

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05433

研究課題名(和文)非共有結合性相互作用を利用した新規拡張 共役分子の機能化

研究課題名(英文)Functionalization of novel expanded pi-conjugated molecules by non-covalent interactions

研究代表者

石塚 智也 (Ishizuka, Tomoya)

筑波大学・数理解物質系・准教授

研究者番号：20435522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原料のポルフィリン誘導体のメソ位に配位性のピリジル基を導入して、Pd触媒を用いた縮環反応を行い、芳香族サーキットにイミノ窒素原子が含まれた4重縮環ポルフィリン(QFP)誘導体を合成し、イミノ窒素のプロトン化を利用したQFPの酸化還元挙動の制御を行った。また4つあるメソ位アリアル基のオルト位に、それぞれメシチル基を導入したテトラアリアルポルフィリンのアトロプ異性体の混合物を、酸処理、溶液中における加熱、固体状態での加熱を行うことで、取りうる4種類のアトロプ異性体のうち1種類を、それぞれ選択的に生成する方法の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

資源の枯渇という問題への対処として、太陽光などの自然エネルギーの効率的な利用が必要とされている。このような観点から、本研究で提案する外周部縮環構造の形成による高効率な光・電子機能性は大きな貢献が期待できる。またデバイス作成においても非共有結合性相互作用による自己集積化を用いることから、製造コストを大きく抑えられる。この点でも、実用化の上では大きなメリットになる。系を利用した分子ワイヤに関する研究は既に数多く行われているが、縮環ポルフィリンでは、これまでに用いられてきた共役系分子よりも、はるかに長波長の吸収を有することから、より低いエネルギーの光で動作する光機能性デバイスが実現可能である。

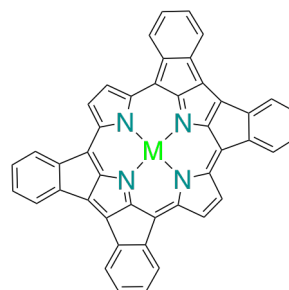
研究成果の概要(英文)：In this work, ring fusion by a Pd catalyst was performed to a porphyrin precursor having four pyridyl groups at the meso positions to obtain a quadruply-fused porphyrin (QFP) derivative, which included imino-nitrogens in the aromatic circuit. The redox properties of the QFP derivative obtained have been easily controlled by protonation at the imino-nitrogens. We also have synthesized a porphyrin derivative having four o-mesitylphenyl groups at the meso positions. The porphyrin derivative is obtained as a mixture of four kinds of atropisomers, which are defined by direction of the mesityl groups against the porphyrin plane. We have succeeded in selective convergence to one of the four atropisomers from the isomeric mixture by treatment with a strong acid, heating in solution, or heating in the solid state.

研究分野：錯体化学

キーワード：ポルフィリン 拡張 共役系 水素結合 アトロプ異性体

## 1. 研究開始当初の背景

機能性拡張  $\pi$  共役分子が示す非共有結合性相互作用を利用して、分子の空間配置をナノサイズレベルで制御することは、拡張  $\pi$  共役分子の機能を発現させる上で非常に重要であり、近年、これを目的とした様々な分子デザインが報告されている。特にポルフィリンやその金属錯体は、拡張  $\pi$  共役分子の母骨格として利用した際に、紫外・可視・近赤外領域に示す強い光吸収や、高い蛍光発光性を利用できることから、光電子機能材料や色素増感太陽電池の素材として、これまでに多数の研究で用いられてきた。また最近では、外周部に縮環構造を有するポルフィリン誘導体が示す、1000 nm 以上の近赤外領域に及ぶ長波長吸収などの特異な物性や、拡張した  $\pi$  共役系に基づく、強化された  $\pi$ - $\pi$  相互作用による超分子組織化が注目を集めている。申請者は本研究開始前に、メソ位のアリール基が、ピロールベータ位の炭素と5員環縮環構造を形成する反応に基づき、1つから4つの縮環構造を持つ亜鉛(II)-ポルフィリン誘導体の合成を報告した。これらのポルフィリン誘導体では、縮環数が増えるにしたがって、ポルフィリン環の第1還元電位が大きく正側にシフトし、四重縮環ポルフィリン(QFP, **1**; 図1)では、通常のパルフィリンと比較して、還元電位が 700 mV ほど正側に観測された。このように QFP **1** ( $E_{1/2} = -0.67$  V vs SCE) は、フラレーン  $C_{60}$  ( $-0.53$  V) に匹敵するほど高い電子受容性を示す。また **1** は、中心金属に対して軸配位子が配位した際にお椀型の歪みを示し、フラレーンと 2 : 1 の比で、溶液中でも安定な集積化構造を形成する。本研究では、**1** をはじめとする縮環ポルフィリンが、分子レベルで示す特異な物性・機能性を生かして、分子デバイスへと発展させることを目指した。



1  
図1. 四重縮環ポルフィリンの構造。

## 2. 研究の目的

本研究では、縮環構造により、滑らかな曲面形状を獲得した拡張  $\pi$  共役分子が示す、強い非共有結合性相互作用を利用して、特徴的な自己集積化構造を構築し、その集積化構造に基づく機能の創出を目指した。

具体的には、原料のポルフィリン誘導体のメソ位に配位性のピリジル基を導入して、Pd 触媒を用いた縮環反応を行い、芳香族サーキットにイミン窒素原子が含まれた QFP 誘導体 **2** および **3** を合成し、イミン窒素のプロトン化を利用した QFP の酸化還元挙動の制御を計画した。

また、ポルフィリンのメソ位アリール基のオルト位に置換基を導入することで生じるポルフィリンのアトロプ異性体は、分子認識や触媒への利用といった点で注目されていることから、本研究では、4つあるメソ位アリール基のオルト位に、それぞれメシチル基を導入したテトラアリールポルフィリン(**4**)のアトロプ異性体の混合物を、簡便な方法で4種類のアトロプ異性体それぞれに収斂する方法を検討した(図2)。得ら

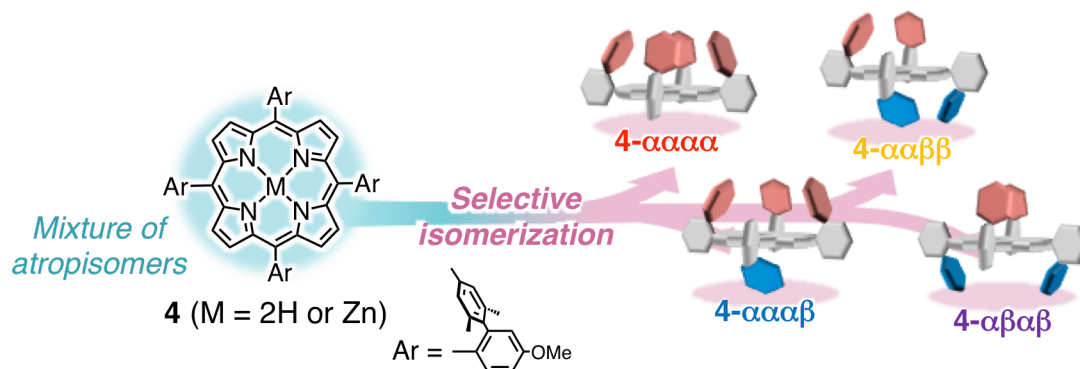


図2. メソ位に *o*-メシチルフェニル基を有するポルフィリン誘導体 **4** の4種類のアトロプ異性体への選択的収斂を示す模式図。

れた4種類のアトロプ異性体は、それぞれの構造的特徴により、分子認識などの機能性を探求した。

### 3. 研究の方法

まず5,10,15,20-テトラピリジルポルフィリンに、10等量のN-ブロモスクシンイミドを加え、1,2-ジクロロエタン中で加熱還流することにより、ピロールβ位が4つブロモ化されたテトラブロモ誘導体を合成し、その構造を単結晶X線構造解析により明らかにした。得られたテトラブロモ体のクロロホルム溶液に、メタノールに溶かした酢酸亜鉛を加え、加熱還流することで亜鉛錯体を得た。さらに、このテトラブロモ化亜鉛(II)錯体に対して、Pdクラスターを用いた縮環反応を行い、縮環部位にイミン窒素を有するQFP誘導体と触媒の混合物を得た(図3)。得られたQFP誘導体の一般的な有機溶媒に対する溶解度が低かったことから、QFP誘導体をTFAに溶かすと同時に脱メタル化反応を行い、セライトでろ過して触媒を除いた後に、中和することでフリーベースのQFP誘導体(2)を収率42%で単離した(図3)。<sup>1</sup>H NMRとMALDI-TOF-MS測定により、目的のフリーベース体2の生成を確認した。重TFA中で、2の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定したところ、分子の対称性を反映した4本のシグナルが観測された。

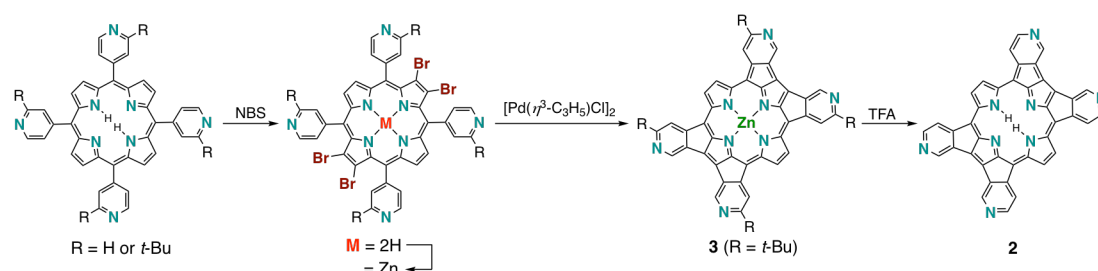


図3. 外周部にイミン窒素を有する四重縮環ポルフィリン誘導体2および3の合成。

前年度に合成したQFP, 2は、溶解性が低く、十分な物性の検討ができなかったことから、溶解性の向上のためにメソ位のピリジル基に、*t*-ブチル基を導入した誘導体(3)の合成を行った(図3)。その合成では、まずアダー法を用いて、5,10,15,20-テトラ(2-*t*-ブチルピリジル)ポルフィリンを合成し、得られたポルフィリン誘導体に7当量のN-ブロモスクシンイミドを加え、1,2-ジクロロエタン中で加熱還流することで、テトラブロモ誘導体を得た。さらにテトラブロモ体のクロロホルム溶液に、メタノールに溶かした酢酸亜鉛(II)二水合物を加え、加熱還流することで、テトラブロモ化された亜鉛(II)錯体を得た。既報に従い、得られた亜鉛(II)錯体に対して、Pd触媒を用いた縮環反応を行い、目的とするQFP誘導体の亜鉛(II)錯体(3)を収率25%で得た。<sup>1</sup>H NMRスペクトルでは芳香族領域に3本のシグナルが見られ、分子の4回対称性を反映していた。

一方、4つあるメソ位アリアル基のオルト位に、それぞれメシチル基を導入したテトラアリアルポルフィリン(4)のアトロプ異性体の混合物を、酸処理してジプロトン化体にするにより、 $\alpha\beta\alpha\beta$ 異性体(4- $\alpha\beta\alpha\beta$ )を選択的に異性化した。また溶媒との相互作用を利用して、溶液中における加熱により、異性体混合物から $\alpha\alpha\alpha\alpha$ 異性体(4- $\alpha\alpha\alpha\alpha$ )への選択的な異性化を達成した。さらにポルフィリン同士の分子間相互作用に基づき、固体状態での加熱を行うことで、異性体混合物から選択的に $\alpha\alpha\beta\beta$ 異性体(4- $\alpha\alpha\beta\beta$ )が生成した。このような簡便な操作により、取りうる4種類のアトロプ異性体 $\alpha\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\alpha\alpha\alpha$ ,  $\alpha\alpha\beta\beta$ ,  $\alpha\beta\alpha\beta$ のうち1種類を、選択的に生成する方法の開発に成功した。

### 4. 研究成果

QFP誘導体2をTFAに溶かし、ジクロロメタンで希釈した溶液中で測定した紫外可視吸収スペクトルでは、内部イミン窒素ではなく、外周部に導入した窒素原子上に優先的にプロトン化が進行していることが示された。ただし、2の一般的な溶媒に対する溶解性は非常に低く、これ以上の物性探索は行えなかった。

次に溶解性改善のために*t*-ブチル基を導入したQFP誘導体, 3について、DMF中で電気化学測定を行い、以前当研究室で合成した、外周部に窒素原子を導入していないQFPと比較した。その結果、配位性イミン窒素を有する3の第一還元電位および第一

酸化電位が、それぞれ正側にシフトしていることを明らかにした。さらに **3** の DMF 溶液に、ブレンステッド酸として  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  を加えることで、**3** の外周部のイミン窒素がプロトン化され、還元電位が、 $+0.39\text{ V}$  正側にシフトすることを明らかにした。

また、得られた **4** の  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  異性体の置換基により形成された疎水性空間を利用して、ベンゼン等の小分子を吸着できることを明らかにした。結晶中で **4- $\alpha\alpha\alpha\alpha$**  のキャビティに対して、ベンゼン蒸気を吸着させたところ、得られた吸脱着等温線から、計 2.5 分子のベンゼンの段階的な吸着が観測された。この分子数は、ベンゼンから再結晶した結晶の X 線構造に含まれていたベンゼンの分子数に等しかった。さらに吸脱着等温線および IR スペクトル測定から、**4- $\alpha\alpha\alpha\alpha$**  がメタン蒸気を吸着することも示唆された。また、ベンゼンの他にトルエンや *p*-キシレンの吸着についても検討し、ベンゼン類縁体のメチル基の数が増えるに従って、**4- $\alpha\alpha\alpha\alpha$**  への吸着量が減少することを見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 21件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wataru Suzuki, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima	4. 巻 26
2. 論文標題 A Mechanistic Dichotomy in Two Electron Reduction of Dioxygen Catalyzed by N,N' Dimethylated Porphyrin Isomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 10480 ~ 10486
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202000942	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 Tomoya Ishizuka, Ryuichi Sakashita, Osamu Iwanaga, Tatsuki Morimoto, Shigeki Mori, Masatoshi Ishida, Motoki Toganoh, Kiyonori Takegoshi, Atsuhiko Osuka, Hiroyuki Furuta	4. 巻 124
2. 論文標題 NH Tautomerism of N-Confused Porphyrin: Solvent/Substituent Effects and Isomerization Mechanism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5756 ~ 5769
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c04779	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 Sudhir Kumar Keshri, Waka Nakanishi, Atsuro Takai, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima, Masayuki Takeuchi	4. 巻 26
2. 論文標題 Discrete Stack of a Tweezer Shaped Naphthalenediimide-Anthracene Conjugate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry-A European Journal	6. 最初と最後の頁 13288 ~ 13294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002477	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 Dachao Hong, Yoshihiro Shimoyama, Yuji Ohgomori, Ryoichi Kanega, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Yoshihiro Kon, Yuichiro Himeda, Takahiko Kojima	4. 巻 59
2. 論文標題 Cooperative Effects of Heterodinuclear IrIII-MII Complexes on Catalytic H <sub>2</sub> Evolution from Formic Acid Dehydrogenation in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11976 ~ 11985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00812	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 Hiroto Fujisaki, Tomoya Ishizuka, Yoshihiro Shimoyama, Hiroaki Kotani, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima	4. 巻 56
2. 論文標題 Selective Catalytic 2e--Oxidation of Organic Substrates by an FeII Complex Having an N-Heterocyclic Carbene Ligand in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9783 ~ 9786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03289A	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 Tomoya Ishizuka, Masaki Itogawa, Hinatsu Shimomura, Yoshihito Shiota, Hiroaki Kotani, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima	4. 巻 120
2. 論文標題 Redox Properties of a Bipyrimidine-Bridged Dinuclear Ruthenium(II) Complex	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Communications	6. 最初と最後の頁 108150 ~ 108150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.inoche.2020.108150	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 Hiroaki Kotani, Hinatsu Shimomura, Kei Ikeda, Tomoya Ishizuka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima	4. 巻 142
2. 論文標題 Mechanistic Insight into Concerted Proton-Electron Transfer of a Ru(IV)-Oxo Complex: A Possible Oxidative Asynchronicity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16982 ~ 16989
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c05738	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 Tomoya Ishizuka, Shogo Tanaka, Sayaka Uchida, Lianyu Wei, Takahiko Kojimako	4. 巻 85
2. 論文標題 Selective Convergence to Atropisomers of a Porphyrin Derivative Having Bulky Substituents at the Periphery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12856 ~ 12869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c01876	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 Takuya Sawaki, Tomoya Ishizuka, Nanase Namura, Dachao Hong, Mayuko Miyanishi, Yoshihito Shiota, Hiroaki Kotani, Kazunari Yoshizawa, Jieun Jung, Shunichi Fukuzumi, Takahiko Kojima	4. 巻 49
2. 論文標題 Photocatalytic Hydrogen Evolution Using a Ru(II)-Bound Heteroaromatic Ligand as a Reactive Site	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 17230 ~ 17242
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt03546g	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 Sudhir Kumar Keshri, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima, Yoshitaka Matsushita, Masayuki Takeuchia, Takeuchi Masayuki	4. 巻 143
2. 論文標題 Long-Range Order in Supramolecular Assemblies in Discrete Multidecker Naphthalenediimides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3238 ~ 3244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c13389	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 Wataru Suzuki, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima	4. 巻 141
2. 論文標題 Dioxygen/Hydrogen Peroxide Interconversion Using Redox Couples of Saddle-Distorted Porphyrins and Isophlorins	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5987 ~ 5994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b01038	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 Emi Aoki, Wataru Suzuki, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Hayato Sakai, Taku Hasobe, Takahiko Kojima	4. 巻 55
2. 論文標題 Efficient photocatalytic proton-coupled electron-transfer reduction of O <sub>2</sub> using a saddle-distorted porphyrin as a photocatalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4925 ~ 4928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc01547g	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 Hiroaki Kotani, Hinatsu Shimomura, Momoka Horimoto, Tomoya Ishizuka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Sachiko Yanagisawa, Yuka Kawahara-Nakagawa, Minoru Kubo, Takahiko Kojima	4. 巻 48
2. 論文標題 Fundamental electron-transfer and proton-coupled electron-transfer properties of Ru(IV)-oxo complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13154 ~ 13161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt02734c	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 Dachao Hong, Yuji Ohgomori, Yoshihiro Shimoyama, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Yoshihiro Kon, Takahiko Kojima	4. 巻 58
2. 論文標題 Mechanistic Insight into Synergistic Catalysis of Olefin Hydrogenation by a Hetero-Dinuclear Ru(II)Co(II) Complex with Adjacent Reaction Sites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11284 ~ 11288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02104	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 Tomoya Ishizuka, Taichi Kogawa, Misaki Makino, Yoshihito Shiota, Kazuaki Ohara, Hiroaki Kotani, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, Kentaro Yamaguchi, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima	4. 巻 58
2. 論文標題 Formation of a Ruthenium(V)-Imido Complex and the Reactivity in Substrate Oxidation in Water through the Nitrogen Non-Rebound Mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12815 ~ 12824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01781	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 Dachao Hong, Takuya Kawanishi, Yuto Tsukakoshi, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima	4. 巻 141
2. 論文標題 Efficient Photocatalytic CO <sub>2</sub> Reduction by a Ni(II) Complex Having Pyridine Pendants through Capturing a Mg <sup>2+</sup> Ion as a Lewis-Acid Cocatalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 20309 ~ 20317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b10597	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 Tomoya Ishizuka, Keiyu Komamura, Yuta Saegusa, Shogo Tanaka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Takahiko Kojima	4. 巻 24
2. 論文標題 Iron complex of a quadruply fused porphyrin: Synthesis, structure and redox properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 252 ~ 258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424619500846	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 Sudhir Kumar Keshri, Atsuro Takai, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima, Masayuki Takeuchi	4. 巻 59
2. 論文標題 Conformational Dynamics of Monomer versus Dimer like Features in a Naphthalenediimide Based Conjugated Cyclophane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5254 ~ 5258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201914414	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 Tomoya Ishizuka, Yuta Saegusa, Takahiko Kojima	4. 巻 25
2. 論文標題 Syntheses and characteristics of push/pull derivatives for quadruply fused porphyrins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 1039 ~ 1047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621500942	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 石塚智也、小島隆彦	4. 巻 80
2. 論文標題 拡張 共役系を有する縮環ポルフィリン誘導体に関する最近の展開	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 583-594
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaisi.80.583	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 Tomoya Ishizuka, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh Shinobu, Takahiko Kojima	4. 巻 465
2. 論文標題 Recent progress in oxidation chemistry of high-valent ruthenium-oxo and osmium-oxo complexes and related species	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214536 ~ 214536
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214536	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24件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Tomoya Ishizuka, Keiyu Komamura, Yuta Saegusa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Redox Properties of Transition Metal Complexes Bearing a Quadruply Fused Porphyrin Ligand
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永井瑛、石塚 智也、小島 隆彦、竹内正之
2. 発表標題 ビフルオレニリデン環状三量体の構造的特徴と動的特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoya Ishizuka, Shogo Tanaka, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Selective Formation of One of the Atropisomers of a Porphyrin Derivative Having Bulky Substituents at the Periphery
3. 学会等名 Pacifichem 2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永井瑛、石塚 智也、小島 隆彦、竹内正之
2. 発表標題 ビフルオレニリデン環状三量体の動的特性と構造的特徴の関連
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤崎寛人, 石塚智也, 下山祥弘, 小谷弘明, 塩田淑仁, 吉澤一成, 小島隆彦
2. 発表標題 FeII-NHC錯体を触媒とする水中における有機基質の高選択的二電子酸化反応
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小谷弘明, 下村日夏, 池田 京, 石塚智也, 塩田淑仁, 吉澤一成, 小島隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体のプロトン共役電子移動とその反応機構解明
3. 学会等名 第53回酸化反応討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石塚 智也、田中 翔悟、内田さやか、小島 隆彦
2. 発表標題 高い置換基を有するポルフィリンのアトロプ異性体の選択的形成
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 翔悟、石塚 智也、内田さやか、小谷弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 高い置換基を有する亜鉛(II)-ポルフィリンの -アトロプ 異性体に形成された疎水性空間による小分子の蒸気吸
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiko Kojima, Wataru Suzuki, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa
2. 発表標題 Formation and Isolation of a Four-Electron-Reduced Porphyrin
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoya Ishizuka, Yuta Saegusa, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Substituent Effects on Structures of Quadruply Fused Porphyrins and Lewis Acidity of Its Metal Centers
3. 学会等名 International Congress on Pure and Applied Chemistry 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木慶一、小谷 弘明、石塚 智也、小島 隆彦
2. 発表標題 テトラアニオン性配位子を有する鉄錯体に由来する酸化活性種による基質酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下村 日夏、小谷 弘明、石塚 智也、小島 隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体の水素移動反応におけるプロトン酸の添加効果
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤崎 寛人、下山 祥弘、石塚 智也、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 N-ヘテロ環状カルベン-鉄(II)錯体を触媒とする水中における基質酸化の反応機構
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下山 祥弘、洪 達超、大籠 裕二、今 喜裕、石塚 智也、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 水系溶媒中における異種二核遷移金属錯体による触媒的基質酸化反応
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Dachao Hong, Yuji Ohgomori, Yoshihiro Shimoyama, Hiroaki Kotani, Tomoya Ishizuka, Takahiko Kojima
2. 発表標題 Mechanistic Insight into Synergistic Catalysis of Olefin Hydrogenation by a Hetero-Dinuclear RuII-CoII Complex with Adjacent Reaction Sites
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 翔悟、石塚 智也、内田さやか、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 周辺部に高い置換基を有するポルフィリン誘導体に対するアトロプ異性体の選択的形成法
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 航、小谷 弘明、石塚 智也、小島隆彦
2. 発表標題 内部窒素メチル化ポルフィリノイドを用いた可逆的な酸素-過酸化水素変換
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小谷 弘明、下村 日夏、石塚 智也、小島 隆彦
2. 発表標題 ルテニウム(IV)-オキソ錯体の性質と反応性：電子移動特性に基づく反応機構解明
3. 学会等名 第52回酸化反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 王 丹、石塚 智也、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 Reactivity of Cu(II)-NHC complexes encapsulated in zeolites as catalysts in gaseous alkane oxidation
3. 学会等名 第52回酸化反応討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 翔悟、石塚 智也、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 疎水性キャピティを有する鉄ポルフィリン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本 宗昂、石塚 智也、小谷 弘明、定金 正洋、小島 隆彦
2. 発表標題 水溶性サドル型ポルフィリン-ジプロトン化体を光増感剤とする光触媒的酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河西 拓也、洪 達超、石塚 智也、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 3つのピピリジン誘導体で構成された六座配位子を有するルテニウム錯体を用いた光触媒的CO <sub>2</sub> 還元反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤崎 寛人、下山 祥弘、石塚 智也、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 疎水場を持つ鉄-NHC錯体を触媒に用いた水中における基質酸化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 堅吾、石塚 智也、小谷 弘明、小島 隆彦
2. 発表標題 四つのフェナンスロリン部位で架橋したポルフィリン二量体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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
---------	---------