

令和 6 年 5 月 10 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02736

研究課題名(和文)光駆動型ハイドライドの精密設計

研究課題名(英文) Precision Design of Light-Driven Hydrides

研究代表者

張 浩徹 (Chang, Ho-Chol)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：60335198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者らが見出した非貴金属とH<sup>+</sup>及びe<sup>-</sup>を貯蔵できる系ジアミン配位子を含む錯体分子を用いた光駆動型水素吸蔵・放出システムの学理を確立し、室温で光により駆動する光駆動型ハイドライドの精密設計を展開した。その結果、1) OH, NH<sub>2</sub>, OH基を含む有機分子またはその金属錯体が示す励起状態水素原子脱離(ESHD)プロセスとその機構を詳細に明らかにしたと共に、2) 光による水素発生、芳香族分子の多量化、ジスルフィド化、及びCO<sub>2</sub>の固定化を見いだした。更に、3) 光電気化学的な水素放出を示す不溶性配位高分子を6種の金属とtetraaminobenzeneから作成し固体化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の成果の意義は、光駆動型による高温を必要としない新しい水素取出技術という点に集約される。従来材料では、脱水素プロセスに高温と貴金属触媒を必要とするが、本系の深化により熱源や大型脱水素設備を必要としないエネルギーキャリアや有用化合物の合成プロセス開発が期待できる。現在進められている再生可能エネルギー利用によるエネルギー製造、人工光合成関連の技術開発と相まって光をEC利用技術に組み込み、既存の光利用技術との相乗効果を生む独創的なシステムと物質群を開発できると考える。特に本系は、ユビキタス金属と電子/プロトン授受能を有する安価な有機骨格との組み合わせによりニーズに応じた多様な設計を実現する。

研究成果の概要(英文)：In this study, we experimentally verified light-driven hydrogen storage and desorption system using complex molecules containing non-precious metals and organic ligands capable of storing H<sup>+</sup> and e<sup>-</sup>, which were discovered by the applicants, and developed a precise design of light-driven hydrides driven by light at room temperature. As a result, 1) the excited state hydrogen desorption (ESHD) process and mechanism of organic molecules containing OH, NH<sub>2</sub>, and OH groups or their metal complexes were clarified in detail, and 2) photoinduced hydrogen evolution, oligomerization of aromatic molecules, disulfidation, and CO<sub>2</sub> fixation were found. Furthermore, 3) insoluble coordination polymers showing photoelectrochemical hydrogen release were prepared from six metals and tetraaminobenzene and successfully converted to solids.

研究分野：錯体化学

キーワード：光駆動型エネルギーキャリア 水素発生 二酸化炭素の固定化 レドックス活性 励起状態水素原子脱離 配位高分子 光電気化学応答 ユビキタス元素

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2014年のエネルギー基本計画は再生可能エネルギーの利用も視野に入れたエネルギーキャリア(EC)システムの重要性を謳っている。そこで大量・長期貯蔵の観点から H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, メチルシクロヘキサン(MCH)が集中的に研究されているが、高駆動温度や貴金属触媒の利用等、本質的な課題に直面している。これらは水素社会の実現に向けた国家的本丸である一方、ECが社会に普及するためには、蓄電池がそうであるように、多様なエネルギー需給構造に応える必要がある。例えば既存の熱的水素化/脱水素化の欠点を補完する新しい水素化/脱水素化法の開発や、ユビキタス元素を利用した EC の開発は不可欠である。

化学エネルギーの製造・貯蔵・利用プロセスとは言い換えるならば、「化学結合の組替」であり、水素の貯蔵と放出プロセスとは、「電子と水素種の貯蔵と転換」である。申請者は、Fe(II)と *o*-phenylenediamine(opda)等の含  $\pi$  系ジアミンからなる分子 (Metal-binding  $\pi$ -diamine (M $\pi$ A))が室温、ヒドロキノン(HQ)存在下、触媒的に水素を光発生する現象を初めて見出した。この新しい光反応プロセスは、熱源を必要としない新しいタイプの「光駆動型ヒドライド」の可能性を示唆する。一方、その発展には基礎的で体系的な研究を必要としている。

### 2. 研究の目的

本研究では、水素の吸脱着に高温 (>300°C) と貴金属触媒を必要としているメチルシクロヘキサン(MCH)/トルエンに代表される有機ヒドライド系とは一線を画す「光駆動型ヒドライド」を開発することにある。

本研究では、申請者らが見出した非貴金属と H<sup>+</sup>及び e<sup>-</sup>を貯蔵できる  $\pi$  系ジアミン配位子を含む錯体分子(Metal-binding  $\pi$ -diamine (M $\pi$ A))を用いた光駆動型水素吸蔵・放出システムの学理を確立し、室温で光により駆動する光駆動型錯体ヒドライドの精密設計を展開する。本ヒドライドは、既存の熱活性型ヒドライドと異なり、空間・エネルギー選択性に優れた光(現状紫外光)により室温にて駆動される特徴を有すると同時に、Fe, C, N, H 等のユビキタス元素から構築される。本系は有機配位子部位の  $\pi$  電子の光励起に続く円錐公差により N-H シグマ結合が活性化され生じる水素ラジカル放出をトリガーとする。配位子からの電子・プロトン移動に伴い d 電子のスピンの状態が変化するため、シグマ ( $\sigma$ ) -パイ ( $\pi$ ) -d 電子が協奏する新規電子系でもある。本申請課題では、申請者らが独自に見出した光駆動型ヒドライドを既存のヒドライドの短所を補完し、水素キャリアの用途を拡大しうるターゲットとして位置づけると共に、光とシグマ ( $\sigma$ ) -パイ ( $\pi$ ) -d 電子間の相互作用を理解するための純粋科学を深化させることを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、M $\pi$ A 及びその類似体を新規 EC として活用すべく、以下の研究を展開する。

#### 課題1) 水素ラジカルの選択的反応場の構築 (2019-2020年)

申請者らは 2016-2018 年度の基盤研究(B)により本光水素発生の機構に関する重要な知見を得ている。まず、*t*-BuSH 共存下において、光水素発生活性種である [Fe(opda)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>(6R)への光照射により (*t*-Bu)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> が生成することを実証している。この事実は、光照射により水素ラジカルが発生していることを示す。また関連研究より水素ラジカルは N-H 結合の均等開裂による事が確かめられている(Nat. Commun., 2016, Sci. Rep., 2018)。従って、効果的光水素発生には、溶媒分子(path C)や芳香環水素(path D)との反応を抑え、発生した水素ラジカル間結合(path A)または水素ラジカルによる NH<sub>2</sub> 基からの水素ラジカル引き抜き(path B)を選択的に引き起こす必要がある。そのために、溶媒の最適化(例: 2,2',5,5'-teramethyleTHF)による path C の抑制や、C-H 結合から C-F 結合への変調による path D の抑制を進めつつ、水素ラジカル発生効率の向上に向けた励起状態の失活パス(無輻射失活及び輻射失活)の抑制因子(金属種、配位原子種、置換基等)の解明及び、可視光域の CT 吸収を利用した水素ラジカル発生設計も進める。

#### 課題2) 光脱水素化プロセスの解明と制御 (2020-2021年)

光照射により水素ラジカルを発生する還元体 6R は、水素ラジカル発生後、5R を生成すると考えられるが、5R や 3R, 1R は化学的及び分光化学的に合成・検出されていない。一方、6R と二電子・二プロトン移動により関連づけられる 4R, 2R, 6O は単離同定されている。また 6O の CV には多段階の不可逆的還元プロセスが観測される事からも、不安定なラジカル配位子を含む 5R や 3R, 1R が暗条件にて不均化し 4R, 2R, 6O を生成している事が示唆される。以上の可能性を実験により証明すべく、光反応の濃度依存性や二量体型モデルによる検証、及び 6O の定電位電解による 4R, 2R, 6O の選択的生成確認と化学因子の最適化による不均化プロセスの制御を進め、1光子吸収により生成した 5R から 3R, 1R が各々50%の確率で不均化(暗反応)を経て逐次的に 4R, 2R, 6O へと変換される新しいヒドライド駆動系を構築する。

### 課題3) 効率的な水素化プロセスの開発 (2021-2023年 (繰越含む))

水素貯蔵型 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{opda})_3]^{2+}(\text{6R})$ は、理想的には光照射により三分子の水素を放出し、水素脱離型(6O)へと変化する。水素ラジカル及び水素放出により生じる benzoquinodiimine (bqdi)は金属からの逆供与により安定化する。言い換えると、脱水素種(6O, 2R, 4R)の安定性は bqdi 配位子の安定性であり、これは逆供与の程度により変調される。実際、H28-30の基盤研究(B)により、6Oへのヒドラジン(HZ)の作用により、 $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), d^6$ の場合、水素吸蔵を示唆する MLCT の減衰を伴う”逐次的な”2R, 4R, 6Rの生成が確認されている。また、同様の水素吸蔵は Pd/H<sub>2</sub>を用いた場合も観測される。一方、 $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), d^5$ の場合、HZ及びPd/H<sub>2</sub>との反応により Fe(II)と同様に6Oの還元/プロトン化を示す MLCT の減衰が観測されるが、その変化は逐次的な Fe(II)と異なり急峻に生じる。この事は、1) 6Oの化学的水素化が可能であること、また2) 金属種を含む化学因子が効率的な水素化プロセスに極めて重要であることを示す。従って、本研究では化学因子の最適化によりこれを制御する。

### 課題4) 光駆動型水素発生/貯蔵システム構築に資する化学因子の最適化 (2020-2023年 (繰越含む))

課題1) 水素ラジカル反応場の構築、2) 効率的な脱水素化並びに3) 水素化を達成するべく、 $\pi$ 系ジアミン配位子、金属元素、及び対アニオンを主化学因子に選定し、機構解明とシステム最適化を進める。またハイドライドとしての機能を高めるべく、光励起状態の制御や可視光利用化に加え、軽量化・固体/液体化による高エネルギー密度化を遂行する。

## 4. 研究成果

成果1) 光駆動型ハイドライドという既存のハイドライドには無い独創性と特徴を有するハイドライドを合理的かつ精密に開発するにあたり、基本骨格となる物質設計と合成に加え、これらの暗条件及び明条件における特性制御が必要となる。重要な核となるトリス opdaFe(II)錯体において偶数電子/プロトンにより相関づけられる4つの opda/bqdi 錯体が系統的に得られ (Chem Eur Jに掲載) たことは、暗条件下における形成可能化学種として opda/bqdi が可能であることを支持する。一方、光による水素ラジカル発生後に形成する奇数系錯体群に対しては、少なくとも無置換型 opda においては極めて反応活性であり、我々の知見と予想では不均化により偶数系錯体群に変化する。これらを逆手にとれば、1光子による2電子/2プロトン移動プロセスが可能となり、光ハイドライドの実現に向け大きな飛躍となりうる。このプロセスの合理的な制御に加え、本来潜在した不安定性を劇的に向上させるべく、Fe(II)等に対し、2, 4, 6座型配位子を利用することによる系統的な研究を開始できたことが重要と考える。特に極めて強い電子強制を持ちテトラアミン型4座配位子を含む場合においては、強い補助配位子から Fe(II)への電子供与により酸化型配位子である bqdi への Fe(II)からの逆電子供与が強まる事も明らかとなった。本光ハイドライドの設計には opda 及び bqdi、そしてラジカル型 s-bqdi 型配位子の安定性制御が鍵を握ることからも重要な知見が得られたと考える。

成果2) 本研究では、申請者らが見出した非貴金属と H<sup>+</sup>及び e<sup>-</sup>を貯蔵できる  $\pi$ 系ジアミン配位子を含む錯体分子(Metal-binding  $\pi$ -diamine (M $\pi$ A))を用いた光駆動型水素吸蔵・放出システムの学理を確立し、室温で光により駆動する光駆動型ハイドライドの精密設計を展開した。具体的には、申請者らが見出した非貴金属と H<sup>+</sup>及び e<sup>-</sup>を貯蔵できる  $\pi$ 系ジアミン配位子を含む M $\pi$ A を用いた光駆動型水素吸蔵・放出システムの学理を確立し、室温で光により駆動する光駆動型錯体ハイドライドの精密設計を展開することを目的に研究を展開した。本期間には、新規 EC 及び水素発生を含む有用反応を見いだすべく芳香族アルコール/チオール/アミン誘導体に対し系統的に置換基種や導入位置を変調した結果、カテコール等のアルコールにおいては ESHD 後に水素発生を伴いながら多量化が生じる一方、チオール類においては高効率な光ジスルフィド化が進行した。一方興味深いことに、opda およびアミノフェノール(apH<sub>2</sub>)誘導体は CO<sub>2</sub> 下 OH 基の o-位における H 光カルボキシル化が進行した。さらに、p-apH<sub>2</sub>では 1%CO<sub>2</sub> 下における光カルボキシル化の進行 (合成収率 29%、量子収率 0.77%) も明らかとなった。また、o-apH<sub>2</sub>の位置異性体である p-apH<sub>2</sub>に対しても、o-apH<sub>2</sub>と同様に OH 基の o-位において光カルボキシル化が進行する一方、m-apH<sub>2</sub>は光反応性を示さなかった。本研究では TDDFT 計算により、m-apH<sub>2</sub>では  $\pi$ - $\sigma^*$ 励起状態を形成するためのエネルギー障壁が大きく、効率よく ESHD が進行できないことも明らかにした。以上の結果により、ESHD を介した本光化学反応はこれまでに用いられてこなかった ESHD プロセスを活用した新しい物質変換反応の開拓を可能にすると考えられる。

成果3) 前述の研究により本光駆動型ハイドライドの実現に向けた鍵反応である溶液中での ESHD プロセスに基づいた光水素分子発生やアルコールの脱水素、また二酸化炭素の固定化や効率的な光ジスルフィド反応等の独創的な成果を見いだすことができた。一方これまでの反応系は溶液系であるために、溶媒との反応や副反応の抑制に課題を残していた。さらに、水素重量密度を向上させる観点からも本材料の固体化が望まれた。そこで、光水素貯蔵材料の固体化を目的とし、1,2,4,5-Benzenetetramine (BTA)を水素貯蔵部位及び ESHD 活性部位として用いた配位高分子を合成したところ興味深い光電気化学挙動を見いだした。既報を参考に(Ni-BTA)<sub>n</sub>を修飾した

ITO 電極は、モデル錯体である Ni(s-bqdi)<sub>2</sub> 錯体と類似した 890 nm に極大を有する吸収帯および NH 振動に特徴的な IR 吸収を 3300 cm<sup>-1</sup> に示した。また、この修飾電極は固体状態において配位子ベースの酸化及び還元由来する電気化学応答を固体状態で示し、電気化学的に活性な物質であることが確認された。更に興味深い事に、-1 V の定電位印加下において可視光を照射したところ、光カソード電流が増大し照射の ON/OFF によりその応答が変調することも確認した。以上の結果は、電気化学的に電極上に形成した還元型高分子が光化学的に水素種・電子を放出することを期待させる。以上の知見は、高分子化した光水素脱離活性ユニットからの光水素脱離の可能性を示す興味深い結果である。

成果 4) 本光駆動型ハイドライドを固体材料化すべく研究を展開した。固体化によりエネルギー密度の向上や溶媒フリー化による副反応の抑制が期待される。そこで種々の金属イオンに配位子、1-3 次元構造を構築でき、光による励起状態水素脱離により水素ラジカル及び水素分子を発生しうる含芳香族ポリアミン系配位子を用いた錯体合成を展開した。具体的には、Fe に加え、Co, Ni, Cu, Pd, Pt を用い、1,2,4,5-tetraaminobenzene (BTAAH<sub>8</sub>) との複合化により不溶性配位高分子を作成し、化学的及び電気化学的な水素の可逆的貯蔵、放出を目指した。その結果、BTAAH<sub>8</sub> と五つの金属塩 (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) から配位高分子を合成した。得られた配位高分子は金属に依存して非晶質または結晶性構造を形成し、Ni, Pd, Pt 錯体は同系の一次元構造を形成することを明らかにした。また、これらの錯体から作成された修飾 ITO 電極は単一または複数の還元応答を示し、-1.0 V の還元条件下における光照射により電子またはプロトン共役電子移動することが示唆された。この機構を明らかにすべく、特に Ni 錯体について検討したところ、Ni 錯体は 800 nm に吸収を示し、電気化学的に酸化型配位子(s-bqdi または bqdi)へと還元されることが示された。更に、Ni 錯体電極が示す還元応答は pH に依存することが示された。また、定電位印加、酸共存下における光照射によっていずれの pH でも中性条件と同様に光アノード応答を示すだけでなく、pH=2 および 3 においては水素の発生を確認した。これらは、目的とする光駆動型水素貯蔵材料の創生に関して興味深い結果であると考えている。

以上をまとめると、本研究では、申請者らが見出した非貴金属と H<sup>+</sup>及び e<sup>-</sup>を貯蔵できる π 系ジアミン配位子を含む錯体分子を用いた光駆動型水素吸蔵・放出システムの学理を確立し、室温で光により駆動する光駆動型ハイドライドの精密設計を展開した。その結果、1) OH, NH<sub>2</sub>, OH 基を含む有機分子またはその金属錯体が示す励起状態水素原子脱離(ESHD) プロセスとその機構を詳細に明らかにしたと共に、2) 光による水素発生、芳香族分子の多量化、ジスルフィド化、及び CO<sub>2</sub> の固定化を見いだした。更に、3) 光電気化学的な水素放出を示す不溶性配位高分子を 6 種の金属と tetraaminobenzene から作成し固体化に成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11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 Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang	4. 巻 52
2. 論文標題 Switching of the redox centers of a tris-2-mercaptophenolato chromium(III) metalloligand by a guest metal ion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 1538-1542
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2dt03502b	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 Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang	4. 巻 473
2. 論文標題 Redox-active Ligands for Chemical, Electrochemical, and Photochemical Molecular Conversions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coord. Chem. Rev.	6. 最初と最後の頁 214804
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ccr.2022.214804	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 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Toshiyuki Yokoi, Ho-Chol Chang	4. 巻 61
2. 論文標題 Synthesis of Microporous Aluminosilicate by Direct Thermal Activation of Phenyl-Substituted Single-Source Aluminosilicate Molecular Precursors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 13481-13496
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.2c02006	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 Akinobu Nakada, Ryuichi Miyakawa, Ren Itagaki, Kosaku Kato, Chinami Takashima, Akinori Saeki, Akira Yamakata, Ryu Abe, Hiromi Nakai, Ho-Chol Chang	4. 巻 10
2. 論文標題 Photoexcited charge manipulation in conjugated polymers bearing a Ru(II) complex catalyst for visible-light CO <sub>2</sub> reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 19821-19828
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ta02183h	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 Ren Itagaki, Shin-ya Takizawa, Ho-Chol Chang, Akinobu Nakada	4. 巻 51
2. 論文標題 Light-induced electron transfer/phase migration of a redox mediator for photocatalytic C-C coupling in a biphasic solution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 9467-9476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2DT01334G	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 M. Chida, S. Takahashi, R. Konishi, T. Matsumoto, A. Nakada, M. Wakizaka, W. Kosaka, H. Miyasaka, H.-C. Chang	4. 巻 27
2. 論文標題 Tunable Synchronicity of Molecular Valence Tautomerism with Macroscopic Solid-Liquid Transition by Molecular Lattice Engineering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 16354-16366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103090	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 Akinobu Nakada, Takuji Koike, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang	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 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 Aromatics 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 2020年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 956-969
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 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang	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 CrystEngCommun	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 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 -electron transfer processes between tris-ortho-phenylenediamines and tris-ortho-benzoquinodiamines Fe(II) complexes	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 S. Yamada, T. Matsumoto, H.-C. Chang	4. 巻 29
2. 論文標題 The Impact of Group-10 Metals on the Solvent-induced Disproportionation of o-Semiquinonato Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Che. 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 -

〔学会発表〕 計43件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Redox-active Ligands for Chemical, Electrochemical, and Photochemical Molecular Conversions
3. 学会等名 4th CHUO/NCU Chemistry Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Redox-active ligands for chemical, electrochemical, and photochemical molecular conversions
3. 学会等名 Advances in Coordination Chemistry: A Bridging Symposium Between Korea and Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Molecular Lattice Engineering for Valence Tautomerism: connecting molecular and macroscopic worlds
3. 学会等名 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 New Challenges in the Molecular Functional Chemistry of Redox-active Ligands
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 A new challenge in the molecular functional chemistry of redox-active ligands
3. 学会等名 Symposium of Functional Coordination Chemistry 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Molecular Lattice Engineering for Valence Tautomerism
3. 学会等名 Functional coordination compounds in Dalian University of Techonology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮川 竜一、田端隼人、本田暁紀、中田明伸、張浩徹
2. 発表標題 テトラアミノベンゼン骨格を用いた光駆動型ハイドライドの創成
3. 学会等名 錯体化学会第 73 討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田村 竜也・今泉 暁・本田 暁紀・張 浩徹
2. 発表標題 レドックス活性ピラジンジチオラート白金(II)錯体の凝集相制御と外場応答性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田村 竜也・今泉 暁・本田 暁紀・張 浩徹
2. 発表標題 新規ピラジンジチオラート白金(II)錯体を示す酸塩基特性及びプロトン共役レドックス能
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田村 竜也・張 浩徹
2. 発表標題 プロトン共役電子移動活性配位子を有する含アルキル長鎖白金(II)錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Aluminosilicate Construction from Spiro-5-Type Molecular Precursors with tert-Butoxy Group
3. 学会等名 The 104th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Akinori Honda, Toshiyuki Yokoi, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Direct Conversion of tert-Butoxy-Substituted Spiro-5-Type Molecular Precursor to Porous Aluminosilicates
3. 学会等名 Japan Society of Coordination Chemistry, The 73rd JSCC Conference
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Toshiyuki Yokoi, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Synthesis of Aluminosilicate Frameworks by Using Spiro-7-Type Complexes as Single-Source Molecular Precursor
3. 学会等名 The 38th Zeolite Research Presentation
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Toshiyuki Yokoi, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Synthesis of Microporous Aluminosilicate by Direct Thermal Activation of Phenyl-Substituted Single-Source Molecular Precursor
3. 学会等名 Japan Society of Coordination Chemistry, The 72nd JSCC Conference
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Toshiyuki Yokoi, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Direct Synthesis of Aluminosilicates from Single-Source Molecular Precursors
3. 学会等名 The 26th Symposium of the Society of Silicon Chemistry
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Yurika Ohnishi, Akinori Honda, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Rational Synthesis of Zeolites from Single-Source Molecular Precursor with Secondary Building Unit-like Core Structure
3. 学会等名 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akira Imaizumi, Akinobu Nakada, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang
2. 発表標題 Synthesis of Aluminosilicate from a Single-Source Spiro-7 Type Molecular Precursor
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今泉 暁・中田 明伸・松本 剛・横井 俊之・張 浩徹
2. 発表標題 Spiro-7型Si/Al分子の骨格を導入した多孔性アルミノシリケートの固体酸触媒能
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 今泉 暁・中田 明伸・松本 剛・張 浩徹
2. 発表標題 Spiro-7型分子プリカーサーを用いた多孔性アルミノシリケートの創成
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今泉 暁・中田 明伸・松本 剛・中村 義之・横井 俊之・張 浩徹
2. 発表標題 Spiro-7型AlSi6骨格を導入した多孔性アルミノシリケート固体酸触媒の創成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板垣 廉・滝沢 進也・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 二液相間移動型電子伝達体が駆動する光触媒系の構築
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 板垣 廉・滝沢 進也・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 フェロセン型電子伝達体の光誘起電子/相間移動により駆動する光触媒反応
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板垣 廉・滝沢 進也・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 酸化還元活性なフェロセン電子伝達体の光誘起電子/相間移動により駆動する光触媒反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田端隼人, 阿部叶, 中田明伸, 張浩徹
2. 発表標題 高分子ポリアミン配位子を有する高分子金属錯体の合成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田端 隼人・中田 明伸・張 浩徹
2. 発表標題 ジイミノ骨格を有する配位高分子型錯体の光電気化学特性
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田端隼人, 中田明伸, 張浩徹
2. 発表標題 ジイミノ骨格を有する高分子型錯体の光電気化学特性
3. 学会等名 錯体化学第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 牧田 莉佳、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 プロトン共役電子移動機能の発現を指向した新規アルキル修飾Pt(II)錯体の合成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 板垣 廉・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 二相溶液系における還元型光触媒反応を指向したフェロセン型電子伝達体の光誘起電子/相間移動特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 拓未、今泉 暁、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 分子性Al4P4キューバン型錯体を用いた無機構造体の構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田端 隼人、阿部 叶、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 芳香族ポリアミン配位子を有する配位高分子の合成とその性質
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 時安 哲平、越後 亮哉、今泉 暁、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 エチレングリコキシ鎖修飾レドックス活性カテコラート白金(II)錯体及びLi塩複合体の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kanae ABE, Akinobu NAKADA, Hirotooshi MORI, Ho-Choi CHANG
2. 発表標題 Photochemical Carboxylation of C(sp <sup>2</sup> )-H bonds in Di-substituted Anilines by CO <sub>2</sub> in the Presence of Metal Ions
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部叶、中田明伸、森寛敏、張浩徹
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> を用いた芳香族アミン類の光カルボキシル化に対する置換基効果
3. 学会等名 錯体化学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今泉 暁・中田 明伸・張 浩徹
2. 発表標題 Spiro-7型Si/Al多核錯体の熱的Si-Ph活性化によるアルミノシリケート構築
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今泉 暁・中田 明伸・張 浩徹
2. 発表標題 Si-Ph結合を有する分子性Si/Al多核錯体の熱的活性化によるアルミノシリケート合成
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今泉 暁・中田 明伸・張 浩徹
2. 発表標題 Si/Al多核錯体をモレキュラープリカーサーとして用いたアルミノシリケート合成
3. 学会等名 錯体化学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗山 智帆・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 リジランカーを有するRu(II)錯体修飾TiO <sub>2</sub> 光触媒の水素生成及び表面クリック反応に対する置換基効果
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 栗山 智帆・張 浩徹・中田 明伸
2. 発表標題 表面クリック反応によるRu(II)錯体修飾半導体光触媒の複合化
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kanae Abe, Takeshi Matsumoto, Akinobu Nakada, Ho-Chol 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) 2019/10/15-18 in Kuala Lumpur, Malaysia (国際学会)
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69回錯体化学討論会 名古屋・2019/9/21-23
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 2019年光化学討論会 名古屋・2019/9/10-12
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 CO2 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(2019) 富山県魚津市
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 良季、中田 明伸、張 浩徹
2. 発表標題 四座型テトラアミンを有するo-フェニレンジアミン/ベンゾキノジイミン錯体の合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ 船堀・2019/10/15-17
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 張 浩徹、中田 明伸	4. 発行年 2021年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 216
3. 書名 “水素”を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス	

〔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
研究 分 担 者	中田 明伸	中央大学・理工学部・助教	2022年度より京都大学大学院工学研究科講師として異動
	(Nakada Akinobu)		
	(20845531)	(32641)	

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
---------	---------