

令和 6 年 5 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02751

研究課題名(和文) 金属 14族元素反応場を活用した普遍金属による不活性分子の直接変換

研究課題名(英文) Activation of unreactive molecules through the metal-group 14 element bonds of the base metal complexes

研究代表者

砂田 祐輔 (Sunada, Yusuke)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：70403988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：鉄に代表される普遍金属から構成される触媒開発は従来法で汎用される貴金属触媒の代替としての機能が期待される。一般に鉄錯体は貴金属錯体触媒で見られる反応基質の結合活性化に対し低活性であることが多い。一方本研究では、金属中心へのケイ素配位子の導入により構築される「金属-ケイ素結合」を基質活性化のための反応場として活用する独自手法に立脚することで、水素分子やヒドロシランなどの活性化を高効率で可能な鉄錯体触媒の開発を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒的な物質合成は現在の物質社会を担う鍵技術の一つである。従来法においては、パラジウムや白金などの貴金属触媒が用いられている。一方、鉄に代表される3d金属は豊富に存在するため安価で入手容易な金属であるため、貴金属代替として有望であるが、貴金属類と類似の触媒機能の発現は困難であった。本研究では、鉄中心に対し有機ケイ素部位を配位として導入し「鉄-ケイ素結合反応場」を構築・活用することで、従来貴金属触媒により実現されてきた結合活性化が鉄触媒においても可能となることを見出した。すなわち貴金属代替となる普遍金属触媒の開発に向けた新概念を確立し、次世代型の省資源な物質変換法の開発に向けた基盤を構築した。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of transition metal catalysts composed of common metals such as iron is expected to contribute the development of an alternative to the catalysis mediated by precious metal catalysts used in conventional methods. In general, iron complexes are known to be less active compared with the precious metal complex catalysts in activating the various kinds of chemical bonds of reaction substrates. However, we have developed the iron complex catalysts that can activate molecular hydrogen as well as hydrosilanes with high efficiency by utilizing the “metal-silicon bond” constructed by the introduction of organosilicon-based ligands into the metal center as a reaction site for substrate activation.

研究分野：有機金属化学

キーワード：鉄 ケイ素 金属-ケイ素反応場 触媒 結合活性化 脱水素カップリング 骨格変換

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。

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は均一系触媒としての応用に代表されるように、多様な物質変換における鍵を担う化合物群である。従来法では多くの場合、貴金属から構成される金属錯体が触媒等として用いられている。貴金属錯体は多様な物質変換を可能にすることが知られており、特に最近の研究において、種々の不活性化化合物・結合の捕捉と活性化を経由する、様々な物質変換反応が開発されてきている。一方、近年、貴金属の希少性やコスト・生体毒性などを勘案し、貴金属に依存しない触媒開発が望まれている。鉄に代表される普遍金属は地球上に豊富に存在するため貴金属代替として有望であるが、一般に鉄錯体において、貴金属錯体類と同等の反応性を発現させることは困難である。そのため現在までにおいて、貴金属触媒と同等の触媒性能・活性を有する鉄錯体触媒の開発例は極めて限定的である。

## 2. 研究の目的

研究代表者らは以前より、有機ケイ素配位子の示す高い電子供与性と強いトランス影響を活用することで、電子豊富で配位不飽和な金属錯体が開発できることに立脚した研究を行ってきた。一連の研究において開発した錯体は、それらの配位不飽和性を反映して従来の鉄触媒と比較するとより高い反応性を示すことを見出している。この研究基盤をもとに本研究では、上記の背景を勘案し、貴金属に比肩する普遍金属触媒の開発を指向し、有機ケイ素配位子を有する鉄錯体を開発し、この錯体における「金属-ケイ素反応場」を用いることで、貴金属触媒と類似の触媒性能を付与できると着想した。そこで本研究では、複数の有機ケイ素配位子を持つ鉄およびマンガン錯体の合成と構造決定と、これらの素反応過程に関する詳細な検討を行った。さらに、開発した一連の錯体を触媒として活用し、この錯体における「鉄-ケイ素結合反応場」の活用を鍵とする、種々の触媒反応の開発を目的とした研究を行った。

## 3. 研究の方法

## (1) シリルアニオンを活用した塩交換反応による鉄およびマンガンジシリル錯体の合成

有機ケイ素配位子として、単座および2座配位子として機能しうる2種のシリルアニオンを用い、鉄もしくはマンガンハライドとの反応による塩交換反応を経由することで、対応する金属ジシリル錯体の合成を行った。得られた一連の錯体は単結晶X線構造解析や、各種核磁気共鳴スペクトル、および赤外吸収スペクトルで、構造・電子状態に関する精査を行った。また、各種2電子供与型配位子との反応などから、合成した鉄およびマンガン錯体の素反応過程に関する検証も併せて行った。また同様の検討として、ケイ素配位子ではなくゲルマニウム配位子として機能するゲルミルアニオンを用いて行い、対応するゲルミル錯体の合成も行った。

## (2) (1)で開発した錯体による触媒的還元反応の開発

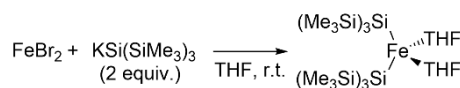
(1)で合成した鉄錯体の触媒機能として、従来はイリジウムやロジウムなどの貴金属触媒により達成される、アルケンの触媒的水素化への展開を行った。まず、比較的反応性の高い1-octeneなどの末端アルケンを用いた反応を開発した後に、より困難な反応への展開として、高い立体障害を持つ3置換もしくは4置換アルケンの水素化へと展開した。併せて、量論反応の検討による反応機構の解明に関する研究も行った。また、ケイ素水素化物やゲルマニウム水素化物を用い、鉄触媒を作用させることで、水素化物からの温和な条件下での水素発生と、ケイ素-ケイ素結合もしくはゲルマニウム-ゲルマニウム結合の形成反応も併せて開発した。

## 4. 研究成果

## D). シリルアニオンを活用した塩交換反応による鉄ジシリル錯体の合成と触媒作用

シリルアニオンとして、ケイ素上にかさ高い置換基であるSiMe<sub>3</sub>基を有する-Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>は、対応するSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>からKO<sup>t</sup>Buを作用させることで一段階で容易に発生できることが知られている。そこで、-Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>配位子を鉄もしくはマンガン中心へと導入することで、対応する鉄およびマンガンジシリル錯体の合成を行った。

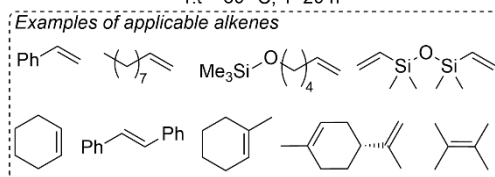
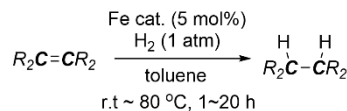
まず、THF中でFeBr<sub>2</sub>に対し2等量のKSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を反応させることで、鉄(II)ジシリル錯体(THF)<sub>2</sub>Fe[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>を高収率で得た(Scheme 1)。この錯体において、鉄に配位している2分子のTHFは様々な2電子供与型配位子との交換が可能であることも見出している。



Scheme 1. Synthesis of iron-disilyl complex

次に、この錯体を触媒として用い、アルケンの触媒的水素化を行った。アルケンの触媒的水素化は最も基礎的な有機変換反応の一つであるが、様々な応用用途でも用いられる重要な反応である。従来法では、貴金属触媒であるRhやIr錯体触媒が汎用触媒として用いられ、一方、不均一系触媒系においては、ナノサイズPdを活性炭に担持したPd/Cが触媒として一般に用いられている。これらの触媒においては、金属中心による水素分子およびアルケンの捕捉と活性化を鍵過程として反応が達成されている。一方、これまで開発されたほとんどの鉄錯体は水素分子の活

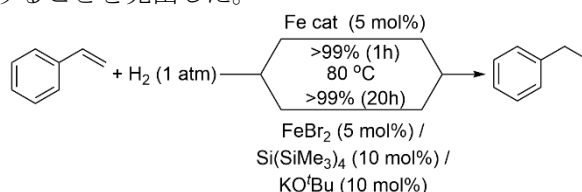
性化に対し低活性であることが知られており、そのため、アルケンの触媒的水素化に対し高活性を示す鉄触媒の開発例は極めて限定的であった。そこで本研究ではまず、上述により合成した鉄触媒を用い、まず、最も反応性の高い基質の一つである末端アルケンの水素化を行った (Scheme 2)。まず末端アルケンとして 1-octene もしくは styrene を用いた反応を行ったところ、5 mol%の鉄触媒存在下において、水素圧 1 気圧、反応温度 80 度の条件下において、いずれの反応も 1 時間以内で反応は完結し、対応する水素化物であるアルカンのみを選択的に与えることを見出した。なお本反応は室温条件下においても進行し、20 時間後には、基質の転化率は >99% となることも併せて見出している。そこで、他の種々の末端アルケンを用いた検討を行ったところ、シロキサン骨格やシリルエーテル骨格を持つ基質を用いた場合においても反応は良好に進行し、対応するアルケンを高効率に与えることを見出した。一方、基質内にエステル部位やエーテル部位を持つもの、ならびに官能基として -NO<sub>2</sub> や -Cl、-Br を有する styrene 誘導体や、vinyl pyridine を基質として用いた場合においては、反応は全く進行しないことも併せて見出した。これらの基質においては、分子内の配位性官能基による阻害効果により、鉄触媒の失活が進行しているものと考えている。



Scheme 2. Hydrogenation of alkenes catalyzed by iron catalyst.

次に、内部アルケンとして 2 置換アルケンである *trans*-stilbene や cyclohexene、3 置換アルケンである methylcyclohexene や limonene などを用いて、5 mol%の鉄触媒存在下、1 気圧の水素雰囲気下、80 度の条件で反応を行ったところ、いずれの場合においても反応は定量的に進行し、対応するアルカンのみを与えることを明らかにした。すなわち、今回開発した鉄触媒は、立体障害の大きなアルケンの水素化に対しても有効に機能することを見出した。また、4 置換アルケンである tetramethylethylene の水素化においても、同様の反応条件で基質の転化率は 50%程度となり、十分な活性ではないものの触媒として機能しうることを見出した。

今回用いた鉄触媒は、Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> と KO<sup>t</sup>Bu との反応より生成した KSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と FeBr<sub>2</sub> との反応から、高収率で合成可能である。そこで次に用いる触媒として、FeBr<sub>2</sub> / Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / KO<sup>t</sup>Bu の混合物を用いた検討を行った。その結果、これらを触媒として用いた場合においても、styrene の水素化は 80 度の条件下で定量的に進行することを見出し、鉄錯体を事前に単離する必要なく、市販品を前駆体としてこれらを混合するのみで、鉄触媒反応が可能となることを明らかにした (Scheme 3)。

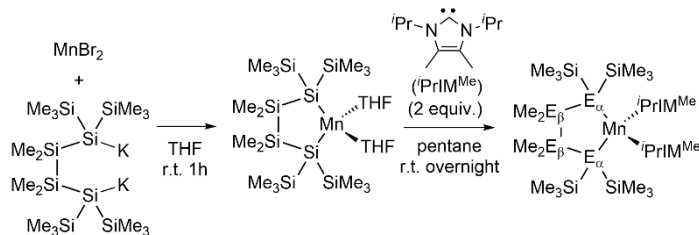


Scheme 3. Catalysis mediated by *in situ* generated iron catalyst.

次に本反応における反応機構に関する知見を得ることを目的として、5 mol%の鉄錯体 (THF)<sub>2</sub>Fe[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> による 1-decene の触媒的水素化を 80 度で行い、反応を <sup>1</sup>H NMR スペクトルで追跡したところ、反応後に鉄に対し 0.4 等量の H-Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> が副生していることが確認された。本結果は、鉄錯体 (THF)<sub>2</sub>Fe[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> を触媒とする水素化において、水素分子が鉄-ケイ素結合上で活性化されたことを示唆しており、鉄-ジシリル錯体を構築することで、鉄-ケイ素結合反応場を用いた反応基質の捕捉・活性化が可能であることを見出された。

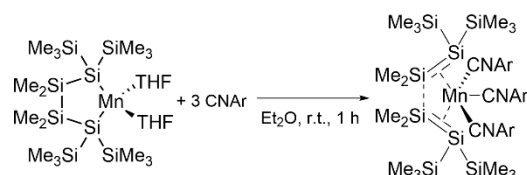
## II). オリゴシラン骨格を持つマンガンジシリル錯体の合成と新規骨格変換反応

本研究では、シリルアニオンを用いたマンガンジシリル錯体の合成も行った。まず、キレート型ケイ素配位子として機能するオリゴシランから定量的に発生可能なシリルジアニオン K<sub>2</sub>[(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] と MnBr<sub>2</sub> との反応を THF 中で行うことで、対応するマンガンジシリル錯体 (THF)<sub>2</sub>Mn[(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] を高収率で得た (Scheme 4)。



Scheme 4. Synthesis of Mn-disilyl complex and ligand exchange with <sup>i</sup>PrIMe.

一方、同様の構造を持つゲルミルジアニオンや、シリルジアニオンの骨格内の 2 つの "SiMe<sub>2</sub>" 部位を "GeMe<sub>2</sub>" に置換した類縁体も同様の手法により合成した。この錯体の素反応に関する検討としてマンガンジシリル錯体の 2 分子の THF 配位子の置換反応を検討した。まず N-ヘテロ環カルベンである <sup>i</sup>PrIMe との反応を行ったところ、ケイ素配位子・錯体の幾何構造を保ちつつ配位子置換反応が進行し、対応する錯体を定量的に与えることが分かった。一方、(THF)<sub>2</sub>Mn[(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] と CNAr (Ar = 2,4,6-Me<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) との反応では、3 分子の CNAr の Mn 上への導入とともに、ケイ素配位子骨格の変換反応が進行し、(ArNC)<sub>3</sub>Mn{η<sup>2</sup>-[(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-SiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} 型の寄与を有する構造



Scheme 5. Ligand exchange induced skeletal rearrangement.

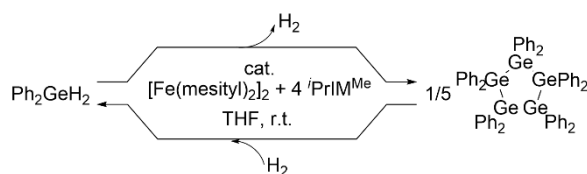
を持つ錯体が高収率で得られることを見出した(Scheme 5)。同様の骨格変換反応は、配位子骨格にゲルマニウムを導入した類縁体においても進行することも併せて見出している。本反応は、配位子の導入をトリガーとするテトラシラメタラシクロペンタン骨格からの $\eta^2$ -(disilene)<sub>2</sub>骨格への変換反応とみなすことができる。換言すると、金属中心における disilene の oxidative cyclization の逆反応とみなすことができる。一般に disilene は不安定であるため、本例のような変換反応は前例がなく、適切なオリゴシラン骨格および配位子を導入することで、新規な骨格変換が可能となることが見出された。

### III). 鉄触媒による高周期 14 族元素水素化物の脱水素カップリング反応の開発

高周期 14 族元素間の結合を有する化合物は、それらの示す $\sigma$ 共役などの性質を反映して特異な機能性材料としての応用が興味を持たれている。これらは一般的には、14 族元素ハライドを出発原料として用い、Li などの強還元剤と作用させることで合成されている。しかし本手法は、取り扱いに注意を要する Li 等を化学両論量用いる必要があるため、他の合成手法の開発が望まれている。そこで近年、14 族元素水素化物を出発原料とし、遷移金属触媒による脱水素カップリング反応による合成法が開発され注目を集めている。しかし本手法では、Rh や Pt などの貴金属触媒を必要とし、普遍金属触媒による反応の開発は極めて限定的である。そこで本研究では、鉄触媒による 14 族元素水素化物の脱水素カップリングの開発を指向した研究を行った。

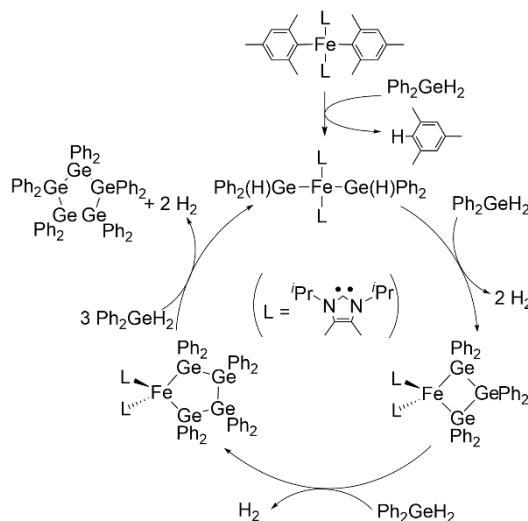
まず 14 族元素水素化物として、ゲルマニウム水素化物である  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  を用いた検討を行った。種々の検討を行った結果、 $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  を、鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{mesityl})_2]_2$  と N-ヘテロ環カルベンである  ${}^i\text{PrIM}^{\text{Me}}$  存在下で攪拌することで、室温下で  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  からの定量的な脱水素化反応が進行し、5 員環構造を持つ有機ゲルマニウム化合物  $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  が定量的に生成することを見出した(Scheme 6)。同様のカップリング反応は、 $\text{Et}_2\text{GeH}_2$  や  $\text{PhGeH}_3$  でも可能である。さらに、ケイ素類縁体である  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  を用いた場合においても、80 度の反応条件を必要とするが脱水素カップリング反応が進行し、2 量体  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{Si}(\text{H})\text{Ph}_2$  を主生成物として与えることも併せて見出した。さらに興味深いことに、 $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  からの脱水素による  $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  の生成の逆反応である、 $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  の水素化も同様の鉄触媒を用いることで、0 度、1 気圧の水素化で進行することが分かった。すなわち、今回開発した鉄触媒を用いることで、ゲルマニウム水素化物からの水素発生、もしくは逆反応である  $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  への水素付加の両過程が可能である。本反応は、鉄触媒により駆動するゲルマニウム水素化物の水素キャリアとしての活用とみなすこともできる。

次に本反応における反応機構に関する知見を得るべく、 $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  と 1 等量の鉄錯体  $[\text{Fe}(\text{mesityl})_2]_2$  との反応を、2 等量の N-ヘテロ環カルベンである  ${}^i\text{PrIM}^{\text{Me}}$  存在下で行った。その結果、鉄上に 2 つの有機ゲルマニウム配位子  $\text{Ge}(\text{H})\text{Ph}_2$  が導入された錯体  $\text{trans-Fe}(\text{NHC})_2(\text{GeHPh}_2)_2$  が得られた。この錯体は、先述の  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  からの脱水素化反応における触媒としても機能することを併せて見いだしている。さらに、本反応における他の中間生成物である鉄錯体として、ゲルマニウム-ゲルマニウム結合の形成を伴うキレート型ゲルマニウム配位子を有する 2 種の鉄錯体の単離・同定を行い、 $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  からの鉄触媒による脱水素化反応の詳細な反応機構を明らかにした(Scheme 7)。



Scheme 6.  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  as a hydrogen storage material in the presence of iron catalyst.

同様のカップリング反応は、 $\text{Et}_2\text{GeH}_2$  や  $\text{PhGeH}_3$  でも可能である。さらに、ケイ素類縁体である  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  を用いた場合においても、80 度の反応条件を必要とするが脱水素カップリング反応が進行し、2 量体  $\text{Ph}_2(\text{H})\text{Si}(\text{H})\text{Ph}_2$  を主生成物として与えることも併せて見出した。さらに興味深いことに、 $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  からの脱水素による  $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  の生成の逆反応である、 $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  の水素化も同様の鉄触媒を用いることで、0 度、1 気圧の水素化で進行することが分かった。すなわち、今回開発した鉄触媒を用いることで、ゲルマニウム水素化物からの水素発生、もしくは逆反応である  $\text{Ge}_5\text{Ph}_{10}$  への水素付加の両過程が可能である。本反応は、鉄触媒により駆動するゲルマニウム水素化物の水素キャリアとしての活用とみなすこともできる。



Scheme 7. Plausible reaction mechanism for the dehydrogenative coupling of  $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$  catalyzed by  $[\text{Fe}(\text{mesityl})_2]_2/{}^i\text{PrIM}^{\text{Me}}$ .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kawabuchi, Y.; T. Suzuki, Y. Wada, Sunada, Y.	4. 巻 63
2. 論文標題 Reductive Retrocyclization of a Manganese(II)cyclopentasilane to Form Manganese(0) Bis( 2- disilene) Complexes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 e202319804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202319804	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 Ishii, R.; Sunada, Y.	4. 巻 53
2. 論文標題 Planar three-coordinate iron(II) complexes supported by sterically demanding - Si(SiMe3)2(SiMe2tBu) ligands	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 1421-1424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT04130A	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 Suga, Y.; Sunada, Y.	4. 巻 52
2. 論文標題 Reduction-Induced Hapticity Increase in a Silacycle-Bridged Biaryl-Based Ligand Coordinated to an Iron Center	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 862-865
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT03788F	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 Ishii, R.; Nakagawa, M.; Wada, Y.; Y.; Sunada, Y.	4. 巻 52
2. 論文標題 Four- and Three-coordinate Planar Iron(II) Complexes Supported by Bulky Organosilyl Ligands	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 15124-15130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3DT02219F	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 Suga, Y.; Sunada, Y.	4. 巻 8
2. 論文標題 Iron(II) Complex with a Silacycle-Bridged Biaryl-Based Ligand	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 24078-24082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.3c03161	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 Umehara, Y.; Usui, R.; Wada, Y.; Sunada, Y.	4. 巻 6
2. 論文標題 Dinuclear and tetranuclear group 10 metal complexes constructed from linear tetrasilane comprising both Si-H and Si-Si moieties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Commun. Chem.	6. 最初と最後の頁 1/1-1/10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-023-00892-8	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 Kobayashi Yoshinao, Sunada Yusuke	4. 巻 14
2. 論文標題 Germanium hydrides as an efficient hydrogen-storage material operated by an iron catalyst	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1065 ~ 1071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC06011F	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 Ito Tatsuyoshi, Sunada Yusuke	4. 巻 -
2. 論文標題 A Cobalt-Containing Polysilane as an Effective Solid-State Catalyst for the Hydrosilylation of Alkenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Organic Process Research & Development	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.oprd.2c00279	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 Kobayashi, Y.; Sunada, Y.	4. 巻 10
2. 論文標題 Iron Disilyl Complex as an Effective Catalyst for Hydrogenation of Unfunctionalized Multisubstituted Alkenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CS Sustainable Chem. Eng.	6. 最初と最後の頁 1078-1082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.1c07822	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 Shen, J.; Usui, R.; Sunada, Y.	4. 巻 10
2. 論文標題 An Iridium Complex with a Phosphine-Pendant Silyl Ligand as an Efficient Catalyst for the (E)-Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 e202101563
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202101563	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 Arata, S.; Suzuki, K.; Yamaguchi, K.; Sunada, Y.	4. 巻 49
2. 論文標題 Supersilyl as an Effective Monodentate Ligand to Stabilize Four-Coordinate Manganese(II) Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 17537-17541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT03837G	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 Saito, K.; Ito, T.; Arata, S.; Sunada, Y.	4. 巻 13
2. 論文標題 Four-Coordinated Manganese(II) Disilyl Complexes for the Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones with 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 1152-1156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202001522	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 Usui, R.; Sunada, Y.	4. 巻 56
2. 論文標題 Insertion of Ni(0) and Pd(0) Precursors into the Si-Si bond of a Disilane with Two Hypercoordinate Silicon Atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 8464-8467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03211E	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 Yanagisawa, C.; Yamazoe, S.; Sunada, Y.	4. 巻 13
2. 論文標題 Silylene Bridged Tetranuclear Palladium Cluster as a Catalyst for Hydrogenation of Alkenes and Alkynes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 169-173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202001387	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45件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 貴金属フリーもしくは極少量の貴金属で作動する触媒開発
3. 学会等名 化学・材料インキュベーション研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Reon Ishii, Yusuke Sunada
2. 発表標題 Synthesis of tris(dinitrogen) iron(0) complexes stabilized by organosilicon ligands
3. 学会等名 10th EUROPEAN SILICON DAYS
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 川淵 陽介, 鈴木 拓真, 和田 啓幹, 砂田 祐輔
2. 発表標題 Investigation on Reactivity of Oligosilyl-Supported Manganese Complexes and Its Skeletal Rearrangement
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅 雄翔, 砂田祐輔
2. 発表標題 Synthesis of Iron Complexes Bearing Biaryl-Supported Disilyl Ligands
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井 玲音, 砂田祐輔
2. 発表標題 Synthesis of Tris(dinitrogen) Iron(0) Complexes Stabilized by Organosilicon Ligands
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 二茅 七海, 砂田 祐輔
2. 発表標題 ニッケルクラスター上でのカルボジイミドのC=N結合活性化
3. 学会等名 錯体化学討論会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西浦 理佐, 砂田 祐輔
2. 発表標題 有機スズ配位子架橋パラジウムクラスターの合成
3. 学会等名 錯体化学討論会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川淵 陽介, 鈴木 拓真, 和田 啓幹, 砂田 祐輔
2. 発表標題 キレート型ケイ素配位子の骨格変換を誘起するマンガン錯体の合成と反応
3. 学会等名 第27回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅 雄翔
2. 発表標題 ピアリール骨格を有する含ケイ素配位子を持つ鉄錯体の合成と反応
3. 学会等名 第27回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 KIM TAEWOO, 砂田 祐輔
2. 発表標題 鉄触媒を用いた14族水素化物の脱水素化カップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 須田 鉄郎、砂田 祐輔
2. 発表標題 シリレン架橋パラジウム6核クラスターへのチオラート導入と機能開拓
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅 雄翔、砂田 祐輔
2. 発表標題 鉄ジシリル錯体を用いた炭素 - ヘテロ二重結合切断反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西浦 理佐、砂田 祐輔
2. 発表標題 スタニレン架橋パラジウムクラスターの合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 由尚、砂田 祐輔
2. 発表標題 水素キャリアへの応用を指向したゲルマニウム水素化物の鉄触媒による脱水素化カップリング反応開発
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井 玲音, 砂田 祐輔
2. 発表標題 有機ケイ素配位子によって安定化されたトリス(二窒素)鉄(0)錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川淵 陽介、鈴木 拓真、和田 啓幹、砂田 祐輔
2. 発表標題 有機ケイ素配位子の骨格変換を伴うマンガン(II)ジシリル錯体上での配位子交換
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅 雄翔、砂田 祐輔
2. 発表標題 ピアリール骨格に支持された含ケイ素配位子を有する鉄錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 由尚、砂田 祐輔
2. 発表標題 Dehydrogenative Coupling of Group 14 Hydrides via Iron Catalysis
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井 玲音, 砂田 祐輔
2. 発表標題 有機ケイ素配位子を有する鉄(0)二室素錯体の合成
3. 学会等名 第26回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川淵 陽介, 鈴木 拓真, 砂田 祐輔
2. 発表標題 配位子交換により誘起されるマンガン(II)ジシリル錯体における幾何構造変換
3. 学会等名 第12回CSJフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅 雄翔, 砂田 祐輔
2. 発表標題 強固な骨格を持つケイ素配位子を有する新規鉄シリル錯体の合成
3. 学会等名 第12回CSJフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 太一, 砂田 祐輔
2. 発表標題 コバルトジシリル種を触媒とするアルケンのヒドロシリル化
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川淵 陽介、鈴木 拓真、砂田 祐輔
2. 発表標題 配位子交換により誘起されるマンガン(II)ジシリル錯体における幾何構造変換
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 由尚、砂田 祐輔
2. 発表標題 DEVELOPMENT OF IRON CATALYST SYSTEMS FOR EFFICIENT H-E (E = H, Si, Ge, Sn) BOND ACTIVATION
3. 学会等名 29th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 金属とケイ素の協働作用に立脚した錯体・クラスター触媒開発
3. 学会等名 第八回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 太一、砂田 祐輔
2. 発表標題 コバルトジシリル錯体の合成と触媒的ヒドロシリル化への応用
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 14族元素配位子を持つ鉄錯体を鍵とする水素化・脱水素化反応の開発
2. 発表標題 小林 由尚, 砂田 祐輔
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 石井 玲音, 中川 峰里, 砂田 祐輔
2. 発表標題 四面体および平面四角形型構造を有する鉄(II)ビス(シリル)錯体の合成と触媒作用
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 川淵 陽介, 鈴木 拓真, 砂田 祐輔
2. 発表標題 配位不飽和マンガン(II)ジシリル錯体の配位子交換反応
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 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Synthesis and catalysis of coordinatively unsaturated manganese(II) silyl complexes
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshinao Kobayashi, Yusuke Sunada
2. 発表標題 Formation of E - E (E = Si, Ge, Sn) bonds via dehydrogenative coupling of group 14 hydrides mediated by iron catalysts
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸地 貴大, 砂田 祐輔
2. 発表標題 複数のケイ素-ケイ素結合をもつオリゴシランの合成とその応用
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 太一, 砂田 祐輔
2. 発表標題 コバルトジシリル錯体の合成と触媒機能開拓
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 由尚, 砂田 祐輔
2. 発表標題 鉄触媒を用いた第14族水素化物の脱水素カップリング
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 中川 峰里, 砂田 祐輔
2. 発表標題 配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川 峰里, 砂田 祐輔
2. 発表標題 配位不飽和鉄(II)錯体における配位子交換
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 石井 玲音, 砂田 祐輔
2. 発表標題 ベースメタルを導入した有機ケイ素化合物の合成
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 金属とケイ素が協働する鉄触媒・金属クラスター開発
3. 学会等名 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター 令和2年度講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島本 賢登, 砂田 祐輔
2. 発表標題 芳香環を置換基に有するシクロオリゴシランを用いたNi・Pdクラスター合成
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 小林 由尚, 砂田 祐輔
2. 発表標題 鉄触媒によるアンモニアボランおよびヒドロシラン脱水素化反応の開発
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 白井涼介, 砂田祐輔
2. 発表標題 リン, 塩素原子を導入したオリゴシランを用いた金属クラスター構築
3. 学会等名 第24回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柳沢千夏子, 砂田祐輔
2. 発表標題 ケイ素鑄型分子を用いた平面状Pdクラスターの合成と触媒機能
3. 学会等名 第24回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryosuke Usui, Yusuke Sunada
2. 発表標題 Construction of transition metal clusters with the aid of oligosilanes bearing coordinating functional groups
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 Chikako Yanagisawa, Yusuke Sunada
2. 発表標題 Synthesis of planar Pd clusters having bridging silylene ligand and their application in catalytic hydrogenation of alkenes and alkynes
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 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 環状有機ケイ素化合物を鋳型とするNi5核クラスター合成
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
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
---------	---------