応を検討した結果、水酸化反応もエポキシ化反応同様に反応性が増加することが明らかとなった。ところが生成する水酸化生成物を分析すると、電子吸引性の増加に伴い反応部位がベンジル位からフェニル位に変化するという興味深い結果をえることができた。反応性の上昇機構を解明するため、compound-I 錯体と鉄3価へム錯体の酸化電位を調べた。その結果、軸配位子の場合と異なり、へムの電子吸引性効果は compound-I 錯体と鉄3価へム錯体の両状態ともに変化させることが明らかとなった。この結果は、へムの反応性に及ぼす機構が軸配位子の場合と異なることが示唆された。

(2) 反応選択性制御機構 Jacobsen触媒の不斉選択性の発現機構の研究を行った。不斉マンガン4価錯体にヨードソアレンを添加することにより、不斉エポキシ化反応の活性種の一つと考えられているマンガン4価ヨードソベンゼン付加体が合成できることを見いだした。この錯体を吸収スペクトルやNMR等により同定することができた。さらにヨードソベンゼン付加体の構造解析を行うため種々の条件で結晶化を試みた結果、単結晶X線構造解析に適した結晶を作成することができた。この結晶を用いて構造解析を行った結果、マンガン4価ヨードソベンゼン付加体の構造を示すことに初めて成功した。その構造は、図1に示すように2つのヨードソアレンがアキシアル位の配位子として配位し、それに伴いサレン配位子が階段状に大きく変形した構造であることがわかった。この構造変化により、マンガんに配位するヨードソアレンのヨウ素や酸素原子周りが不斉な環境になっていることが

明らかとなった。

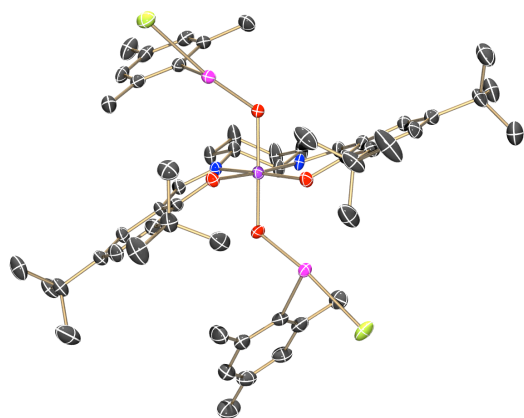


図1. マンガン 4 価ヨードソアレン付加錯体の構造

次に、このヨードソアレン付加錯体の不斉構造変化が、エポキシ化反応の不斉選択性と関係するかを研究した。ヨードソベンゼン付加マンガン 4 価 salen 錯体と種々のスチレン誘導体との反応を行った。不斉分離が可能なガスクロマトグラフィー(GC)で分析し、エポキシ生成物の生成収率とその不斉収率(ee)を決定した。その結果、付加体が高い不斉収率を与えることを明らかにした。さらに付加体の CD スペクトルを測定した結果、非常に強い CD バンドを観測することができ、溶液中でも結晶と類似の構造をとることが明らかとなった。ヨードソベンゼンの構造を変化させることにより不斉選択性が変化するかを検討した。その結果、ヨードソベンゼンのベンゼン環の置換基が不斉選択性に影響を与えることを実験的に明らかにした。この結果は、付加体が直接スチレンと反応していることを示す結果であると考えられる。

マンガン salen 錯体に対する酸化剤の効果も研究した。ヨードソアレンの芳香環の電子吸引性効果や立体的効果を様々なヨードソアレンを合成し、研究した。また、ヨードソアレン付加体に結合する対アニオンが反応性に及ぼす効果を安息香酸イオン、p-トルエン sulfonate イオンなどを用いて研究した。その結果、ヨードソアレンの芳香環の電子吸引性の増加や対アニオンの pK 値の低下により反応性が増加することが明らかとなった。他の酸化剤としてメタクロロ過安息香酸や次亜塩素酸についても検討を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 15 件)

① Unique Ligand Radical Character of an Activated Cobalt Salen Catalyst that is Generated by Aerobic Oxidation of a Cobalt(II) Salen Complex

Takuya Kurahashi and Hiroshi Fujii

Inorg. Chem. 2013, 52, 3908-3919. 査読有り

DOI: 10.1021/ic302677f

② Synthesis, Characterization, and Reactivity of Hypochlorito-Iron(III) Porphyrin Complexes

Zhiqi Cong, Sachiko Yanagisawa, Takuya Kurahashi, Takashi Ogura, Satoru Nakashima, and Hiroshi Fujii*

J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 20617-20620. 査読有り

DOI: 10.1021/ja3108774

③ Comparative Spectroscopic Studies of Iron(III) and Manganese(III) Salen Complexes Having a Weakly-Coordinating Triflate Axial Ligand

Takuya Kurahashi and Hiroshi Fujii*

Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012, 85, 940-947. (BCSJ Award Article) 査読有り

DOI: 10.1246/bcsj.20120146

④ Structure and Reactivity of Iodosylarene Adduct of Manganese(IV) Salen Complex

Chunlan Wang, Takuya Kurahashi, and Hiroshi Fujii*

Angew. Chemie. Int. Ed. 2012, 51, 7809-7811. 査読有り

DOI: 10.1002/anie.201202835

⑤ The Effect of the Axial Ligand on the Reactivity of the Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical Complex: Higher Stabilization of the Product State Relative to the Reactant State

Akihiro Takahashi, Daisuke Yamaki, Kenichiro Ikemura, Takuya Kurahashi, Takashi Ogura, Masahiko Hada, and Hiroshi Fujii*

Inorg. Chem. 2012, 51, 7296-7305. 査読有り

DOI: 10.1021/ic3006597

⑥ Coordination and Electronic Structure of Ruthenium(II)-*tris*-2,2'-Bipyridine in the Triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited State Observed by Picosecond Time-Resolved Ru K-Edge XAFS

Tokushi Sato*, Shunsuke Nozawa, Ayana Tomita, Manabu Hoshino, Shin-ya Koshihara, Hiroshi Fujii, and Sin-ichi Adachi

J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 14232-14236. 査読有り

DOI: 10.1021/jp3038285

⑦ Formation of Iron(III) *Meso*-Chloro-Isoporphyrin as a Reactive Chlorinating Agent from Oxidation of Porphyrin π -Cation Radical

Zhiqi Cong, Takuya Kurahashi, and Hiroshi Fujii*

J. Am. Chem. Soc. 2012, *134*, 4469-4472. 査読有り

DOI: 10.1021/ja209985v

⑧ Solid-state ^{17}O NMR and Computational Studies of terminal Transition metal Oxo Compounds

Jianfeng Zhu, Takuya Kurahashi, Hiroshi Fujii, and Gang Wu*

Chem. Sci. 2012, *3*, 391-397. 査読有り

DOI: 10.1039/C1SC00725D

⑨ Oxidation of Chloride Ion and Subsequent Chlorination of Organic Compounds by Oxidation of Porphyrin π -Cation Radical Complexes

Zhiqi Cong, Takuya Kurahashi, and Hiroshi Fujii*

Angew. Chemie. Int. Ed. 2011, *50*, 9935-9939. 査読有り

DOI: 10.1002/anie.201104461

⑩ Redox Potentials of Oxidation of Porphyrin π -Cation Radical Complexes: Participation of Electron Transfer Process in oxygenation Reactions

Akihiro Takahashi, Takuya Kurahashi, and Hiroshi Fujii*

Inorg. Chem. 2011, *50*, 6922-6928. 査読有り

DOI: 10.1021/ic102564e

⑪ One-Electron Oxidation of Electronically-Diverse Manganese(III) and Nickel(II) Salen Complexes: Transition from Localized to Delocalized Mixed-Valence Ligand Radicals

Takuya Kurahashi and Hiroshi Fujii*

J. Am. Chem. Soc. 2011, *133*, 8307-8316. 査読有り

DOI: 10.1021/ja2016813

⑫ Unique Property and Reactivity of High-Valent Manganese-Oxo versus Manganese-Hydroxo in the Salen Platform
Takuya Kurahashi, Akihiro Kikuchi, Yoshitsugu Shiro, Masahiko Hada, and Hiroshi Fujii*

Inorg. Chem. 2010, *49*, 6664-6672. 査読有り

[学会発表] (計 28 件)

① 藤井 浩, 「軸配位子による高原子価鉄オキソヘム錯体の反応性の制御機構」, 分子研研究会「生体配位化学の最前線と展望」(岡

崎、愛知県) 2013 年 2 月 5-6 日

② 藤井 浩, 「金属酵素の活性部位の電子構造と酵素反応」, 分子研研究会「生物物質科学の展望」(岡崎、愛知県) 2013 年 1 月 10-11 日

③ Zhiqi Cong, 倉橋拓也, 藤井 浩, 「鉄 3 価ポルフィリン-次亜塩素酸付加錯体の合成と同定及び酸化反応の研究」, 第 45 回酸化反応討論会(名古屋市立大、愛知県) 2012 年 11 月 16-17 日

④ 高橋昭博, 倉橋拓也, 藤井 浩, 「鉄 4 価ポルフィリン π -カチオンラジカル錯体の軸配位子が反応性を制御する機構」, 第 62 回錯体化学討論会(富山大、富山県) 2012 年 9 月 21-23 日

⑤ 倉橋拓也, 藤井 浩, 「コバルト 2 価錯体の空気酸化により生成するコバルト salen 触媒の特異な配位子ラジカル特性」, 第 62 回錯体化学討論会(富山大、富山県) 2012 年 9 月 21-23 日

⑥ Zhiqi Cong, 倉橋拓也, 藤井 浩, 「メソクロロ鉄 3 価イソポルフィリン錯体の合成及び塩素化反応」, 第 62 回錯体化学討論会(富山大、富山県) 2012 年 9 月 21-23 日

⑦ Chunlan Wang, Takuya Kurahashi, Hiroshi Fujii, 「Structure-Enantioselectivity Relationship of Iodosylarene Adducts of a Chiral Manganese(IV) Salen Complex」, 第 62 回錯体化学討論会(富山大、富山県) 2012 年 9 月 21-23 日

⑧ H. Fujii, “Reactions of Oxidation of Porphyrin π -Cation Radicals with Chloride Ion” 40th International Conference on Coordination Chemistry, Valencia (Spain), September 9-13 (2012).

⑨ 藤井 浩, 「生体内における常磁性金属イオンと有機ラジカルとの磁気的相互作用について」, 分子研研究会「レーザー分光および磁気測定による分子構造探求の新展開」(岡崎、愛知県) 2012 年 7 月 30-31 日

⑩ H. Fujii, “ ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy of Heme-bound Cyanide ($^{13}\text{C}^{15}\text{N}$) in Ferric Heme Peroxidases” 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju (Korea), July 1-6 (2012).

⑪ 藤井 浩, 「ヘム軸配位子による高原子価鉄オキソヘム錯体の反応性を制御する分子機構」, 第 39 回生体分子科学討論会(東北大、宮城県) 2012 年 6 月 8-9 日

⑫ 藤井 浩, 「鉄イオン含有酵素の反応中間体の電子構造と反応性について」, 北陸先端大(能美市、石川県) 2012 年 3 月 10 日

⑬ 藤井 浩, 「金属酵素による酸素活性化機構と酵素機能の関わり」, 筑波大学(つくば市、茨城県) 2012 年 1 月 25 日

⑭ H. Fujii, “Control of Regioselectivity

Of Heme Oxygenase By Reconstruction Of Active Site” Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences-Experiments and Simulations, Nara (Japan), January 9-11, (2012).

⑮ Zhiqi Cong、倉橋拓也、藤井 浩、「Compound I モデル錯体による塩素イオンの酸化及び有機化合物の塩素化に関する研究」, 第 44 回酸化反応討論会 (大阪大、大阪府) 2011 年 11 月 4-5 日

⑯ Zhiqi Cong、倉橋拓也、藤井 浩、「高原子価鉄オキソヘム錯体による炭化水素水酸化反応における水素原子トンネル効果の研究」, 第 61 回錯体化学討論会 (岡山理科大、岡山県) 2012 年 9 月 17-19 日

⑰ 倉橋拓也、藤井 浩、「マンガンサレン錯体から合成した配位子ラジカルの混合原子価特性の解明」, 第 61 回錯体化学討論会 (岡山理科大、岡山県) 2012 年 9 月 17-19 日

⑱ Chunlan Wang、Takuya Kurahashi、Hiroshi Fujii、「Synthesis and Characterization of Iodosobenzene Adducts of a Salen Manganese(IV) Complex as a Reactive Intermediate for Asymmetric Oxidation」, 第 61 回錯体化学討論会 (岡山理科大、岡山県) 2012 年 9 月 17-19 日

⑲ 藤井 浩、「金属酵素による酸素活性化機構と酵素機能の関わり」, 山形大学 (山形) 2011 年 9 月 9 日

⑳ H. Fujii, “ ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy of Heme-bound Cyanide ($^{13}\text{C}^{15}\text{N}$) in Ferric Heme Peroxidases” 15th International Conference on Bioinorganic Chemistry, August 7-12 (2011), Vancouver (Canada).

㉑ 藤井 浩、「高原子価鉄オキソ錯体による炭化水素水酸化反応における水素原子トンネル効果の研究」, 第 38 回生体分子科学討論会 (筑波大、茨城県) 2012 年 6 月 23-24 日

㉒ H. Fujii, “ ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy of Heme-bound Cyanide ($^{13}\text{C}^{15}\text{N}$) in Ferric Heme Proteins” 241st ACS National Meeting, March 27-31 (2011), Anaheim (USA).

㉓ Zhiqi Cong、倉橋拓也、藤井 浩、「高原子価鉄オキソ錯体による炭化水素の水酸化反応における水素原子トンネル効果の研究」, 第 43 回酸化反応討論会 (東大、東京都) 2010 年 11 月 12-13 日

㉔ T. KURAHASHI, H. FUJII, “Critical Factors for the Formation of a Chiral Conformation in Manganese Salen Complexes, Related to Enantioselective Epoxidation” 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, Osaka (Japan), 2010/9/27-30

㉕ Zhiqi Cong、倉橋拓也、藤井 浩、「オキソ鉄 4 価ポルフィリン π -カチオンラジカ

ル錯体を用いるクロライドの直接酸化による芳香族エーテルの塩素化に関する研究」, 第 60 回錯体化学討論会 (大阪大、大阪府) 2010 年 9 月 27-30 日

[その他]

ホームページ等

http://groups.ims.ac.jp/organization/fujii_g/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 浩 (FUJII HIROSHI)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構 (岡崎共通研究施設)・岡崎統合バイオサイエンスセンター・准教授

研究者番号: 80228957

(3) 連携研究者

倉橋 拓也 (KURAHASHI TAKUYA)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・助教

研究者番号: 90353432

波田 雅彦 (HADA MASAHIKO)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号: 20228480