

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04871

研究課題名(和文)非貴金属アミノカルコゲノラト錯体の水素ラジカル反応場におけるMeOH光脱水素化

研究課題名(英文)Photochemical energy conversion based on hydrogen radical reaction field on non-precious metal aminocalcogenolato complex

研究代表者

松本 剛(Matsumoto, Takeshi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・特任准教授

研究者番号：40564109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非貴金属イオンと電子プロトン移動活性配位子(芳香族アミン、等)からなる非貴金属錯体の光化学反応を軸として、資源循環型の低炭素社会を到来させる上で重要な、メタノールや二酸化炭素、等のC1化合物の自在変換技術の実現に寄与する新反応性(光化学的な水素ラジカル発生反応、メタノールの光脱水素化反応、二酸化炭素固定化による芳香族カルボン酸形成反応、鉄錯体への光駆動型多電子・他プロトン吸蔵放出反応)を種々見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非貴金属錯体の光化学的活性化により、これまで気層や低温マトリックス中での発生が報告されていたのみである水素ラジカル活性中間体を、室温下溶液中で合目的に発生させることで目的の反応を進行させようとした例はなく、本研究が初である。特に、二酸化炭素固定化による安息香酸合成において、活性ラジカル中間体を経る独自の機構により、従来、塩基や還元剤の大量投入が必須であった当該領域において、それら添加剤の併用を一切必要としないアトムエコノミックかつステップエコノミックな芳香族C-H結合のカルボキシル化を世界初の例として見出した点において、その学術的意義および社会的意義とインパクトは極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：This study investigated the several types of photochemical reactions of non-noble metal complexes bearing electron-proton transfer active ligands (aromatic amines, etc.). For the realization of a resource-recycling low-carbon society, the design and creation of the C1 chemical conversion technology are of great importance. Under these circumstances, to contribute to the technology, photochemical reactions including photochemical hydrogen radical generation, methanol dehydrogenation, carbon dioxide fixation, and multi-electron and proton storage reaction, where the non-noble metal complexes with functional ligands play important roles, have been systematically investigated.

研究分野：錯体化学

キーワード：非貴金属錯体 芳香族アミン配位子 光化学反応 ラジカル 二酸化炭素 メタノール

## 1. 研究開始当初の背景

天然ガスやバイオマスに由来する還元型の C1 化合物は、資源循環型の低炭素社会を実現する上で鍵となる化学種であり、C1 化合物間および C1 化合物から現在の化学産業を支える基礎化成品への自在変換技術の開発は極めて重要である。その中でも、メタノール(MeOH)や二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は大きな注目を集める。

MeOH は常温常圧で液体であり、現存の石油系炭化水素用のインフラをそのまま活用出来ると期待され、Olah 等により提唱されるメタノール社会(Methanol Economy)の中心的役割を担う化学種である(*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881-12898.)。特に、MeOH の脱水素化により水素を取り出すことが出来れば、MeOH を水素吸蔵媒体として活用することが可能となると同時に、エンジニアリングプラスチックの原料モノマーであるホルムアルデヒド(HCHO)等の化学種を合成することが可能となる。通常、MeOH からの水素発生反応は吸熱反応であるが故に、高い反応温度(200-300 °C)が必要であり、反応温度の低減を目的に数多くの不均一および均一系触媒開発が行われている。特に均一系触媒の報告例としては、Beller や Grützmacher 等により報告された Ru 触媒が従来の触媒群の中では比較的低温(約 90 °C)での MeOH からの脱水素化反応を実現した例であると言える(Beller, M. *et. al.*, *Nature* **2013**, *495*, 85-89. Grützmacher, H. *et. al.*, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 342-347. Figure 1)。しかし、今後更なる水素発生反応温度低減と、希少元素代替の観点から貴金属を必要としない触媒設計が強く求められている。

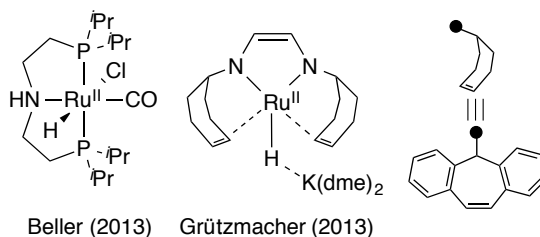


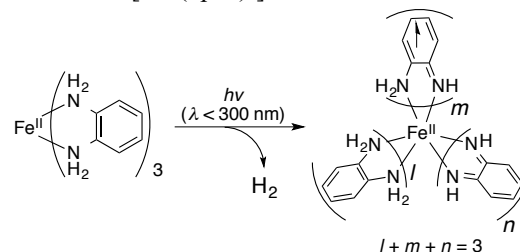
Figure 1. 既報の均一系 MeOH 脱水素化触媒

一方、最もエネルギーレベルの低い C1 化学種である CO<sub>2</sub> は、地球温暖化に代表される環境負荷の原因物質の一つと考えられている。しかし昨今、CO<sub>2</sub> を石油系炭化水素の代替炭素資源として捉え、これに化学エネルギーや光エネルギーを投入することにより、還元型 C1 化合物に変換する試みに注目と期待が寄せられる(Krebs, F. C. *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43-81. etc.)。一方、還元型 C1 化合物への変換同様に注目を集める CO<sub>2</sub> の有効資源化法が、有機物との反応により対応するカルボン酸を合成する反応である。近年、芳香族化合物と CO<sub>2</sub> の反応による芳香族カルボン酸の直接合成に関する報告がなされている(Nolan, S. P. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8858-8859., Iwasawa, N. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9467-9470. etc.)。これらの先行例は非常に重要な知見ではあるものの、添加剤として量論量の塩基または還元剤の併用が不可避であり、アトムエコノミーおよびステップエコノミーの観点から、改善すべき余地を多く残すと言える。

## 2. 研究の目的

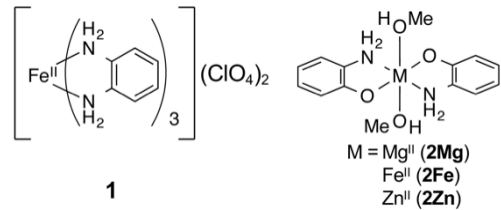
穏やかな温度条件における MeOH 脱水素化、およびアトム・ステップエコノミックな CO<sub>2</sub> からのカルボン酸合成に関して数多くの可能性が挙げられる中で、我々が着目したのは光化学反応である。2013 年に我々は、多電子多プロトン移動活性を有する *o*-phenylenediamine(opda)を配位子に有する鉄錯体([Fe<sup>II</sup>(opda)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)が、その光化学反応により対応する酸化型錯体([Fe<sup>II</sup>(opda)<sub>l</sub>(s-bqdi)<sub>m</sub>(bqdi)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (l + m + n = 3, s-bqdi = semi-benzoquinodiimine, bqdi = *o*-benzoquinodiimine))を形成しながら水素を与えることを見出した(Scheme 1)。本反応においては、opda 上の 1ππ\*励起状態を経由し、円錐交差(Conical Intersection)を経て形成した 1πσ\*励起状態からの opda 部位での N-H 結合の光化学的活性化反応を経由し、水素発生が進行しているものと考えられた。これらの結果は、反応活性中間体(水素ラジカル、アミニルラジカル、およびアミニルラジカルの孤立電子非局在化を介したカルボラジカル種)が鍵となる完全貴金属フリーな新しい光化学反応実現の可能性を期待させるものである。

本研究では、芳香族アミン配位子を持つ種々の金属錯体を合成し、MeOH または CO<sub>2</sub> 共存下での光化学反応により、それらの自在変換を可能にする新しい物質変換反応を創出することを目的に検討を行なった。

Scheme 1. [Fe<sup>II</sup>(opda)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>が示す光水素発生

### 3. 研究の方法

本研究では、種々の芳香族アミン配位子 (opda および *o*-aminophenolato (apH<sup>-</sup>)) を有する金属錯体 **1**, **2Mg**, および **2Zn**, の CO<sub>2</sub> および MeOH 共存下での光反応を検討し (Figure 2), 発生したガスおよび溶液中の成分分析から、それぞれの化学種が示す光反応性を評価した。また、重水素化実験により、推定反応機構に関して知見を得るべく検討を行った。



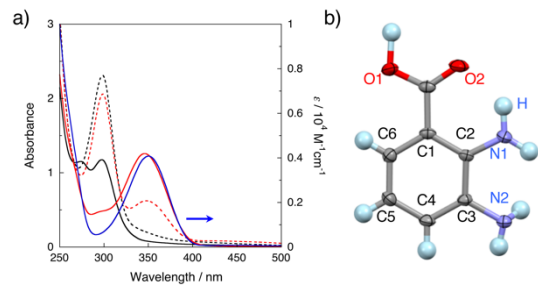
**Figure 2.** CO<sub>2</sub> および MeOH 変換反応の検討を行った金属錯体

### 4. 研究成果

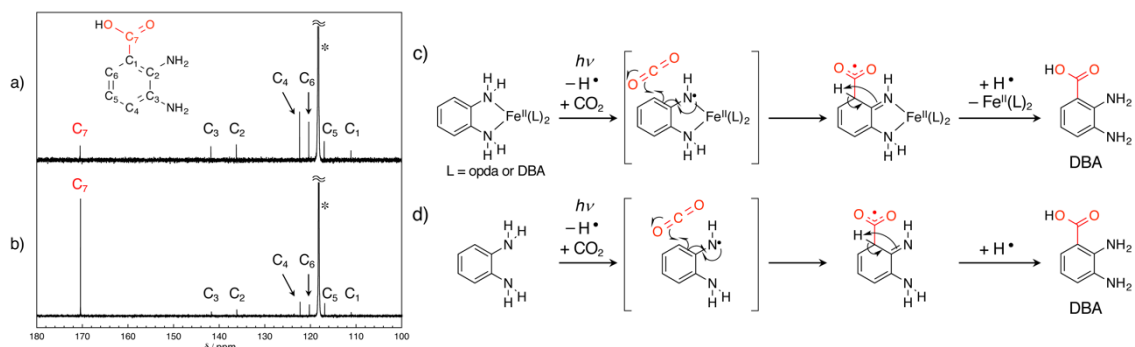
以降、本研究における成果を、下記の通り、  
1. CO<sub>2</sub> からの光化学的カルボン酸合成  
2. MeOH の光化学的脱水素化反応  
 に分けて記述する。

#### 1. CO<sub>2</sub> からの光化学的カルボン酸合成

錯体 **1** は、THF 中で三当量の opda と Fe<sup>II</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を作用させることにより合成した。錯体 **1** は、約 298 nm に配位子である opda 部位の ππ\* 遷移に帰属され得る吸収帯を示す。THF 中、CO<sub>2</sub> または N<sub>2</sub> 雰囲気下で **1** に照射 (λ<sub>ex</sub> = 300 ± 10 nm) を 8 時間行なったところ、CO<sub>2</sub> 雰囲気下での場合にのみ、照射に伴い 347 nm に新たな吸収帯が成長する様子が確認された (Figure 3a)。最終的に反応混合物中から得られた淡黄色結晶の単結晶 X 線結晶構造解析および NMR スペクトル測定結果から、生成物は opda のアミノ基に隣接する芳香環 C-H にカルボキシル基が導入された 2,3-ジアミノ安息香酸 (DBA) であることが確認された (Figure 3b)。本反応は、opda 単独でも反応は進行するものの、その合成収率および量子収率は 27.5 および 0.22% にとどまる。一方、Fe<sup>II</sup> イオンを共存させ **1** の形成を経由した反応においては、それぞれ 58 および 0.47% に増大することから、Fe<sup>II</sup> イオンの共存 (または **1** の形成) が反応効率向上に重要であることが示唆された。種々、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> やラジカルトラップ剤を併用した機構解析結果から、本反応の生成物である DBA のカルボキシル基は CO<sub>2</sub> 由来であり、光化学的な N-H の活性化を起点とするアミニルラジカル形成を経た反応であることが明らかとなった (Figure 4a-b)。以上の結果を考慮し、本反応の推定機構を Figure 4c-d に示す。特筆すべきことに、本反応は形式的に芳香族 C-H に CO<sub>2</sub> が挿入する反応であり、



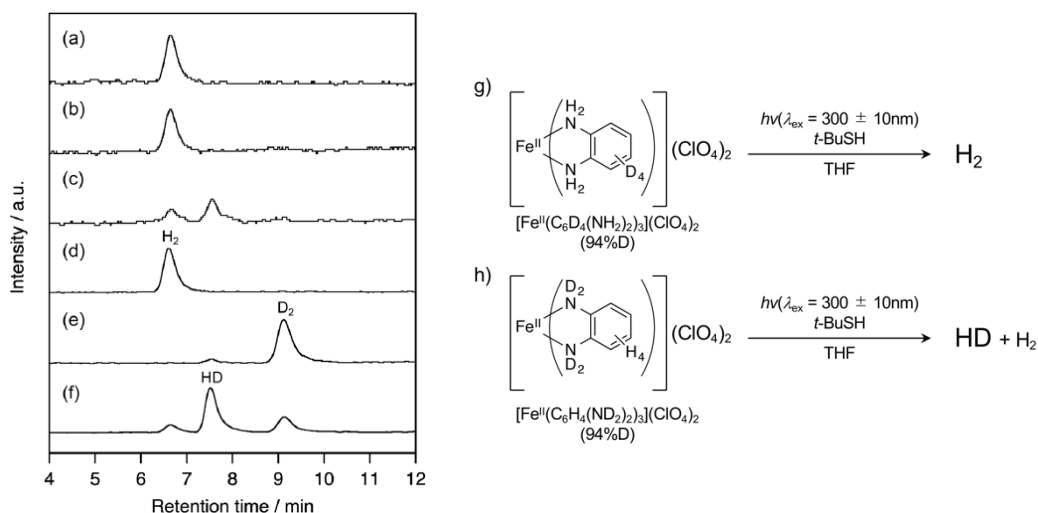
**Figure 3.** a) opda (6.0 × 10<sup>-3</sup> M) の CO<sub>2</sub> (···) または N<sub>2</sub> (---) 下での照射 (λ<sub>ex</sub> = 300 ± 10 nm; 63.9–66.9 mW) 後、錯体 **1** (2.0 × 10<sup>-3</sup> M) の CO<sub>2</sub> (—) または N<sub>2</sub> (---) 下での照射 (λ<sub>ex</sub> = 300 ± 10 nm; 63.9–66.9 mW) 後 (8 時間; 室温)、および市販の 2,3-ジアミノ安息香酸 (DBA) の UV-Vis スペクトル, b) DBA の結晶構造 (50% probability)



**Figure 4.** a) CO<sub>2</sub> および b) <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 下での **1** の光反応生成物 (λ<sub>ex</sub> = 300 ± 10 nm) の <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN、126 MHz) スペクトル (\*: CD<sub>3</sub>CN の <sup>13</sup>C NMR シグナル). c) Fe<sup>II</sup> イオンの存在下および d) 非存在下での opda の直接的な光カルボキシル化の推定反応機構. (Matsumoto, T. *et al.*, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 14623.)

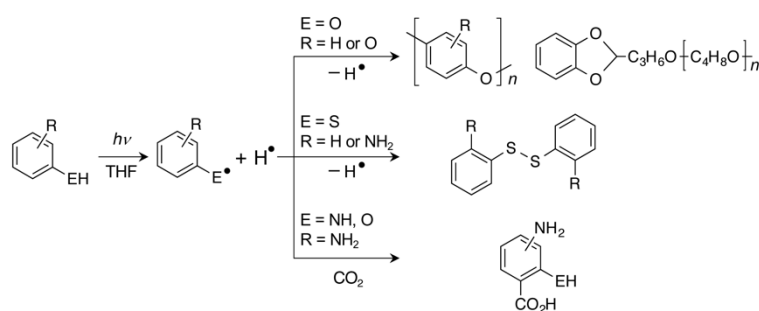
犠牲試薬としての塩基や還元剤の併用を必要としない単段階での芳香族 C-H カルボキシル化反応（原子効率率は理論上 100%）として初の例である(Matsumoto, T. *et al.*, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 14623.).

本系の推定機構に関する理解をより深める目的で、C および N 上のプロトンを選択的に重水素化した opda (*o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) および *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(ND<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) と、ラジカルトラップ剤として *t*-BuSH を用いた光化学反応を検討した。その結果、C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を用いた場合には opda と同様に H<sub>2</sub> のみが検出されるのに対して、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(ND<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を用いた場合には、HD の形成が確認された。以上の結果から、本光化学反応の起点となる水素ラジカル形成における水素の由来は、opda の芳香環上のプロトンではなく、隣接するアミノプロトンであることを立証することに成功した(Figure 5, Matsumoto, T. *et al.* *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 15414-15417)。



**Figure 5.** [Fe<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0.09 mmol), *t*-BuSH (0.54 mmol), および a) opda, b) *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (94% D), および c) *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(ND<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (94%D, それぞれ 0.27 mmol) を含む THF 溶液の照射(λ<sub>ex</sub> = 300 nm, 16 時間)後の気相成分、および d) 標準 H<sub>2</sub>, e) D<sub>2</sub>, および f) HD の GC. g) *o*-C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> および h) *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(ND<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を用いた際の光水素発生反応 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(ND<sub>2</sub>)<sub>2</sub> における発生 H<sub>2</sub> は 6% 残存した H 由来と考えられる., Matsumoto, T. *et al.* *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 15414-15417).

本系は、基質汎用性の拡張を目的に、まずは基質における置換基種(アミノ基、水酸基、およびチオール基)、置換基数、および置換位置が反応性に及ぼす効果に関して知見を得るべく検討を進めており、得にアミノ基を有する二置換型基質のアミノ基隣接位の芳香環 C-H において、CO<sub>2</sub> との反応性が比較的高いことを既に見出している(Figure 6, Matsumoto, T. *et al.* *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 959-969.)。以上の結果から、本カルボキシル化は芳香族アミンに有効であることが明らかになると同時に、起点となる水素ラジカル発生を伴う芳香環隣接 E-H (E = O, NH, S) 結合の活性化がいずれの置換基の場合においても進行し得るという重要な予備的知見を得ることに成功している。今後、CO<sub>2</sub> との反応を有利にする反応条件の再設定を図ることにより、より多くの置換芳香族化合物において、大気圧下の CO<sub>2</sub> を用いた芳香族カルボン酸合成が可能になると考えられる。



**Figure 6.** 種々の芳香族アミン、アルコール、およびチオール類の CO<sub>2</sub> 雰囲気下での光化学反応 (Matsumoto, T. *et al.* *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 959-969.)

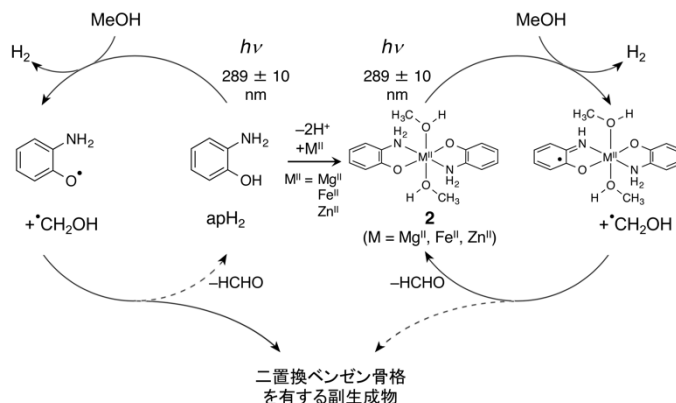
## 2. MeOH の光化学的脱水素化反応

錯体 **2Mg** および **2Zn** の合成は、**2Fe** に関して過去に報告された方法を参考に行なった(Matsumoto, T. *et al. Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12333, Figure 7)。二当量の apH<sub>2</sub> と tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) に対して M<sup>II</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (M = Mg<sup>II</sup> または Zn<sup>II</sup>) を作用させることにより、無色結晶性物質として合成した。apH<sub>2</sub> および **2Fe** 同様に、今回測定した **2Mg** および **2Zn** にも 230 および約 285 nm に吸収帯が確認され、いずれも二つの ππ\* 遷移に由来する吸収帯であると帰属された。

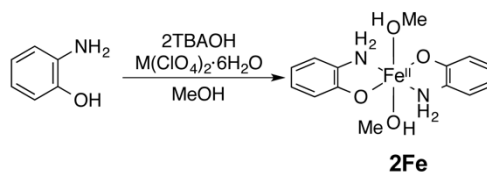
続いて、合成した錯体 **2Mg** および **2Zn** の CD<sub>3</sub>OD 中での <sup>1</sup>H NMR スペクトルを、**2Fe** および配位子である apH<sub>2</sub> のものと比較すると、apH 配位子の非等価な 4 組の芳香族プロトンが、**2Mg** および **2Zn** において、原料である apH<sub>2</sub> よりも低磁場側に確認され、Mg<sup>II</sup> や Zn<sup>II</sup> との錯形成に伴う apH 配位子上の電子密度の低下が示唆された。これら錯体の MeOH 溶液に対して、200 W Hg-Xe 光源を用いて λ<sub>ex</sub> = 289 ± 10 nm の光照射を行ったところ、ガスの発生が確認され、ガスクロマトグラフ (GC) 分析の結果、発生したガスが水素であることが確認された。用いた錯体量当たりの発生水素量の定量に関しては、その再現性検証の余地を残すものの、概ね **2Fe** の場合と同様に、錯体を用いた方が apH<sub>2</sub> 単独での反応を行なった場合よりも水素発生量が多いことが明らかとなった。apH<sub>2</sub> を用いた 6 時間の光照射後の反応混合物の <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいては、生成物の完全な特定には至っていないものの、非対称二置換ベンゼンに特徴的な二組の二重線および三重線がそれぞれ検出された(Figure 8e)。apH<sub>2</sub> の光照射生成物がほぼ単一生成物として前述の生成物を与えるのに対して、錯体 **2Mg** および **2Zn** の場合においては、若干量の同様の生成物の存在は確認されるものの、用いた **2Mg** および **2Zn** 骨格に由来するシグナルも残存していることが確認された。

Scheme 2 には、以上の実験結果を考慮した、本光反応の推定反応機構を示す。これらの反応では、光化学的な O-H(apH<sub>2</sub>)、または N-H(**2Mg**, **2Fe**, **2Zn**) 結合活性化により発生した水素ラジカルが、MeOH の α 水素を引き抜くことにより水素を発生すると考えられる。続いて、発生した ·CH<sub>2</sub>OH ラジカル種は、水より還元剤(H·ラジカル供与剤)であることが知られており(*J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 686-691.)、反応中間体であるアミノセキノナートまたはイミノセキノナートの還元により、各触媒の初期状態が復元するものと考えられる。apH<sub>2</sub> 単独で光照射を行なった際の発生水素量が、各種錯体を用いた場合よりも低いことを示す光水素発生反応と、反応後の <sup>1</sup>H NMR スペクトルの結果を考慮すると、apH<sub>2</sub> 単独でも同様のサイクルは進行するものの、光化学的に apH<sub>2</sub> (および各種錯体) よりも活性の低い(または不活性な)二置換ベンゼン骨格を有する副生成物が形成されるものと考えられる。一方、錯体を用いた場合における高い水素発生反応効率と、原料錯体が光反応後に残存するという事実から、錯体形成効果により、apH 配位子骨格の変換反応が阻害され、触媒骨格が配位子単独の場合よりも安定化されている可能性が示唆された。

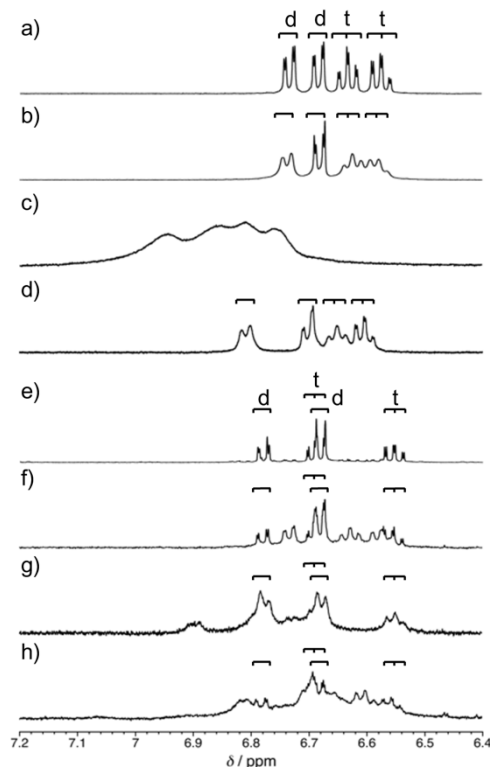
**Scheme 2.** apH<sub>2</sub>, **2Mg**, **2Fe**, および **2Zn** における MeOH の光脱水素化反応の推定反応機構



今後は、貴金属フリーな触媒設計に基づき、触媒活性向上と、より低エネルギー光にて駆動し得る新しい光触媒反応系創出に向け検討を進める。



**Figure 7.** 錯体 **2Fe** の合成



**Figure 8.** a) apH<sub>2</sub>, b) 錯体 **2Mg**, c) **2Fe**, d) **2Zn** の光反応前、および e) apH<sub>2</sub>, f) 錯体 **2Mg**, g) **2Fe**, h) **2Zn** の光反応後の反応混合物の <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD) スペクトル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 8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 Nakamura Yuichi, Matsumoto Takeshi, Sakazume Yasutaka, Murata Junnosuke, Chang Ho Chol	4. 巻 24
2. 論文標題 Tuning the Mesomorphism and Redox Response of Anionic Ligand Based Mixed Valent Nickel(II) Complexes by Alkyl Substituted Quaternary Ammonium Cations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 7398-7409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201706006	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 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang	4. 巻 25
2. 論文標題 Impact of Group 10 Metals on the Solvent-induced Disproportionation of o-Semiquinonato Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem.-Eur. J	6. 最初と最後の頁 8268-8278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201900172	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 Takeshi Matsumoto, Daiki Uchijo, Takuji Koike, Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang	4. 巻 8
2. 論文標題 Direct Photochemical C-H Carboxylation of Aromatic Diamines with CO <sub>2</sub> under Electron-Donor- and Base-free Conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 14623
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33060-3	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 Kanae Abe, Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Daiki Uchijyo, Hirotohi Mori, Ho-Chol Chang	4. 巻 86
2. 論文標題 Functional Group-Directed Photochemical Reactions of Aromatic Alcohols, Amines, and Thiols Triggered by Excited-State Hydrogen Detachment: Additive-free Oligomerization, Disulfidation, and C(sp <sup>2</sup> )-H Carboxylation with CO <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 959-969
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02456	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 Matsumoto Takeshi, Namiki Ryoya, Chang Ho-Chol	4. 巻 2018
2. 論文標題 Tuning the Electron Acceptability of the [Mo6S8] Cluster Core by Decorating It with Methyl Groups on the Face-Bridging $\mu$ 3-Sulfides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Eur. J. of Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 3900 ~ 3904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201800587	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 Takeshi Matsumoto, Risa Yamamoto, Masanori Wakizaka, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang	4. 巻 26
2. 論文標題 Molecular Insights into the Ligand-Based Six-Proton- and Six-Electron-Transfer Processes Between Tris-ortho- Phenylenediamines and Tris-ortho-Benzoquinodiimines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem.-Eur. J	6. 最初と最後の頁 9609-9619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202001873	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 Imaizumi Akira, Nakada Akinobu, Matsumoto Takeshi, Chang Ho-Chol	4. 巻 22
2. 論文標題 Facile and selective synthesis of zeolites L and W from a single-source heptanuclear aluminosilicate precursor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5862-5870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ce00546k	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 Nakada Akinobu, Koike Takuji, Matsumoto Takeshi, Chang Ho-Chol	4. 巻 56
2. 論文標題 Excited-state hydrogen detachment from a tris-(o-phenylenediamine) iron(ii) complex in THF at room temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 15414 ~ 15417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc06219g	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 松本 剛	4. 巻 6
2. 論文標題 レドックス活性非貴金属錯体が駆動する化学エネルギー変換反応の開拓	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 複合系の光機能研究会ニュースレター	6. 最初と最後の頁 4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 張 浩徹, 松本 剛	4. 巻 60
2. 論文標題 非貴金属-電子・プロトンブーリング有機骨格の協奏による光水素発生システムの構築	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 JXTG Technical Review	6. 最初と最後の頁 12-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 張 浩徹, 松本 剛	4. 巻 12
2. 論文標題 レドックス活性配位子によるメタノールの光脱水素化	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 化学と工業(Division Topics, 錯体化学・有機金属化学)	6. 最初と最後の頁 1105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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48件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Kanae Abe, Takeshi Matsumoto, Akinobu Nakada, Ho-Choi Chang
2. 発表標題 Photochemical Direct Carboxylation of Substituted Anilines by CO <sub>2</sub>
3. 学会等名 7th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC7) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Takeshi Matsumoto, Kazuto Kurihara, Ryota Osuga, Toshiki Nishitoba, Shuhei Yasuda, Ho-Chol Chang, Junko N. Kondo, and Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Physicochemical Properties and Reactivities of Dianionic Group 6 Metal Sulfide Clusters
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Matsumoto
2. 発表標題 Photochemical Conversion of C1-species with Non-precious Metal Complexes
3. 学会等名 Japan-Taiwan Joint Mini-Workshop on Heterogeneous Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本 剛, 栗原 和人, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之, 張 浩徹
2. 発表標題 金属硫化物クラスターを用いたメタンからメタノールへの変換反応
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会, 山形大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗原 和人, 大須賀 遼太, 野村 淳子, 横井 俊之, 張 浩徹, 松本 剛
2. 発表標題 六族金属硫化物クラスターによるメタン酸化反応
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 小池 翔太, 松本 剛, 中田 明伸, 張 浩徹
2. 発表標題 2-アミノフェノラート錯体によるメタノールの光脱水素化に対する軸配位子効果
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 阿部 叶, 松本 剛, 中田 明伸, 張 浩徹
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> を用いた置換アニリンの選択的光カルボキシル化
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部 叶, 松本 剛, 中田 明伸, 張 浩徹
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> を用いた置換アニリンの選択的光カルボキシル化
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 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Choi Chang
2. 発表標題 Molecular-level Mechanism of External Stimuli-induced Disproportionation of Group 10 Metal Complexes with Semiquinonato
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栗原 和人・張 浩徹・松本 剛
2. 発表標題 アルカリおよびアルカリ土類金属カチオンを有するジアニオン性モリブデン硫化物クラスターの熱反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小池 翔太・松本 剛・張 浩徹
2. 発表標題 o-アミノフェノラート3d金属錯体が示すメタノールの光脱水素化における補助配位子効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部 叶・小池 翔太・松本 剛・張 浩徹
2. 発表標題 二置換芳香族アミン/アルコール/チオール類のCO <sub>2</sub> 下における光化学反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 良季・秋澤 秀明・松本 剛・張 浩徹
2. 発表標題 電子吸引基を有する新規o-フェニレンジアミンFe(II)錯体の合成と光反応性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本 剛
2. 発表標題 酸化還元活性非貴金属錯体を鍵とする化学エネルギー変換の開拓
3. 学会等名 東北大学多元物質科学研究所PHYM若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Photochemical Reaction of Metal Complexes Bearing Redox-active Ligands for CO <sub>2</sub> Fixation
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC43) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Redox-active Ligands as Protons, Electrons, and Hydrogen Poolers
3. 学会等名 Frontiers in Chemistry, Armenia 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Chang Ho-Chol
2. 発表標題 Solvent-induced Disproportionation of Group 10 Metal Complexes with o-Semiquinonato
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋澤 秀明、山本 莉紗、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 o-フェニレンジアミン/o-ベンゾキノジイミン錯体の多電子・多プロトン移動反応
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栗原 和人, 並木 良弥, 張 浩徹, 松本 剛
2. 発表標題 環状ジスルフィド骨格を有する金属硫化物クラスターの熱反応性
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小池 翔太、内城 大貴、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 レドックス活性錯体によるメタノールの光脱水素反応の制御
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本 剛、内城 大貴、小池 拓司、阿部 叶、小池 翔太、張 浩徹
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> 下においてo-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光化学的C-Hカルボキシル化反応
3. 学会等名 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang, Takeshi Matsumoto
2. 発表標題 Chemical Energy Conversions Based on Redox-active Ligands
3. 学会等名 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry 2018 (ISNSC10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Stepwise Enhancement of the Electron Acceptability of [Mo6S8(PEt3)6] by Methylation of Face-Bridging $\mu$ 3-Sulfides
3. 学会等名 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry 2018 (ISNSC10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Study on the Solvent-induced Disproportionation of Semiquinonato Complexes with Redox-active Ligand
3. 学会等名 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry 2018 (ISNSC10) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本 剛
2. 発表標題 レドックス活性非貴金属錯体を鍵とする 化学エネルギー変換反応の開拓
3. 学会等名 旭化成株式会社, 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋澤 秀明・山本 莉紗・松本 剛・張 浩徹
2. 発表標題 o-フェニレンジアミン錯体の光水素発生反応とその制御因子
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 栗原 和人・並木 良弥・張 浩徹・松本 剛
2. 発表標題 環状ジスルフィド骨格を有する金属硫化物クラスターの熱反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西澤 忠晃・秋澤 秀明・王 龍坤・張 嶺碩・松本 剛・張 浩徹
2. 発表標題 レドックス活性三座配位子を有するFe(II)錯体の合成と多電子・多プロトン移動反応
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 KOIKE, Takuji; UCHIJO, Daiki; MATSUMOTO, Takeshi; CHANG, Ho-Chol
2. 発表標題 Photochemical Hydrogen Radical Generation of o-Phenylenediamine Iron(II) Complexes
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 小池 翔太、内城 大貴、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 2-アミノフェノール及びその金属錯体が示すメタノールの光脱水素化
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松本 剛
2. 発表標題 Photochemical Hydrogen Evolution Assisted by Nonprecious Metal Complexes Bearing Redox-active Ligands
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (ICPAC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松本 剛
2. 発表標題 レドックス活性非貴金属錯体が駆動する化学エネルギー変換反応の開拓
3. 学会等名 錯体化学若手の会 中部・東海地区勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田 将大、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 10族金属セスキノネート錯体が示す電子移動型不均化の制御
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田 将大、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 10族金属セミキノネート錯体が示す電子移動型不均化の制御
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 並木 良弥、栗原 和人、張 浩徹、松本 剛
2. 発表標題 [Mo6S8(PEt3)6]のチオラート化による電子受容能の制御
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 内城 大貴、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 o-フェニレンジアミンFe(II)錯体が示すCO2の光固定化
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小池 拓司、内城 大貴、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 o-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光水素ラジカル発生反応
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 秋澤 秀明、山本 莉紗、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 o-ベンゾキノジイミン錯体の水素化法の開発
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小池 拓司、内城 大貴、松本 剛、張 浩徹
2. 発表標題 o-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光化学的水素ラジカル発生反応
3. 学会等名 第29回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松本 剛、内城 大貴、張 浩徹
2. 発表標題 o-フェニレンジアミン鉄(II)錯体がCO <sub>2</sub> 下において示す光化学的カルボキシル化反応
3. 学会等名 第29回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shota Yamada, Takeshi Matsumoto, Ho-Choi Chang
2. 発表標題 Study on the Solvent-induced Disproportionation of Semiquinonato Complexes with Redox-active ligand
3. 学会等名 6th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC6) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuji Koike, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Photochemical Hydrogen Evolution Reaction of o-Phenylenediamine Iron(II) Complexes
3. 学会等名 6th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC6) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryoya Namiki, Ho-Chol Chang, Takeshi Matsumoto
2. 発表標題 Reaction of Metal Chalcogenide Cluster with Electrophile
3. 学会等名 6th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC6) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Daiki Uchijyo, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Photochemical Reaction of [FeII(opda)] <sup>2+</sup> under CO <sub>2</sub> Atmosphere
3. 学会等名 6th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC6) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hideaki Akisawa, Risa Yamamoto, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Syntheses of o-Phenylenediamine/o-Benzoquinodiimine Complexes and Their Electron/Proton Transfer Processes
3. 学会等名 6th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC6) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takeshi Matsumoto and Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Photochemical Hydrogen Evolution Based on Metal Complexes Bearing Redox-active Ligands
3. 学会等名 6th Asian Conference On Coordination Chemistry (ACCC6) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松本 剛, 栗原 和人, 大須賀 遼太, 保田 修平, 野村 淳子, 中田 明伸, 張 浩徹, 横井 俊之
2. 発表標題 ジアニオン性金属硫化物クラスターの熱安定性およびメタンとの反応性における対カチオン効果
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会, 熊本大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本 剛, 栗原 和人, 大須賀 遼太, 保田 修平, 野村 淳子, 中田 明伸, 張 浩徹, 横井 俊之
2. 発表標題 分子性金属硫化物クラスターの熱安定性およびメタンとの反応性における対カチオン効果
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------