

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620045

研究課題名(和文)多核金属触媒の分子設計に基づく炭素循環型人工光合成システムの開発

研究課題名(英文)Development of Artificial Photosystem with a Carbon Cycle by Designing Multinuclear Metal Complex Catalysts

研究代表者

棚瀬 知明 (TANASE, Tomoaki)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：50207156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では最終的な目標として、水と二酸化炭素からギ酸と酸素を生成する炭素循環型人工光合成システムの開発を目指し、水の酸化と二酸化炭素のギ酸への還元を触媒する金属多核錯体の設計を行った。具体的には、酸化触媒としてジイミン系配位子を含むマンガン8, 12, 13, 14核オキソ錯体を合成し、それらの詳細な構造や酸化還元特性について検討を行った。また、還元触媒としてはSPPS型4座配位子によるNiM異種金属2核ヒドリド錯体(M = Rh, Ir)や直鎖状4座ホスフィン配位子を用いた銅2, 4核ヒドリド錯体を合成し、その構造を明らかにするとともに二酸化炭素との反応を行った。

研究成果の概要(英文)：This project intended to develop effectively designed multinuclear metal complexes which catalyze photo-induced oxidation of water and hydrogenation of carbon dioxide to formic acid, with an aim of establishing artificial photosystem by utilizing a carbon cycle as final goal. In the period of the project, octa-, dodeca-, trideca-, and tetradecanuclear manganese oxo clusters with diimino ligands were synthesized for candidates of oxidation catalysts, and their detailed structures and redox properties were investigated, and for reduction catalysts, hydride-bridged NiM (M = Rh, Ir) heterodinuclear complexes with a SPPS tetradentate ligand, and the hydride-bridged di- and tetranuclear copper complexes supported by a linear tetraphosphine ligand were prepared and characterized, and their reactions with carbon dioxide were examined.

研究分野：錯体化学, 有機金属化学, 生物無機化学, ナノ分子化学

キーワード：多核金属錯体 金属触媒 人工光合成 二酸化炭素 マンガンクラスター ヒドリド錯体 多座配位子
多座ホスフィン

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーである太陽光を利用した循環型社会の構築は今後人類が克服すべき最も重要な課題であり、化学全般でそれを念頭においた取り組みが多く見られるが、未だ実用的な観点から将来的方向性が定まらないのが現状である。太陽光エネルギーを利用する点では、植物が行う光合成は一つの目指すべき最終点を示していると考えられるが、系全体は複雑で多岐に及ぶため、一概に「人工光合成」といってもその一部のみに関連するものが多く、システムとして戦略的に取り組む研究例は少ない。光合成は、「可視光を利用した水の酸化による NADPH と ATP の生成 (明反応)」と「二酸化炭素を原料としたカルビン回路によるグルコースの生成 (暗反応)」の二つに大別されるため、水を最終生成物とした明反応に対する人工系が注目を集めているが (Nocera, *Energ. Env. Sci.* 2001, 4, 499; Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 926; Arakawa, *Nature* 2001, 141, 625), 化石炭素資源の枯渇などの問題を考えた場合、二酸化炭素の還元過程を含む暗反応に対する人工系を組み合わせ、いわゆる炭素循環型人工光合成を念頭に置いたシステム開発が重要である。この場合、どのような炭素変換過程を対に考えるかによっては、必ずしも水素発生の標準還元電位まで電子を光励起する必要がなく、効率の良いエネルギー戦略を模索することが可能になる。

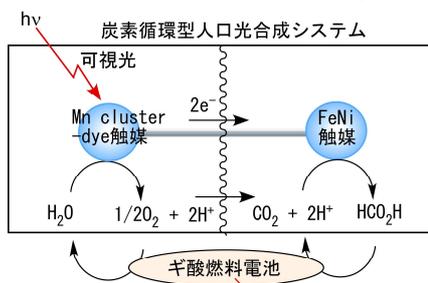


図1. 本研究で目指すシステムの概略図

2. 研究の目的

本研究ではこのような考え方を背景に、水と二酸化炭素からギ酸と酸素を生成する人工光合成システムの開発を目指す (図1)。明反応・暗反応に対する2つの触媒は多核金属中心の分子設計を基盤に開発を行う。植物が行う光合成系 II では Ca^{2+} イオンを含むマンガン四核オキソクラスターとクロロフィル (P680) 等の有機色素の組み合わせが光触媒として用いられており、特に水の酸化を促進する酸素発生中心 (OEC) の構造が明らかになりつつある。本研究では、申請者がこれまでに合成した多座カルボキシル配位子を用いたマンガン多核クラスターと種々の光増感ユニットとの連結を通じて OEC 機能モデルの開発を目指す。また、二酸化炭素の水素イオンと電子によるギ酸への還元は、ヒドロゲナーゼや CO デヒドロゲナーゼの活性中心に見られる異種金属二核中心 (NiFe 等) の機

能を模倣した分子設計を行う。また、安価な銅多核中心を用いた二酸化炭素還元触媒の開発も試みる。

3. 研究の方法

本研究の発想の独自性は、分子科学的に多核金属中心を設計し、水の光酸化触媒と二酸化炭素の還元触媒を組み合わせるとの合理的なシステムを構築するところにある。特に、光合成系 II 酸素発生中心 (OEC) で機能する CaMn_4 オキソクラスターの詳細な構造が近年明らかにされつつあるが (Ferreira, *Science* 2004, 303, 1831), 積極的に機能モデルとなる Mn クラスターを合成する試みは非常に限られているのが現状である (Kanady, *Science* 2011, 333, 733)。

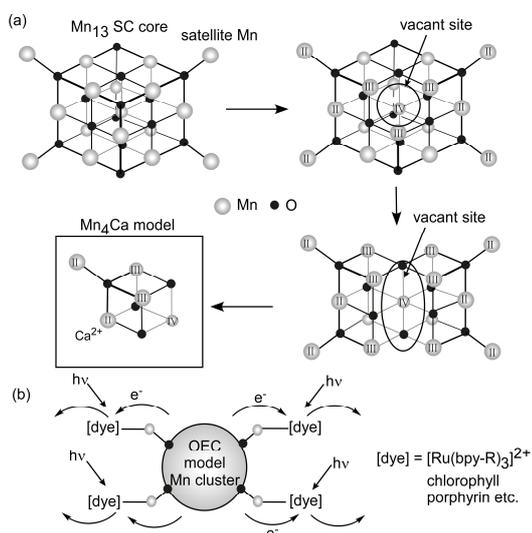


図2. (a) 酸素発生中心モデルの構築と (b) 光増感ユニットの連結

申請者は最近、多座カルボキシル配位子 (Kemp's triacid) を用いることで $\{\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_{10}\text{Mn}^{\text{II}}_2\}$ からなるスーパーキューバン Mn_{13} 骨格に4個の Mn^{II} サテライトが結合した Mn_{17} 錯体を系統的に合成しその構造を明らかにした (Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 4325)。本研究では、このような Mn_{17} 錯体を出発点とし構造の一部を分解することにより OEC モデルとなる混合原子価 Mn クラスターを合成し、さらに、 Mn^{II} サテライトに光増感剤となる有機色素を連結することで光誘起多電子移動を可能とする混合原子価 Mn 多核中心を設計する (図2)。一方、二酸化炭素の還元に関しては、 CO_2 と H_2 との反応によるギ酸の生成を触媒する遷移金属錯体は多くの報告があるが (Gong, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3703), 生体機構では電子移動とプロトン移動が別経路で組み合わせられており (PCET 機構, Meyer, *Chem. Rev.* 2007, 107, 5004), 特に水素の生成や不均化を促進するヒドロゲナーゼや二酸化炭素の一酸化炭素への還元やその逆反応を触媒する CO デヒドロゲナーゼ (Dobbek, *Science* 2007, 318, 1461) ではスルフィド架橋された NiFe 等の異種金属二核中心が機能している。このようなことから、本研

究ではチオラト架橋された二核金属中心 MM' を構築し、図3に示す PCET 機構に基づく二酸化炭素のギ酸への変換を試みる。単核の Ru や Pd 錯体を用いた二酸化炭素の電気化学的還元反応の報告はあるが、異種金属二核中心を用いた例はなく、他の基質の還元にも応用可能な系といえる。また、安価な銅多核中心を用いた二酸化炭素還元触媒の開発も試みる。

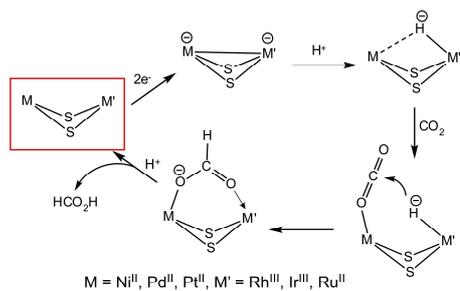


図3. 二酸化炭素還元触媒の概念

4. 研究成果

(1) 混合原子価マンガン多核錯体と光増感剤の連結による水の光酸化触媒の分子設計
 申請者はこれまでに、多座カルボキシラト配位子(Kemp's triacid (H_3kta))を用いることで Mn_{17} 錯体を系統的に合成しその構造を明らかにした(Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 4325)。これらクラスターは、中央部に Mn_{13} スーパーキューバン(SC)骨格を有し、さらに4個の Mn^{II} がその周囲に結合した構造をもつ(図2a)。SC骨格の頂点に位置する μ_3 -オキソ基は3個の Mn^{III} に結合しているが、オキソ基をアルコキシ基やヒドロキシ基に代えると、それに結合する Mn^{III} イオンの一部が Mn^{II} に還元され柔軟で置換活性なサイトを生成する。また、弱酸との反応により SC 骨格の一部を開放した反応場を構築することも可能である。本研究ではこのようなクラスター骨格変換反応により OEC 活性中心の機能モデルとなる混合原子価マンガン多核中心による多電子酸化還元活性な反応場を構築する目的で、 Mn_{17} 錯体と種々のプレーンステッド酸との反応を行い、 Mn_{14} 、 Mn_{12} 、 Mn_8 骨格を有する平面型マンガンクラスターの合成 ($[Mn_{14}O_{10}(kta)_4(AcO)_6(bpy)_4(dmf)_2](BF_4)_4$, $[Mn_{12}O_8(OH)_2(kta)_4(H_2kta)_2(bpy)_2(AcO)_4(dmf)_2]$, $[Mn_8O_5(AcO)_4(kta)_2(bpy)_4(H_2O)](BF_4)_4$ 等)と構造決定に成功したが、水の酸化触媒となり得る OEC 機能モデル開発には至らなかった。このようなことから、より小核数の原料錯体を合成する目的で、Kemp's triacid に代え新たに Kemp's triacid imide ($Me_3C_6H_6(CO_2H)-(C_2O_2NR)$; R = H (HL^1), $PhCH_2CH_2$ (HL^2), $2-pyCH_2$ (HL^3))を配位子として Mn 錯体の合成を行った。この場合は SC 骨格のみからなる Mn_{13} 錯体が生成し ($[Mn_{13}O_8(MeO)_6(L^1)_6]$, $[Mn_{13}O_8(OH)_2(OMe)_2(L^3)_6(H_2O)_2]$ 等)、その構造を明らかにした。現在、 Mn_{13} 錯体の酸分解による小クラスターの合成とそれらの酸化還

元特性について研究を進めている。本項目では、電気化学的な水の酸化触媒となり得る Mn クラスターの合成には至らなかったため、光増感ユニット[dye]の導入については今後検討を進める予定である。Mn クラスター以外にも、アミノアルコール多座配位子を用いて、Co, Ni, Mn, Cu, Zn 等の異種金属多核錯体を合成し、その構造を明らかにするとともに酸化還元特性について分析を行った。

(2) 異種金属二核金属錯体による二酸化炭素還元触媒の分子設計
 ヒドロゲナーゼや CO デヒドロゲナーゼの活性中心に存在するスルフィド架橋 NiFe 中心から着想を得、本項目では二酸化炭素のギ酸への電気化学的還元を触媒する異種金属二核錯体の合成を試みた(図4)。まず、SPPS 型配位子 (*meso*-bis[(mercaptoethyl)phenylphosphino]propane = *meso*-1,3- H_2meppp)を用いた NiRh 錯体を合成しギ酸ナトリウムとの反応から一連の $[Cp^*M^*(\mu-H)M(SPPS)]^+$ ($M = Ni, Pd, Pt$; $M' = Rh, Ir$)が得られることを見出した。特に、Ni(II)Rh(III)、Ni(II)Ir(III)ヒドリド錯体は水中でも安定で、その構造を X 線結晶構造解析で明らかにするとともに、各種スペクトルにより反応性について研究を行った。合成法からも明らかのように、本錯体はギ酸によるアルデヒド類の還元触媒になるが、条件を検討することにより二酸化炭素の電気化学的還元触媒になる可能性もあり、現在反応条件等の検討を進めている。また、このような研究過程で、形式的に Cp^*H が還元的脱離した Ni(II)Rh(I)及び Ni(II)Ir(I)錯体が得られることを見出した。特に、XylNC を補助配位子に用いた Ni(II)Ir(I)錯体 ($[NiIr(XylNC)_2(SPPS)]^+$)は温和な条件で種々のシラン類と反応し、Si-H が Ir 中心に酸化的付加した異種金属二核錯体を与える。現在、このような錯体と二酸化炭素との反応を行い、二酸化炭素のヒドロシリル化触媒としての可能性を検討している。

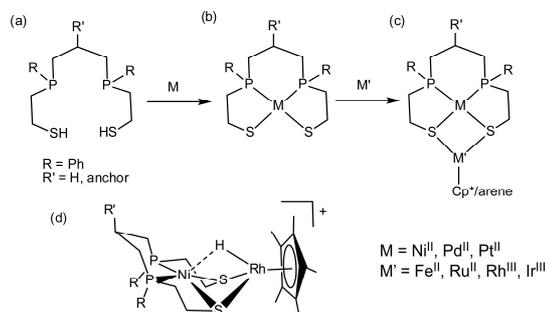


図4. SPPS配位子を用いた異種金属二核錯体の合成

(3) 銅二核錯体による二酸化炭素還元触媒の分子設計
 安価な銅多核中心を用いた二酸化炭素還元触媒の開発も試みた。直鎖状4座ホスフィン配位子 *dpmppm* (*meso*-bis[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino]methane)で支持した銅2核および銅4核ヒドリド錯体を合成し ($[Cu_2(\mu-H)(dpmppm)_2]X$, ($X = BF_4, PF_6$), $[Cu_4(\mu-H)_3(dpmppm)_2]X$), これら錯体の

構造を明らかにしたところ、ヒドリドは dpmpm のリン上のフェニル基によって外部から大きく保護されることで安定化していることが明らかとなった。これら錯体は温和な条件下で 1 気圧の二酸化炭素と反応してホルマト錯体に変換し、さらにプロトン化によってギ酸が生成する。銅 2 核ヒドリド錯体の銅-ヒドリド結合間への二酸化炭素挿入に関して DFT 法による理論計算をおこなったところ、dpmpm が配位した $\text{Cu}_2(\mu\text{-H})$ ユニットへの二酸化炭素挿入反応は、銅二核骨格を保持したままヒドリドが外圍形で二酸化炭素に求核攻撃することにより進行することが明らかとなった。本系は、銅錯体が多核骨格を保持したまま、銅-ヒドリド結合に二酸化炭素が挿入したはじめての例である。今後、これら銅 2 核、4 核錯体を触媒に用いた二酸化炭素の水素化やヒドロシリル化反応について検討を行う予定である。銅以外にも、水素化触媒となり得る白金及びパラジウム等の貴金属を用いた多核錯体について合成と酸化還元特性を中心に研究を行った。

(4) 多核金属触媒を用いた化学修飾電極の創製 本研究で合成した多核金属触媒を用いた化学修飾電極を作製した。水の酸化に関する触媒の開発には至っていないが、還元側の化学修飾電極に関してはいくつかの試行実験を行った結果、クラスター化合物を有機連結配位子で高分子化しそれを Nafion で薄膜化する手法が有効であることを見出した。今後、このような手法を用いて系統的に金属多核錯体を用いた化学修飾電極を作製し、最終的には人工光合成システムの開発につなげたい。

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 20 件)

T. Tanase, K. Yamamoto, K. Nakamae, B. Kure, and T. Nakajima, Synthesis and Structure of Trihydride Hexaplatinum Complex Supported by Triphosphine Ligands, $[\text{Pt}_6(\mu\text{-H})(\text{H})_2(\mu\text{-dpmp})_4]\text{-BH}_4$ (dpmp = bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine), *J. Organomet. Chem.*, 814, (2016) 35-41. (査読あり)

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.04.031

T. Nakajima, C. Yamashiro, M. Taya, B. Kure, and T. Tanase, Systematic Synthesis of Di-, Tri-, and Tetranuclear Homo- and Heterometal Complexes Using a Mononuclear Copper Synthone with a Tetradentate Amino Alcohol Ligand, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016), in press. (査読あり)

DOI: 10.1002/ejic.201600142

T. Tanase, K. Koike, M. Uegaki, S. Hatada, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, and T. Nakajima, Electron-rich Linear Triplatinum Complexes Stabilized by a Spinning Tetrphosphine, Tris(diphenylphosphinomethyl)phosphine, *Dalton*

Trans. 45 (2016) 7209-7214. (査読あり)

DOI: 10.1039/c6dt00624h

T. Nakajima, S. Noda, M. Sakamoto, A. Matsui, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, and T. Tanase, Oxidative Addition of Aromatic *ortho* C-H Bond of Tetrphosphine to Asymmetric Diridium(I) Centers, *Dalton Trans.* 45 (2016) 4747-4761. (査読あり) DOI: 10.1039/c5dt04725k

T. Tanase, M. Chikanishi, K. Morita, K. Nakamae, B. Kure, and T. Nakajima, Gold and Silver Chains Supported by Linear Hexaphosphine Ligands, *Chem. Asian. J.*, 10 (2015) 2619-2623. (査読あり) DOI: 10.1002/asia.201500876

T. Tanase, S. Hatada, S. Noda, H. Takenaka, K. Nakamae, B. Kure, and T. Nakajima, Stepwise Expansion of Pd Chains from Binuclear Palladium(I) Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 8298-8309. (査読あり)

doi:10.1021/acs.inorgchem.5b00950

T. Tanase, A. Yoshii, R. Otaki, K. Nakamae, Y. Mikita, B. Kure, and T. Nakajima, Synthesis and Structures of Dinuclear Rh^{III} and Ir^{III} Complexes Supported by a Tetrphosphine, *meso*- or *rac*-Bis{[(diphenylphosphinomethyl)phenyl]phosphino}methane, *J. Organomet. Chem.*, 797 (2015) 37-45. (査読あり)

doi:10.1016/j.jorganchem.2015.07.033

K. Nakamae, Y. Takemura, B. Kure, T. Nakajima, Y. Kitagawa, and T. Tanase, Self-Alignment of Low-Valent Octanuclear Palladium Atoms, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 1016-1021. (査読あり)

doi:10.1002/anie201409511

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, and T. Tanase, Facile Insertion of Carbon Dioxide into $\text{Cu}_2(\mu\text{-H})$ Dinuclear Units Supported by Tetrphosphine Ligands, *Chem. Asian J.*, 9 (2014) 3106-3110. (査読あり)

doi:10.1002/asia.201402900

T. Nakajima, M. Tsuji, N. Hamada, Y. Fukushima, B. Kure, and T. Tanase, Synthesis and Structures of Pd_2M_2 (M = Cu, Au) and Pd_2M (M = Cu, Ag) Nixed-Metal Complexes Supported by NPPN Tetradentate Ligands, *J. Organomet. Chem.* 768 (2014) 61-67. (査読あり)

doi:10.1016/j.jorganchem.2014.06.022

B. Kure, M. Sano, T. Nakajima, and T. Tanase, Systematic Heterodinuclear Complexes with $\text{MM}'(\mu\text{-meppp})$ Centers That Tune Property of a Nesting Hydride, M = Ni, Pd, Pt; M' = Rh, Ir; H_2meppp = *meso*-1,3-Bis[(mercaptoethyl)phenylphosphino]-propane, *Organometallics*, 33 (2014) 3950-3965. (査読あり)

doi:10.1021/om500410f

T. Nakajima, K. Seto, A. Scheurer, B. Kure, T. Kajiwarra, T. Tanase, M. Mikuriya, and H. Sakiyama, Tetranuclear Nickel and Cobalt Complexes with an Incomplete Double-Cubane

Structure – Homo- and Heterometallic Complexes and Their 1D Coordination Polymers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2014) 5021-5033. (査読あり)
doi:10.1002/ejic.201402536.

T. Tanase, C. Yamamoto, B. Kure, and T. Nakajima, One-dimensional Anisotropic Metal Organic Module Containing a Pt₆ Chain Terminated with Redox Active Ferrocenyl Units, *Chem. Lett.*, 43 (2014) 913-915. (査読あり)
doi:10.1246/cl.140161

E. Goto, R. A. Begum, C. Ueno, A. Hosokawa, C. Yamamoto, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Kajiwara, and T. Tanase, Electron-Deficient Pt₂M₂Pt₂ Hexanuclear Metal Strings (M = Pt, Pd) Supported by Triphosphine Ligands, *Organometallics*, 33 (2014) 1893-1904. (査読あり) doi:10.1021/om401211d

T. Tanase, R. Otaki, T. Nishida, H. Takenaka, Y. Takemura, B. Kure, T. Nakajima, Y. Kitagawa, and T. Tsubomura, Strongly Luminous Tetranuclear Gold(I) Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands, *meso-* or *rac*-Bis[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino]methane, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 1577-1596. (査読あり) doi:10.1002/chem.201303729

Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, and T. Kawai, Systematic Conversion of Single Walled Carbon Nanotubes into n-type Thermoelectric Materials by Molecular Dopants, *Scientific Reports*, 3 (2013) 3344. (査読あり)
doi:10.1038/srep03344.

T. Nakajima, Y. Fukushima, M. Tsuji, N. Hamada, B. Kure, and T. Tanase, Configurational Isomerization of Dinuclear Iridium and Rhodium Complexes with a Series of NPPN Ligands, 2-PyCH₂(Ph)P(CH₂)_nP(Ph)CH₂-2-Py (Py = pyridyl, n = 2-4), *Organometallics*, 32 (2013) 7470-7477. (査読あり)
doi:10.1021/om400965j

T. Tanase, S. Hatada, A. Mochizuki, K. Nakamae, B. Kure, and T. Nakajima, Flexible, Linear Tetranuclear Palladium Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands with Electron-Withdrawing Groups, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 15941-15952. (査読あり)
doi:10.1039/c3dt51433a

T. Nakajima, M. Sakamoto, S. Kurai, B. Kure, and T. Tanase, Reversible Dioxxygen Binding on Asymmetric Dinuclear Rhodium Centres, *Chem. Commun.* 49 (2013) 5250-5252. (査読あり)
doi:10.1039/c3cc41815d

B. Kure, T. Nakajima, and T. Tanase, Synthesis and Structure of a Dinuclear Ni^{II}Ir^{III} Hydride Complex Supported by a N₃S₂ Bridging Ligand: Comparison of Property and Reactivity of Dinuclear Ni^{II}(μ-H)M^{III} Units (M = Rh, Ir) in Aqueous Media, *J. Organomet. Chem.* 733 (2013) 28-35. (査読あり)
doi:10.1016/j.jorganchem.2013.03.005.

[学会発表](計19件)

T. Tanase, Self-alignment of Low-Valent Palladium Chains, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015/12/16, Honolulu (USA). (招待講演)

K. Yamamoto, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, A Linear Hexanuclear Platinum Trihydride Complex Supported by Triphosphine Ligands, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015/12/16, Honolulu (USA).

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Redox Properties of Linear Octanuclear Palladium Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015/12/16, Honolulu (USA).

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2015/10/24, Fuzhou (China). (招待講演)

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, The 2nd Japan-Singapore-Taiwan Trilateral Symposium in Coordination Chemistry, 2015/8/8, National University of Singapore (Singapore). (招待講演)

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, A Possibility of Self-Alignment, The 2nd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2014/9/17, Tokyo (Japan). (招待講演)

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014/7/22, Singapore (Singapore). (招待講演)

T. Nakajima, K. Seto, F. Hosokawa, I. Shimizu, A. Scheurer, B. Kure, T. Kajiwara, M. Mikuriya, T. Tanase, Wheel-Shaped Icosanuclear Homo- and Heterometallic Complexes of Ni^{II}, Co^{II}, and Cu^{II} Ions Supported by Unsymmetrical Aminoalcohol Ligands, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014/7/21, Singapore (Singapore).

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Cage-Type Copper Hydride Clusters Supported by Tetrphosphine Ligands, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014/7/22, Singapore (Singapore).

T. Nakajima, M. Sakamoto, S. Noda, B. Kure, T. Tanase, Reversible Dioxxygen Binding on Asymmetric Dinuclear Rhodium Centers, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014/7/14, Sapporo (Japan).

B. Kure, M. Sano, T. Nakajima, T. Tanase,

Heterodinuclear Complexes with $MM'(\mu\text{-meppp})$ Cores (M = Ni, Pd, Pt; M' = Rh, Ir) That Tune the Properties of a Nesting Hydride, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014/7/17, Sapporo (Japan).

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, T. Tanase, Reduction of Carbon Dioxide with Copper Hydride Complexes Supported by Tetraphosphine, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014/7/15, Sapporo (Japan).

T. Tanase, Self-Alignment of Low-Valent Extended Metal Atom Chains, International Symposium on Coordination Programming 2014, 2014.1.20, Tokyo (Japan). (招待講演)

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013, 2013.12.4, Beijing (China). (招待講演)

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Reduction of Carbon Dioxide with Copper Hydride Complexes Supported by Tetraphosphine Ligand, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013, 2013/12/03, Beijing (China).

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium, 2013.11.27, Nara (Japan). (招待講演)

M. Sano, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Dithiolate-bridged Heterodinuclear Complexes, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013, 2013/11/26, Nara (Japan).

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Reduction of Carbon Dioxide with Copper Hydride Complexes Supported by Tetraphosphine, dpmpm, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry Symposium 2013, 2013/11/2, Nara (Japan).

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains, The 1st Japan-Taiwan-Singapore Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2013.6.29, Osaka (Japan). (招待講演)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~tanase/>

TanaseGroup/

6 . 研究組織

(1)研究代表者

棚瀬 知明 (TANASE, Tomoaki)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号 : 50207156