

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19045

研究課題名（和文）超分子型ポルフィリノイド分子組織をベースにした新奇高反応性cPCET活性種の探索

研究課題名（英文）Development of novel highly reactive cPCET reactive intermediate based on supramolecular porphyrinoid conjugate

研究代表者

山田 泰之（Yamada, Yasuyuki）

名古屋大学・物質科学国際研究センター・准教授

研究者番号：10385552

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：高いメタン酸化触媒活性を持つ触媒の開発を目的として、窒素架橋鉄ポルフィリン-鉄フタロシアニンヘテロ二量体を新たに合成し、窒素架橋鉄ポルフィリンホモ二量体、および窒素架橋鉄ポルフィリンホモ二量体とのメタン酸化触媒活性の比較を行った結果、フタロシアニンホモ二量体が最も触媒活性が高く、ポルフィリン環の数が増えるほど、触媒活性は低下することが分かった。また、フタロシアニンの類縁体の一つであるポルフィセンを導入した窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体では、反応活性種が不安定化して、触媒が分解することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタンは天然ガスやメタンハイドレートとして世界中に豊富に存在する。一方でメタンは二酸化炭素の20倍以上の温室効果を示す環境汚染物質である。このため、メタンを低エネルギーで効率良く有用化学物質へと変換する触媒が開発できれば、資源問題・環境問題解決に資する。窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体は、数ある分子触媒の中でも高いメタン酸化触媒活性を持つ物質群であるが、合成された種類が極めて限られており、構造と反応性の相関の解明も十分に進んではいなかった。本研究は、窒素架橋鉄ポルフィリノイド型メタン酸化触媒開発の新たな指針を提供したという学術的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this research, we aimed to synthesize novel heteroatom-bridged iron porphyrinoid dimers possessing high catalytic methane oxidation activity. For this purpose, we synthesized a nitrido-bridged heterodimer of an iron porphyrin and an iron phthalocyanine and compared its catalytic methane oxidation activity with those of a nitrido-bridged porphyrin homodimer and a nitrido-bridged phthalocyanine homodimer. As a result, it was found that the catalytic activity was decreased as the number of porphyrin ring was increased. Moreover, we synthesized two different nitrido-bridged iron porphyrinoid dimers including one or two porphycene rings to find that the catalysts themselves were decomposed during the methane oxidation because the reactive intermediate became unstable.

研究分野：錯体化学

キーワード：メタン 酸化触媒 超分子 ポルフィリン フタロシアニン ポルフィセン 鉄 二核錯体

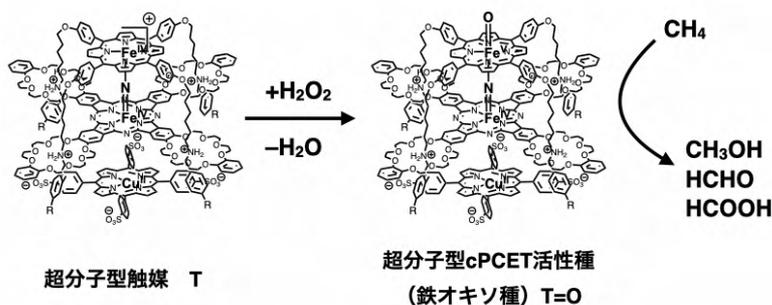
### 1. 研究開始当初の背景

石油資源枯渇に伴う資源問題は、今後人類が持続的に発展していくために必ず解決しなければならない極めて深刻な問題である。メタンは天然ガスの主成分であるとともにメタンハイドレートとして海底に多く存在することから、石油代替炭素資源として期待されている。しかし一方で、メタンは高いC-H結合解離エネルギーを持つため、低温定圧における化学変換が困難であり、現状では燃料として利用されているに過ぎない。このため、低エネルギーで高効率にメタンを有用物質へと変換できる触媒の開発が望まれている。

天然のメタン酸化細菌が持つメタンモノオキシゲナーゼは鉄や銅のオキシ種を利用して、温和な条件下で極めて高効率にメタンをメタノールへと変換することができる。これらの酵素が利用している金属オキシ種は、協奏的プロトン共役電子移動(cPCET)という、電子とプロトンが協奏的に移動するメカニズムを利用して、極めて低エネルギーでメタンの活性化を実現していることが明らかになってきた。このため、人工金属オキシ種などのcPCET型活性種を利用する分子触媒は人工メタン変換触媒の有力候補として期待されているものの、実際にメタンのC-H結合を常温付近の温和な条件下で活性化可能な化学種は数えるほどであり、しかもそれらを利用したメタン酸化触媒活性は酵素の数十分の1以下である。酵素を凌駕する活性を持つ触媒の実現には、新しい触媒反応活性種を創製する必要がある。

### 2. 研究の目的

応募者らは最近、**図 1** に示す超分子型触媒 **D** および **T** が過剰量の  $H_2O_2$  を含む  $100^\circ C$  以下の酸性水溶液中、メタンを触媒的にメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸へと変換可能であり、数あるメタン酸化分子触媒の中でも最高クラスの触媒活性を示すこと



**図 1.** 高活性な超分子型メタン酸化触媒 **D** および **T**。

を見出した (Y. Yamada, *et al.*, *New J. Chem.*, **43**, 11477-11482, **2019.**, *Chem. Eur. J.*, **25**, 3369-3375, **2019.**)。この反応の酸化活性種は  $H_2O_2$  と **D** または **T** との反応により生成した鉄オキシ種型 cPCET 活性種 **D=O** および **T=O** である。**D=O** や **T=O** をさらに進化させることができれば、天然酵素持つ高いメタン酸化触媒活性にさらに近づくことができると考えられる。

一般的に、**D=O**, **T=O** のような金属オキシ種型 cPCET 活性種による基質酸化反応では、  
 (1) 基質からの電子引き抜きに有利な低いSOMO (LUMO) を持つこと。  
 (2) 基質からのプロトン引き抜きに有利な高いbasicityを持つこと。  
 (3) 鉄イオン上に配位した  $H_2O_2$  の O-O 結合がヘテロリティックに開裂してオキシ種が効率よく生成するために、錯体分子から  $H_2O_2$  への電子供与が効率よく起こること (push 効果)。

の3点が特に重要なポイントであると考えられるが、**D** および **T** はポルフィリンとフタロシアニンという二種類のポルフィリノイド環を含む複雑な構造を有する上に、それらを取り巻く4重口タキサン構造の電子的影響も考えられるため、シンプルな構造を持つモデル錯体を合成して、それらの反応性を調べることにより、**D** や **T** が高い触媒活性を示す原因を解明するとともに、超分子型触媒へのフィードバックを図ることで、高活性なメタン酸化触媒開発への指針を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

図 2a に示した  $\mu$ -窒素架橋鉄フタロシアニンホモ二量体  $1^{+}$ 、 $\mu$ -窒素架橋鉄ポルフィリンホモ二量体  $2^{+}$ 、および  $\mu$ -窒素架橋鉄フタロシアニン-鉄ポルフィリンヘテロ二量体  $3^{+}$  を合成して、それぞれの構造・電子状態を単結晶 X 線構造解析、サイクリックボルタモグラムによって評価した。さらに、それぞれの化合物のシリカゲル担持触媒 ( $1^{+}/\text{SiO}_2$ ,  $2^{+}/\text{SiO}_2$ , および  $3^{+}/\text{SiO}_2$ ) を作製し、過剰量の過酸化水素を含む酸性水溶液中におけるメタン酸化触媒活性を評価して、構造・電子状態との関係性を議論した。

また、ポルフィリンやフタロシアニンとは異なる構造・電子状態を持つポルフィリノイドの一種である、ポルフィセンを導入した新奇な  $\mu$ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体  $4^{+}$ 、および  $5^{+}$  を合成して、それぞれの構造・電子状態を評価するとともに、それぞれの化合物のシリカゲル担持触媒を作製し、メタン酸化触媒活性を調べた (図 2b)。

#### 4. 研究成果

$1^{+}$  は我々の過去の報告に従って合成した。 $2^{+}$  および  $3^{+}$  については、鉄テトラフェニルポルフィリン、もしくは鉄テトラフェニルポルフィリンと鉄フタロシアニンの 1:1 混合物を 1-クロロナフタレン中で、過剰の  $\text{NaN}_3$  とともに  $280^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱した後、 $\text{I}_2$  により酸化することで得た。 $1^{+}$ 、 $2^{+}$ 、および  $3^{+}$  は全て反磁性の化合物であり、 $^1\text{H-NMR}$  で分析可能であった。これは、分子内の 2 つの鉄(IV)イオンが架橋窒素原子を介して反強磁性的に相互作用していることを示唆している。また、MALDI-TOF MS によってもそれぞれの化合物の理論的同位体ピークと一致するシグナルを確認した。

$1^{+}$ 、 $2^{+}$ 、および  $3^{+}$  の単結晶を得て、X 線構造解析を行った。 $1^{+}$  については、すでに我々の過去の論文で単結晶 X 線構造解析の結果を報告しているため、 $2^{+}$  および  $3^{+}$  の構造を図 3 に示した。 $2^{+}$  のポルフィリン環は平坦な  $\pi$  平面から大きく歪んでいた (図 3b) が、ヘテロ二量体  $3^{+}$  のポルフィリン環には大きな歪みは観察されなかった (図 3d)。 $2^{+}$  で観察されたポルフィリン環の歪みは、側鎖フェニル基間の立体反発によるものと考えられる。対照的に、 $3^{+}$  の鉄テトラフェニルポルフィリンの側鎖フェニル基は、鉄フタロシアニンのベンゼン環の間に位置し、立体反発を避けていた。

$1^{+}$ 、 $2^{+}$ 、および  $3^{+}$  の Fe 中心および Fe-N-Fe 中心の構造の比較を図 3e の表に示した。いずれも類似した構造を持つものの、特に Fe-N=Fe 中心の構造に着目すると、 $2^{+}$  の  $\mu$ -窒素と鉄イオン間の平均距離は  $1.64\text{\AA}$  であり、 $1^{+}$  とほぼ同じであった。両化合物に

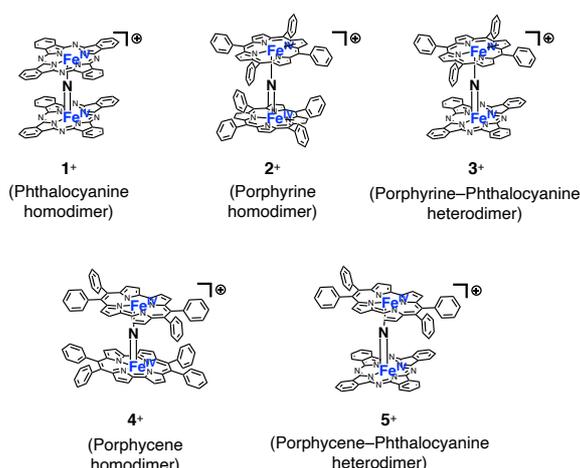


図 2. 本研究でメタン酸化活性を評価したモノカチオン性  $\mu$ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体。

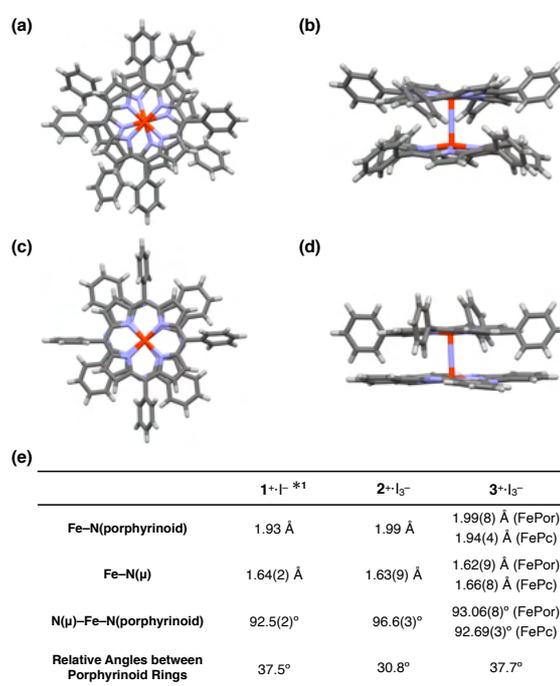


図 3.  $2^{+}$  の結晶構造の (a) 上面図および (b) 側面図。 $3^{+}$  の結晶構造の (c) 上面図および (d) 側面図。(e)  $1^{+}$ 、 $2^{+}$ 、および  $3^{+}$  の単結晶構造における主なパラメータの比較。

については、 $\mu$ -窒素は Fe-N-Fe 構造のほぼ中央に位置しており、 $1^{+}\cdot 1^{-}$ 、 $2^{+}\cdot 1_{3}^{-}$ では Fe-N 結合は 1.5 重結合性を持つと考えられる。一方  $3^{+}\cdot 1_{3}^{-}$ の場合、鉄ポルフィリン (Fe(Por)-N( $\mu$ )) の  $\mu$ -窒素と鉄イオン間の距離は 1.62(9)Å であり、鉄フタロシアニン (Fe(Pc)-N( $\mu$ )) の  $\mu$ -窒素と鉄イオン間の距離は 1.66(8)Å であった。Fe(Por)-N( $\mu$ )の方が Fe(Pc)-N( $\mu$ )よりも大きいということは、 $3^{+}\cdot 1_{3}^{-}$ では Fe(Por)-N( $\mu$ )の方が二重結合(Fe=N)の性質が強く、Fe(Pc)-N( $\mu$ )の方が単結合(Fe-N)の性質が強いことを示唆している可能性がある。

100mM の  $n\text{Bu}_4\text{N}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$ を含むピリジン溶液中での  $1^{+}\cdot 1^{-}$ 、 $2^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$ 、および  $3^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$ のサイクリックボルタモグラムを比較した結果を図 3 に示した。-0.58、-1.52、-1.74、-2.00 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>における  $1^{+}\cdot 1^{-}$ の 4 つの可逆的な 1e-還元波は鉄中心の還元によるものであり、-0.19 V における 1 つの不可逆な酸化波はフタロシアニン環の酸化によると帰属可能である。同様に、 $2^{+}\cdot 1_{3}^{-}$ の-0.82V と-1.69V の 2 つの可逆的な 1e-還元は鉄中心の還元には帰属でき、0.55V の不可逆な酸化波はフタロシアニン環の酸化に帰属できる。また、 $3^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$ についても同様に、-0.71、-1.52、-1.94 V の 3 つの可逆的な 1e-還元波は鉄中心の還元に起因し、0.53V の酸化波はフタロシアニン環の酸化に帰属できる。これは、DFT 計算の結果からも確認できた。

全体として、これらのモノカチオン性  $\mu$ -ニトリド架橋鉄ポルフィリノイド二量体の Fe(IV)Fe(IV)/Fe(III)Fe(IV)に帰属可能な還元電位は、テトラフェニルポルフィリンの数が増加するにつれて負にシフトした。一方、ポルフィリノイド環の酸化電位はより高い電位にシフトした。このように、ポルフィリノイド構造の違いが  $\mu$ -ニトリド架橋鉄ポルフィリノイド二量体の電子構造に大きく影響していることが確認された。

$1^{+}\cdot 1^{-}$ 、 $2^{+}\cdot 1_{3}^{-}$ 、および  $3^{+}\cdot 1_{3}^{-}$ の水溶液中での CH<sub>4</sub> および CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 酸化触媒活性を調べた。これらの錯体は水溶液に溶解しないため、シリカゲル担持触媒 ( $1^{+}\cdot 1^{-}/\text{SiO}_2$ 、 $2^{+}\cdot 1_{3}^{-}/\text{SiO}_2$  および  $3^{+}\cdot 1_{3}^{-}/\text{SiO}_2$ ) を調製した。CH<sub>4</sub> および CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> の酸化反応は、189 mM の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と 51 mM の TFA を含む酸性水溶液中で、1.0 MPa の CH<sub>4</sub> (または CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) 雰囲気下、60°C で 24 時間行った後、酸化生成物 (CH<sub>4</sub> 酸化では MeOH、HCHO、HCOOH、CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 酸化では EtOH、CH<sub>3</sub>CHO、AcOH、HCOOH) を GC-MS 分析で定量し、Table 1,2 にまとめた。

触媒による CH<sub>4</sub> 酸化活性を適切に評価するため、CH<sub>4</sub> 酸化については式(i),(ii)に従い、CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 酸化については式(iii),(iv)に従い、有効総ターンオーバー数(TTN<sub>eff</sub>)を定義した。CH<sub>4</sub> または CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> が存在しない場合 (N<sub>2</sub> 雰囲気下) で観察された少量の酸化生成物は、主に触媒のシリカゲル表面に吸着していた有機溶媒に由来すると考えられる。

(CH<sub>4</sub> oxidation)

$$\text{TTN}_{\text{eff}}(\text{CH}_4) = \text{TTN}_{(\text{CH}_4)} - \text{TTN}_{(\text{N}_2)} \quad (\text{i})$$

$$\text{TTN}_{(\text{CH}_4)} \text{ or } \text{TTN}_{(\text{N}_2)} = (\text{C}_{\text{MeOH}} + 2 \times \text{C}_{\text{HCHO}} + 3 \times \text{C}_{\text{HCOOH}}) / \text{C}_{\text{Cat}}, \quad (\text{ii})$$

(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> oxidation)

$$\text{TTN}_{\text{eff}}(\text{CH}_3\text{CH}_3) = \text{TTN}_{(\text{CH}_3\text{CH}_3)} - \text{TTN}_{(\text{N}_2)} \quad (\text{iii})$$

$$\text{TTN}_{(\text{CH}_3\text{CH}_3)} \text{ or } \text{TTN}_{(\text{N}_2)} =$$

$$(\text{C}_{\text{EtOH}} + 2 \times \text{C}_{\text{HCHO}} + 3 \times \text{C}_{\text{AcOH}} + 3 \times \text{C}_{\text{HCOOH}}) / \text{C}_{\text{Cat}}, \quad (\text{iv})$$

我々は以前、 $1^{+}\cdot 1^{-}$ が同様の反応条件下で CH<sub>4</sub>、および CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> 酸化触媒として機能するこ

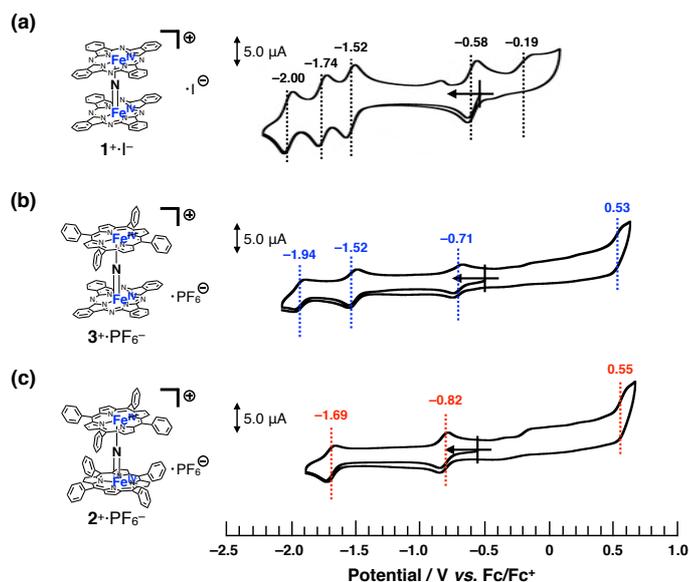


図 4. 100mM  $n\text{Bu}_4\text{N}^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$ を含むピリジン溶液中での(a)  $1^{+}\cdot 1^{-}$ 、(b)  $3^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$ 、および(c)  $2^{+}\cdot\text{PF}_6^{-}$ のサイクリックボルタモグラムの比較。Scan rate : 100 mV/s.

とを報告した。 $1^{+}\text{-I}/\text{SiO}_2$ による $\text{CH}_3\text{CH}_3$ の酸化反応は、 $\cdot\text{OH}$ をクエンチできるラジカル捕捉剤である $\text{Na}_2\text{SO}_3$ が過剰量存在する条件下で有意にクエンチされなかったことに加えて、24時間の反応で触媒が大きくブリーチングこともなかったことから、 $\cdot\text{OH}$ を介したフェントン型反応ではなく、高原子価の鉄オキソ種(**1-oxo**)を介して進行したものと考えられる。対照的に、 $2^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ および $3^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ は、この反応条件下では $\text{CH}_4$ 酸化活性を示さなかった(図5a)が、 $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 酸化活性を示した(図5b)。しかしながら、それらの触媒 $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 酸化活性は、 $1^{+}\text{-I}/\text{SiO}_2$ よりも有意に低いことがわかった。さらに、 $2^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ および $3^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ の $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 酸化反応は、過剰量の $\text{Na}_2\text{SO}_3$ の存在下で明らかにクエンチされた(Table 2のエントリー5および8)。また、 $2^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ および $3^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ は、これらの反応条件下で24時間酸化しても明らかな色の脱色を示さなかったことから、フェントン型反応が連続的におこった可能性が低い。

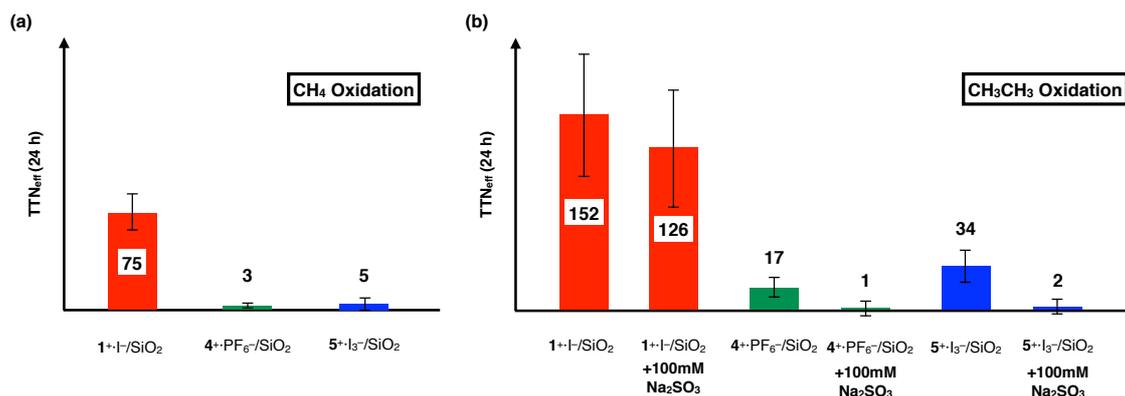


図5 過剰量の過酸化水素を含む酸性水溶液中、60 °Cにおける(a)メタン酸化反応、および(b)エタン酸化反応の結果。

$\text{H}_2\text{O}_2$ 存在下での $2^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ および $3^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ のESI-TOF MS実験によって、高原子価の鉄オキソ種(**4-oxo**および**5-oxo**)の生成が確認されたことを併せて考えると、**1**および**1<sup>+</sup>**の場合と同様に、**2<sup>+</sup>**および**3<sup>+</sup>**の高原子価の鉄オキソ種は反応系中において実際に生成したものと考えられる。一方で、 $2^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ および $3^{+}\text{-I}_3/\text{SiO}_2$ を用いた $\text{CH}_3\text{CH}_3$ (または $\text{CH}_4$ )の酸化反応の大部分は、 $\cdot\text{OH}$ に起因すると考えられるが、この $\cdot\text{OH}$ は、**2<sup>+</sup>**および**3<sup>+</sup>**の少量の分解生成物から触媒的に生成した可能性がある。

以上の結果は、**4-oxo**および**5-oxo**の触媒的アルカン酸化能が**1-oxo**のそれよりはるかに低いことを示唆している。結晶構造における**1<sup>+</sup>**、**2<sup>+</sup>**、**3<sup>+</sup>**のFe-N=Fe中心骨格の構造が極めて似通っていることから考えると、これらの触媒活性の違いは、サイクリックポルタンメトリー研究で示されたように、ポルフィリンとフタロシアニンの電子構造の違いに由来する可能性がある。特に、ポルフィリノイド環の1電子酸化電位の違いから考えて、**1<sup>+</sup>**のフタロシアニン部位が、**2<sup>+</sup>**のフタロシアニン部位や**3<sup>+</sup>**のポルフィリン部位よりも電子豊富であることが示唆されており、この違いが反応性の違いに結びついた可能性がある。

以上のことから、超分子型メタン酸化触媒DおよびTの高い反応性は、そのロタキサン側鎖および三階建てスタッキング構造の効果が高いものと推測される。

このように、過酸化水素を酸化剤とする $\mu$ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体を用いたアルカン酸化において、 $\mu$ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体のポルフィリノイド環はその反応性を議論する上で極めて重要であることが分かった。このことから我々は、ポルフィリンやフタロシアニンとは異なる構造・電子状態を持つポルフィリノイドの一種である、ポルフィセンを導入した新奇な $\mu$ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体**4<sup>+</sup>-I<sub>3</sub><sup>-</sup>**、および**5<sup>+</sup>-I<sub>3</sub><sup>-</sup>**を合成して、それぞれの構造・電子状態を評価するとともに、それぞれの化合物のシリカゲル担持触媒(**4<sup>+</sup>-I<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>**、および**5<sup>+</sup>-I<sub>3</sub><sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>**)を作製し、メタン酸化触媒活性を調べたが、これらの触媒はオキソ種が不安定であり、過酸化水素が存在する酸性水溶液中において、速やかに分解することが明らかになった。

今後、さらに異なるポルフィリノイドを導入した $\mu$ -窒素架橋鉄ポルフィリノイド二量体を合成して、その物性と反応性の相関を明らかにする予定である。

## 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 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasuyuki Yamada*, Yusuke Miwa, Yuka Toyoda, Quan Manh Phung, Kin-ichi Oyama, Kentaro Tanaka*	4. 巻 13
2. 論文標題 Evaluation of CH4 oxidation activity of high-valent iron-oxo species of a $\mu$ -nitrido-bridged heterodimer of iron porphycene and iron phthalocyanine	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 1725-1734
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CY01980A	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 Yasuyuki Yamada,* Kentaro Morita, Takuya Sugiura, Yuka Toyoda, Nozomi Mihara, Masanari Nagasaka, Hikaru Takaya, Kiyohisa Tanaka, Takanori Koitaya, Naoki Nakatani, Hiroko Ariga-Miwa, Satoru Takakusagi, Yutaka Hitomi, Toshiji Kudo, Yuta Tsuji, Kazunari Yoshizawa, and Kentaro Tanaka*	4. 巻 3
2. 論文標題 Stacking of a Cofacially Stacked Iron Phthalocyanine Dimer on Graphite Achieved High Catalytic CH4 Oxidation Activity Comparable to That of pMMO	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 823-833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacsau.2c00618	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yasuyuki Yamada, Hiroaki Nakajima, Chisa Kobayashi, Yoshiaki Shuku, Kunio Awaga, Shigehisa Akine, Kentaro Tanaka	4. 巻 29
2. 論文標題 Synthesis of Isomeric Tb3+-Phthalocyanine Double-Decker Complexes Depending on the Difference in the Direction of Coordination Plane and Their Magnetic Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry, A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202203272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202203272	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 Yamada Yasuyuki, Iida Hayato, Shibano Shinya, Mihara Nozomi, Kato Tatsuhisa, Tanaka Kentaro	4. 巻 28
2. 論文標題 Significant Effect of the Flexibility of Bridging Alkyl Chains on the Proximity of Stacked Porphyrin and Phthalocyanine Conjugated with a Fourfold Rotaxane Linkage	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200819
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202200819	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 Yamada Yasuyuki、Miwa Yusuke、Toyoda Yuka、Uno Yoshiki、Phung Quan Manh、Tanaka Kentaro	4. 巻 53
2. 論文標題 Effect of porphyrin ligands on the catalytic CH <sub>4</sub> oxidation activity of monocationic $\mu$ -nitrido-bridged iron porphyrinoid dimers by using H <sub>2</sub> O as an oxidant	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 6556 ~ 6567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT04313D	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8件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 山田 泰之
2. 発表標題 担持型鉄錯体触媒によるメタン酸化ー超分子化学の発想に基づいて人工メタン酸化分子触媒の活性を天然酵素のレベルまで高めるー
3. 学会等名 2022年度高難度選択酸化反応研究会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuyuki Yamada
2. 発表標題 Development of Highly Potent Methane Oxidation Catalysts Based on Double-Decker-Type Iron Porphyrinoids
3. 学会等名 10th Asian Biological Inorganic Chemistry (AsBIC10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyuki Yamada
2. 発表標題 Potent Methane Oxidation Catalyst Achieved by Close Stacking of Double-Decker-Type Iron Phthalocyanine Complex on Graphite Surface
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyuki Yamada, Yuka Toyoda, Takuya Sugiura, Kentaro Morita, Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Highly Potent Methane Oxidation Catalyst Achieved by Close Stacking of Double-Decker-Type Iron Phthalocyanine Complex on Graphite Surface
3. 学会等名 ICPAC Kotakinabaru 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuyuki Yamada
2. 発表標題 Direct Observation of Electrochemically Generated High-Valent Iron-Oxo Species That can be Utilized for CH <sub>4</sub> Oxidation Reaction
3. 学会等名 UVSOR III+MAX IV International Workshop "Frontier of Soft X-ray Spectroscopy for Chemical Processes in Solutions" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuyuki Yamada
2. 発表標題 How to Utilize Supramolecular Methodology for Achieving Highly Potent Artificial Oxygenase
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会シンポジウム "Designer Metalloenzyme and Beyond" (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 泰之
2. 発表標題 高活性メタン酸化触媒創製に超分子化学の発想で挑む
3. 学会等名 第56回酸化反応討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 泰之
2. 発表標題 分子組織化学の発想でつくる難分解性有機物資源化触媒
3. 学会等名 豊秋奨学会2022交流同窓会講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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

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