

様式 6 (第 15 条第 1 項関係)

平成 29 年 4 月 5 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 28 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	R 2606	補助事業の完了日	平成 29 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) 39,400,000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 イノマタ トモヒコ 猪股 智彦	名古屋工業大学	大学院工学研究科	准教授	電気化学、錯体化学	
担当研究者 マスダ ヒデキ 増田 秀樹	名古屋工業大学	プロジェクト研究所	プロジェクト教授	錯体化学	
フナハシ ヤスヒロ 船橋 靖博	大坂大学	大学院理学研究科	教授	生物無機化学	
オグラ タカシ 小倉 尚志	兵庫県立大学	大学院生命理学研究科	教授	分光学、生物物理学	
オオタ タケヒロ 太田 雄大	兵庫県立大学	大学院生命理学研究科	特任講師	生物無機化学	
オザワ トモヒロ 小澤 智宏	名古屋工業大学	大学院工学研究科	准教授	錯体化学、生物無機化学	
計 6 名					

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

2. 本年度の実績概要

まず **i) Dioxygen activation (Substrate oxygenation)** の課題において、銅、鉄、マンガン系を用いた酸素活性化と基質の酸化、ならびに生体の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酸素付加型活性中間体の性質などと関連して、一段低い原子価酸化活性種、および金属近傍における第二配位圏や外部配位子の効果などにより、酸化活性種の研究を行った。小澤准教授の錯体合成の研究も引き継ぎ、さらに発展させた結果として、関連する二つの環状骨格を有する新規配位子とその鉄錯体等の合成に成功し、酸素の活性化を行った。一方、Type III 銅中心モデルである二核銅(II)パーオキシ種において、アニオン性の軸配位性の基質であれば準安定な化学種を生成することが明確となった。また **ii) Dioxygen reduction (Application for fuel cell)** の課題においては、マルチ銅酵素モデルとなる三核銅錯体を合成し、その酸素の 4 電子還元反応の中間体種に相当する化学種の性質を明らかにした。その反応性について、低温 (-90 °C) での吸収スペクトル等により条件検討を行い、凍結状態での共鳴ラマンスペクトル測定を行い、その活性化状態に関して新たな知見が得られた。更に **iii) Dioxygen evolution (Water oxidation)** の課題においては、酸素発生部位 (OEC) のモデルとして、ナトリウムイオンを含むマンガンキューバクラスターの生成を結晶構造で確認していたが、これをカルシウムイオンに交換できることを電気化学的に検出した。カルシウムイオンの酸化還元電位に対する効果はナトリウムイオンより高いことが同時に示された。以上の **i)~ iii)** 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を中心として行い、それらの反応の理論化学的かつ分光化学的な検討は、グループ③の北米地域との連携で行った。

続いて、**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。先の頭脳循環プロジェクトで合成したエナミド-ホスホランイミン骨格を持つ NpNP 配位子を用いて可逆的に窒素分子を脱着する T 型のコバルト錯体 Co(NpNP) を合成し、目的 (**v**) である触媒的なアンモニア合成に成功した。コバルト錯体 Co(NpNP) では単核窒素錯体形成の結果から窒素分子を分極化し、更なる還元反応を可能にした。また、触媒的な窒素固定化反応は錯体 Co(NpNP) が高効率に機能した。さらに高効率な触媒開発を目指し、エナミド-ホスホランイミン配位子 NpNP の類縁体 NNpN 配位子を合成し、コバルト錯体 Co(NNpN) の合成を行った。NNpN 配位子はアルキルリンカーにより付加された第三級アミン配位部位を有し、soft-hard 配位原子の組み合わせにより Hemilabile 配位子として期待できる。Hemilabile 配位子は配位金属の電子状態によって自由に脱着可能な配位原子を有し、その機能が触媒の安定化に寄与ため、窒素固定化触媒反応に効果的に働くと期待できる。配位子 NNpN について実験した結果、コバルト錯体 Co(NNpN) は Hemilabile 配位子の振る舞いにより、様々な配位構造形成を可能にし、珍しい錯体“intra-ligand arene 錯体”を生成させた。しかし、Co(NpNP) と同様に T 型構造を形成すると考えられるものの、自由な構造変化と共に最も安定な 18 電子則を満たす錯体を形成し、窒素分子を捕捉できるほどの活性化状態を保てなかった。NNpN 配位子を用いたコバルト錯体では窒素捕捉錯体が得られなかったことから、前 NpNP 配位子による T 型錯体を安定化は目的 (**iv**) 窒素捕

捉、活性化および目的(v)触媒的なアンモニア合成に有効な配位子設計であったことを意味する。この結果から窒素固定化触媒(錯体)の化合物設計に有力な指針を与え、より効果的な触媒錯体の開発が期待された。

更に、日本およびカナダにおいて、担当研究や海外の主要な連携研究者による国際シンポジウムを開催した。日本では、2016年9月に福岡大学で開催された錯体化学会第66回討論会において、米国 Solomon 教授、カナダ Fryzuk 教授、韓国 Nam 教授および Cho 助教授を招聘して、最新の成果に関する研究報告およびディスカッションを行った。その後、日本側の研究者が帯同し、国内の他の研究会への参加および大学等での講演を行った。また2017年3月にカナダの UBC で開催されたミニシンポジウムにおいて、日本から増田教授、船橋教授、米国 Solomon 教授、カナダ Fryzuk 教授、韓国 Nam 教授および Cho 助教授が参加し、活発な議論を展開した。またゲストスピーカーとしてカナダ UBC 所属の Prof. Berlinguette による、本テーマに関連する研究報告も行われた。

また i)~v)の課題で得られた成果は、順次論文執筆を行っており、そのいくつかは今年度中に国際共著論文として、本テーマと関連の深い分野の主要論文誌で発表した。残りの成果についても順次執筆・投稿していく予定である。

3. 到達目標に対する本年度の達成度及び進捗状況

まず i) **Dioxygen activation (Substrate oxygenation)**, ii) **Dioxygen reduction (Application for fuel cell)**, iii) **Dioxygen evolution (Water oxidation)**の課題については、小澤准教授の錯体合成の研究を発展させ、新規配位子とその鉄錯体をはじめとする各種の金属錯体の合成および酸素活性化に成功した。さらに Type III 銅中心モデルである二核銅(II)パーオキシ種において、アニオン性の軸配位性の基質であれば準安定な化学種を生成することが明確となった。さらにマルチ銅酵素のモデル化合物の酸素との反応においては、四核銅中心構造の化学種が生成していることが判明し、酸素活性化(4電子還元反応)やメタン酸化に応用できる可能性が示唆された。また酸素発生部位(OEC)のモデルである異種多核マンガン(II)化合物において、クラスター内のナトリウムイオンをカルシウムイオンに交換できたことは、そのルイス酸性が酸化還元電位に及ぼす効果や Photo-assembly と呼ばれる蛋白質内での OEC の生成機構の理解に繋がる成果であり、水の酸化が可能なマンガクラスター錯体の合成へと繋がる成果である。

また 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。コバルト錯体では触媒的な窒素固定化反応に成功し、世界最高基準の能力発現に成功した。また、実験的な視点から反応メカニズムおよび触媒に有効な化合物設計の指針が得られた。さらに理論的計算による詳細なメカニズムも明らかになりつつある。今後もシクロペンタンで架橋したエナミド-ホスホランイミン骨格を持つ NpNP 配位子類縁体で協力研究を行う予定である。以上の点を踏まえて、様々な研究の進捗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、多くの成果が国際共著論文として投稿・受理されたこと、また他にも論文執筆中の成果があることから、H28年度の当初の計画のおおよそ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> <p>・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。</p> <p>・さらに数がある場合は、欄を追加して下さい。</p> <p>・著者名について、責任著者に「※」印を付して下さい。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>を付して下さい。</p> <p>・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「○」印を付して下さい。また、主要連携研究者については<u>斜体・太下線</u>、連携研究者については<u>斜体・破線</u>として下さい。</p>	
1	Temperature Dependency of Photoluminescence Emitted with Heat-treatment of Nano-Boehmite Intercalated with Monoethanolamine Derivatives, Y. Ohta, T. Hayakawa, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> [※] , <i>Chem. Lett.</i> , 46 (5) 722-725 (2017). (査読有)
◎ 2	Low Coordinate Iron Derivatives Stabilized by a β -diketiminato Mimic. Synthesis and Coordination Chemistry of Enamidophosphinimine Scaffolds to Generate Diiron Dinitrogen Complexes, N. M. Hein, <u>T. Suzuki</u> , T. Ogawa, <u>M. D. Fryzuk</u> [※] , <i>Dalton Trans.</i> , 45 (37), 14697-14708 (2016). (査読有)
3	A Blue Photoluminescent Nano Boehmite Prepared by a Solvothermal Reaction of Aluminam Hydroxide Gel and Alminum Hydrogel in Monoethanolamine at low Temperature, Y. Ohta, T. Hayakawa, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> [※] , <i>Chem. Lett.</i> , 46 (1), 32-34 (2017). (査読有)
4	Dissolution of Water-insoluble Curcumin by Femtosecond-laser Ablation in the Presence of Cyclodextrins and Its Cytotoxic Bioactivity against Lung Cancer Cells, D. Nakane, T. Tagami, <u>T. Inomata</u> , Y. Ichikawa, A. Nakada, T. Ozeki, <u>H. Masuda</u> [※] , <i>Chem. Lett.</i> , 45 (9), 1072-1074 (2016). (査読有) DOI: 10.1246/cl.160509
◎ 5	Synthesis and Reactivity of a Mononuclear Nonheme Cobalt(IV)-oxo Complex, B. Wang, <u>Y.-M. Lee</u> , W. -Y. Tcho, S. Tussupbayev, S. -T. Kim, Y. Kim, <u>M. S. Seo</u> , K. -B. Cho, Y. Dede, B. C. Keegan, <u>T. Ogura</u> , S. H. Kim [※] , <u>T. Ohta</u> [※] , M. -H. Baik [※] , K. Ray [※] , J. Shearer [※] , <u>W. Nam</u> [※] , <i>Nat. Commun.</i> , 8 , 14839 (2017). (査読有)
6	Interrelationship among Fe-His Bond Strengths, Oxygen Affinities, and Intersubunit Hydrogen Bonding Changes upon Ligand Binding in the β Subunit of Human Hemoglobin: The Alkaline Bohr Effect, S. Nagatomo [※] , M. Okumura, K. Saito, <u>T. Ogura</u> , T. Kitagawa, M. Nagai, <i>Biochemistry</i> , 56 (9), 1261-1273 (2017). (査読有)
7	Improved stopped-flow time-resolved resonance Raman spectroscopy device for studying enzymatic reactions, S. Yanagisawa, M. S. Deshpande, S. Hirota [※] , T. Nakagawa, <u>T. Ogura</u> [※] , <i>J. Raman Spectrosc.</i> , 48 (5), 680-685 (2017) (査読有)
8	Enantioselective Oxidative Ring-Opening Reaction of Aziridines with α -Nitroesters Using Cinchona Alkaloid Amide/Nickel(II) Catalysts, N. Shiomi, K. Yamamoto, K. Nagasaki, T. Hatanaka, <u>Y. Funahashi</u> , S. Nakamura [※] , <i>Org. Lett.</i> , 19 (1), 74-77 (2017). (査読有)
◎ 9	Reactivity of a Cobalt(III)-Hydroperoxo Complex in Electrophilic Reactions, B. Shin, K. D. Sutherland, <u>T. Ohta</u> , <u>T. Ogura</u> , <u>E. I. Solomon</u> [※] , <u>L. Cho</u> [※] , <i>Inorg. Chem.</i> , 55 (23), 12391-12399 (2016). (査読有)
10	A Ruthenium(III)-Oxyl Complex Bearing Strong Radical Character, Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Mieda, <u>T. Ogura</u> , T. Okajima, S. Nozawa, T. Kojima [※] , <i>Angew. Chem. Int. Ed. Engl.</i> , 55 (45), 14041-14045 (2016). (査読有)
11	The secondary coordination sphere and axial ligand effects on oxygen reduction reaction by iron porphyrins: a DFT computational study, <u>T. Ohta</u> [※] , P. Nagaraju, J. G. Liu, <u>T. Ogura</u> , Y. Naruta [※] , <i>J. Biol. Inorg. Chem.</i> , 21 (5-6), 745-755 (2016). (査読有)

12	Heme Orientation of Cavity Mutant Hemoglobins (His F8→ Gly) in Either α or β Subunits: Circular Dichroism, (1) H NMR, and Resonance Raman Studies, M. Nagai, Y. Nagai [*] , Y. Aki, H. Sakurai, N. Mizusawa, <u>T. Ogura</u> , T. Kitagawa, Y. Yamamoto, S. Nagatomo [*] , <i>Chirality</i> , 28 (8), 585-592 (2016). (査読有)
◎ 13	A Manganese(V)-Oxo Complex: Synthesis by Dioxygen Activation and Enhancement of Its Oxidizing Power by Binding Scandium Ion, S. Hong, <u>Y. M. Lee</u> , M. Sankaralingam, A. K. Vardhaman, Y. J. Park, K. B. Cho, <u>T. Ogura</u> , R. Sarangi [*] , S. Fukuzumi [*] , <u>W. Nam</u> [*] , <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 138 (27), 8523-8532 (2016). (査読有)
14	The secondary coordination sphere controlled reactivity of a ferric-superoxo heme: unexpected conversion to a ferric hydroperoxo intermediate by reaction with a high-spin ferrous heme, P. Nagaraju, <u>T. Ohta</u> [*] , J. G. Liu, <u>T. Ogura</u> , Y. Naruta [*] , <i>Chem. Commun.</i> , 52 (45), 7213-7216 (2016). (査読有)

②学会等における発表

発表題名 等	
(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。)	
・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、責任発表者名は「※」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。	
・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。	
・さらに数がある場合は、欄を追加して下さい。	
・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。また、主要連携研究者については <u>斜体・太下線</u> 、連携研究者については <u>斜体・破線</u> としてください。	
◎ 1	Variable Coordination Geometries with an Amine-enamidophosphinimine Ligand on Cobalt、※ <u>T. Suzuki</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>T. Inomata</u> , <u>M. Fryzuk</u> , <u>H. Masuda</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
2	植物生育促進因子を指向した人工シデロフォア-Si(IV)錯体の性質評価、※鈴木成人・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
3	pH-Dependent Conformational Changes of Hybrid-type Artificial Iron-Siderophore Complexes、※S. Endo, H. Ido, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
4	配位不飽和なコバルト錯体を用いた窒素分子の触媒的なシリル化反応、 <u>鈴木達也</u> ・※藤本佳介・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
5	Synthesis and Reactivity of Cyclophane Type Metal Complexes Bearing M-C Bond for N ₂ Activation、※Y. Takemoto, Z. Li, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学日吉キャンパス、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
6	N ₂ O ₂ 型配位子を用いた高原子価コバルト錯体による酸化反応の検討、※扇玉智徳・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
7	選択的一酸化窒素センシングを指向した平面 4 配位構造を有する Co(III)錯体の構築、※三品律子・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
8	Synthesis of Some N ₄ -type Co-nitrosyl Complexes and the Substituent Effect for Their Properties、S. Goto, Y. Kimoto, <u>T. Inomata</u> , ※ <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
9	N,P 含有アダマンタン型配位子の Ni 錯体の合成と性質、※土橋将人・ <u>増田秀樹</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>猪股智彦</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)

10	pMMO の活性中心をモデル化した非対称二核銅(II,III)錯体の合成と性質、※西村姿吹・落合達矢・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
11	空間制御されたイオン液体修飾電極に固定化された金属錯体の電気化学的挙、下畑浩隆・北川竜也・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
12	新規 Pd 合金膜モジュールを用いた水素化還元反応、※ <u>小澤智宏</u> ・遠藤卓・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>増田秀樹</u> ・川瀬広樹・伊藤正也、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
13	イオン液体修飾チタニア電極を用いた色素増感型太陽電池、※松永彩花・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
14	Electrochemical Evaluation of Molybdenum-dinitrogen Complexes in Ionic Liquid and its Application for Ammonia Dynthesis, ※A. Katayama, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> 、日本化学会第 97 回春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
15	DNA 塩基配列がヘム-DNA 複合体の構造と機能に与える影響、片平祐弥・※柴田友和・松井亨・守橋健二・渡部明莉・中尾知美・柳澤幸子・ <u>小倉尚志</u> ・山本泰彦、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
16	ヘムの系統的化学修飾および遠位アミノ酸置換がミオグロビンの機能に与える影響、※渡邊美帆・金井佑生・西村龍・柴田友和・松尾貴史・廣田俊・柳澤幸子・ <u>小倉尚志</u> ・鈴木秋弘・根矢三郎・山本泰彦、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
17	種々のフッ素化ヘムと四重鎖 DNA[d(TTAGGG)] ₄ の複合体の機能と構造、※篠宮僚介・片平祐弥・柴田友和・ <u>小倉尚志</u> ・柳澤幸子・中尾知美・鈴木秋弘・山本泰彦、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
18	β-ケトイミナート部位を有する分岐状配位子を用いた多核マンガン錯体の合成と性質、※楠本匡章・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
19	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第一遷移系列多核錯体の合成、※梶田基貴・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
20	1,3,5-トリアミノアリアルベンゼンを用いた多核鉄錯体の合成および低原子価種への誘導、※河原和哉・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
21	複数のビス(アミノメチル)ピリジル部位を有する環状配位子を用いた異種金属二核錯体の合成、※増田紘之・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
22	ターフェニルジアミド配位子を用いた後周期第一遷移系列錯体の合成と反応、※山田裕加・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
23	シッフ塩基型 P, N, O-三座配位子を用いた鉄錯体の合成、※足立美和子、楠本匡章・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
24	トリス(アミノメチル)ベンゼンを用いた三核鉄錯体の合成、※黒木泰斗・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
25	籠型配位子を用いた銅族元素ピラゾリル錯体の合成と性質、※清水捺央弥・ <u>永田光知郎</u> ・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)
26	歪んだ配位構造を有する二核銅中心における酸素付加体の形成、※和田智尋・ <u>永田光知郎</u> ・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、日本化学会第 97 春季年会、慶応義塾大学、2017/3/16-19 (口頭、一般、審査無)

27	Synthesis of Heterometallic Complexes of Manganese and Alkali Metals with a Cage-Type Ligand: Structural Models for Oxygen Evolving Center, ※T. Hatanaka, S. Yonaga, K. Tange, <u>Y. Funahashi</u> , 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP 2017), Ritsumeikan University, 2016/3/2-5 (ポスター発表、一般、審査無)
28	Diiron Complex-Catalyzed Electrochemical Four-Electron Reduction of Dioxygen in an Ionic Liquid, ※ <u>H. Masuda</u> , Mini-symposium on Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistry by Molecular Metallic Systems, Vancouver, Canada, 2017/2/3-4. (口頭、招待、審査無)
29	Formation of Dioxygen Adducts in Multicopper Complexes and Their Biological Implication, ※ <u>Y. Funahashi</u> , Mini-symposium on Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistry by Molecular Metallic Systems, Vancouver, Canada, 2017/2/3-4. (口頭、招待、審査無)
30	Efficient Oxygen Reduction Catalysis of Fe-Porphyrins, ※ <u>T. Ohta</u> , P. Nagaraju, Y. Naruta, 5th Symposium on Advanced Biological Inorganic Chemistry (SABIC 2017), Kolkata, India, 2017/1/7-11 (口頭、招待、審査無)
31	Electrochemical Dioxygen Activation by The Diiron(II) Complex Supported in an Ionic Liquid-Modified Au Electrode, T. Kitagawa, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , ※ <u>H. Masuda</u> , AsBIC8, The University of Auckland, 2016/12/4-9 (口頭、一般、審査無)
◎ 32	N ₂ Functionalization with T-shaped Cobalt Complex Bearing Iminophosphorane Ligand, <u>T. Suzuki</u> , ※K. Fujimoto, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>M. Fryzuk</u> , <u>H. Masuda</u> , AsBIC8, The University of Auckland, 2016/12/4-9 (ポスター、一般、審査無)
33	High Performance Microbe Detection System Using Hybrid-type Artificial Iron Siderophores, ※S. Endo, H. Ido, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> , AsBIC8, The University of Auckland, 2016/12/4-9 (ポスター、一般、審査無)
34	チトクロム c 酸化酵素の水素結合状態変化の酸素還元反応への影響、※青柳裕大・西口達人・新澤-伊藤 恭子・吉川信也・中島聡・ <u>小倉尚志</u> 、第 54 回日本生物物理学会年会、つくば国際会議場、2016/11/25-27 (ポスター、一般、審査無)
35	四量体ヒトヘモグロビンにおける 2 つの α 鎖に特有の Fe-His 結合と四次構造との関連、※長友重紀・齋藤一弥・長井雅子・ <u>小倉尚志</u> ・北川禎三、第 54 回日本生物物理学会年会、つくば国際会議場、2016/11/25-27 (ポスター、一般、審査無)
36	時間分解共鳴ラマン分光法によるチトクロム酸化酵素の共役機構、※中島聡・中川善之・伊藤-新澤 恭子・吉川信也・ <u>小倉尚志</u> 、第 54 回日本生物物理学会年会、つくば国際会議場、2016/11/25-27 (ポスター、一般、審査無)
37	共鳴ラマン分光法による 2 価コバラミンの軸配位者に依存した構造変化の検出、※三枝馨・A. A. Mamun・P. M. Kozlowski・ <u>小倉尚志</u> 、第 54 回日本生物物理学会年会、つくば国際会議場、2016/11/25-27 (ポスター、一般、審査無)
38	Elucidating the Mechanisms of Proton Pumping in Cytochrome c Oxidase by Time Resolved IR Spectroscopy, ※C. Li, T. Nishiguchi, S. Yamauchi, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, S. Nakashima, <u>T. Ogura</u> , 第 54 回日本生物物理学会年会、つくば国際会議場、2016/11/25-27 (ポスター、一般、審査無)
39	イオン液体修飾チタニア電極を用いた高効率色素増刊太陽電池の開発、※松永彩花・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第 6 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
40	水素生成触媒を指向したアダマンタン骨格を有する Ni(II)錯体の合成と性質、※土橋将人・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第 6 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
41	鉄-炭素結合部位を導入したシクロファン型鉄錯体による窒素分子の活性化及びアンモニア合成、※竹本嘉透・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第 6 回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)

42	アントラセン骨格で架橋した新規鉄二核錯体の合成と窒素固定化反応、※藤本佳介・鈴木達也・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第6回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
43	人工シデロフォア-鉄錯体を利用した微生物検出システムの構築、※遠藤卓・居戸裕樹・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第6回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
44	植物生育促進因子を指向した人工シデロフォア-Si(IV)錯体の合成と性質、※鈴木成人・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第6回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
45	イオン液体修飾ナノ細孔材料を用いた高機能性触媒の開発、※伊藤芳恵・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第6回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
46	DDSを指向した光応答性一酸化窒素放出金属錯体の合成とその性能比較、※後藤栞・木本雄也・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第6回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
47	選択的一酸化窒素センシングを指向したN ₂ O ₂ 型配位環境を有するCo(III)錯体の構造と反応性、※三品律子・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第6回CSJ化学フェスタ、タワーホール船堀、2016/11/14-16 (ポスター、一般、審査無)
48	pMMOの構造モデルとしての非対称性配位子を有する混合原子価Cu(II)Cu(III)錯体の合成と性質、落合達也・中川恵一・和佐田祐子・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第49回酸化反応討論会、徳島大学常三島キャンパス、2016/11/12-13 (口頭、一般、審査無)
49	高原子価コバルト錯体による酸化反応の検討、※扇玉智徳・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第49回酸化反応討論会、徳島大学常三島キャンパス、2016/11/12-13 (ポスター、一般、審査無)
50	二核銅蛋白質の活性部位モデル錯体の反応性、※船橋靖博・畑中翼・永田光知郎・和田智尋・小澤智宏・猪股智彦・小倉尚志・増田秀樹、第49回酸化反応討論会、徳島大学常三島キャンパス、2016/11/12-13 (口頭、一般、審査無)
51	ハイブリッド型人工シデロフォア-鉄錯体修飾基板を用いた微生物検出センサーの開発、※遠藤卓・居戸裕樹・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、豊橋大学、2016/11/5-6 (口頭、一般、審査無)
52	光制御可能な一酸化窒素放出金属錯体の合成とその抗菌性能の評価、※後藤栞・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、豊橋大学、2016/11/5-6 (口頭、一般、審査無)
53	新規イミノホスホラン-コバルト錯体を用いた窒素分子の触媒的アンモニア合成、鈴木達也・藤本佳介・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、豊橋大学、2016/11/5-6 (口頭、一般、審査無)
54	鉄-炭素結合部位を導入したシクロファン型錯体の性質と鉄錯体における窒素との反応性およびアンモニア生成への展開、※竹本嘉透・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、豊橋大学、2016/11/5-6 (口頭、一般、審査無)
55	イオン液体中における金属錯体の電気化学的挙動の評価とアンモニア合成への応用、※片山精・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹、第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、豊橋大学、2016/11/5-6 (口頭、一般、審査無)
56	Electrochemical conversion of dinitrogen to ammonia induced by a metal complex-supported ionic liquid, ※A. Katayama, T. Ozawa, T. Inomata, H. Masuda, Applied Chemistry-2016, Houston, USA, 2016/10/17-18 (口頭、依頼、審査無)
57	Improvement of the DSSC Performance by Using a Phosphonium-type Ionic Liquid-Modified TiO ₂ Electrode, ※A. Matsunaga, T. Inomata, T. Ozawa, H. Masuda, PRiME2016, Hawai'i Convention Center, 2016/10/2-7 (口頭、一般、審査無)
58	Electrochemical Synthesis of Ammonia by a Transition Metal Complex in Ionic Liquid, ※A. Katayama, T. Inomata, T. Ozawa, H. Masuda, PRiME2016, Hawai'i Convention Center, 2016/10/2-7 (口頭、一般、審査無)

59	Artificial Siderophore-Fe(III) Complexes-modified Au Substrates for Microbe-adsorption/detection Tools, ※ <u>T. Inomata</u> , S. Endo, H. Ido, T. Murase, <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> , PRiME2016, Hawai'i Convention Center, 2016/10/2-7 (口頭、一般、審査無)
60	Redox Behavior of the Hexacyanoferrate Complex Immobilized into an Ionic Liquid-modified Electrode by Using SEIRAS Measurement, T. Kitagawa, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>H. Masuda</u> , K. Motobayashi, M. Osawa, PRiME2016, Hawai'i Convention Center, 2016/10/2-7 (口頭、一般、審査無)
61	イオン液体修飾チタニア電極による色素増感太陽電池の特性評価、※松永彩花・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016/10/24-25 (口頭、一般、審査無)
62	イオン液体修飾細孔材料を用いた新たな触媒材料の開発、伊藤芳恵・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016/10/24-25 (ポスター、一般、審査無)
63	SEIRAS 測定によるイオン液体修飾電極上に固定化されたヘキサシアノ鉄錯体の酸化還元挙動、北川竜也・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智弘</u> ・ <u>増田秀樹</u> ・本林健太・大澤雅俊、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール、2016/10/24-25 (ポスター、一般、審査無)
64	Formation of Dioxide Adducts in Biomimetic Dicopper and Tricopper Systems, ※ <u>Y. Funahashi</u> , Japan-Korea-Taiwan Bioinorganic Chemistry Symposium 2016, Institute for Molecular Science., JAPAN, 2016/9/29-30 (口頭、依頼、審査無)
◎ 65	Catalytic Silylation of Dinitrogen with T-shaped Cobalt Complex Bearing Iminophosphorane Ligand, <u>T. Suzuki</u> , ※K. Fujimoto, <u>T. Inomata</u> , <u>T. Ozawa</u> , <u>M. D. Fryzuk</u> , <u>H. Masuda</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (口頭、一般、審査無)
66	選択的一酸化窒素センシングを指向したアミド-アルコキソ型配位環境を有する Co(III)錯体の構造と反応性、※三品律子・伊藤大展・木本雄也・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (口頭、一般、審査無)
67	ハイブリッド型人工シデロフォア-鉄錯体による微生物固定化・検出技術の開発、※遠藤卓・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (口頭、一般、審査無)
68	架橋部位にアントラセン骨格を導入した新規二核鉄錯体の合成と窒素分子との反応、※藤本佳介・鈴木達也・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (ポスター、一般、審査無)
69	鉄-炭素結合部位を導入したシクロファン型鉄錯体と窒素分子との反応性およびアンモニア生成への展開、※竹本嘉透・柴田佳那・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (ポスター、一般、審査無)
70	イオン液体修飾チタニア電極による色素増感型太陽電池の高効率化、※松永彩花・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (ポスター、一般、審査無)
71	二核バナジウム-窒素錯体における窒素活性化挙動、※都築和貴・梶田裕二・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (ポスター、一般、審査無)
72	植物生育促進因子を指向した人工シデロフォア-Si(IV)錯体の評価、※鈴木成人・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (ポスター、一般、審査無)
73	イオン液体中におけるモリブデン窒素錯体の電気化学的評価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> ・青柳圭哉・大木靖弘・ <u>増田秀樹</u> 、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (ポスター、一般、審査無)
74	Catalytic Substrate Oxidation by Ruthenium(II)-Aqua Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands, ※Y. Shimoyama, T. Ishizuka, H. Kotani, K. Mieda, <u>T. Ogura</u> , Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Okajima, S. Nozawa, T. Kojima, 錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016/9/10-12 (口頭、一般、審査無)

75	イミノピロール配位子を用いた単核または複核マンガン錯体の合成と性質、※楠本匡章・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、錯体化学会第 66 回討論会、福岡大学、2016/9/10-12（口頭、一般、審査無）
76	内部空間に金属イオンを保持可能な籠状分子を用いた三核錯体の合成、※和田武蔵・ <u>永田光知郎</u> ・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、錯体化学会第 66 回討論会、福岡大学、2016/9/10-12（口頭、一般、審査無）
77	環状配位子内に光増感部位と触媒部位を有する二核金属錯体の合成、※増田紘之・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、錯体化学会第 66 回討論会、福岡大学、2016/9/10-12（口頭、一般、審査無）
78	1,3,5-トリアミノアリアルベンゼンを用いた低原子価多核鉄錯体の合成と反応、※河原和哉・畑中翼・ <u>船橋靖博</u> 、錯体化学会第 66 回討論会、福岡大学、2016/9/10-12（口頭、一般、審査無）
79	Electrochemical Four Electron Reduction Of Dioxygen By Diiron Complex Entrapped In Ionic Liquid Modified On Au Electrode, ※ <u>H. Masuda</u> , The 13th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EuroBIC 13), Budapest, Hungary, 2016/8/28-9.1（口頭、一般、審査無）
80	A New Method of Assaying the Hydrogenase Activity by Means of Raman Spectroscopy, ※K. Nishikawa, S. Inomata, Y. Kawahara, K. Fukutani, T. Yagi, <u>T. Ogura</u> , Y. Higuchi, 11th International Hydrogenase Conference, Marseille, France, 2016/7/10-14（ポスター、一般、審査無）
81	Electrochemical synthesis of ammonia by a transition metal complex in ionic liquid under mild conditions, ※A. Katayama, <u>T. Ozawa</u> , <u>T. Inomata</u> , <u>H. Masuda</u> , The 6th International Symposium on Energy Challenges & Mechanics (ISECM) in Inverness, Scotland, 2016/8/14-18（口頭、依頼、審査無）
82	O ₂ and NO Reductions of Bio-inspired Iron Porphyrin Complexes and Heme-Copper Oxidases”, ※ <u>T. Ohta</u> , The 3rd International Bioinorganic Chemistry Conference on Small Molecule Activation in Biomimetic Chemistry, Seoul, Korea, 2017/7/9（口頭、招待、審査無）
83	The Coupling Mechanism Between Proton Pumping and Oxygen Reduction Reaction in Cytochrome <i>c</i> Oxidase, ※S. Nakashima, C. Li, T. Nishiguchi, K. Shinzawa-Itoh, S. Yoshikawa, <u>T. Ogura</u> , 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing, China, 2016/7/3-8（口頭、招待、審査無）
84	UV resonance Raman study on Indoleamin 2,3-dioxygenase, ※S. Yanagisawa, K. Kayama, M. Hara, H. Sugimoto, Y. Shiro, <u>T. Ogura</u> , 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing, China, 2016/7/3-8（口頭、招待、審査無）
85	2nd Coordination Sphere Controlled Oxygen Reduction Reaction Catalyzed by a Bio-inspired Iron Porphyrin, ※ <u>T. Ohta</u> , P. Nagaraju, Y. Naruta, 9th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-9), Nanjing, China, 2016/7/3-8（口頭、招待、審査無）
86	時間分解振動分光法によるチトクローム <i>c</i> 酸化酵素のプロトンポンプ共役機構の研究、※中島聡・中川善之・L. Chen・新澤-伊藤恭子・吉川信也・ <u>小倉尚志</u> 、第 43 回生体分子科学討論会、名古屋大学、2016/6/24-25（口頭、一般、審査無）
87	ハイブリッド型人工シデロフォア錯体を固定素子とした微生物検出法の開発、※遠藤卓・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第26回金属の関与する生体関連反応シンポジウム（SRM2016）、北海道大学、2016/6/17-18（口頭、一般、審査無）
88	キャビティ内に形成した三核銅中心の性質とマルチ銅酸化酵素との関連、 <u>永田光知郎</u> ・畑中翼・岩崎友哉・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小倉尚志</u> ・ <u>増田秀樹</u> ・※ <u>船橋靖博</u> 、第26回金属の関与する生体関連反応シンポジウム（SRM2016）、北海道大学、2016/6/17-18（口頭、一般、審査無）
89	アントラセン骨格を架橋部位に用いた新規二核鉄錯体の合成および窒素分子との反応、※藤本佳介・鈴木達也・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第26回金属の関与する生体関連反応シンポジウム（SRM2016）、北海道大学、2016/6/17-18（ポスター、一般、審査無）
90	鉄-炭素結合部位を導入したシクロファン型鉄錯体による窒素分子変換反応系の構築、※竹本嘉透・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第 26 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム（SRM2016）、北海道大学、2016/6/17-18（ポスター、一般、審査無）

91	植物生育因子を指向した人工シデロフォア-Si(IV)錯体の合成とその性能評価、※鈴木成人・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第26回金属の関与する生体関連反応シンポジウム (SRM2016)、北海道大学、2016/6/17-18 (ポスター、一般、審査無)
92	シデロフォア-薬複合体によるドラッグデリバリーシステム (DDS) を指向した NO 放出錯体の構築、※後藤栞・ <u>猪股智彦</u> ・ <u>小澤智宏</u> ・ <u>増田秀樹</u> 、第26回金属の関与する生体関連反応シンポジウム (SRM2016)、北海道大学、2016/6/17-18 (ポスター、一般、審査無)
93	X線自由電子レーザーを用いた、ポンプ・プローブ法によるチトクロム酸化酵素の時分割結晶構造解析、※波多野啓太・島田敦広・宮本朱梨・馬場清喜・山下恵太郎・久保稔・吾郷日出夫・平田邦生・上野剛・村上博則・山本雅貴・熊坂崇・山下栄樹・ <u>小倉尚志</u> ・伊藤-新澤恭子・月原富武・吉川信也、第16回日本蛋白質科学会年会、福岡国際会議場、2016/6/7-9 (ポスター、一般、審査無)
94	チトクロム酸化酵素の反応サイトの時間分解ラマン分光法による動的構造解析、※中島聡・中川善之・伊藤-新澤恭子・吉川信也・ <u>小倉尚志</u> 、第16回日本蛋白質科学会年会、福岡国際会議場、2016/6/7-9 (ポスター、一般、審査無)

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	2 人 (2 人)	2 人 (0 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③の氏名・職名： 鈴木達也・協力研究員

（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）

iv) Dinitrogen activation (for Substrates), v) Dinitrogen reduction (Ammonia synthesis)の課題において、均一系窒素固定化触媒の開発のために、この分野の第一人者であるカナダ・ブリティッシュコロンビア大学 Fryzuk 教授研究室に派遣する。派遣者は主に窒素固定化触媒(錯体)のデザイン、合成および触媒反応を行う。

（具体的な成果）

2 種類の配位子(NpNP, NNpN)を用いて実験を行ったので、それぞれに分けて報告する。

【NpNP を用いた成果】

先の頭脳循環プロジェクトから継続して研究しているシクロペンタンで架橋したエナミド-ホスホランイミン骨格を持つ NpNP 配位子を用い可逆的に窒素分子を脱着する T 型のコバルト錯体 Co(NpNP)の合成に成功した。鉄およびコバルトの軌道エネルギー準位の差から生じる窒素分子との相互作用の違いから末端窒素捕捉状態の単核コバルト錯体が生成したと考えられた。T 型コバルト錯体にシリル化剤および酸を添加することで触媒的にアンモニアを生成する窒素固定化触媒の機能性発現に成功した (TON = 215)。この結果は均一系触媒の中で過去最高値に匹敵する値であり、どの部位が有効に働くのか興味を持たれた。

【NNpN を用いた成果】

さらに効果的な触媒を得るため NpNP 配位子の類縁体でエナミド-ホスホランイミン骨格およびアルキルリンカーにより繋がれた第三級アミン配位部位を持つ NNpN 配位子を合成し、低原子価錯体の合成を行った。その結果、NNpN のコバルト錯体では配位子 NpNP の T 型錯体とは異なり、ホスホランイミンの窒素原子が外れアレン部位が配位した intra-ligand arene 構造の錯体が得られた。これは高活性な T 型錯体の Hemilabile 配位子が自由に変形するために、より安定な錯体構造へと変化したことが示唆された。

Co(NpNP)錯体の配位子骨格の剛直な構造が高活性な T 型錯体の触媒安定化および触媒能向上に寄与していると実験的に証明した。現状は有効な触媒設計および触媒条件の向上のため、現在触媒反応メカニズムの解明を行っている。

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	
加・バンクーバー、ブリティッシュコロンビア大学、化学科、Prof. M. D. Fryzuk	0 日	0 日	306 日	306 日

派遣者④の氏名・職名： 永田光知郎・協力研究員

(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、まず昨年度までの派遣者であった小澤智宏准教授の研究の引き継ぎのため、①酸素を活性化する金属錯体合成グループのもう一つの国内拠点である大阪大学船橋研究室(担当)の研究室で学位を取得した永田光知郎博士を名古屋工業大学(主担当)の研究室の協力研究員として、①酸素を活性化する金属錯体合成グループの Prof. Cho 研へ 90 日間派遣し、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行う。続いて、③分光学的測定ならびに理論計算のグループのアメリカ・スタンフォード大学 Prof. Solomon 研究室に、210 日間派遣される。合成した全ての金属錯体とその反応中間体種の立体構造と電子構造、分光学的性質を明らかにする。

(具体的な成果)

まず①酸素を活性化する金属錯体合成グループの Prof. Cho 研への派遣は 30 日間の延長を含めて計 121 日間になった。その間に、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の合成や、マルチ銅酵素と酸素発生部位(OEC)のモデル化合物の合成も行った。マルチ銅酵素については、続くスタンフォード大学での測定の準備を整えるとともに、酸素発生部位(OEC)のモデル化合物では、新たなマンガン錯体や鉄錯体への進展が見られた。小澤智宏准教授の錯体合成の研究も引き継ぐとともに、さらに追加の 30 日間の派遣によって関連する二つの 2,6-ビス(アミノメチル)ピリジン部位を有する環状骨格の新規配位子とその鉄錯体をはじめとする金属錯体の合成にも成功し、酸素の活性化も行った。続いて、③分光学的測定ならびに理論計算のグループのアメリカ・スタンフォード大学 Prof. Solomon 研究室への 183 日間の派遣により、Type III 銅やマルチ銅酵素のモデル化合物の酸素との反応性について、低温の -90°C での吸収スペクトル等によりさらに精密に条件検討を行った。その後、凍結状態での共鳴ラマンスペクトル測定を行って、それぞれに金属中心に結合して錯形成した酸素由来の振動ピークが得られ、その活性化状態に関して新たな知見が得られた。

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・大邱慶北科学技術院、新物質科学専攻、J. Cho 助教授	0 日	0 日	121 日	121 日
米・カルフォルニア州、スタンフォード大学、化学科、Prof. E. I. Solomon	0 日	0 日	183 日	183 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	6 人 (1 人)	5 人 (2 人)	9 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源位（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、年度毎に招へいする。

（具体的な成果）

福岡大学で開催された錯体化学会第 66 回討論会内で企画された国際シンポジウム『Dioxygen and dinitrogen chemistry on transition metal complexes and their biological aspects』において、招待講演者として最新の研究成果の発表および議論を行った。また複数の担当研究者とディスカッションを行い、派遣者④の共同研究の進捗状況の情報を共有した。更にカナダ UBC で開催されたミニシンポジウム『Mini Symposium: Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistries by Molecular Metallic Systems』において招待講演者として最新の研究成果に関する発表および議論を行った。

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	
梨花女子大学校、ナノ化学科生体模倣系センター、韓国 船橋靖博（大阪大学）	3 日	15 日	9 日	27 日

招へい者⑤の氏名・職名：Prof. Jaeheung Cho・助教授

（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)の課題において、とくに酸素捕捉化合物創成、構造解析に長け、最新の分光学的測定手法で先導的な研究を展開している大邱慶北科学技術院の Prof. Jaeheung Cho 助教授を、名古屋工業大学増田研究室（主担当）に招聘し、合成、取り扱い手法等技術的な交流を年度毎に行う。

（具体的な成果）

福岡大学で開催された錯体化学会第 66 回討論会内で企画された国際シンポジウム

『Dioxygen and dinitrogen chemistry on transition metal complexes and their biological aspects』において、招待講演者として最新の研究成果の発表および議論を行った。また複数の担当研究者とディスカッションを行い、派遣者④の共同研究の進捗状況の情報を共有した。更にカナダ UBC で開催されたミニシンポジウム『Mini Symposium: Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistries by Molecular Metallic Systems』において招待講演者として最新の研究成果に関する発表および議論を行った。

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	
大邱慶北科学技術院、新物質化学専攻、 韓国 増田秀樹（名古屋工業大学）	0 日	4 日	3 日	7 日

招へい者⑦の氏名・職名：Prof. Edward I. Solomon・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)の課題において、本申請のプロジェクトにおける共同研究交流のまとめと③分光学的測定ならびに理論計算の成果のまとめのため、さらに今後のより強固でハイレベルな国際共同研究ネットワークの構築のため、この分野の主導的な立場の研究者であるアメリカ・スタンフォード大学 Prof. Solomon を日本に招聘する。

（具体的な成果）

福岡大学で開催された錯体化学会第 66 回討論会内で企画された国際シンポジウム『Dioxygen and dinitrogen chemistry on transition metal complexes and their biological aspects』において、招待講演者として最新の研究成果の発表および議論を行った。更に大阪大学において『Structure/Function Correlations Over Non-heme Iron Enzymes』、および兵庫県立大学において『Geometric and Electronic Structural Contributions to Fe/O₂ Reactivity』というタイトルで講演会を開催した。またカナダ UBC で開催されたミニシンポジウム『Mini Symposium: Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistries by Molecular Metallic Systems』において招待講演者として最新の研究成果に関する発表および議論を行った。その際に派遣者④の共同研究の進捗状況の情報を共有した。

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	
スタンフォード大学、化学科、米国 船橋靖博（大阪大学）	0 日	0 日	8 日	8 日

招へい者⑨の氏名・職名：Prof. M. D. Fryzuk・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)

iv) Dinitrogen activation (for Substrates), v) Dinitrogen reduction (Ammonia synthesis)

の課題において、本申請のプロジェクトにおける共同研究交流のまとめと今後のより強固でハイレベルな国際共同研究ネットワークの構築のため、この分野の主導的な立場の研究者であるカナダ・ブリティッシュコロンビア大学 Prof. Fryzuk を日本に招聘する。

(具体的な成果)

福岡大学で開催された錯体化学会第 66 回討論会内で企画された国際シンポジウム『Dioxygen and dinitrogen chemistry on transition metal complexes and their biological aspects』において、招待講演者として最新の研究成果の発表および議論を行った。また複数の担当研究者とディスカッションを行った。更にカナダ UBC で開催されたミニシンポジウム『Mini Symposium: Construction of Strategic International Research Network for Oxygen and Nitrogen Chemistries by Molecular Metallic Systems』において招待講演者として最新の研究成果に関する発表および議論を行った。

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	
ブリティッシュコロンビア大学、化学科、カナダ 増田秀樹（名古屋工業大学）	0 日	0 日	7 日	7 日

招へい者⑩の氏名・職名：Dr. Michael W. Mara・PD

(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)

Dr. Mara は放射光施設を用いた X 線吸収分光を専門とし、金属蛋白質の触媒活性点の構造-反応性相関の解明を目的とした研究を行っている。本共同研究では、SPring-8 と兵庫県立大学において、核共鳴非弾性散乱分光、共鳴ラマン分光、および密度汎関数法計算を用いて、主に **i) Dioxygen activation (Substrate oxygenation)** の課題において、酸素活性化金属酵素の分子機構に関わる研究を行う。

(具体的な成果)

平成 28 年 5 月 25 日から 6 月 5 日にかけて Spring-8 と兵庫県立大学に招へいし、共同研究を行った。核共鳴非弾性散乱分光、共鳴ラマン分光実験により得たデータより、反応中間体の分子構造について議論した。また、密度汎関数法計算により得た結果にもとづき、反応中間体の電子状態と分子構造の相関について議論し洞察を深めた。さらに、Dr. Mara が専門とする X 線吸収分光について技術的な意見交換をし、今後の共同研究の展開について検討した。

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	
スタンフォード大学、化学科、米国 小倉尚志（兵庫県立大学）	0 日	0 日	12 日	12 日

7. 翌年度の補助事業の遂行に関する計画

※ 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。