

様式6 (第15条第1項関係) (採択年度=平成26年度以降)

平成27年 4月 8日

独立行政法人
日本学術振興会理事長 殿

研究機関の設置者の所在地	〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町字木市29番	
研究機関の設置者の名称	国立大学法人名古屋工業大学	
代表者の職名・氏名	学長・鶴飼 裕之 (記名押印)	
代表研究機関名 及び機関コード	名古屋工業大学	13903

平成26年度戦略的国際研究交流推進事業費補助金
実績報告書

戦略的国際研究交流推進事業費補助金取扱要領第15条第1項の規定により、実績報告書を提出します。

整理番号	R2606	補助事業の完了日	平成27年 3月 31日	関連研究分野 (分科細目コード)	無機化学 (5203)
------	-------	----------	--------------	---------------------	----------------

補助事業名 (採択年度) 分子性金属システムによる酸素と窒素の化学のための戦略的国際研究網の構築 (平成26年度)	補助金支出額 (別紙のとおり) 26,250,000円
--	--------------------------------

代表研究機関以外の協力機関
大阪大学、兵庫県立大学

海外の連携機関
梨花女子大学校、ブリティッシュコロンビア大学、エアランゲン・ニュルンベルク大学、スタンフォード大学、大邱慶北科学技術院、ベルリン自由大学

1. 事業実施主体

フリガナ 担当研究者氏名	所属機関	所属部局	職名	専門分野
主担当研究者 増田 秀樹 マズダ ヒデキ	名古屋工業大学	大学院工学研究科	教授	錯体化学
担当研究者 船橋 靖博 オグラ タカシ 小倉 尚志 オオタ タケヒロ 太田 雄大 イノマタ トモヒコ 猪股 智彦 (H26.12.26追加) 計5名	大阪大学 兵庫県立大学 兵庫県立大学 名古屋工業大学	大学院理学研究科 大学院生命理学研究科 大学院生命理学研究科 大学院工学研究科	教授 教授 特任助教 准教授	生物無機化学 分光学、生物物理学 生物無機化学 表面化学、錯体化学

フリガナ 連絡担当者 荒井 千登 アライ チト	所属部局・職名 国際企画室・係長	連絡先 (電話番号、e-mailアドレス) 052-735-5019、kokusai@adm.nitech.ac.jp
----------------------------------	---------------------	--

2. 本年度の実績概要

まず、**i) Dioxygen activation (Substrate oxygenation), ii) Dioxygen reduction (Application for fuel cell), iii) Dioxygen evolution (Water oxidation)**の課題では、生体の酸素運搬や酸素活性化能を有する各種遷移金属中心のモデル化合物や、酸素還元や酸素発生部位のモデル化合物の反応中間体種の合成研究に着手した。これらの課題は①酸素を活性化する金属錯体合成グループでアジア地域と連携して行い、名工大の派遣者①の韓国梨花女子大学Nam教授研究室への派遣により、より強い電子供与性を有するカルバニオン炭素を導入した N_3C 型配位子の合成を行った。同様に、派遣者①は大邱慶北技術大学Cho助教授研究室にも派遣し、異なる配位環境で酸素の活性化をより促進する二核金属錯体の構築に着手した。いずれの化合物の特徴も、生成した酸素活性種が酸化反応などに応用されることが期待される。このような酸素を活性化する金属錯体の反応を解析するグループは、③分光的測定ならびに理論計算のグループであり、北米地域のスタンフォード大学のSolomon教授研究室に名工大の派遣者②を派遣し、酸素活性化の計算化学による解析手法について研究した。Prof. Solomon研から研究者が、同じグループ③の兵庫県大に来日し、非ヘム鉄ジオキシゲナーゼによる基質の酸化反応において、放射光施設であるSPring-8を用いた核共鳴非弾性散乱分光法(NRVS)によって得られた知見と、派遣者②の計算化学を組み合わせることにより、反応初期の酸素活性化中間体種を原理的に解明した。さらに兵庫県大には、グループ①の韓国梨花女子大学からも研究者が来日し、共鳴ラマン分光測定により、酸素発生の鍵となる化学種と見られる高原子価金属オキソ種の分子振動構造の解析に世界に先駆けて成功した。このほかに、グループ①の阪大では、籠状の構造を有するポリアザクリプタンを配位子として用いて、酸素の4電子還元を行うマルチ銅酵素のモデルとなる三核銅錯体とその酸素付加体を合成したほか、光化学系IIの酸素発生部位(OEC)に含まれる Mn_4Ca クラスターを模倣したヘテロ金属多核錯体である三核マンガン(II)ナトリウムキュバンプラスターの開発に成功した。

次に、**iv) Dinitrogen activation (for Substrates), v) Dinitrogen reduction (Ammonia synthesis)**の課題において、窒素-窒素結合の開裂によるニトリド金属錯体を自在に生成するための鉄族金属錯体を合成し、その窒素付加型活性中間体の合成も行った。これらの課題は、②窒素を活性化する金属錯体合成グループで北米ならびに欧州地域と連携して行い、それらの反応の理論化学的な解明は、グループ③の北米地域との連携で行った。グループ②では北米カナダのブリティッシュコロンビア大学のFryzuk教授研究室において、先の頭脳循環プロジェクトから継続している共同研究の成果を、後述する4.研究成果発表状況に示すように報告している。これと関連して合成された配位座にリンおよび炭素を持つ鉄錯体では、派遣者②の理論計算の結果、前者の鉄中心の電子が配位したリンと窒素の両方に逆供与して窒素原子間の結合を緩める効果があるのに対し、後者の有機金属錯体では、窒素の配位に伴う電子の非局在化は起こらず、鉄中心の電子密度の低い低配位数錯体的に振る舞うことが分かった。**i)~v)**の課題で得られた成果は、順に論文執筆を行っている。

3. 到達目標に対する本年度の達成度及び進捗状況

分子性金属システムによる酸素と窒素の化学を確立するために、初年度は主要な金属錯体の合成、ならびに金属酵素や金属錯体の反応中間体種のキャラクタリゼーションが、**i) ~v)** の課題の到達目標となっていた。したがってまず、**i) Dioxygen activation (Substrate oxygenation), ii) Dioxygen reduction (Application for fuel cell), iii) Dioxygen evolution (Water oxidation)** の課題では、生体の酸素運搬や酸素活性化能を有する非ヘム鉄中心や Type III銅、あるいはマルチ銅酵素や酸素発生部位(OEC) などの金属活性部位と、それらのモデル化合物である銅、鉄、マンガン系を用いた金属錯体の合成、ならびにそれらの酸素付加型活性中間体のキャラクタリゼーションなどを行った。①酸素を活性化する金属錯体合成グループのなかで、派遣者①が韓国の連携機関において合成したカルバニオン炭素を導入した N_3C 型配位子と非対称二核化配位子は、それぞれ、前者はその金属中心がより高原子価となり、後者は低原子価と高原子価の異なる金属中心が架橋した酸素種がヘテロリシス開裂を起こすと考えられる。すでに種々の遷移金属イオンとの錯体形成が示唆されており、さらに生成した酸素活性種がType III銅や非ヘム鉄中心と同様かそれ以上の活性を有することが期待される。さらに、派遣者②がグループ③の米・連携機関で行った非ヘム鉄酵素の酸素活性化の理論化学による解析は、その同じ連携機関が日本のグループ③の担当研究者のもとで行った核共鳴非弾性散乱分光法(NRVS)による測定結果と併せて綿密に議論することにより、反応初期の中間体種に対して精緻な解が得られた。これは、理論と実験の両面からのアプローチを、グループ③のなかの国際連携によって達成するという、研究と国際交流の両面で理想的な展開を表している。このように、派遣者①と派遣者②がキーパーソンとなり、**i)~iii)** の課題において、それぞれのグループ①③内部の連携は大きく前進した。ほかに、グループ①内部の国際連携は初年度の韓国からの招聘によっても強化され、本プログラムのキックオフとなるセミナーを開催し、その前後の綿密な打ち合わせにより、グループ①内で新たな国際連携がスタートした。この研究テーマでは、グループ①と③をオーバーラップする国際連携も初年度から成されており、グループ①の韓国の連携機関が合成した高原子価金属オキソ種を、グループ③の国内担当研究者の技術と設備で測定し、酸素活性化と酸素発生の要となる化学種として、その分子振動構造の解析に初めて成功した。これに先立ち、グループ③の国内担当研究者(太田)がこの韓国の連携機関(梨花女子大学)に招かれ、研究セミナーと綿密な打ち合わせを行っている。このように、分子性金属システムの成果を支えているグループ③の国内担当研究者らは、微細構造研究のため、所有するレーザーを含む共鳴ラマン分光装置全体と、試料調製システムの整備と性能の向上を初年度から余念なく行い、金属錯体と金属酵素のサンプルで、これまでより精度が高い振動スペクトルが得られることの確証も得ている。ほかに、グループ①の国内で合成を行ったマルチ銅酵素モデルとなる三核銅錯体の酸素付加体や、光合成の酸素発生部位を模倣して開発したヘテロ金属多核キュバン型錯体などの成果もあり、これらの研究テーマは前述したようなグループ内外の国際共同研究に発展する見込みである。

i)~iii) の課題と並列して行っている **iv) Dinitrogen activation (for Substrates), v) Dinitrogen reduction (Ammonia synthesis)** の課題においても、**i)~iii)** と同様な展開を示しており、以前から行っているグループ②内の国際連携研究とそれを踏まえた後続の研究により、窒素-窒素結合の開裂によるニトリド金属錯体を自在に生成するための鉄、コバルト、ニッケルなどの鉄族金属錯体の合成研究を行った。その成果に対して、窒素付加型活性中間体の電子構造の解析は派遣者②が理論化学計算を行っており、そのため、グループ②と③をオーバーラップするキーパーソンの役割を、派遣者②が担い始めた。

以上、様々な研究と、それに伴う国内外の連携や人的交流、ならびに技術や設備向上の成果の進捗状況により、成果の多くが論文執筆中であることを考慮したうえで、初年度の大凡の到達目標は達成したと考えられる。

4. 日本側研究グループ（実施主体）の研究成果発表状況（本年度分）

①学術雑誌等（紀要・論文集等も含む）に発表した論文又は著書

論文名・著書名 等	
<p>（論文名・著書名、著者名、掲載誌名、査読の有無、巻、最初と最後の頁、発表年（西暦）について記入してください。）（以上の各項目が記載されていれば、項目の順序を入れ替えても可。）</p> <ul style="list-style-type: none"> ・査読がある場合、印刷済及び採録決定済のものに限って記載して下さい。査読中・投稿中のものは除きます。 ・さらに数がある場合は、欄を追加して下さい。 ・著者名について、主著者に「※」印を付してください。また、主担当研究者には<u>二重下線</u>、担当研究者については<u>下線</u>、若手研究者については<u>波線</u>を付してください。 ・海外の連携機関の研究者との国際共著論文等には、番号の前に「◎」印を、また、それ以外の国際共著論文等については番号の前に「○」印を付してください。 	
1	Preparation and Characterization of Cobalt(II) Phthalocyanine Complex-encapsulated Zeolite-X, <i>J. Porph. Phthal.</i> , in press (2015) N. Ohata, Y. Ito, D. Nakane, H. Kitamura, and <u>H. Masuda</u> ※
2	Role of the Amide Carbonyl Groups in Nitrile Hydratase Active Site for Nitrile Coordination Using Co(III) Complex with N2S3-type Ligand, <i>Chem. Lett.</i> , in press (2015) T. Yano, T. Ikeda, T. Shibayama, T. Inomata, <u>Y. Funahashi</u> , <u>T. Ozawa</u> ※ and <u>H. Masuda</u> ※
◎ 3	Cleavage of an Aryl Carbon-Nitrogen Bond of a Phosphazide Iron(II) Complex Promoted by Hydride Methathesis, T. Ogawa, <u>T. Suzuki</u> , N. M. Hein, F. Poick, and <u>M. D. Fryzuk</u> ,※ <i>Dalton Trans.</i> , 44 (1), 54-57 (2015)
4	Organocatalytic Enantioselective Decarboxylative Reaction of Malonic Acid Half Thioesters with Cyclic N-Sulfonyl Ketimines by Using N-Heteroarenesulfonyl Cinchona Alkaloid Amides, <i>Chem. Eur. J.</i> , 21 , 1-5 (2015) S. Nakamura,※ M. Sano, A. Toda, D. Nakane, and <u>H. Masuda</u>
5	Organocatalytic Enantioselective Addition of Thiols to Ketimines Derived from Isatins, <i>Org. Lett.</i> , 17 (1), 106-109 (2015) S. Nakamura,※ S. Takahashi, D. Nakane, and <u>H. Masuda</u>
6	Infrared and Raman Spectroscopic Investigation of the Reaction Mechanism of Cytochrome <i>c</i> Oxidase, <i>Biochim. Biophys. Acta</i> , 1847 , 86-97 (2015) S. Nakashima, <u>T. Ogura</u> , and T. Kitagawa※
7	Formation and Characterization of a Reactive Chromium(v)-oxo Complex: Mechanistic Insight into Hydrogen-atom Transfer Reactions, <i>Chem. Sci.</i> , 6 , 945-955 (2015) H. Kotani, S. Kaida, T. Ishizuka, M. Sakaguchi, <u>T. Ogura</u> , Y. Shiota, K. Yoshizawa, and T. Kojima※
8	Higd1a is a Positive Regulator of Cytochrome <i>c</i> Oxidase, <i>Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America</i> , 112 , 1553-1558 (2015) T. Hayashi, Y. Asano, Y. Shintani, H. Aoyama, H. Kioka, O. Tsukamoto, M. Hikita, K. Shinzawa-Itoh, K. Takafuji, S. Higo, H. Kato, S. Yamazaki, K. Matsuoka, A. Nakano, H. Asanuma, M. Asakura, T. Minamino, Y. Goto, <u>T. Ogura</u> , M. Kitakaze, I. Komuro, Y. Sakata, T. Tsukihara, S. Yoshikawa, and S. Takashima※
9	Nitrosyl and Carbene Iron Complexes Bearing κ^3 -SNS Thioamide Pincer Type Ligand <i>Dalton Trans.</i> , 44 , 1017-1022 (2015) <u>T. Suzuki</u> , Y. Kajita, <u>T. Ozawa</u> , <u>T. Inomata</u> , and <u>H. Masuda</u> ※
10	Novel Square-planar Ni(II) Complex with an Amino-carboxamido-dithiolato Type Ligand as an Active Site Model of NiSOD <i>Inorg. Chem.</i> , 53 (13), 6512-6523 (2014) D. Nakane, <u>Y. Wasada-Tsutsui</u> , <u>Y. Funahashi</u> , T. Hatanaka, <u>T. Ozawa</u> , and <u>H. Masuda</u> ※
11	Direct Asymmetric Mannich-Type Reaction of α -Isocyanoacetates with Ketimines Using Cinchona Alkaloid/Copper(II) Catalysts <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 53 , 8411-8415 (2014) M. Hayashi, M. Iwanaga, N. Shiomi, D. Nakane, <u>H. Masuda</u> , and S. Nakamura※
12	Unique Functions of Metal Complexes Inspired by Control of Coordination Environment around Metal Ions, <i>Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.</i> , 63 , 2-18 (2014) <u>H. Masuda</u> ※

13	Deprotonation/Protonation-Driven Change of The σ -Donor Ability of a Sulfur Atom in Iron(II) Complexes with a Thioamide SNS Pincer Type Ligand <i>Dalton Trans.</i> , 43 , 9732-9739 (2014) <u>T. Suzuki</u> , Y. Kajita, and <u>H. Masuda</u> ※
14	Organocatalytic Enantioselective Decarboxylative Reaction of Malonic Acid Half Thioesters with Cyclic N-Sulfonyl Ketimines by Using N-Heteroarenesulfonyl Cinchona Alkaloid Amides <i>Chem. Eur. J.</i> , 21 , 1-5 (2015) S. Nakamura, M. Sano, A. Toda, D. Nakane, and <u>H. Masuda</u> ※

②学会等における発表

発表題名 等	
<p>(発表題名、発表者名、発表した学会等の名称、開催場所、口頭発表・ポスター発表の別、審査の有無、発表年月(西暦)について記入してください。)(以上の各項目が記載されていれば、項目の順序を入れ替えても可。)</p> <p>・発表者名は参加研究者を含む全員の氏名を、論文等と同一の順番で記載すること。共同発表者がいる場合は、全ての発表者名を記載し、主たる発表者名は「※」印を付して下さい。発表者名について主担当研究者には<u>二重下線</u>、担当研究者については<u>下線</u>、若手研究者については<u>波線</u>を付して下さい。</p> <p>・口頭・ポスターの別、発表者決定のための審査の有無を区分して記載して下さい。</p> <p>・さらに数がある場合は、欄を追加して下さい。</p> <p>・海外の連携機関の研究者との国際共同発表には、番号の前に「◎」印を、また、それ以外の国際共同発表については番号の前に○印を付して下さい。</p>	
◎	密度汎関数法によるエクストラジオールジオキシゲナーゼのFe(II)活性中心への酸素付加過程についての研究、※ <u>和佐田(筒井)祐子</u> 、Kyle David Sutherlin、和佐田 裕昭、Edward I. Solomon、第8回分子科学討論会2014、東広島、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/2
1	二核銅酸素錯体の構造制御とイオン液体反応場への展開、※中川恵太・松本純・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> ※、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
2	イオン液体を修飾した遷移金属錯体の合成および二酸化炭素還元反応の検討、※永井琢也・片山精・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
3	混合原子価2核銅(II, III)錯体を用いた低環境負荷なメタン水酸化触媒の開発、※落合達矢・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
4	チタノセンジクロリドを担持したイオン液体中での電気化学的挙動の検討とアンモニア合成への応用、※片山精・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
5	非対称な配位子を有する高効率光増感銅(I)錯体の構築およびその色素増感太陽電池への応用、※秦野真由香・川合佑弥・ <u>猪股智彦</u> ・和佐田祐子・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
6	レーザーアブレーションによる金属錯体内包ゼオライトの微細化、※後藤博紀・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
7	水素活性化を目指したリン含有Ni錯体の合成と性質、※立松涼・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
8	ニトリルヒドラターゼを模倣したコバルト錯体の合成とその反応性、※安藤宏紀・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
9	混合型人工シデロフォア修飾基板を用いた微生物解析システムの構築、※居戸裕樹・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第4回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、(ポスター、一般)(審査無)、2014/10/14-16
10	イオン液体を利用した非ヘム型鉄二核錯体修飾電極による酸素の四電子還元、※北川竜也・西野隼平・林裕也・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>船橋靖博</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第5回イオン液体討論会、横浜シンポジア、(口頭、一般)(審査無)、2014/10/28-29
11	

12	二酸化炭素還元能を有する金属錯体のイオン液体化、※永井琢也・片山精・猪股智彦・小澤智宏・船橋靖博・増田秀樹、第5回イオン液体討論会、横浜シンポジア、(口頭、一般)(審査無)、2014/10/28-29
13	人工シデロフォア修飾基板を利用した微生物解析ツールの開発、※居戸裕樹、猪股智彦、小澤智彦、増田秀樹、第4回メタロミクス研究フォーラム、武蔵野大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/7-8、
14	Vibrational Spectroscopic Investigation of Molecular Mechanisms of Aerobic Respiration, ※Takashi Ogura, Advances in Live Single-Cell Thermal Imaging and Manipulation, 沖縄科学技術大学院大学(口頭、招待)(審査無)、2014/11/10-12
15	混合原子価状態に誘導する非対称2核銅錯体の合成とその反応性、※落合達矢・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第47回酸化反応討論会、市民会館崇城大学ホール、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/14-15
16	C-Fe結合を導入したcyclophane型鉄錯体の合成と構造、※柴田佳那・鈴木達也・小川崇彦・池田健・小澤智宏・猪股智彦・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
17	高選択NOセンシング分子の構築とセンサーへの展開、※小澤智宏、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
◎ 18	Cyclopentaneで架橋したEnamido-iminophosphorane含有Fe錯体による窒素活性化、※鈴木達也・Michael D Fryzuk・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
19	金属錯体を担持したイオン液体による電気化学的アンモニア合成法の開発とその評価、※片山精・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
20	マルチ銅酸化酵素を模倣する多核銅錯体の合成とその性質、※岩崎友哉・永田光知郎・畑中翼・猪股智彦・小澤智宏・船橋靖博・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
21	混合原子価状態に誘導する非対称型2核銅錯体の合成とその性質、※落合達矢・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
22	ヒドロゲナーゼ骨格に存在するプロトン捕捉部位を模倣したNi錯体の合成と性質、※立松涼・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
23	人工シデロフォアによる微生物分析技術の開発、※猪股智彦、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、招待)(審査無)、2014/11/29-30
24	新規ハイブリッド型人工シデロフォアを用いた微生物の固定化・検出、※居戸裕樹・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
25	ニトリルヒドラターゼ反応機構に基づいた新規コバルト錯体による基質の水和反応、※安藤宏紀・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学、(口頭、一般)(審査無)、2014/11/29-30
26	Synthetic Studies of Active Metal Sites Encapsulated in the Ligand Shell Structure, ※Yasuhiro Funahashi, Kojiro Nagata, Kanae Hara, Kosuke Tange, Tsubasa Hatanaka, Tomohiko Inomata, Hideki Masuda, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji, (ポスター、一般)(審査無)、2014/11/24-11/28
◎ 27	Novel Dinitrogen Iron Complex with Iminophosphorane Ligand, ※Tatsuya Suzuki, Michael D Fryzuk, Hideki Masuda, The 7th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (ASBIC), Gold Coast, (ポスター、一般)(審査無)、2014/11/30-12/5
28	Preparation and Characterization of Mixed-Valent Dicopper(II,III) Complex with Asymmetric Dinucleating Ligand”, ※Tatsuya Ochiai, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda, The 7th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (ASBIC), Gold Coast, (ポスター、一般)(審査無) 2014/11/30-12/5

29	Development of a novel nitrile hydration catalyst introduced structure concept of nitrile hydratase (NHase), ※Hiroki Ando, <u>Tomohiko Inomata</u> , <u>Tomohiro Ozawa</u> , and <u>Hideki Masuda</u> , Active Enzyme Molecule 2014, 富山国際会議場, (ポスター, 一般) (審査無) (授賞審査あり: ポスター賞受賞), 2014/12/17
30	金属活性中心を取り巻く蛋白質内孔と配位子骨格に潜むもの、※ <u>船橋靖博</u> 、分子研研究会「生物無機化学の最先端と今後の展望: 金属と生体分子の作用機序解明とモデル化および応用への展開、自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター、(口頭, 一般) (審査無)、2015/1/6-7
31	金属中心-タンパク質間の情報伝達ダイナミクス: 赤外分光法による検出、※ <u>小倉尚志</u> 、分子研研究会「生物無機化学の最先端と今後の展望: 金属と生体分子の作用機序解明とモデル化および応用への展開、自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター、(口頭, 一般) (審査無)、2015/1/6-7
32	配位子と配位空間と配位環境に拘った生物無機化学 25 年、※ <u>増田秀樹</u> 、分子研研究会 生物無機化学の最先端と今後の展望: 金属と生体分子の作用機序解明とモデル化および応用への展開、自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター、(口頭, 招待) (審査無)、2015/1/6-7
33	Synthetic Studies of Metal Complexes with a Cage Type Ligand and Evaluation of the Effect on the Active Metal Centers, ※ <u>Yasuhiko Funahashi</u> , 日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(ポスター, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
34	酸素発生中心の構造モデルとなる籠型配位子を用いた多核マンガン錯体の合成 (阪大院理・JST さきがけ), ※ <u>世永秀平</u> ・ <u>丹下晃介</u> ・ <u>畑中翼</u> ・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
35	籠型配位子に包接されたルテニウムテルピリジル錯体の合成と性質 (阪大院理・JST さきがけ), ※ <u>原佳那恵</u> ・ <u>畑中翼</u> ・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
36	ビス(アミノメチル)ピリジン配位子を用いた第一遷移系列錯体の合成、※ <u>東智之</u> ・ <u>畑中翼</u> ・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
◎ 37	Cleavage of Aryl Carbon-Nitrogen Bond by Reaction of Phosphazido Iron(II) complex with Hydride, ※ <u>Tatsuya Suzuki</u> , <u>Michael Frizuk</u> , <u>Hideki Masuda</u> , <u>Takahiko Ogawa</u> , 日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
38	C-Fe 結合部位を導入した Cyclophane 型鉄錯体による窒素固定、※ <u>柴田佳那</u> ・ <u>鈴木達也</u> ・ <u>小川崇彦</u> ・ <u>池田健</u> ・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
39	非対称配位子を有する銅(I)錯体を用いた色素増感太陽電池の開発、※ <u>秦野真由香</u> ・ <u>川合佑弥</u> ・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>和佐田祐子</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
40	イオン液体反応場における Cu(I)錯体の酸素分子活性化反応の検討、※ <u>中川恵太</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
41	非対称型 2 核銅(II, III)錯体における原子価互変異性の制御、※ <u>落合達矢</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
42	マルチ銅酸化酵素のペルオキシ中間体モデルとなる多核銅酸素錯体の合成、※ <u>永田光知郎</u> ・ <u>畑中翼</u> ・ <u>福井健祐</u> ・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> ・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
43	プロトン捕捉部位を導入したホスフィン-ピリジン型 Ni 錯体による水素生成触媒の開発、※ <u>立松涼</u> ・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 95 回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29

44	イオン液体含有Ni錯体による二酸化炭素還元反応の検討、※永井琢也・片山精・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、日本化学会第95回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
45	チトクロムc酸化酵素の反応初期過程の研究、※西口達人・李辰・伊藤-新澤恭子・吉川信也・中島聡・小倉尚志、日本化学会第95回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
46	ハチ毒メリチンの細胞毒性に関与する中性脂質膜中における会合体形成過程の分光学的解析、※神田直樹, 柳澤幸子, 小倉尚志, 辻暁、日本化学会第95回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
47	時間分解共鳴ラマン分光法によるチトクロムc酸化酵素の反応ダイナミクスの研究、※中川善之・伊藤-新澤恭子・吉川信也・中島聡・小倉尚志、日本化学会第95回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29
48	ストップフロー共鳴ラマン分光法によるミオグロビンヘム近傍構造変化の追跡、※柳澤幸子・デシュパンデメガスプハシュ・廣田俊・中川達央・小倉尚志、日本化学会第95回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部、(口頭, 一般) (審査無)、2015/3/26-29

5. 若手研究者の派遣実績（計画）

【海外派遣実績（計画）】

年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	合計
派遣人数	2 人	3 人 (2 人)	3 人 (2 人)	4 人

※当該年度は実績、次年度以降は計画している人数を記載

【本年度の海外派遣実績】

派遣者①の氏名・職名：小澤 智宏・准教授

（当該若手研究者の国際共同研究における役割を含めた具体的な研究活動）

i) Dioxygen activation (Substrate oxygenation), ii) Dioxygen reduction (Application for fuel cell), iii) Dioxygen evolution (Water oxidation)の課題において、酸素運搬や酸素活性化能を有する Type III 銅や非ヘム鉄中心のモデル化合物や、マルチ銅酵素と酸素発生部位 (OEC) のモデル化合物として、銅、鉄、マンガン系を用いた金属錯体とその酸素付加型活性中間体の合成を中心として行う。そのために、①酸素を活性化する金属錯体合成グループにおいて、日本の①の合成拠点である名古屋工業大学増田研究室（主担当）から、韓国の梨花女子大学 Prof. Nam 研究室と大邱慶北科学技術院に派遣した。

（具体的な成果）

以下のように単核ならびに二核金属錯体の合成を推進する実験を行った。マクロサイクル型 4 座配位子は、生体系を模倣した窒素原子を配位原子とする化合物で、様々な金属錯体の酸素付加種を与え、その反応性が化学的に制御できることを明らかとなっている。本計画では、酸素種の還元的な活性化に着目し、その金属中心がより高原子価となることを目指して、生体模倣型の N4(アミンもしくはピリジン)配位子に、より強い電子供与性を有するカルバニオン炭素を導入した配位子の合成を行った（梨花女子大学）。60日間の短期間ではあったが、5段階で合成することに成功した。現在は、その金属錯体の合成を実施している。一方、生体には二核金属中心構造を利用した酸素運搬、酸素活性化に関与する酵素がある。これらは金属の共同作用を利用した機能を有するが、とくに酸素を活性化するものについては、異なる金属中心の環境を持つものが多い。そこで、異なる配位環境で酸素の活性化をより促進する二核金属錯体の構築に着手した(大邱慶北技術院)。中性の配位原子を有するピリジンとアミン窒素からなる骨格と負電荷を有し電子ドナーとして強いフェノレート酸素原子とアミド窒素原子を有する骨格を有する配位子を設計し、その特徴は、低原子価と高原子価の金属中心をそれぞれ生成することである。この配位子の合成を日本国内と派遣先で継続して行い、その生成の確認に成功した。さらに、この配位子を用いて二核鉄(II)錯体の調製を試み、得られた赤色粉末結晶生成物について、ESI-MS を測定したところ、その生成を示唆する初歩的な結果を得た。本系により、金属イオン間で架橋した酸素種がヘテロリシス開裂を起こし、酸化反応に強く寄与することが期待される。

派遣先 (国・地域名、機関名、部局名、受入研究者)	派遣期間			合計
	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	
韓国・ソウル市、梨花女子大学校、ナノ化学科生体模倣系センター、Prof. W.Nam	3 日	60 日	60 日	123 日

大邱慶北科学技術院、新物質科学専攻、J. Cho 助教授	57日	60日	60日	177日
---------------------------------	-----	-----	-----	------

派遣者②の氏名・職名：和佐田 祐子・特任助教

<p>(当該若手研究者の国際共同研究における役割を含めた具体的な研究活動)</p> <p>酸素や窒素を活性化する金属錯体の反応を解明する全ての課題に関連する手法を開発するため、計算化学および分光学的手法により解析するグループ③のアメリカ・スタンフォード大学 Solomon 教授研究室に派遣した。ii) Dioxygen reduction (Application for fuel cell) と反応機構的に近接する課題として、i) Dioxygen activation (Substrate oxygenation) の課題に取り組み、非ヘム鉄酵素エクストラジオールジオキシゲナーゼによるカテコール誘導体の酸化開環反応について、酸素付加段階の経路と構造を追求した。さらに、iv) Dinitrogen activation (for Substrates) と v) Dinitrogen reduction (Ammonia synthesis) の課題においては、鉄錯体上での窒素還元を分子軌道とその電子密度により解析し、支持配位子によって配位窒素の窒素間結合が活性化する原理を究明した。</p> <p>(具体的な成果)</p> <p>i) の課題において、この非ヘム鉄酵素の核共鳴非弾性散乱分光法 (NRVS) による測定結果と、計算により予想された各種中間体種の振動モードを比較したところ、酸素活性化過程は鉄(III)中心に end-on 型に結合した超氧化物イオン種に始まり、続く酸素と基質との架橋反応も容易となることが分かった。したがって、結晶構造学的な知見として得られた side-on 型の超氧化物イオン種は、不活性基質ゆえに得られた別の安定化構造であると考えられた。ここまでの成果を学会発表した。つぎに、基質の有無が酸素-鉄結合の形成に及ぼす影響を検討し、それに従い、酸素付加体の形態とその付加エネルギーが変化した。以上の計算に用いた基底関数がやや小さく、基質と付加酸素の間の静電反発を過小評価する恐れがあるため、実績のある別の手法でも再検証する。</p> <p>iv) と v) の課題において、主担当研究者のもとで合成された配位座にリンおよび炭素を持つ鉄錯体について、窒素を捕捉した際の構造、ならびにその電子状態の解析を行った。計算の結果、前者においては、鉄中心の電子が、配位したリンと窒素の両方に逆供与して窒素原子間の結合を緩める効果があるのに対し、後者の有機金属錯体では、窒素の配位に伴う電子の非局在化は起こらず、鉄中心の電子密度の低い低配位数錯体のように振る舞うことが分かった。</p> <p>これらの結果について現在論文を執筆中である。</p>				
派遣先 (国・地域名、機関名、部局名、受入研究者)	派遣期間			合計
	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	
アメリカ・カルフォルニア州、スタンフォード大学、化学科、Prof. E. I. Solomon	30日	285日	0日	315日

※本年度の派遣者毎に作成すること。

6. 研究者の招へい実績（計画）

【招へい実績（計画）】

年度	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	合計
招へい人数	1 人	5 人 (1 人)	6 人 (4 人)	7 人

※当該年度は実績、次年度以降は計画している人数を記載

【本年度の招へい実績】

招へい者①の氏名・職名：Prof. Wonwoo Nam・教授

（当該研究者の国際共同研究における役割を含めた具体的な研究活動）

i) Dioxygen activation (Substrate oxygenation), ii) Dioxygen reduction (Application for fuel cell), iii) Dioxygen evolution (Water oxidation)の課題において、酸素運搬や酸素活性化能を有する Type III 銅や非ヘム鉄中心のモデル化合物や、マルチ銅酵素と酸素発生部位(OEC)のモデル化合物として、銅、鉄、マンガン系を用いた金属錯体とその酸素付加型活性中間体の合成を中心として行う。そのためにこの分野の第一人者研究者である Nam 教授を①酸素を活性化する金属錯体合成グループにおける国内の①のもうひとつの合成拠点である大阪大学船橋研究室（担当）に、年度毎に招聘する。

（具体的な成果）

大阪大学豊中キャンパスの理学研究科において、Brain Circulation, Joint Seminar を開催し、Nam 教授と、担当研究者である兵庫県大の太田博士の講演会を行い、本プロジェクトのキックオフとした。公開した本セミナーとそれと前後して行われたキックオフミーティングには主担当である名工大増田教授と山内脩名大名誉教授が加わり、打ち合わせを行った。今年度行われた名工大と梨花女子大との共同研究に加えて、綿密な打ち合わせにより、大阪大と梨花女子大との間で、酸素活性化と酸素発生に関連が深い高原子価遷移金属一オキソ種の共同研究がスタートした。そのために次年度の4月に Nam 教授を招聘することも決まった。

招へい元（機関名、部局名、国名）及び 日本側受入研究者（機関名）	招へい期間			合計
	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	
韓国・ソウル、梨花女子大学校、ナノ化学 科生体模倣系センター 船橋靖博（大阪大学）	3 日	20 日	20 日	43 日

※本年度の招へい者毎に作成すること。

7. 翌年度の補助事業の遂行に関する計画

特に無し。

※ 補助事業が完了せずに国の会計年度が終了した場合における実績報告書には、翌年度の補助事業の遂行に関する計画を附記すること。