

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05504

研究課題名(和文) 活性種構造を指向した配位子設計に基づく多座錯体の合成および不活性結合の分子変換

研究課題名(英文) Catalyst design for transformation of simple hydrocarbons conceived from catalytically active species

研究代表者

田原 淳士 (Tahara, Atsushi)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：50713145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では化学的に安定な単純炭化水素の炭素-水素結合を活性化する手法として、既報の触媒活性種の構造から着想を得た多座配位子を新たに設計し、その配位子合成、錯体合成、および触媒活性について検討を実施した。支持配位子であるピリジン骨格と、金属中心と結合形成後に活性点となるホウ素骨格をメチレン鎖で連結させたBNNB型配位子およびその前駆体を用いて、イリジウム金属によるベンゼン分子の活性化を達成した。またホウ素源としてフェニルボロン酸を用いることで、カップリング体であるビフェニルの検出にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

錯体化学の分野において、単純炭化水素の変換を実現する酵素反応の人工的な再現を志す生体模倣は一般的なアプローチの一つであるが、真の活性種構造を再現することは困難であり、いわば静的な錯体構造の模倣が主流であった。本研究は計算科学の併用により、反応系内において瞬間的に生じた触媒活性種構造を配位子設計に導入している点で全く新しいアプローチとなっており、いわば動的な錯体構造の模倣を主眼に置いた点で学術的価値を有する。その不安定さから錯体そのものを単離することは叶わなかったが、フェニルボロン酸からのビフェニル合成を達成し、最終目標である単純炭化水素の直接カップリングへと通じる意義のある知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Although simple hydrocarbons are chemically stable, Iridium-catalyzed dehydrogenative C-H borylation of simple arenes have been reported even at low temperature. Mechanistic studies supported that C-H bond is cleaved not on iridium center but on Ir-boryl bond to decrease activation energy barrier. Based on these reports, new catalyst system; Ir-BNNB catalyst, is designed conceived from transition states. By using BNNB-type ligands, which consist of bipyridine moiety and pinacolato/catecolatoboron moiety linked with methylene moiety, dehydrogenative C-H borylation of benzene was achieved. In addition, trace amount of biphenyl was detected by GC-MS when PhB(OH)<sub>2</sub> was used as boron source.

研究分野：有機金属化学

キーワード：イリジウム BNNB型配位子 -結合メタセシス 単純炭化水素 C-H結合活性化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒を用いた有機化合物の官能基化およびクロスカップリングに関する近年の発展は目覚ましく、その関心は有機ハロゲン化合物や有機ホウ素化合物を用いる反応から、化学的に不活性な  $sp^2/sp^3$  C-H 結合の直截的な活性化・分子変換へと移行しつつある。この課題においては、基質に金属との相互作用部位である配向基を導入することで新たな局面を迎え、配向基としてカルボニル基を有するアレーンの触媒的  $sp^2$  C-H 活性化に関する報告 [*Nature* **1993**, 529.] を皮切りに、配向基を持つアルカンの触媒的  $sp^3$  C-H 活性化 [*JACS* **2013**, 2947./ *JACS* **2014**, 8755.] への展開を含め爆発的に発展を遂げた。

更なる課題として、配向基を持たない、いわゆる単純炭化水素の  $sp^2/sp^3$  C-H 結合の活性化・分子変換が挙げられるが、この場合は基質側の設計の自由度が制限されるため、配位子側での触媒設計がカギとなる。しかしながら、これまでに錯体触媒を用いて達成された単純アルカンの脱水素化 [*Acc. Chem. Res.* **2012**, 947./ *Organometallics* **2015**, 4011.] を含め、活性化障壁の高い C-H 結合活性化過程を超えるための反応条件に耐え得る化学的に安定な触媒を提供するといった戦略が一般的であり、C-H 結合活性化過程の活性化障壁そのものを低減するような触媒設計指針の提案例は限られていた。

一方で、Ir 触媒を用いることで、配向基を持たない単純炭化水素の C-H 結合活性化を伴う脱水素化反応が報告されている [単純アレーン類の  $sp^2$  C-H 結合; *JACS* **2002**, 390./ 単純アルカン類の  $sp^3$  C-H 結合; *Science* **2020**, 736.]. 用いる配位子はピピリジン (bpy) 系と単純な構造でありながら、室温 ~ 100 °C 以下という温和な反応条件で配向基を持たない分子の C-H 官能基化が達成されており、創薬や電材など幅広い分野で応用されている。

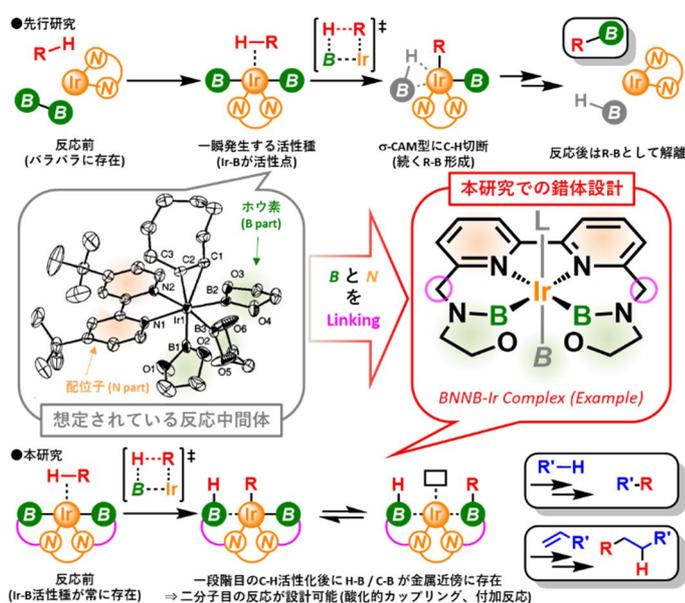
計算科学を用いて反応機構について詳細に検討された結果、対象の C-H 結合は、金属中心上 (酸化付加) ではなく、反応中に系内に生じた金属-ホウ素結合上で四中心遷移状態を形成しながら協奏的に切断される経路が支持された [*JACS*, **2003**, 16114.]. この  $\sigma$ -Complex Assisted Metathesis ( $\sigma$ -CAM) 機構は、有機金属化学において一般的な酸化付加とも、また  $d^0$  金属中心上での古典的な  $\sigma$ -結合メタセシス反応とも異なる第三の反応経路としてしばしば提唱され、その元素の組み合わせは、金属中心はもとより、ホウ素原子以外にもケイ素、炭素と多岐に渡るなど、非常に興味深い。しかしながら、反応系内で生じる金属-ホウ素結合は一時的なものであり、C-H 結合の切断後、得られる炭素-ホウ素カップリング体は基質として金属中心から脱離する。反応開発、即ち有機ホウ素化合物の合成を主目的とした先行研究群にとって、これらの機構で機能する金属-ホウ素フラグメントはあくまで基質から生じる一中間種としてしか認識されず、このシステムが積極的に触媒設計に導入された例は限られていた。

研究代表者は研究開始当初、元素戦略に基づき、鉄を用いた貴金属代替触媒反応の開発に従事してきた。貴金属と比べ反応性に乏しい鉄金属だが、当時所属していた研究室では、配位子としてケイ素を近傍に配置することで、貴金属触媒同様、アルケンの水素化に対し常温常圧という温和な条件下で触媒活性を示すことを報告していた [*Dalton Trans.* **2013**, 16687.]. 研究代表者は計算科学を用いて本反応の反応機構について調査し、 $H_2$  分子の H-H 結合が、鉄中心上 (酸化付加) ではなく鉄-ケイ素結合上で四中心遷移状態を形成しながら協奏的に切断される経路が支持されることを報告しており [*JOC*, **2016**, 10900.], 本経験と上記研究背景から、以下の研究を着想するに至った。

### 2. 研究の目的

研究代表者は金属とホウ素の特異な挙動に着目し、 $\sigma$ -CAM 型の活性点として機能するホウ素を基質ではなく配位子内に導入することで、単純炭化水素を標的とした新たな触媒設計を提唱できるのではないかと着想した。Ir 触媒を用いたアレーンの脱水素化において、実験的に単離される中間体  $Ir(bpy)(\eta^2\text{-cyclooctene})(Bpin)_3$  はイリジウム金属周りに支持配位子 bpy を 1 つ、ホウ素源であるピナコラトポリル (Bpin) 基を *fac*-な位置関係に 3 つ有する。計算科学においても、本中間体からシクロオクタン分子の脱離後、炭化水素が接近し、C-H 結合が切断される機構が支持されている。

この構造を抽出し、ホウ素を



bpy 配位子と結合させた BNNB 型四座配位子を設計した。この場合、支持配位子と連結されたホウ素とイリジウム金属中心の共有結合上で単純炭化水素の C-H 結合が切断 / C-B 結合が形成されると、有機ホウ素化体として脱離するのではなく、金属近傍にアルキル基やアリアル基が位置することとなる。この本来配向基を持たない単純炭化水素を、あたかも配向基を持つ炭化水素と同様に取り扱うことで、更なる分子変換反応が達成できるものと期待した。

以上から、本研究では活性種構造を模倣した BNNB 型四座配位子を新規に合成し、有機イリジウム化合物を用いた錯体化学および触媒化学の両観点から、単純炭化水素の分子変換に取り組んだ。

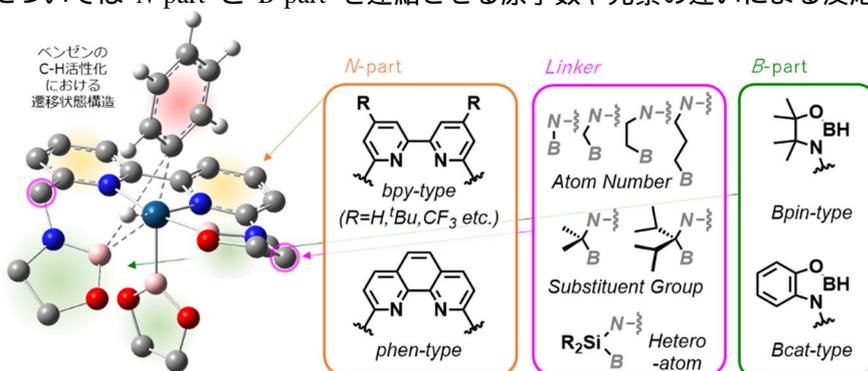
### 3. 研究の方法

研究は以下の 4 STAGE に沿って実施した。STAGE I では理論計算による錯体の設計を行った。計算には Gaussian 16 rev. C を用いた。汎関数には M06, 基底関数には SDD (Ir) および 6-31G\*\* (others) を採用した。STAGE II では配位子の合成を実施した。STAGE III では錯体の合成を実施した。STAGE IV では触媒反応への検討を行った。いずれの実験もアルゴン雰囲気下で実施した。

### 4. 研究成果

● STAGE I では実際の合成に先んじて、量子化学計算を用いた BNNB 型配位子の設計を行った。配位子は「(a) 支持配位子部位 (N-part)」「(b) 活性化部位 (B-part)」「(c) リンカー部位 (L-part)」で構成される。(a) N-part については無置換のピピリジンのみならず 4,4'-位への置換基の導入による電子的調整やフェナントリンといった平面性の調製が可能となる。(b) B-part についてはイリジウムの系で結合活性化が報告されているピナコラトボリル (Bpin) 骨格のみならず、ロジウムの系で結合活性化が報告されているカテコラトボリル (Bcat) 骨格などの導入が可能となる。(b) L-part については N-part と B-part を連結させる原子数や元素の違いによる反応性の差が生じ得る。

Ir-BNNB 錯体上でのベンゼン分子の C-H 切断過程の素反応について、まず (c) L-part の違いが反応性に与える影響について比較したところ、(a) N-part と (b) B-part をリンカー部位なしで直接的に結合させた配位子よりも、メチレン (-CH<sub>2</sub>-)、カルボニル (-C=O-)、シリレン (-SiR<sub>2</sub>-) といった原子数 1 のリンカー部位で連結させた配位子の方が、対象の素反応における活性化障壁が低減されることが示唆された。これは錯形成時に生じるイリダサイクルがリンカーなしでは五員環となり、リンカーを持つ際の六員環のものと比較して相対的に安定化することで、結合切断時の活性化障壁が増大したものと考えられる。

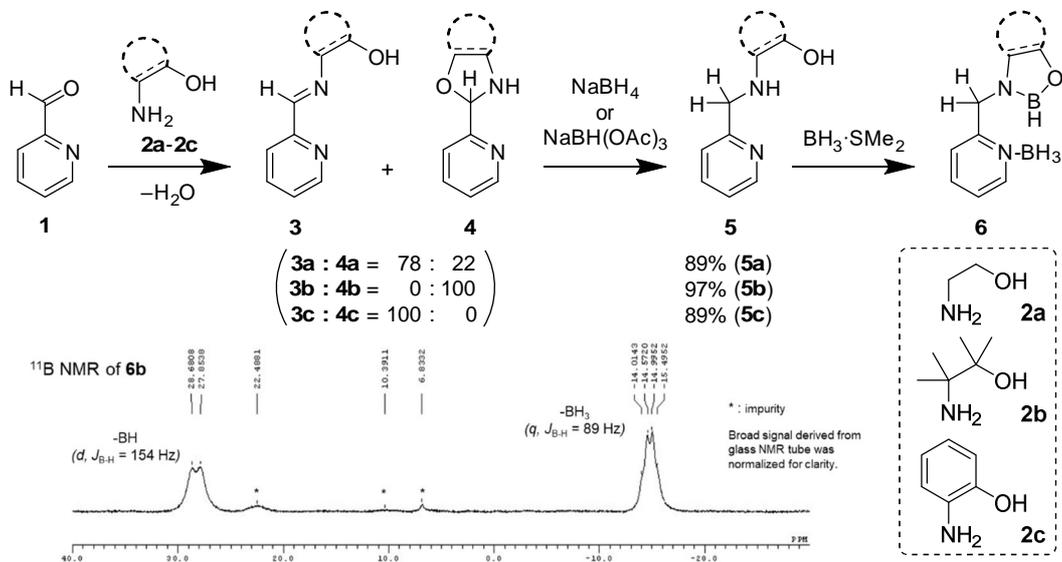


● STAGE II では配位子合成に着手した。単純炭化水素の脱水素ホウ素化で用いられるホウ素試薬はジオールで架橋したボロン酸エステルであるため、N-part との連結を可能にすべく、2つの酸素原子のうち一方を窒素で置換したオキサザボロリジン / オキサザボロール骨格を想定した。N-part および B-part の連結部位は、STAGE I で得られた知見に基づきメチレン架橋 (-CH<sub>2</sub>-) とした。

まずモノピリジンでの BN 連結骨格の合成を実施した。市販の 2-ホルミルピリジン **1** に対し、アミノ基とヒドロキシ基がエチレン鎖で連結されたアミノエタノール **2a** を脱水縮合させ、対応する (E)-イミン化合物 **3a** およびヘミアミナル体 **4a** の混合物を合成した。得られた混合物に対し NaBH<sub>4</sub> を作用させることで、いずれも還元体であるアミン化合物 **5a** へと変換された。同様に、用いるアミノアルコールとして 2-アミノフェノール **2c**、および市販の非天然アミノ酸から四工程で合成した 3-アミノ-2,3-ジメチル-2-ブタノール **2b** の塩酸塩を用いて、脱水縮合、続くヒドリド還元を経て、対応する 2-アミノメチルピリジン化合物 **5b**, **5c** を合成した。

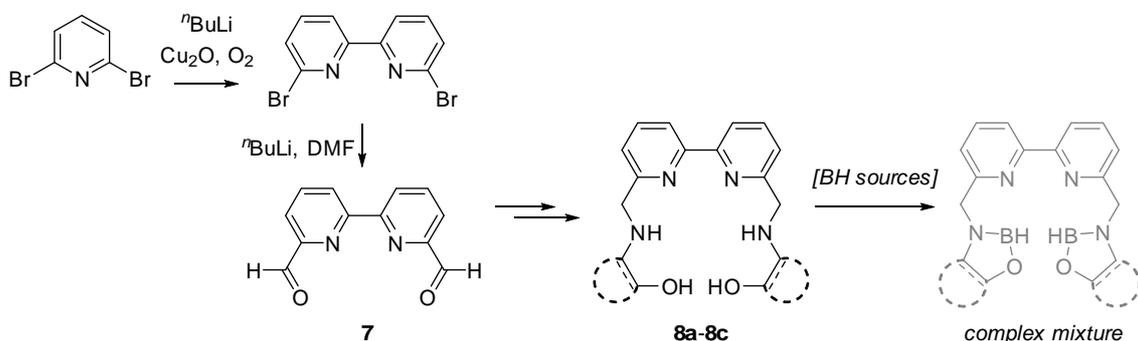
合成した化合物 **5a-5c** に対し過剰量の BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> を作用させることで、オキサザボロリジン / オキサザボロール骨格を有する化合物 **6a-6c** の生成を確認した。化合物 **6b** の <sup>11</sup>B NMR において、BH および BH<sub>3</sub> に由来するシグナルがそれぞれ二重線 (J<sub>BH</sub> = 154 Hz), 四重線 (J<sub>BH</sub> = 89 Hz) として観察された。

続いて、ピピリジンを用いた BNNB 連結骨格の合成に着手した。市販の 2,6-ジプロモピリジンを出発原料として、塩化銅による酸化的ホモカップリング、続く Bouveault/Bodroux-Chichibabin 法によって 6,6'-ジホルミル-2,2'-ピピリジン **7** を合成した。その後、モノピリジンを用いた際の実験結果に倣い、アミノアルコール **2a-2c** との脱水縮合、続くヒドリド還元によって、ピピリ



ジンの 6,6'-位に (2-ヒドロキシアルキル/アリアル)アミノメチレン鎖が導入された配位子前駆体 **8a-8c** を新規に合成することに成功した。

合成した化合物 **8a-8c** に対し過剰量の  $BH_3 \cdot SMe_2$  を作用させ、オキサザボロリジン / オキサザボロール骨格を有する BNNB 型配位子 **9a-9c** の構築に取り組んだが、複雑な混合物を与え、目的生成物の確認・単離には至らなかった。BN 型モノピリジン配位子 **6** とは異なり、分子内にアミノアルコール骨格が 2 つ存在し、且つ近傍に位置することで、分子内および分子間での B-O 結合の形成が副反応として進行し反応系内を複雑化させたものと考えられる。



● STAGE III では STAGE II までに合成した配位子前駆体 **8** を用いた錯体合成を検討した。触媒前駆体として一般的なビス (1,4-シクロオクタジエンイリジウムクロリド) 錯体  $[(COD)IrCl]_2$  とフェントロリン (phen) との反応から、対応する (phen)IrCl(COD) 錯体が得られることが知られている。この報告に倣い、以下の手順で  $[(COD)IrCl]_2$  との錯形成を実施したが、いずれの場合においても複雑な混合物を与える結果となった。これは通常のピリジン配位子とは異なり、6,6'-位にヒドロキシ基を有するアミノメチレン鎖が導入されたことで、イリジウム金属中心と配位性の N, O 原子との相互作用から反応系を複雑化したものと考えられる。

- ・配位子前駆体 **8a-8c** と  $BH_3 \cdot Me_2$  との反応後、 $[(COD)IrCl]_2$  を反応させる
- ・配位子前駆体 **8a-8c** と  $[(COD)IrCl]_2$  との反応後、 $BH_3 \cdot Me_2$  を反応させる

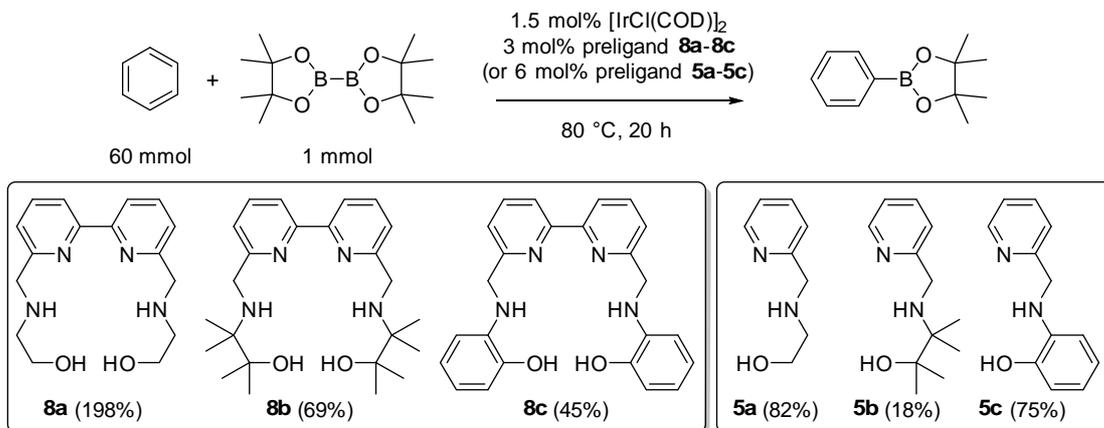
● Ir-BNNB 錯体の事前調整、および高純度での単離が困難であると判断されたため、STAGE IV に移行し、有機イリジウム金属化合物と配位子前駆体、およびホウ素化試薬を用いた反応系内の活性種生成による単純炭化水素の C-H 活性化能について評価を行った。

まず、配位子前駆体のイリジウム金属中心への配位能、および単純炭化水素の C-H 結合活性化に対する反応性について知見を得るため、プローブ反応としてホウ素試薬にビス(ピナコラト)ジボロン  $B_{2pin_2}$  を用いたベンゼンの脱水素ホウ素化について検証した。STAGE II で合成した一連の配位子前駆体 **8a-8c** と  $[(COD)IrCl]_2$  を触媒量用いて、ベンゼンおよび  $B_{2pin_2}$  と 80 °C で反応させたところ、それぞれ 198, 69, 45% ( $B_{2pin_2}$  物質基準) の収率で対応する脱水素ホウ素化体 Ph-Bpin を与えた。これらの結果から、新規に合成した配位子前駆体 **8a-8c** はイリジウム塩と反応して錯形成をすること、および発生した触媒種が単純炭化水素の C-H 結合切断に対し活性を示すことが確認された。

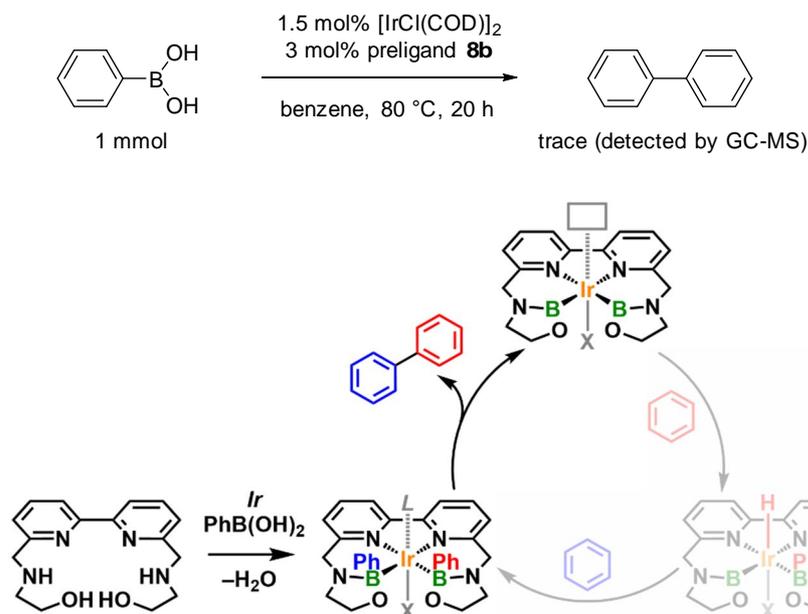
6,6'-位の置換基が直鎖状のアミノアルコール骨格を有する **8a** は無置換のピリジンと同程度の触媒活性を示したことから、金属周辺に N または O 原子が配置されず遠隔に位置するものと想定される。一方、相対的に高い **8b, 8c** の場合、金属側に N または O 原子が配向し、反応点を塞いだことが収率低下の原因と考えられる。本成果は BNNB 型配位子が構築された際、

8a よりも 8b, 8c において金属中心とホウ素の相互作用を生じうることを示唆する重要な知見である。

興味深いことに、モノピリジン型配位子前駆体 5a-5c を用いた際にも一部単純炭化水素の C-H 結合切断による脱水素ホウ素化体の生成を確認した。無置換のピリジンを配位子として使用した際には脱水素ホウ素化体である Ph-Bpin の収率は 4% に留まったことから、アミン部位とのキレーションによって bpy 様の反応性を示したと考察される。



続いて BNNB 骨格の構築を目的として、種々のホウ素試薬を用いたベンゼンの活性化について検討した。BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>·THF をホウ素試薬として用いてベンゼン分子の活性化を実施したが、GC-MS においてベンゼン以外の有機物を検出することはできなかった。一方、フェニルボロン酸 PhB(OH)<sub>2</sub> をホウ素源として用いた際には、痕跡量ながらビフェニルが生成していることを GC-MS にて確認した。トルエンによる標識実験から、今回得られたビフェニルがベンゼンではなくフェニルボロン酸に由来するものであることが明らかとなったが、本錯体を用いたベンゼンの脱水素二量化によるビフェニル生成において想定される反応機構のうち、最も困難と考えられていた炭素-ホウ素結合の切断を伴う Ph 基の還元的脱離過程を実験的に捕捉した意義のある成果と考えられる。



以上の成果について学会にて成果発表し、うち令和 4 年度化学系学協会東北大会において優秀ポスター賞を受賞した。

本研究で得られた知見に基づき、N-part および L-part が反応性に及ぼす影響、他の単純炭化水素に対する反応性について、継続的に研究を実施する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Falyouna Omar, Bensaida Khaoula, Maamoun Ibrahim, Ashik U.P.M., Tahara Atsushi, Tanaka Kazuya, Aoyagi Noboru, Sugihara Yuji, Eljamal Osama	4. 巻 342
2. 論文標題 Synthesis of hybrid magnesium hydroxide/magnesium oxide nanorods [Mg(OH) <sub>2</sub> /MgO] for prompt and efficient adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Cleaner Production	6. 最初と最後の頁 130949 ~ 130949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jclepro.2022.130949	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 該当する
1. 著者名 Falyouna Omar, Maamoun Ibrahim, Bensaida Khaoula, Tahara Atsushi, Sugihara Yuji, Eljamal Osama	4. 巻 605
2. 論文標題 Encapsulation of iron nanoparticles with magnesium hydroxide shell for remarkable removal of ciprofloxacin from contaminated water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 813 ~ 827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2021.07.154	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 該当する
1. 著者名 Falyouna Omar, Maamoun Ibrahim, Bensaida Khaoula, Tahara Atsushi, Sugihara Yuji, Eljamal Osama	4. 巻 17
2. 論文標題 Chemical deposition of iron nanoparticles (Fe <sub>0</sub> ) on titanium nanowires for efficient adsorption of ciprofloxacin from water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Water Practice and Technology	6. 最初と最後の頁 75 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2166/wpt.2021.091	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 該当する
1. 著者名 Tahara Atsushi, Takao Hikaru, Furuno Hiroshi, Nagashima Hideo	4. 巻 8
2. 論文標題 The Asymmetric Kharasch Addition "On Water" Catalyzed by "RhCl[(-)-DIOP]" Species	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Evergreen	6. 最初と最後の頁 535 ~ 543
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5109/4491639	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 Santawaja Phatchada, Kudo Shinji, Tahara Atsushi, Asano Shusaku, Hayashi Jun-ichiro	4. 巻 62
2. 論文標題 Dissolution of Iron Oxides Highly Loaded in Oxalic Acid Aqueous Solution for a Potential Application in Iron-Making	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 2466 ~ 2475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.isijint-2020-726	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 Tahara Atsushi, Nagashima Hideo	4. 巻 61
2. 論文標題 Recent topics of iridium-catalyzed hydrosilylation of tertiary amides to silylhemiaminals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 151423 ~ 151423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.151423	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 Falyouna Omar, Eljamal Osama, Maamoun Ibrahim, Tahara Atsushi, Sugihara Yuji	4. 巻 571
2. 論文標題 Magnetic zeolite synthesis for efficient removal of cesium in a lab-scale continuous treatment system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 66 ~ 79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2020.03.028	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 該当する

1. 著者名 Takahashi Yusuke, Tahara Atsushi, Takao Toshiro	4. 巻 39
2. 論文標題 Intramolecular Nitrene Transfer via the C N Bond Cleavage of Acetonitrile to a $\mu$ -3-Alkylidyne Ligand on a Cationic Triruthenium Plane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2888 ~ 2899
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00393	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 Santawaja Phatchada, Kudo Shinji, Mori Aska, Tahara Atsushi, Asano Shusaku, Hayashi Jun-ichiro	4. 巻 8
2. 論文標題 Sustainable Iron-Making Using Oxalic Acid: The Concept, A Brief Review of Key Reactions, and An Experimental Demonstration of the Iron-Making Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 13292 ~ 13301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c03593	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 Tahara Atsushi, Kitahara Ikumi, Sakata Daichi, Kuninobu Yoichiro, Nagashima Hideo	4. 巻 84
2. 論文標題 Donor-Acceptor $\pi$ -Conjugated Enamines: Functional Group-Compatible Synthesis from Amides and Their Photoabsorption and Photoluminescence Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15236 ~ 15254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02267	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 Eljamal Osama, Shubair Tamer, Tahara Atsushi, Sugihara Yuji, Matsunaga Nobuhiro	4. 巻 277
2. 論文標題 Iron based nanoparticles-zeolite composites for the removal of cesium from aqueous solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 613 ~ 623
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2018.12.115	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 Kiyozumi Takuya, Kudo Shinji, Mori Aska, Mizoguchi Riku, Tahara Atsushi, Asano Shusaku, Hayashi Jun-ichiro	4. 巻 62
2. 論文標題 Synthesis of Oxalate from CO <sub>2</sub> and Cesium Carbonate Supported Over Porous Carbon	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 2476 ~ 2482
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.isijint-2022-159	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 Asano Shusaku, Adams Samuel J., Tsuji Yuta, Yoshizawa Kazunari, Tahara Atsushi, Hayashi Jun-ichiro, Cherkasov Nikolay	4. 巻 7
2. 論文標題 Homogeneous catalyst modifier for alkyne semi-hydrogenation: systematic screening in an automated flow reactor and computational study on mechanisms	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 1818 ~ 1826
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2re00147k	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 該当する

〔学会発表〕 計28件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 田原 淳士, 工藤 真二, 森 明日香, 林 潤一郎
2. 発表標題 ギ酸塩の脱水素二量化によるシュウ酸骨格の構築における金属カチオンの影響: 実験と理論の両観点から
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 田原 淳士, 谷代 省吾, 土井 隆行
2. 発表標題 (-)-Levoglucofenoneの立体選択的な1,4-付加およびヒドラゾン化によるポリマー開発への展望
3. 学会等名 日本薬学会第142年会 (名古屋)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Tahara
2. 発表標題 Ir-Catalyzed Hydrosilane Reduction of N,N-Diarylcaboxamides Forming $\alpha$ -Conjugated Enamines
3. 学会等名 Korea-Japan Joint Workshop on Biofunctional Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Tahara
2. 発表標題 Synthesis of Oxalic Acid from Formate Salts: An Effect of Alkali Cations from Experimental and Theoretical Aspects
3. 学会等名 PACIFICHEM (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原淳士
2. 発表標題 電子不足なリン配位子を有するイリジウム触媒を用いた アミドのヒドロシラン還元によるエナミン合成およびその応用
3. 学会等名 有機合成化学若手研究者の仙台セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Tahara
2. 発表標題 Dehydrogenative Coupling of Formate Anions to Oxalates: An Effect of Alkali Cations from Experimental and Theoretical Views.
3. 学会等名 第6回 FRIS/DIARE Joint Workshop (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi TAHARA, Yusuke SUNADA, Hiromasa TANAKA, Yoshihito SHIOTA, Kazunari YOSHIZAWA, Hideo NAGASHIMA
2. 発表標題 Theoretical Studies of the Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by Fe / Ru Complexes
3. 学会等名 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Tahara
2. 発表標題 Synthesis of oxalic acid from metal formates for carbon-neutral iron-making system
3. 学会等名 令和3年度 後期 第2回 全領域合同研究交流会 2021年11月8日 FRIS / DIARE 共催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原 淳士
2. 発表標題 シュウ酸を還元剤とした製鉄法の開発および 副生するCO <sub>2</sub> からのシュウ酸再生への挑戦
3. 学会等名 令和3年度 前期 第2回 全領域合同研究交流会 2021年6月8日 FRIS / DIARE 共催
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原淳士、北原いくみ、坂田大地、國信洋一郎、永島英夫
2. 発表標題 ベンゾチアジアゾールをアクセプターに有するD- -A共役エナミンの合成および機能評価
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原淳士
2. 発表標題 理論と実験の融合が導くもの ~ 反応経路探索から物性予測まで ~
3. 学会等名 九州大学先導物質化学研究所特別講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原 淳士
2. 発表標題 シュウ酸鉄の還元による新規製鉄法の開発およびシュウ酸の合成
3. 学会等名 2020先端科学研究会(C's Meeting) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Atsushi Tahara, Ikumi Kitahara, Daichi Sakata, Yoichiro Kuninobu, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Syntheses of donor-acceptor (D-A) conjugated enamines
3. 学会等名 The 4th IRCCS International Symposium: "Multidimensional control over material structure and function" (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 Ir-catalyzed Syntheses of Donor-Acceptor-Conjugated Enamines and Their Photoluminescence Properties.
3. 学会等名 日本化学会 第 100 回 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 二宮 俊吾, 田原 淳士, 永島 英夫,
2. 発表標題 金属ジアリール錯体とアルコールまたはカルボン酸との反応による新規鉄およびコバルト錯体の合成およびアルケンの触媒的ヒドロシリル化
3. 学会等名 日本化学会 第 100 回 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたアミドの化学選択的ヒドロシラン還元による D-A 型 共役エナミンの合成
3. 学会等名 統合物質創成科学研究推進機構 (IRCCS) 第5回国内シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたアミドの化学選択的ヒドロシラン還元による D-A 型 共役エナミンの合成
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 Ir-Catalyzed Chemoselective Hydrosilane Reduction of Carboxamides bearing Electron-Withdrawing Group Leading to the Formation of Donor-Acceptor-Type $\pi$ -conjugated Enamines and Their Photochemical Properties.
3. 学会等名 近畿化学会 第 66 回 有機金属化学討論会,
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたアミドのヒドロシラン還元によるD-A 型 共役エナミン合成およびその物性評価.
3. 学会等名 統合物質創成科学研究推進機構 (IRCCS) 第3回若手研究者の会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Tahara, Daichi Sakata, Ikumi Kitahara, Yoichiro Kuninobu, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Photoabsorption and Photoluminescence Properties of Donor-Acceptor $\pi$ -Conjugated Enamines and Their Additive Effects with B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
3. 学会等名 IRCCS the 3rd International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原 淳士
2. 発表標題 瞬間的に発生する化学種を模倣した触媒合成への挑戦
3. 学会等名 FRIS / DIARE 令和4年度後期 第4回 全領域合同研究交流会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田原 淳士
2. 発表標題 Utilization of "Buried" Carbon resources by Interdisciplinary Research between Fine Organic / Organometallic Chemistry and Dynamic Chemical Engineering
3. 学会等名 第3回大津会議 合同研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsushi Tahara
2. 発表標題 Base-Promoted Dehydrogenative Coupling of Formate Anions to Oxalates: Effect of Alkali Metal Cations
3. 学会等名 ICPAC Kota Kinabalu 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Tahara
2. 発表標題 Synthesis of Oxalate Dianions from CO <sub>2</sub> for Sustainable Iron-making System
3. 学会等名 The 12th International Conference on the Biology, Chemistry and Therapeutic Applications of Nitric Oxide (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原淳士, 谷代省吾, 土井隆行
2. 発表標題 (-)-Levoglucosenone の立体選択的な1,4-付加およびヒドラゾン化による高分子化合物の創製
3. 学会等名 第38回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原淳士, 深川寛太, 土井隆行
2. 発表標題 Synthetic Study of Iridium-BNNB Complexes and Their Activity toward Simple Hydrocarbons
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原 淳士、谷代 省吾、土井 隆行
2. 発表標題 1,4-ベンゼンジチオールで連結された (-)-Levoglucosenone と種々のジヒドラジド類との縮合重合による高分子化合物の創製
3. 学会等名 日本薬学会第143年会(札幌)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田原 淳士、長谷川 怜皇、谷代 省吾、土井 隆行
2. 発表標題 (-)-Levoglucofenone へのチオール類の endo 選択的な 1,4-付加反応の開発: 古典的な立体選択性の逆転
3. 学会等名 日本薬学会第143年会(札幌)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<https://researchmap.jp/tahara.a.aa>

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