

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410073

研究課題名(和文)鉄触媒によるアルキンへの非共有電子対を有する典型元素-水素結合付加反応の創成

研究課題名(英文)Development of addition reaction of an E-H bond (E = main group elements having lone pair electrons) to alkynes catalyzed by an iron complex

研究代表者

板崎 真澄 (ITAZAKI, Masumi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：60382032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：鉄メチル錯体を触媒前駆体とすることで、末端アルキンへの2級ホスフィンの位置選択的なヒドロホスフィン化反応が進行し、対応するビニルホスフィンが得られることを見出した。また、この反応を用いることで、リン上の置換基が異なる非対称ジホスフィン化合物の合成にも成功した。得られたビニルホスフィン、非対称ジホスフィンおよび触媒反応における中間体錯体の構造をX線結晶構造解析により明らかにした。上記の反応に加えて、鉄錯体とインジウム化合物の共存下において有機ニトリル化合物の炭素-窒素三重結合にケイ素-水素(Si-H)結合が選択的に2回付加することでジシリルアミンが生成する反応も見出した。

研究成果の概要(英文)：Iron complex-catalyzed regioselective single hydrophosphination of terminal arylalkyne with secondary phosphine was achieved. Unsymmetric 1,2-bis(phosphino)ethanes with different phosphino groups were obtained by using our catalytic systems. The structures of obtained vinylphosphine, unsymmetric 1,2-bis(phosphino)ethane, and iron catalyst precursors were confirmed by single crystal X-ray diffraction studies. In addition, Selective double hydrosilylation was achieved by using tertiary and secondary silanes with an excess amount of an organonitrile (R¹C≡N; R¹ = alkyl, aryl) in the presence of a catalytic amount of triiron dodecacarbonyl [Fe₃(CO)₁₂] and indium trichloride (InCl₃). This reaction was also catalyzed by an iron complex containing indium trihalide [Fe(MeCN)₆][Fe(CO)₄(InCl₃)₂], prepared by the reaction of Fe₃(CO)₁₂ with InCl₃. This is a novel report of the combination of a transition-metal complex and an indium source in organic synthesis.

研究分野：有機金属化学

キーワード：鉄触媒 ヒドロホスフィン化 アルキン インジウム ヒドロシリル化 ニトリル

1. 研究開始当初の背景

高価で希少金属である白金、パラジウム、ロジウムなどを用いて改良を重ねることで、触媒的有機合成反応は飛躍的に発展してきた。しかし、希少金属は枯渇の懸念があるため、希少金属を用いない効率的な触媒反応の開発が今後の重要な課題となっている。そのような観点から近年、鉄錯体を触媒とした有機合成反応に注目が集まっている。これまでに鉄錯体を触媒とした不飽和炭化水素およびケトンやアルデヒドの水素化反応、グリニヤール試薬を用いたクロスカップリング反応、オレフィンのポリマー化反応などの様々な反応が知られている。しかし、炭素-炭素不飽和結合に典型元素-水素結合を付加させるような反応は、主にヒドロシリル化およびヒドロホウ素化しか知られていない。

リンなどの典型元素を含む化合物群は、機能性材料や医薬品中間体への応用など、広く利用が展開されている。その一般的な合成法は、不安定で発火の恐れがあるリチウム試薬と対応するハロゲン化物を用いなければならない、副生成物としてハロゲン化リチウムが大量に生成することになる。一方、遷移金属触媒を用いてアルキンなどの炭素-炭素不飽和結合に P-H 結合を付加させることにより、対応する化合物を合成する方法も考えられる。しかし、リンは孤立電子対をもつため、触媒毒として作用することが知られており、従来までの遷移金属錯体を触媒として用いた場合、付加反応はほとんど進行しない。そのため、目的の化合物を得るにはまず孤立電子対を酸素で保護した $R_2HP=O$ を用いて付加反応を行った後、リン上の酸素を還元する必要がある。さらに、この反応ではパラジウムなどの高価な貴金属を触媒として用いなければならないという点も解決すべき問題となっている。

2. 研究の目的

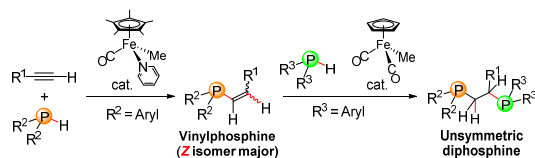
以前、我々は鉄メチル錯体 $CpFe(CO)_2(Me)$ を触媒前駆体として用いることで、孤立電子対を有するにも関わらず 3 価有機リン化合物の H-P 結合がアルキンへ 2 回付加することで、2 座リン配位子が生成することを見出している。そこで本研究では鉄触媒を用いて、炭素-炭素不飽和結合などに典型元素-水素結合を付加させる反応を創製することを目的とした。

鉄は地殻中含量が第 4 位であるため、貴金属のように枯渇の懸念もなく、非常に安価である。もし、鉄錯体を触媒として、リン、硫黄、ホウ素などの典型元素-水素結合を炭素-炭素不飽和結合に自在に付加させることが出来れば、アトムエコノミー、製品の製造コスト、触媒の低毒性および元素代替戦略などの観点から非常に価値があると考えられる。本研究では、単に鉄を触媒にするという貴金属触媒の代替品としての役割だけでなく、鉄に特長的な新しい有機合成反応の構

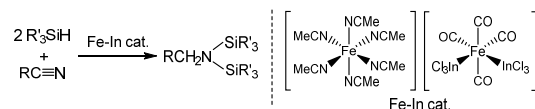
築および反応中間体を錯体化学の観点から解明することを目指している。この反応は、以前の我々の研究から発想したものであり非常に独創性が高い。また高価な白金やロジウムを用いることなく安価で毒性が低い鉄を中心金属に用いている点、空気や湿度に比較的安定な鉄メチル錯体 $CpFe(CO)_2(Me)$ を触媒前駆体として用いることが可能である点も特長である。このような反応を開発することは、重要度が高く注目に値する。そのため、本反応が達成されれば社会に与えるインパクトが非常に大きく、有機金属化学などの学術的な面の貢献のみに留まらず、その波及効果は工業的な観点からも見て大きなものであるといえる。

3. 研究の方法

鉄メチル錯体を触媒前駆体として、炭素-炭素三重結合に段階的に P-H 結合を付加させる反応を創製する。そして、化学量論量の鉄錯体と P-H 結合をもつ化合物の反応を錯体化学的観点から詳細に検討し、反応機構に関する知見を得る。



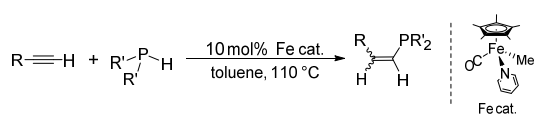
さらに鉄-インジウム錯体を触媒前駆体とすることで、有機ニトリル化合物の炭素-窒素三重結合にケイ素-水素 (Si-H) 結合を付加させる反応も試みる。



4. 研究成果

ピリジン配位子を有する鉄メチル錯体 $Cp^*Fe(CO)(py)(Me)$ を触媒として、様々なアルキン化合物に対して 2 級ホスフィンとのヒドロホスフィン化を行った結果を Table 1 に示した。基質としてアリールアルキンとアリール基を有する 2 級ホスフィンを用いた場合にはヒドロホスフィン化が進行し、対応するビニルホスフィン化合物 **1a-1f** が Z 体優先で得られることがわかった (Entries 1-6)。また置換基としてヘテロ環を持つものや、立体的にかさ高いフェロセニル基を有するアルキンでも反応は進行し、目的とするビニルホスフィンが得られた (Entries 7-9)。さらに、アリール基上に Me 基や OMe 基を有する 2 級ホスフィンを用いた場合でも反応は問題なく進行した (Entries 10, 11)。しかし、基質としてアルキルアルキンやアルキル基を有する 2 級ホスフィンを用いた場合には、目的とする化合物は得られなかった (Entries 12, 13)。

Table 1 Reaction of secondary phosphines with terminal alkynes catalyzed by a methyl(pyridine)iron complex Cp*Fe(CO)(py)(Me).^a



Entry	R	R'	Time/h	NMR yield % ^b (E/Z) ^c	Isolated yield % ^d
1	Ph	Ph	48	90 (10/90)	65 1a
2	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	Ph	48	79 (20/80)	59 1b
3	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	Ph	48	73 (15/85)	25 1c
4	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄	Ph	48	72 (9/91)	65 1d
5	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	Ph	48	74 (12/88)	30 1e
6	<i>p</i> ^t -Bu-C ₆ H ₄	Ph	48	85 (17/83)	42 1f
7	2-pyridyl	Ph	48	42 (28/72)	22 1g
8	3-thiophenyl	Ph	72	69 (13/87)	32 1h
9	Ferrocenyl	Ph	72	72 (28/72)	46 1i
10	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	48	75 (10/90)	65 1j
11	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	48	72 (9/91)	60 1k
12	Alkyl ^e	Ph	48	NR ^g	–
13	Ph	Alkyl ^f	48	NR ^g	–

^aReaction conditions: 110 °C, 10 mL Schlenk tube. [PHR'₂] : [Acetylene] : [Cp*Fe(CO)(py)(Me)] : [Toluene] = 1 : 1.5 : 0.1 : 10. ^bBased on ³¹P NMR using triphenylphosphine oxide P(=O)Ph₃ as an internal standard. ^cBased on ³¹P NMR. ^dZ isomer only. ^eAlkyl = ^hHex, ⁱHex, ^tBu. ^fAlkyl = ^hHex, ^tBu. ^gNo reaction.

得られたビニルホスフィンのうち、**1b**, **1d**, **1i**, **1j** の4 つに関しては、X 線結晶構造解析により、その構造を明らかにした (Fig. 1)。

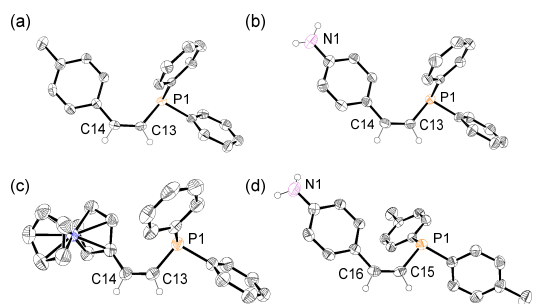
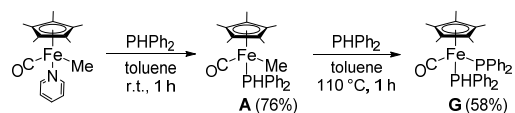


Fig. 1 ORTEP drawings of (a) **1b**, (b) **1d**, (c) **1i** and (d) **1j** with 50% thermal ellipsoidal plots. Hydrogen atoms except vinyl protons and amine protons were omitted for simplicity.

反応機構に関する知見を得るために、鉄メチル錯体 Cp*Fe(CO)(py)(Me) とジフェニルホスフィンの量論反応をモル比 1:1 で行ったところ、ジフェニルホスフィンが配位したホスフィン錯体 Cp*Fe(CO)(PPh₂)(Me) **A** が生成した。さらにホスフィン錯体 **A** に PPh₂ を反応させると、ホスフィンホスフィド錯体 Cp*Fe(CO)(PPh₂)(PPh₂) **G** が生成することも明らかにした (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of the phosphine complex **A** and the phosphine(phosphide) complex **G**.

鉄メチル錯体、ホスフィン錯体 **A** およびホスフィンホスフィド錯体 **G** の構造も X 線結晶構造解析により明らかにした (Fig. 2)。

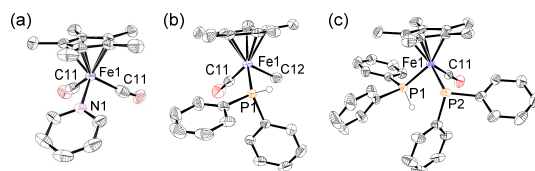
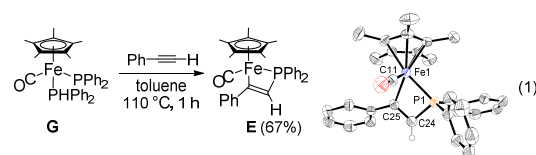
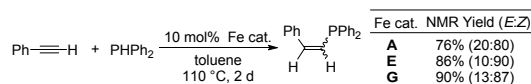


Fig. 2 ORTEP drawings of (a) Cp*Fe(CO)(py)Me, (b) **A**, and (c) **G** with 50% thermal ellipsoidal plots. Hydrogen atoms except the hydrogen on P atom are omitted for simplicity.

ホスフィンホスフィド錯体 **G** とフェニルアセチレンの反応を行うと、四員環メタラサイクル構造を有する錯体 **E** が生成することも見出した (式 1)。



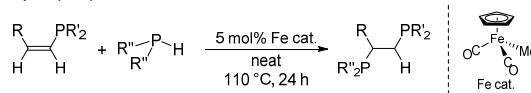
単離した錯体 **A**, **E**, **G** を触媒としてフェニルアセチレンとジフェニルホスフィンの反応を行ったところ、これまでと同様の選択性かつ良好な収率で対応するビニルホスフィンが得られた (Scheme 2)。このことより、それらの錯体は触媒サイクルにおける重要な中間体であると考えている。



Scheme 2 Catalytic activity for hydrophosphination of complexes **A**, **E**, and **G**.

合成した **Z** 体のビニルホスフィンに対して、鉄メチル錯体 Cp*Fe(CO)₂(Me) を触媒として、再度、ヒドロホスフィン化を行うと、ジホスフィン化合物 **2a** が生成することも明らかにした (Table 2)。ビニルホスフィンのリン上の置換基と異なる置換基を有する 2 級ホスフィンと反応を行うことで非対称ジホスフィン化合物 **2b-2e** が得られた。このような反応はこれまでに報告されていない。

Table 2 Synthesis of unsymmetric diphosphine catalyzed by Cp*Fe(CO)₂Me.^a



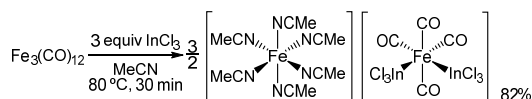
Entry	vinylphosphine	R''	Isolated yield %
1	1a	Ph	84 2a
2	1a	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	85 2b
3	1a	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	83 2c
4	1a	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	69 2d
5	1j	Ph	88 2e

^aReaction conditions: 110 °C, 10 mL Schlenk tube, [PHR'₂] : [Vinylphosphine] : [Fe cat.] = 1 : 1 : 0.05.

一方、触媒量の鉄錯体と三塩化インジウムの共存下で、有機ニトリル化合物とヒドロシランの反応を行うと、ニトリルの C≡N 三重結合部位にヒドロシリル化が 2 回進行し、ジシリルアミンが得られることを見出した。



触媒に関する知見を得るために、鉄錯体と三塩化インジウムの量論反応を検討したところ、 $[\text{Fe}(\text{NCMe})_6][\text{cis-Fe}(\text{InCl}_3)_2(\text{CO})_4]$ が生成していることを明らかにした。



次に様々な有機ニトリル化合物を用いて反応の適応範囲を検討した結果を Table 3 に示した。アルキルニトリルを用いた場合には、いずれも良好な収率でジシリルアミンが生成した (Entries 1-4)。しかし、かさ高い $^t\text{BuCN}$ を用いた場合には、反応は全く進行しなかった (Entry 5)。様々なアリール基を有するニトリル化合物の場合には、収率が中程度ではあるものの目的とする化合物を得ることが出来た (Entries 6-9)。ヘテロ環を有する (4-Py)CN を用いた場合にも低収率ではあるもののジシリルアミンが生成した (Entry 10)。一方、電子吸引性の置換基を有するニトリル化合物では、この付加反応は進行しなかった (Entries 11-13)。さらにヒドロシランとして、 Me_2FcSiH や MePhSiH_2 も適応可能であることがわかった (Entries 14, 15)。

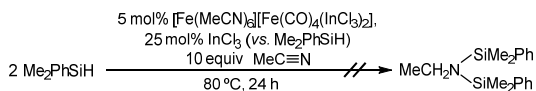
Table 3 Double-hydrosilylation of various nitriles with hydrosilanes catalyzed by an iron-indium complex.^a

$$2 \text{ R}'_3\text{SiH} \xrightarrow[80^\circ\text{C}, 24 \text{ h}]{\begin{array}{c} 5 \text{ mol}\% \\ [\text{Fe}(\text{MeCN})_6][\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{InCl}_3)_2] \text{ (vs. R}'_3\text{SiH)} \\ 10 \text{ equiv RC}\equiv\text{N} \end{array}} \text{RCH}_2\text{N}(\text{SiR}'_3)_2$$

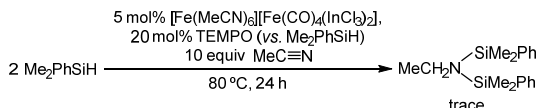
entry	RC≡N	R' ₃ SiH	RCH ₂ N(SiR' ₃) ₂	isolated yield (%)
1	MeCN	Me ₂ PhSiH	MeCH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	85 3
2	EtCN	Me ₂ PhSiH	EtCH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	65 ^b 4
3	^t BuCN	Me ₂ PhSiH	^t BuCH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	75 5
4	ⁱ PrCN	Me ₂ PhSiH	ⁱ PrCH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	66 6
5	^t BuCN	Me ₂ PhSiH	-	-
6	PhCN	Me ₂ PhSiH	PhCH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	54 7
7	(<i>p</i> -Tol)CN	Me ₂ PhSiH	(<i>p</i> -Tol)CH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	55 8
8	(<i>m</i> -Tol)CN	Me ₂ PhSiH	(<i>m</i> -Tol)CH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	49 9
9	(<i>o</i> -Tol)CN	Me ₂ PhSiH	(<i>o</i> -Tol)CH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	41 10
10	(4-Py)CN	Me ₂ PhSiH	(4-Py)CH ₂ N(SiMe ₂ Ph) ₂	21 11
11	CCl ₃ CN	Me ₂ PhSiH	-	-
12	(C ₆ F ₅)CN	Me ₂ PhSiH	-	-
13	NC(CH ₂) ₄ CN	Me ₂ PhSiH	-	-
14	(<i>p</i> -Tol)CN	Me ₂ FcSiH	(<i>p</i> -Tol)CH ₂ N(SiMe ₂ Fc) ₂	43 12
15	MeCN	MePhSiH ₂	MeCH ₂ N(SiMePhH) ₂	76 13

^aSee supporting information for details of reaction conditions. ^bThe relatively low reaction yield of EtCH₂N(SiMe₂Ph)₂ is caused by the difficulty in the removal of MeCH₂N(SiMe₂Ph)₂ produced as a by-product in this reaction, by distillation because of the similar boiling points.

反応機構に関する知見を得るために、鉄錯体に対して過剰量の三塩化インジウムを加えて反応を検討したところ、目的とするジシリルアミンは生成しなかった。



また同様の反応をラジカル捕捉剤である TEMPO を用いて行った場合にも目的物はほとんど得られなかった。



以上の結果より、この触媒反応において、鉄中心から一方のインジウム配位子が脱離することと、系中でラジカル種が生成することが重要な鍵となっていると考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

Masumi Itazaki, Noriko Tsuchida, Yuka Shigesato, Keiko Takano, Hiroshi Nakazawa, R/X Exchange Reactions on Pd and Pt Complexes Containing Phosphine Ligands, *cis*-[M(R)₂{P(X)(NMeCH₂)₂}₂] (M = Pd, Pt), *via* a Phosphenium Intermediate and Theoretical Approach, *Dalton Trans*, 2016, 45, 19216-19220. (Back Cover Paper) 査読有
DOI: 10.1039/C6DT02314B

Masaki Ito, Masumi Itazaki, Tsuyoshi Abe, Hiroshi Nakazawa, Hydrogenation of Chlorosilanes by NaBH₄, *Chem. Lett.*, 2016, 45, 1434-1436. 査読有
DOI: 10.1246/cl.160808

Masaki Ito, Masumi Itazaki, Hiroshi Nakazawa, Selective Double-Hydrosilylation of Nitriles Catalyzed by an Iron Complex Containing Indium Trihalide, *ChemCatChem*, 2016, 8, 3323-3325. (Inside Back Cover Paper) 査読有
DOI: 10.1002/cctc.201600940

Masaki Ito, Masato Iseki, Masumi Itazaki, Hiroshi Nakazawa, Tetrahedral cage complex with planar vertices: selective synthesis of Pt₄L₆ cage complexes involving hydrogen bonds driven by halide binding, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 7205-7208. (Front Cover Paper) 査読有
DOI: 10.1039/c6cc01448h

Masumi Itazaki, Shinya Katsube, Masahiro Kamitani, Hiroshi Nakazawa, Synthesis of Vinylphosphine and Unsymmetric

Diphosphine: Iron-catalyzed Selective Hydrophosphination Reaction of Alkynes and Vinylphosphines with Secondary Phosphines, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 3163-3166. 査読有
DOI: 10.1039/C5CC10185A

Masumi Itazaki, Masaki Ito, Hiroshi Nakazawa, Synthesis and Characterization of $[\text{Fe}(\text{NCCCH}_3)_6][\text{cis-Fe}(\text{InX}_3)_2(\text{CO})_4]$ (X = Cl, Br, I) Containing Two Terminal Indium Fragments, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 1327-1330. 査読有
DOI: 10.1039/C5DT03745J

Azadeh Madadi, Masumi Itazaki, Robert W. Gable, Boujemaa Moubaraki, Keith S. Murray, Colette Boskovic, Electronic Lability in a Dinuclear Cobalt Bis-dioxolene Complex, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 4991-4995. 査読有
DOI: 10.1002/ejic.201500980

Masumi Itazaki, Masaki Ito, Hiroshi Nakazawa, Synthesis, Structure, and Reactivity of Ruthenium(0) Indane Complex $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_2(\text{InX}_3)]$ (X = Cl, Br), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 2033-2036. 査読有
DOI: 10.1002/ejic.201500112

Masumi Itazaki, Masaki Ito, Hiroshi Nakazawa, Synthesis, Structure, and Reactivity of Ruthenium(0) Indane Complex $fac\text{-}[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{CO})_2(\text{InX}_3)]$ (X = Cl, Br), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 2033-2036. 査読有
DOI: 10.1002/ejic.201500112

Masaki Ito, Masumi Itazaki, Hiroshi Nakazawa, Selective Boryl Silyl Ether Formation in the Photoreaction of Bisboryloxide/Boroxine with Hydrosilane Catalyzed by a Transition-metal Carbonyl Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 6183-6186. 査読有
DOI: 10.1021/ja500465x

Masahiro Kamitani, Yoshinori Nishiguchi, Ryosuke Tada, Masumi Itazaki, Hiroshi Nakazawa, Synthesis of Fe-H/Si-H and Fe-H/Ge-H Bifunctional Complexes and Their Catalytic Hydrogenation Reactions toward Nonpolar Unsaturated Organic Molecules, *Organometallics*, 2014, 331532-1535. 査読有
DOI: 10.1021/om5000562

Masahiro Kamitani, Masaki Ito, Masumi Itazaki, Hiroshi Nakazawa, Effective

Dehydrogenation of 2-Pyridylmethanol Derivatives Catalyzed by an Iron Complex, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 7941-7944. 査読有
DOI: 10.1039/C4CC01498G

〔学会発表〕(計34件)

板崎真澄、鉄の特長を活かした有機合成反応の開発 - 典型元素 - 水素結合の炭素 - 炭素不飽和結合への選択的な付加 - 、ヘテロ原子部会平成28年度第3回懇話会、平成29年2月6日、大阪科学技術センター、大阪府大阪市(招待講演)

M. Itazaki, Regioselective Hydrophosphination Reaction of a C-C Triple Bond Catalyzed by an Iron Complex and Isolation of Intermediate Complexes, International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2016, August 15-18, 2016 Kuching, Sarawak, Malaysia (招待講演)

板崎真澄、後田朋哉、勝部伸哉、中村 涉、中沢 浩、鉄錯体触媒を用いたアリールアルキンの位置選択的はヒドロチオ化反応、日本化学会第96春季年会、平成28年3月24-27日、同志社大学、京都府京田辺市

板崎真澄、勝部伸哉、神谷昌宏、中沢 浩、鉄錯体を触媒とする末端アルキンの段階的なヒドロホスフィン化を用いた非対称1,2-ビスホスフィノエタンの合成、第5回JACI/GSCシンポジウム、平成28年6月2-3日、ANAクラウンプラザホテル神戸、兵庫県神戸市

伊藤昌輝、井関柁登、板崎真澄、中沢 浩、平面四配位白金錯体を頂点構造とする白金四核かご状錯体 Pt_4L_6 の選択的合成、第14回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、平成28年6月4-5日、高知城ホール、高知県高知市

M. Ito, M. Iseki, M. Itazaki, T. Otani, H. Nakazawa, Syntheses of Cage-shaped Complexes with Platinum or Palladium Planar Vertices and Their Structures - Reactions of Dihalogeno Platinum or Palladium Complexes with Phosphine-carboxamide-, 錯体化学会第66回討論会、平成28年9月10-12日、福岡大学 七隈キャンパス、福岡県福岡市

板崎真澄、勝部伸哉、後田朋哉、中沢 浩、鉄錯体触媒を用いたC-C三重結合への段階的なP-H結合付加反応、第63回有機金属化学討論会、平成28年9月14-16日、早稲田大学 西早稲田キャンパス、東京都新宿区

伊藤昌輝、板崎真澄、中沢 浩、ハロゲン化インジウムを有する鉄錯体を触媒として用いた選択的ダブルヒドロシリル化、ダブルヒドロボリル化およびジヒドロシリルボリル化反応の開発、第6回CSJ化

学フェスタ 2016、平成 28 年 11 月 14-16 日、タワーホール船堀、東京都江戸川区
板崎真澄、鉄メチル錯体を触媒前駆体とする様々な有機合成反応と、その中間体錯体の反応性、第 55 回錯体化学若手の会近畿地区勉強会、平成 28 年 11 月 19 日、奈良女子大学、奈良県奈良市(招待講演)
板崎真澄、低毒性な鉄を触媒とするリン化合物の新規合成法の創製、大阪府立大学・大阪市立大学ニューテックフェア 2016、平成 28 年 12 月 6 日、大阪産業創造館、大阪府大阪市(招待講演)

伊藤昌輝、板崎真澄、中島 覚、中沢 浩、インジウム - 鉄混合金属錯体を配位子として用いたニトリルの選択的ダブルヒドロシリル化反応によるジシリルアミン合成反応、第 62 回有機金属化学討論会、平成 27 年 9 月 7-9 日、九州大学、福岡県福岡市

板崎真澄、市山友紀、久保田陽子、中沢 浩、1,1'-ビス(フェニルホスフィノ)フェロセンと 0 価白金ホスフィン錯体の反応 - 生成錯体の構造とホスフィン配位子の関係 -、錯体化学会第 65 回討論会、平成 27 年 9 月 21-23 日、奈良女子大学、奈良県奈良市

伊藤昌輝、板崎真澄、中沢 浩、インジウム配位子を有する鉄錯体を用いたニトリル化合物の触媒的ダブルヒドロシリル化反応の開発、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、平成 27 年 10 月 13-15 日、タワーホール船堀、東京都江戸川区

M. Itazaki, Y. Shigesato, N. Tsuchida, K. Takano, H. Nakazawa, R/X Exchange Reaction on Pd and Pt Complexes with Phosphine Ligand, *cis*-[MR₂{P(MeNCH₂)₂X}₂] (M = Pd, Pt) via an Intermediate of Phosphenium Complex, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2015, Hawaii, USA

板崎真澄、勝部伸哉、神谷昌宏、中沢 浩、鉄触媒を用いた末端アルキンの選択的モノヒドロホスフィン化反応、日本化学会第 94 春季年会、平成 26 年 3 月 27-30 日、名古屋大学、愛知県名古屋市

M. Itazaki, M. Kamitani, S. Katsube, C. Tamiya, H. Nakazawa, Single and Double Hydrophosphination of Terminal Acetylenes with Biarylphosphine Catalyzed by an Iron Complex, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, July, 13-18, 2014, Sapporo, Japan

M. Itazaki, M. Kamitani, K. Katsube, C. Tamiya, H. Nakazawa, Selective Hydrophosphination of Terminal Alkynes Catalyzed by an Iron Complex, 5th EuCheMS Chemistry Congress, August 31-September 4, 2014, Istanbul, Turkey

勝部伸哉、板崎真澄、神谷昌宏、中沢 浩、

鉄触媒を用いたヒドロホスフィン化によるビニルホスフィンの合成および中間体錯体の単離、錯体化学会第 64 回討論会、平成 26 年 9 月 18-20 日、中央大学 後楽園キャンパス、東京都文京区

伊藤昌輝、板崎真澄、中沢 浩、Achievement of Boron-Oxygen-Silicon Alignment Promoted by a Transition Metal Catalysis: Selective Synthesis of Boryl Silyl Ethers, 第 61 回有機金属化学討論会、平成 26 年 9 月 23-25 日、九州大学 病院キャンパス、福岡県福岡市

伊藤昌輝、板崎真澄、中沢 浩、新規機能性無機材料開発を志向した遷移金属錯体触媒による選択的ホウ素 - ケイ素結合形成反応の創製、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、平成 26 年 10 月 14-16 日、タワーホール船堀、東京都江戸川区

〔図書〕(計 2 件)

板崎真澄、伊藤昌輝、中沢 浩、化学同人、化学、選択的なかご状錯体の合成 これまでにない頂点構造を有するなかご状錯体、2017、Vol. 2、pp. 62-63

M. Itazaki, H. Nakazawa, Iron Catalysis II: Fundamentals and applications, Chapt. 4 Iron-catalyzed Cross-dehydrogenative-coupling Reactions, B. Plietker (ed.), Springer, *Top. Organomet. Chem.*, Vol. 50, 2015, pp. 47-82.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/cc/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板崎 真澄 (ITAZAKI, Masumi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号：60382032

(2) 研究分担者

中沢 浩 (NAKAZAWA, Hiroshi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：00172297