

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17834

研究課題名(和文) 非貴金属レドックス活性アミノカルコゲノラト錯体によるMeOHの光脱水素化

研究課題名(英文) photocatalytic dehydrogenation of methanol by nonprecious-metal-complex bearing redox-active aminochalcogenolato

研究代表者

松本 剛(matsumoto, takeshi)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：40564109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非貴金属とレドックス活性な芳香族アミン配位子を含む「室温で駆動するMeOH脱水素化触媒設計」を遂行し、特にMeOHの光化学的脱水素化により室温下で水素を取り出し得る新しいシステム創製を目標として研究を行った。検討を行った結果、非貴金属(Fe(II))とプロトンおよび電子を貯蔵可能な芳香族アミン配位子からなる金属錯体の合成に成功し、それがMeOHからの光脱水素化反応における触媒活性を示すことを明らかにした。本系は、室温で駆動する分子性の非貴金属系触媒として初の例であり、従来報告されている貴金属系触媒と比較して、最も高い水素発生量子収率(例、Fe(II)錯体：4.8%)を示す。

研究成果の概要(英文)：Dehydrogenation of anhydrous methanol is of great importance, given its ubiquity as an intermediate for the production of a large number of industrial chemicals. Since dehydrogenation of methanol is an endothermic reaction, heterogeneous or homogeneous precious-metal-based catalysts and high temperatures are usually required for this reaction to proceed. Here we report the photochemical dehydrogenation of anhydrous methanol at room temperature catalysed by o-aminophenol (apH<sub>2</sub>), o-aminophenolate (apH<sup>-</sup>) and the non-precious metal complex trans-[FeII(apH)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]. Under excitation at 289 nm and in the absence of additional photosensitizers, these photocatalysts generate hydrogen and formaldehyde from anhydrous methanol with external quantum yields of 2.9%, 3.7% and 4.8%, respectively, which are the highest values reported so far to the best of our knowledge. Mechanistic investigations reveal that the photo-induced formation of hydrogen radicals triggers the reaction.

研究分野：化学

キーワード：非貴金属錯体、メタノール、脱水素化、光反応、ホルムアルデヒド、水素ラジカル、アミノフェノール、レドックス活性配位子

### 1. 研究開始当初の背景

水素は、次世代のエネルギーキャリアとして有望視される材料である。しかし、その貯蔵および運搬が容易ではないために、水素貯蔵材料の開発が近年重要視されている。水素貯蔵材料としてこれまで数多くの候補が挙げられているが、その中でも MeOH は比較的高い水素吸蔵効率 (12.6 %H<sub>2</sub>) を有するため、最も有望視される材料の一つであり、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.)。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、貴金属を用いない触媒設計が強く求められている。

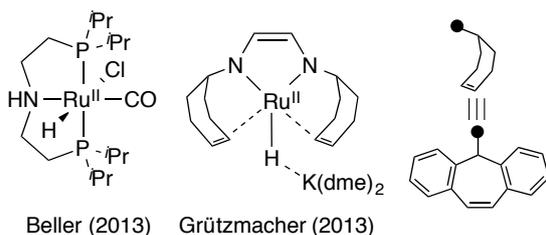
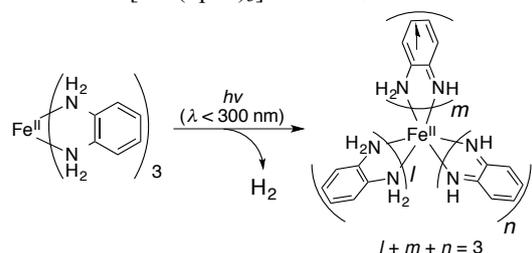


Figure 1. 既報の均一系 MeOH 脱水素化触媒

### 2. 研究の目的

MeOH の脱水素化による水素発生反応の反応温度低減に関して、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の活用である。

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 <sup>1</sup>ππ\* 励起状態を經由



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

し、円錐交差 (Conical Intersection) を経て形成した <sup>1</sup>ππ\* 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經由し、水素発生が進行しているものと考えられた。

一方、2014 年に Pino 等は、2-Aminophenol (apH<sub>2</sub>) の光化学反応により、その O-H 結合が光化学的に活性化され、水素ラジカルを発生することを報告した (*J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2056-2062.)。この報告では、水素発生に関しては一切言及されていないものの、前述の申請者らの先行研究結果をも考慮すると、これらの結果は完全貴金属フリーな新しい水素吸蔵材料の創出を期待させるものである。

本研究では、apH<sub>2</sub>、apH<sub>2</sub> の脱プロトン化体である 2-Aminophenolate (apH<sup>-</sup>)、および apH<sup>-</sup> を配位子として有する Fe(II) 錯体 ([Fe<sup>II</sup>(apH)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (1)) が示す MeOH 中での光反応性を明らかにし、光で駆動する室温下での MeOH からの触媒的な脱水素化反応を創出することを目的とした。

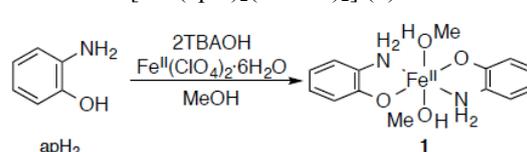
### 3. 研究の方法

本研究では、apH<sub>2</sub>、apH<sup>-</sup>、1 が溶解した MeOH 中での光反応を検討し、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明らかにすべく検討を行った。

### 4. 研究成果

錯体 1 の合成は、二当量の apH<sub>2</sub> と tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) に対して 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、無色結晶性物質として合成単離した (Scheme 2, Figure 2)。Figure 3 には合成した錯体 1 (赤線)、apH<sub>2</sub> (黒線)、および apH<sup>-</sup> (緑線) の MeOH 中における紫外可視吸収スペクトルを示す。apH<sub>2</sub> および apH<sup>-</sup> はいずれも 230 および約 285 nm に吸収帯を示し、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。一方、錯体 1 は、230, 285, 335, および 460 nm に吸収帯を示し、前者二つの吸収帯は配位子である apH<sup>-</sup> 部位における ππ\* 遷移を含む遷移に由来する吸収帯であると帰属され、後者二つの吸収帯は CT 遷移に由来する吸収帯であると帰属された。錯体 1 に関しては、KBr disk を用いた固体の吸収スペクトルを共に青線で示すが、MeOH 溶液中での吸収スペクトルと吸収極大波長がほぼ一致したことから、錯体 1 の結晶中での構造は、MeOH 溶液中でも保持されていることが確認された。

Scheme 2. [Fe<sup>II</sup>(apH)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (1) の合成



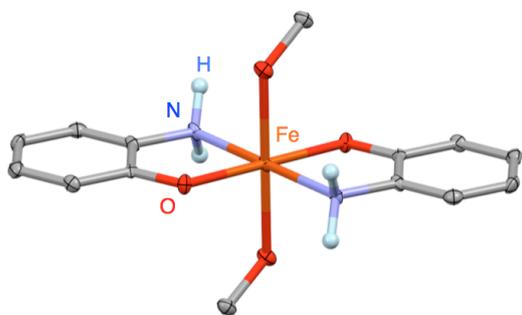


Figure 2.  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{apH})_2(\text{MeOH})_2]$  (**1**)の構造.

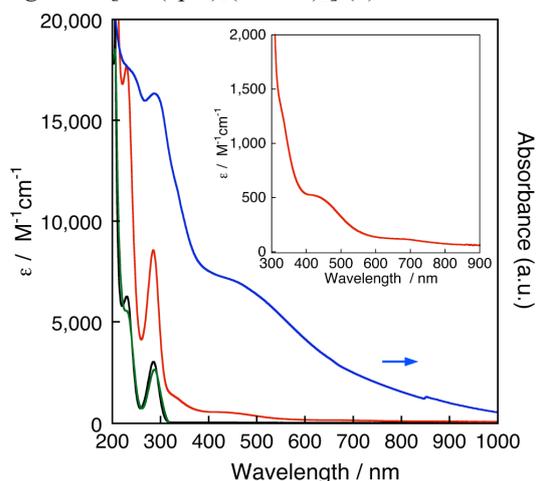


Figure 3.  $\text{apH}_2$  (2 mM, 黒線),  $\text{apH}^-$  (2 mM, 緑線), 錯体 **1** (1.35 mM, 赤線)の MeOH 中、および錯体 **1** の固体状態における UV-vis-NIR スペクトル(KBr disk, 青線).

続いて、 $\text{apH}_2$  の MeOH 溶液に、200 W Hg-Xe 光源を用いて  $\lambda_{\text{ex}} = 289 \pm 10$  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。水素発生量は、光照射 5 時間後には  $\text{apH}_2$  に対して 4.1 eq.、24 時間後には 6.5 eq. に到達し、本反応が量論反応ではなく触媒反応であることが示唆された (Figure 4, 黒点)。同様に、 $\text{apH}^-$  や錯体 **1** を用いた場合にも、光照射に伴う水素発生が確認され (Figure 4, 緑および赤点)、これらの化学種の MeOH 溶液中における触媒的光水素発生反応活性が確認された (Table 1)。本反応は、 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の MeOH 溶液や MeOH 溶媒のみに同様の光照射を行っても水素発生は確認されないことから (Figure 4, 青および灰点)、 $\text{apH}$  骨格の存在が重要であることが確認された。これらの光化学的水素発生反応は、先の紫外可視吸収スペクトルの結果を考慮すると、 $\text{apH}_2$ 、 $\text{apH}^-$ 、および錯体 **1** における  $\pi\pi^*$  または  $\pi\pi^*$  を含む励起状態を経由した光化学的水素発生反応であると考えられる。

また、これらの反応後の溶液中からは、MeOH の酸化生成物である HCHO の存在が確認された (Table 1)。これらのことから、本反応は、 $\text{apH}_2$ 、 $\text{apH}^-$ 、および錯体 **1** が触媒す

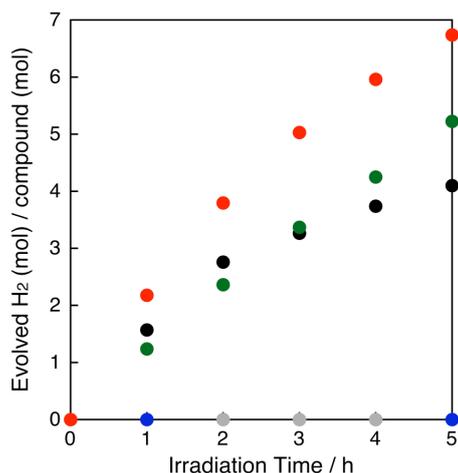


Figure 4.  $\text{apH}_2$  (黒点)、 $\text{apH}^-$  (緑点)、錯体 **1** (赤点)、 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (青点)の MeOH 溶液、および MeOH 溶媒のみ (灰点)への光照射時の水素発生量の時間推移。 ( $\lambda_{\text{ex}} = 289 \pm 10$  nm (3.2 mW))

Table 1.  $\text{apH}_2$ ,  $\text{apH}^-$ , および **1** の MeOH 溶液中での光反応生成物量.

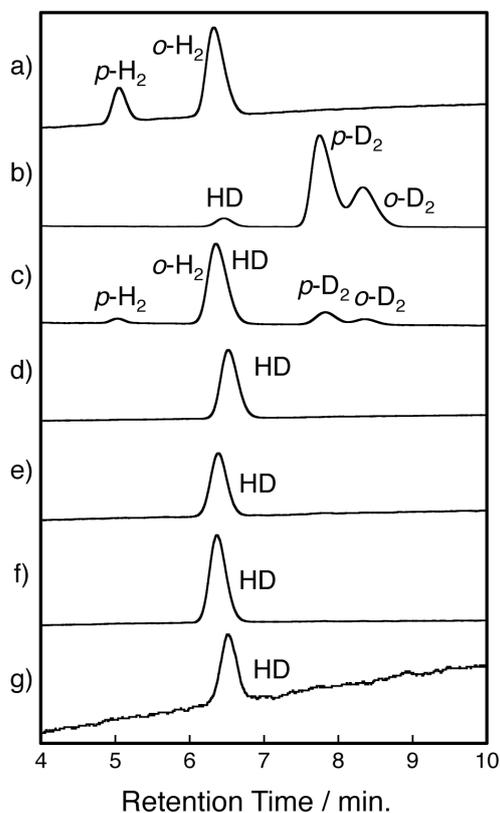
触媒	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$t_{\text{ir}}$ (h)	eq./触媒		$\Phi_{\text{H}_2}$ (%)
			$\text{H}_2$	HCHO <sup>b</sup>	
$\text{apH}_2$	$289 \pm 10$	5	4.1 <sup>c</sup>	3.3 <sup>c</sup>	2.9 <sup>c</sup>
$\text{apH}^-$	$289 \pm 10$	5	5.2 <sup>c</sup>	4.0 <sup>c</sup>	3.7 <sup>c</sup>
<b>1</b>	$289 \pm 10$	5	6.7 <sup>c</sup>	6.7 <sup>c</sup>	4.8 <sup>c</sup>
$\text{apH}_2$	$289 \pm 10$	24	6.5 <sup>c</sup>	4.9 <sup>c</sup>	
$\text{apH}^-$	$289 \pm 10$	24	14.1 <sup>c</sup>	14.2 <sup>c</sup>	
<b>1</b>	$289 \pm 10$	24	14.9 <sup>c</sup>	9.9 <sup>c</sup>	
$\text{apH}_2$	$350 \pm 10$	24	N. D. <sup>d</sup>	N. D. <sup>d</sup>	
$\text{apH}^-$	$350 \pm 10$	24	N. D. <sup>d</sup>	N. D. <sup>d</sup>	
<b>1</b>	$350 \pm 10$	24	0.48	1.1	0.019 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>  $[\text{apH}_2] = [\text{apH}^-] = 2$  mM;  $[\text{I}] = 1.35$  mM. <sup>b</sup> 3,5-diacetyl-1,4-dihydro-2,6-lutidine として検出。 <sup>c</sup> 相対標準偏差 (rsd):  $\text{H}_2$  (5%), HCHO (1.4-2.5%), and HCHO/HCO<sub>2</sub>Me (1.9-2.9%) <sup>d</sup> N. D.: 検出されず。 <sup>e</sup> 発生水素量に基づく外部量子収率 ( $t_{\text{ir}} = 5$  h) (rsd: 5%)。

る、室温下における MeOH からの光触媒的水素発生反応であることが明らかとなった。興味深いことに、錯体 **1** においては、 $\lambda_{\text{ex}} = 350 \pm 10$  nm の光照射においても水素発生が確認された。これらのことから、 $\text{apH}^-$  と  $\text{Fe}(\text{II})$  との錯形成により、 $\text{apH}^-$  には見られない新しい光化学的反応プロセスが創出された。

この  $\text{apH}_2$ 、 $\text{apH}^-$ 、および錯体 **1** による MeOH の光触媒的脱水素化の反応機構に関してより詳しい知見を得る目的で、MeOH-*d*<sub>3</sub> (CD<sub>3</sub>OH) 中でのそれぞれの光反応を検討した。この時の GC を Figure 5 に示す。まず、それぞれの標準ガスの分析から、それぞれの保持時間を 5.0 (*p*-H<sub>2</sub>), 6.3 (*o*-H<sub>2</sub>), 7.8 (*p*-D<sub>2</sub>), 8.4 (*o*-D<sub>2</sub>), および 6.4 min (HD) を確認した (Figure 5a-c)。続いて、 $\text{apH}_2$ 、 $\text{apH}^-$ 、および **1** を MeOH-*d*<sub>3</sub> に溶解させた溶液に対して  $289 \pm 10$  nm の光照射を行った後の発生ガスの GC 分

析を行ったところ、いずれも 6.4 min に単一のピークの出現を確認した(Figure 5d-f)。これらの結果は、これら3つの化学種が MeOH- $d_3$  中における光反応において、HD を選択的に発生させたことを示唆する結果である。これらの結果を考慮すると、本反応において、溶媒である MeOH の水酸基プロトンおよび水酸基が置換している炭素上の $\alpha$ 水素が、発生水素の H 源であることが示唆された。これは、先の MeOH 中での光反応において、水素発生に伴い MeOH の酸化生成物である HCHO が検出された事実と矛盾しない結果である。また、興味深いことに、**1** に対して $\lambda_{ex} = 350 \pm 10$  nm の照射を 24 h 行った後の発生ガスの GC からも、同様に HD に由来する単一ピークのみが確認された(Figure 5g)。従って、励起波長に関わらず、本反応においてはいずれも水素発生を伴う MeOH の光脱水素化反応が進行していることが確認された。



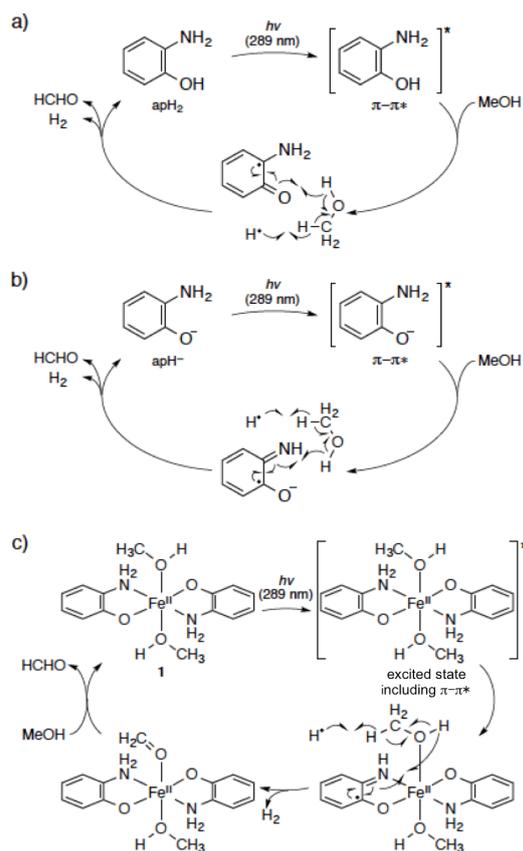
**Figure 5.** 標準ガスおよび光反応後の気層成分の GC: (a) H<sub>2</sub> 標準ガス、(b) HD および D<sub>2</sub> ガス、(c) H<sub>2</sub>, HD, および D<sub>2</sub> 標準ガス、MeOH- $d_3$  中での (d) apH<sub>2</sub>, (e) apH<sup>-</sup>, および **1** へ照射 ( $\lambda_{ex} = 289 \pm 10$  nm, 24 h) を行った際の発生ガス、(f) **1** へ照射 ( $\lambda_{ex} = 350 \pm 10$  nm, 24 h) を行った際の発生ガス。

Scheme 3 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(apH<sup>-</sup> および **1**) 結合活性化により発生した水素ラジカルが、MeOH の $\alpha$ 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 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  ラジカル種は、水より還元剤(H<sup>-</sup>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還元するものと考えられる。

これらの反応は、従来注目されてこなかったヘテロ元素含有有機骨格が鍵となり発現し得る新反応であり、貴金属材料を用いた触媒設計をもってしても達成が困難であるとされてきた室温下における MeOH からの水素取り出しを、完全貴金属フリーな材料で達成した初の例である。また、Fe(II)を用いた光反応においては、apH<sub>2</sub> や apH<sup>-</sup> よりも低エネルギー光を反応に活用することに成功している。今後は、完全貴金属フリーの触媒設計に基づき、触媒活性の向上と、より低エネルギー光にて駆動し得る新しい光触媒反応の創出に向けて検討を進める予定である。

**Scheme 3.** (a) apH<sub>2</sub>, (b) apH<sup>-</sup>, および(c) **1** の光触媒的 MeOH 脱水素化反応の推定反応機構



## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Coordination behavior of *N,N'*-bis(diisopropylphosphinoacetyl)-*o*-phenylene diamide with Ni(II) and Cu(I) ions, T. Ito, T. Matsumoto, M. Wakizaka, H.-C. Chang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *in press*, 査読有, 10.1002/ejic.201700433

② Structural and spectroscopic studies on the interaction of *ortho*-phenylenediamine and Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Ca<sup>2+</sup> ions, T. Matsumoto, J. Ishii, M. Wakizaka, H.-C. Chang, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 232-235, 査読有, 10.1246/cl.160997.

③ Dehydrogenation of anhydrous methanol at room temperature by *o*-aminophenol-based photocatalysts, M. Wakizaka, T. Matsumoto, R. Tanaka, H.-C. Chang, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12333, 査読有, 10.1038/ncomms12333.

④ Highly polar solvent-induced disproportionation of a cationic Pt(II)-diimine complex containing an *o*-semiquinonato, S. Yamada, T. Matsumoto, M. Wakizaka, H.-C. Chang, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 4974-4977, 査読有, 10.1039/C6DT00487C.

[学会発表] (計 31 件)

(1). 山田将大、松本剛、張浩徹、セミキノネート錯体の溶媒誘起不均化に及ぼす金属種の影響, 日本化学会第 97 回春季年会、2017 年 3 月、3G4-33、慶応大学 (神奈川県、日吉)

(2). 小池拓司、山本莉紗、松本剛、張浩徹、*o*-フェニレンジアミン鉄(II)錯体が示す光水素発生反応, 日本化学会第 97 回春季年会、2017 年 3 月、3G5-35、慶応大学 (神奈川県、日吉)

(3). 山本莉紗、松本剛、張浩徹、*o*-フェニレンジアミン/*o*-ベンゾキノジイミン鉄(II)錯体に基づく多電子・多プロトン貯蔵システムの構築, 日本化学会第 97 回春季年会、2017 年 3 月、3G5-36、慶応大学 (神奈川県、日吉)

(4). 秋澤秀明、山本莉紗、松本剛、張浩徹、新規置換 *o*-フェニレンジアミン/*o*-ベンゾキノジイミン錯体の合成と電子・プロトン移動能, 日本化学会第 97 回春季年会、2017 年 3 月、3G5-37、慶応大学 (神奈川県、日吉)

(5). 内城大貴、松本剛、張浩徹、二酸化炭素雰囲気下におけるトリス-*o*-フェニレンジアミン鉄(II)錯体の光化学反応, 日本化学会第 97 回春季年会、2017 年 3 月、2PA-047、慶応大学 (神奈川県、日吉)

(6). 伊東貴寛、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、*o*-フェニレンジアミドを含む N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> 型錯体の合成とその性質, 錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 9 月、2PA-102、福岡大学 (福岡県、城南)

(7). 山田将大、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、セミキノネート型錯体の電子移動型不均化機構に関する研究, 錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 9 月、2PF-25、福岡大学 (福岡県、城南)

(8). 山本莉紗、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、オルトフェニレンジアミン/オルトベンゾキノジイミン/Fe(II)錯体による光脱水素システムの構築, 錯体化学会第 66 回討論会、2016 年 9 月、1PF-11、福岡大学 (福岡県、城南)

(9). 張浩徹、松本剛、Photochemical hydrogen evolution catalyzed by iron(II) complexes with redox-active ligands, 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry (IUPAC

ICGC-6)、2016 年 9 月、E304、Venice (Venice, Italy)

(10). 伊東貴寛、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、Synthesis and Properties of New Ni(II) Complex with *N,N'*-Bis(dialkylphosphino)-*o*-phenylene diamide, 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry (IUPAC ICG)C-6、2016 年 9 月、E306、Venice (Venice, Italy)

(11). 山田将大、松本剛、脇坂聖憲、張浩徹、Highly polar solvent-induced disproportionation of a cationic Pt(II)-diimine complex containing an *o*-semiquinonato, 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry (IUPAC ICGC-6)、2016 年 9 月、IP449、Venice (Venice, Italy)

(12). 山本莉紗、松本剛、脇坂聖憲、張浩徹、Stepwise ligand-based proton-coupled redox reactions of tris (*ortho*-phenylenediamine and *ortho*-benzoquinodiiimine) iron(II) complexes, 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry (IUPAC ICGC-6)、2016 年 9 月、E315、Venice (Venice, Italy)

(13). 松本剛、田中亮太、金穂香、脇坂聖憲、張浩徹、ビスアミノフェノール骨格による無水メタノールの光脱水素化, 第 28 回配位化合物の光化学討論会、2016 年 8 月、O-20A、京都工芸繊維大学 (京都府、松ヶ崎)

(14). 小池拓司、田中亮太、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、*o*-フェニレンジアミン Fe(II)錯体が示す光水素発生反応の機構とその制御因子, 第 28 回配位化合物の光化学討論会、2016 年 8 月、P-46、京都工芸繊維大学 (京都府、松ヶ崎)

(15). 松本剛、張浩徹、Photochemical hydrogen evolution based on the nonprecious metal complexes with redox-active ligands, 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC42)、2016 年 7 月、OC4、Brest (Brest, France)

(16). 山本莉紗、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、オルトフェニレンジアミン/オルトベンゾキノジイミンを含む混合原子価 Fe(II)錯体の物理化学的性質, 日本化学会第 96 回春季年会、2D6-54、同志社大学 (京都府、京田辺)

(17). 脇坂聖憲、田中亮太、臼井茜、小林厚志、加藤昌子、松本剛、張浩徹、オルトフェニレンジアミン/オルトベンゾキノジイミンを含む混合原子価 Fe(II)錯体の物理化学的性質, 日本化学会第 96 回春季年会、2016 年 3 月、3D6-33、同志社大学 (京都府、京田辺)

(18). 伊東貴寛、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、*o*-フェニレンジアミドを含む N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> 型 Ni 錯体の性質, 日本化学会第 96 回春季年会、2016 年 3 月、33D6-52、同志社大学 (京都府、京田辺)

(19). 王龍坤、山本莉紗、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、レドックス活性トリアミン配位子を有する Fe(II)錯体の多電子多プロトン移動反応, 日本化学会第 96 回春季年会、2016 年 3 月、3PA-049、同志社大学 (京都府、京田辺)

(20). 松本剛、張浩徹、Photochemical hydrogen

evolution mediated by iron(II) complex with ortho-phenylenediamine, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、2015年12月、#216 706、Honolulu (Honolulu, USA)

(21). 田中亮太、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、Synthesis and photochemical properties of new 2-aminophenolato complexes, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、2015年12月、#239 1080、Honolulu (Honolulu, USA)

(22). 石井惇紀、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、Synthesis, structures, and properties of alkali and alkaline earth metal complexes with *o*-phenylenediamine, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、2015年12月、#216 712、Honolulu (Honolulu, USA)

(23). 山本莉紗、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、Proton-coupled redox processes of tris-*o*-benzoquinodiimine Fe(II) complex, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、2015年12月、#216 722、Honolulu (Honolulu, USA)

(24). 山田将大、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、Physicochemical properties of the oxidized forms of Pt(II)-diimine complexes with catecholato and benzenedithiolato, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、2015年12月、#87 1904、Honolulu (Honolulu, USA)

(25). 田中亮太、脇坂聖憲、小池拓司、松本剛、張浩徹、ビス 2-アミノフェノラート Fe(II)錯体による MeOH の光化学的脱水素化反応、錯体化学会第 65 回討論会、2015年9月、2Fc-09、奈良女子大学 (奈良県、奈良)

(26). 山田将大、脇坂聖憲、小池拓司、松本剛、張浩徹、カテコラート及びベンゼンジチオラート白金ジイミン錯体の酸化体が示す熱活性型反応、錯体化学会第 65 回討論会、2015年9月、3Ab-03、奈良女子大学 (奈良県、奈良)

(27). 山本莉紗、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、トリスオルトベンゾキノジイミン鉄(II)錯体が示す多プロトン及び多電子還元反応と光化学反応、錯体化学会第 65 回討論会、2015年9月、1PF-35、奈良女子大学 (奈良県、奈良)

(28). 石井 惇紀、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、オルトフェニレンジアミン及びジアミド s ブロック金属錯体が示す光化学反応、錯体化学会第 65 回討論会、2015年9月、1PF-37、奈良女子大学 (奈良県、奈良)

(29). 伊東貴寛、脇坂聖憲、松本剛、張浩徹、*o*-フェニレンジアミドを含む N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>型 Ni 錯体の合成と性質、錯体化学会第 65 回討論会、2015年9月、2PF-58、奈良女子大学 (奈良県、奈良)

(30). 松本剛、田中亮太、脇坂聖憲、張浩徹、ビス *o*-アミノフェノラート鉄(II)錯体が示す MeOH 中における光化学反応、第 27 回配位

化合物の光化学討論会、2015年8月、O-22A、佐渡インフォメーションセンター (新潟県、佐渡)

(31). 松本剛、田中亮太、脇坂聖憲、張浩徹、Nonprecious-metal-assisted photochemical hydrogen evolution from *ortho*-phenylenediamine、5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5)、2015年7月、OL2、香港 (香港、中国)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~chang/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松本 剛 (Takeshi Matsumoto)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：40564109