

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01980

研究課題名(和文) 鉄および3d金属種の低スピン設計による高効率の貴金属代替触媒反応の開発

研究課題名(英文) Development of highly efficient non-precious metal catalysts by low-spin design of iron and other 3d metals.

研究代表者

永島 英夫 (Nagashima, Hideo)

九州大学・グリーンテクノロジー研究教育センター・特任教授

研究者番号：50159076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「鉄および3d金属種錯体から発生する触媒活性種を、幾何構造と配位子の選択で低スピン状態に制御する」という考え方のもとに、イソシアニド等の強配位子場配位子を有する3d金属錯体の設計と効率的な貴金属代替反応を実現する目的で研究をおこなった。効果的低スピン設計により、鉄、ルテニウムジシラメタラサイクル錯体によるカルボニル化合物の高効率ヒドロシリル化反応、鉄、コバルトイソシアニド錯体触媒によるアルケンの高効率ヒドロシリル化反応、コバルトカルボン酸塩とイソシアニド触媒によるニトリルから一級アミンへの変換反応を実現するとともに、DFT計算による反応機構解明に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

均一系触媒において、触媒金属は貴金属が一般的に用いられるが、元素戦略によるSDGsの実現が求められる中で、触媒金属の安価で地殻存在量が多い鉄および3d金属へのシフトが重要な課題となっている。本研究では、3d金属触媒開発の鍵を、高スピンになりやすい3d金属の低スピン化であると提案し、それを実現することにより、アルケンやカルボニル化合物の高効率のヒドロシリル化反応を達成し、さらにその機構を理論的に解明することを通じて、学术界に新しい触媒設計概念を提供した点で優れた学術的意義を持つ。一方、高効率のヒドロシリル化反応は、実験室的にも工業的にも実用性を持つことから、社会に与えたインパクトは大きい。

研究成果の概要(英文)：Homogeneous catalysis is a key technology for environmentally benign chemical processes. Precious metal complexes have been widely used as the catalyst; however, practical processes using iron and other 3d metal catalysts are important to take part in SDGs through element strategy initiative. We have proposed the catalyst design of iron and 3d metals by appropriate choice of structures of complexes and use of strong field ligands. In this study, highly efficient hydrosilylation of alkenes and carbonyl compounds were experimentally achieved according to this proposal, and mechanisms were elucidated by DFT calculations. The results not only make the present concept for the catalyst design of iron and 3d metals be widely accepted but also provide practical processes for hydrosilylation reactions; one of them are useful for production of silicones even in industrial processes.

研究分野：有機金属化学

キーワード：3d金属 強配位子場配位子 錯体設計 触媒反応 反応機構 ヒドロシリル化 カルボニル化合物 還元反応

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

社会生活に必要な化学物質を環境に負荷を与えずに創り出すことは、合成化学者に課された使命である。SDGsの化学合成分野の指標であるグリーンケミストリーにおいて、反応の触媒化は重要なポイントとして認識されている。しかしながら、「社会が求める」という視点での触媒反応開発には、さらに厳しい条件が課される。均一系触媒の元素戦略の4つの方向性、元素代替、元素減量、元素循環、元素規制はその解決すべき条件のよい指標となっている。本研究は、社会が求める低環境負荷均一系触媒の実現を目指して、まず、元素代替の観点から、触媒に用いられる金属の現在の主流が貴金属であるのに対し、安価で豊富に存在する鉄および3d金属へのシフト、次に、元素減量の観点から、触媒回転数(TON)や時間あたりの触媒回転数(TOF)を最大にする触媒設計法の確立を研究目標としている。

本研究開始前において、本研究者はCREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」のチーム代表者として、均一系触媒における有機合成用鉄触媒の開発研究を率いた。鉄は元素戦略触媒のシンボルであり、安価で豊富に存在するだけでなく、産地に偏在性がなく、かつ、環境負荷、生体安全性の面で優れた元素である。しかしながら、均一系触媒反応のほとんどが反磁性の反応中間体を経由するのに対し、鉄錯体は常磁性をとりやすいことから、貴金属触媒開発の指針では合理的な触媒反応設計ができない。これは鉄だけでなく、3d金属に共通した課題である。本研究者の独創性は、この課題に対して、「配位子場を考慮した金属中心のスピン制御」という考え方を提示した点である。すなわち、錯体の幾何構造を低スピンに有利にすることに加え、低スピンを安定化させる強配位子場配位子を効果的に配置することにより、常磁性を取りやすい金属でも反磁性で低スピン状態の中間体を経由する触媒反応を実現する。CREST研究においては、この考え方が正しいことを、鉄触媒を用いる触媒的水素化、ヒドロシリル化で実験的に証明し、かつ、DFT計算を用いた反応機構解析で理論的な裏付けも得られている。¹⁾

このCREST研究の成果から、本研究開始時の課題は、「配位子場を考慮した金属中心のスピン制御」という考え方を基盤にした触媒設計、触媒反応設計の成功例を拡大することであり、概念の普遍性を追求することに学術的意義があった。一方、社会的な意義は、実用性のある元素戦略触媒反応という視点であり、このためには、貴金属から3d金属へのシフト(元素代替)に加え、極めて高い触媒効率の達成(元素減量)を実現する必要がある。また、本研究で、元素戦略触媒反応を実現した際のさらなる目標は、反応機構の解明とさらに新しい触媒、触媒反応開発へのフィードバック、ならびに、得られた生成物の機能性分子への展開であった。

2. 研究の目的

以上述べた本研究開始時に認識された課題をもとに、本研究の目的を、「鉄および3d金属錯体から発生する触媒活性種を、幾何構造と配位子の選択で低スピン状態に制御する」という考え方のもとに、イソシアニド等の強配位子場配位子を有する3d金属錯体の設計と効率的な貴金属代替反応を実現することに設定している。

3. 研究の方法

3年間を通じて、研究のマイルストーンを、①高い触媒活性を示す低スピン鉄、コバルト、マンガン錯体の開発、②ヒドロシランを用いる反応を中心に反応開発、③DFT計算による反応機構解明、④開発した触媒反応を用いる機能性分子開発、の4段階に設定して研究を実施した。①および②については直接的に元素代替をめざし、鉄および3d金属錯体触媒反応を追求する。一方、③から得られる触媒設計概念は、高い触媒効率の達成(元素減量)という目標においては、鉄および3d金属錯体触媒反応の設計指針を貴金属にも適用する柔軟な研究方針を置いた。研究方法は、有機・高分子合成の実験研究とDFT計算を用いる理論研究の効果的な融合であり、①→②→③→①、あるいは、①→②→③→②のループでフィードバックをかけた。また、④についても、物性の予測をDFT計算でおこない、合成する分子設計を通じて実験に活用した。

4. 研究成果

主要な成果として、I～IIIをあげる。

I. ジシラメタラサイクル錯体を用いる高効率ケトンヒドロシリル化反応²⁾

ジシラメタラサイクルは、金属と有機ケイ素基が環状構造をとる一連の化合物である。³⁾本研究者はすでに特異的な構造を持つジシラフェラサイクルを合成しているが、金属ヒドリドの位置をX線結晶構造解析では特定できなかった。DFT計算により、この構造が形式的にFe(VI)構造を持ち、4つのFe-Si結合と2つのFe-H結合のほかに、Si···H···Siの二次的相互作用があることを明らかにしている(Fig.1)。この錯体は2つの強配位子場配位子(COまたはCNR)により安定化されている低スピン錯体である。また、中心金属は鉄以外にルテニウムも合成可能であり、全部で4種類の錯体が触媒反応へ適用できる状態であった。アルケンの水素化反応において、イソシアニド配位子を持つ鉄、ルテニウム錯体が高い触媒活性を示したが、カルボニル化合物の還元反応には活性を示さなかった。⁴⁾そこで、還元剤として水素の代わりにヒドロシランを用いると、CO配位子を持つ鉄、ルテニウムジシラメタラサイクル錯体がアルデヒド、ケトン、からシリルエーテル、3級アミドから3級アミンの触媒的還元的良好な活性を示した。鉄ジシラメタラカルボニル錯体は、従来報告されている鉄触媒中で最も高活性であるが、触媒活性という観点から見ると、ルテニウムジシラメタラカルボニル錯体が、ケトン、アルデヒドの還元の特筆すべき

性能を持っており、3~4ppm 程度の触媒量 (0.001mol%)、室温で 1 時間当たりの触媒回転数が 20,000 を超す結果となった。反応は数時間後に完結し、定量的に生成物を与えた (TON=10⁵)。これまで報告されている触媒中、最高の触媒活性である。1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane (TMDS) またはジヒドロシランがよい還元剤となるが、とくに、前者は工業的に使用できるヒドロシランとされている。

このような高い触媒活性を示した理由は、特徴的な反応機構にあることが DFT 計算により明らかとなった。一般に、ヒドロシリル化反応や水素化反応は、Si-H 結合や H-H 結合が低原子価金属種により切断され、Si-M-H または H-M-H 種が生成する酸化的付加反応により開始される。一方、本研究者が見出したジシラメタラ鉄、ルテニウムカルボニル錯体触媒では、ジシラメタラ構造にカルボニル基とヒドロシランが配位した中間体が最初の化学種であり、ここから、ジシラメタラサイクル中のケイ素原子とヒドロシランのケイ素原子間で水素原子がやりとりする反応を通じてヒドロシリル化が達成される。このような非古典的な機構 [σ -CAM (sigma-complex-assisted metathesis) 型機構] は、本研究者がジシラメタラサイクル鉄、ルテニウム錯体触媒を用いるアルケンの水素化反応で明らかにしてきたが、^{5,6)} 今回、カルボニル化合物のヒドロシリル化でも同様であることを初めて示すことができた。 σ -CAM 型機構がヒドロシリル化へと適用範囲を広げたことは、炭素-水素結合の活性化への展開が期待され、事実、過去の研究では量論反応で実現している。残念ながら、この 3 年間の研究では触媒化は達成できなかったが、今後、配位子やジシラメタラサイクル構造を検討することにより実現可能性がある。

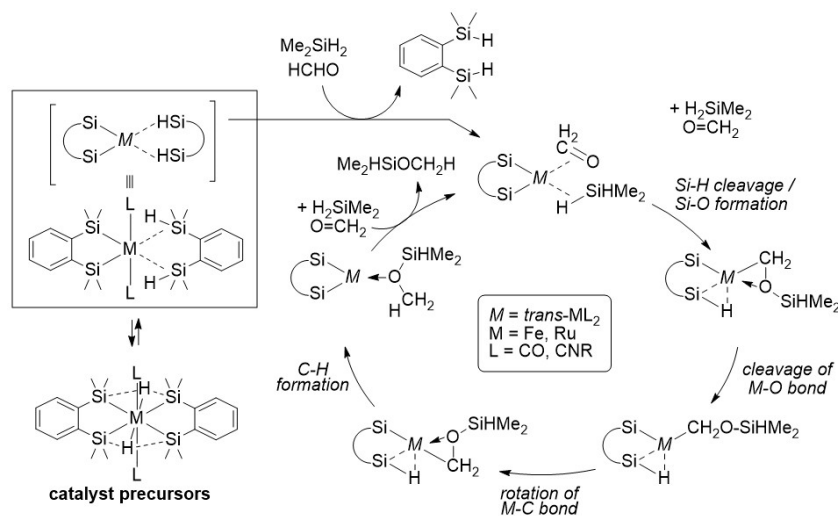


Fig. 1 σ -CAM 型機構によるアルデヒドのヒドロシリル化反応

II. 鉄、コバルトイソシアニド錯体の合成と高効率アルケンのヒドロシリル化⁷⁾

アルケンのヒドロシリル化反応は、シリコン産業に必要な鍵技術である。稀にロジウムが使用されるが、ほとんどのプロセスは、白金が触媒金属として用いられている。大別して 3 つの触媒的な実用プロセス、シランカップリング剤合成、シリコン変性、シリコン硬化、があり、いずれも、液相での均一系触媒反応である。シリコン変性、シリコン硬化は高分子のシリコンの反応であり、触媒の分離回収は困難である。従って、製品中の金属残留分が数 ppm 以下になり、分離する必要がないほど高い活性の触媒が求められる。白金触媒としては、Speier 触媒と呼ばれる塩化白金酸のアルコール溶液を用い、反応系内で Pt (0) 種を発生させて反応させる。より高活性の触媒が必要な場合は、Pt (0) 錯体である Karstedt 触媒が用いられる。

本研究者はこれまでに、鉄とコバルトを相補的に用いて、シリコン変性、シリコン硬化用の白金触媒代替に成功している。⁸⁾ これらの系では、安定で取り扱い容易な鉄あるいはコバルトのカルボン酸塩を触媒前駆体とし、イソシアニドを配位子として存在させた反応系中でヒドロシランの作用により活性種を発生させる手法をとる。白金触媒で言えば、安定な塩化白金酸を用い、アルコールとヒドロシランから活性種を出す手法と対応している。一方、より高活性の触媒が必要な場合に用いるためには、Karstedt 触媒に対応する、より触媒活性種に近い錯体触媒が求められる。

本研究では、この課題を 2 価の鉄、コバルト塩をイソシアニド存在下で、カリウムグラファイトやシリカ上に固定したナトリウムで還元して得られる Fe (CNR)₅ と Co₂ (CNR)₈ を用いることで解決した。Fig. 2 に第 4 世代触媒として示すように、これらは合成後単離し、X 線結晶構造解析で構造決定された反磁性錯体であり、不活性ガス雰囲気下で保存することができる。鉄あるいはコバルトのカルボン酸塩とイソシアニドからなる触媒系と比較して活性が高く、これまで実用性の面から改良が求められていた、官能基を持つアルケンを用いたシリコン変性や、ビニル基を含むシロキサンポリマーとヒドロシロキサンポリマーを反応させる二成分系シリコン硬化の良好な触媒として作用する。また、Co₂ (CNR)₈ とヒドロシランから合成することができる R₃SiCo (CNR)₄ 錯体は、Co₂ (CNR)₈ よりも安定で取り扱いやすい上、シリコンとの相溶性がよいため、シリコン硬化用触媒としてよい性能を示す。

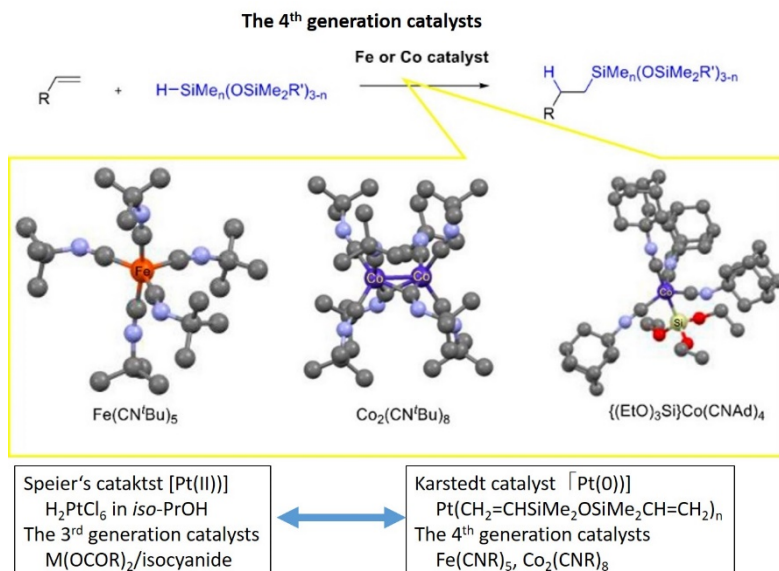


Fig. 2 アルケンのヒドロシリル化の第4世代触媒

以上の結果を触媒設計の面から見ると、金属カルボン酸塩とイソシアニドを反応系内に存在するヒドロシランで還元して活性種を発生する方法、あるいは、金属カルボン酸塩をイソシアニド存在下で還元して得られる錯体を触媒とする方法を他の金属に拡張することにより、新しいアルケンのヒドロシリル化触媒の開発に結びつく可能性がある。3d 金属を中心にこの検討を系統的におこない、とくにニッケルとマンガンでヒドロシリル化活性を見出したが、現段階では、いずれも、活性および選択性は鉄やコバルトを越すことができていない。しかしながら、これらの手法は、イソシアニド以外の配位子への拡張も可能であり、今後、新触媒開発が期待される。

III. コバルトイソシアニド触媒によるニトリルのヒドロシリル化⁹⁾

コバルトカルボン酸塩とイソシアニドからなる触媒系と Co₂(CNR)₈ は、アルケンのヒドロシリル化の良好な触媒となるが、官能基を持つ一連のアルケンとの反応の検討途上で、これらの触媒系がカルボニル基の還元にも活性があることが明らかとなった。本研究者は、この発見を有機合成化学において、ヒドリド還元を受けにくい基質であるニトリルの還元に応用する可能性を検討した。ニトリルのヒドロシラン還元は、過去に Co₂(CO)₈ を用いた一酸化炭素下での触媒反応が報告されているが、Co₂(CO)₈ の空気に不安定で取り扱いにくい上、一酸化炭素雰囲気下はプロセスとしては避けたい条件である。この触媒の改良が、まず、Co₂(CNR)₈ が窒素下で Co₂(CO)₈ の代替となることで可能となり、ついで、取り扱いやすい金属カルボン酸塩とイソシアニドからなる触媒系を用いることで実用プロセスとなった (Fig. 3)。工業的に使用可能なヒドロシランである TMDS が還元剤として良い結果を与える。また、一級アミドから触媒存在下でヒドロシランと反応させることにより、ニトリルが合成できることに注目して検討したところ、一級アミドを鉄触媒とアルコキシシランでニトリルに変換したのち、ニトリルを単離することなく、コバルトカルボン酸塩とイソシアニドからなる触媒で反応させることにより、一級アミンのジシリルアミドを合成することに成功した。ジシリルアミドは加水分解でアミンに、酸塩化物との反応でイミドに変換できる。非貴金属触媒を用いるカルボニル化合物のヒドロシラン還元は、この 10 年の世界のトピックスであるが、一級アミンを合成する手法は改良が必要であり、これを一級アミドまたはニトリルから合成する簡便なプロセスを開発した意義は大きい。

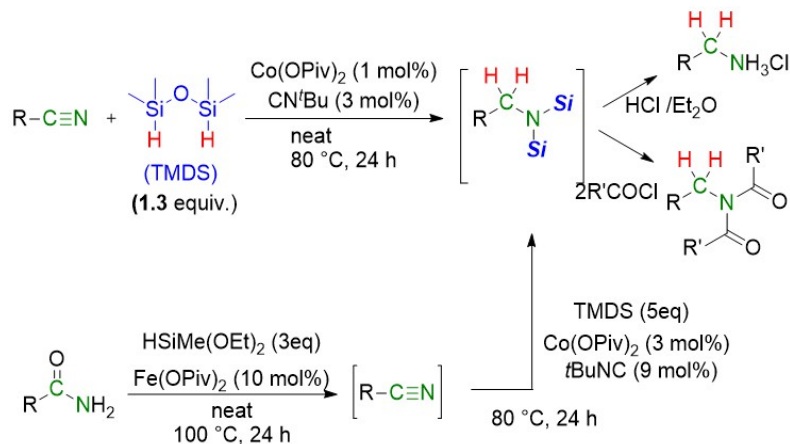


Fig. 3 ニトリルおよび一級アミドから一級アミン誘導体の合成

IV. DFT 計算を用いたヒドロシリル化反応機構および関連した研究成果

前述のように、成果 I においては、実験研究とともに DFT 計算による機構研究をおこない、 σ -CAM 型機構を提唱するとともに、高い触媒活性を与える理由の理解を促進している。同様に成果 II、成果 III においても、実験研究と DFT 研究を並行して実施している。ヒドロシリル化反応の機構としては、Chalk-Harrod 機構と modified Chalk-Harrod 機構という 2 つの機構について論争が続いている。コバルト触媒については、Fig. 4 に示すように、触媒前駆体から発生した 2 つの活性種、 HCoL_3 と R_3SiCoL_3 ($\text{L}=\text{配位子}$) があるとされ、ともにエチレンが配位後、 Co-H 結合または Co-Si 結合間にエチレンが挿入し、 $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ が還元的脱離するとともに触媒活性種が再生する。関連して北海道大学の長谷川、都立大学の中谷との共同研究で、反応機構の理論的研究をおこなった。ロジウムホスフィン触媒で実施し、一連の触媒サイクルの比較検討をおこない、そのひとつに HCoL_3 を経由する Chalk-Harrod 機構の Rh 版がありうることを示した。¹⁰⁾ 一方、本研究者が実施した、金属をコバルトとし、 L が CO と CNMe の場合の DFT 計算は、modified Chalk-Harrod 機構を支持している。¹¹⁾

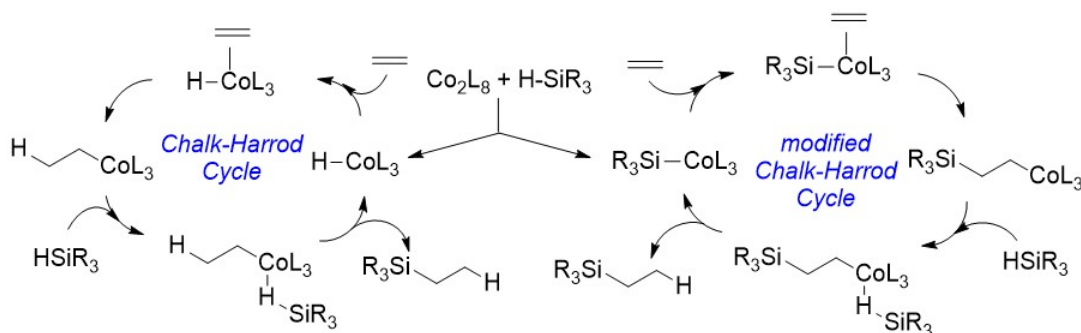


Fig. 4 コバルト触媒によるヒドロシリル化の 2 つの機構

本研究の研究計画にあげた関連したテーマの成果としては、まず、典型的な高スピン反応との比較がある。ポリハロゲン化合物のラジカル付加はその一例であり、ロジウム錯体を用いた水の上での不斉ラジカル付加に成功したが、その 3d 金属化を試みたところ。アミン配位子を持つ Fe(II) 錯体を用いた場合に効率的な付加反応は進行したが、不斉誘起は起こっていない。¹²⁾ また、機能性分子への展開は、イリジウム触媒を用いた三級アミドから π 共役エナミンの効率的合成を基盤に、優れたホール輸送剤機能を持つ π 共役エナミンの合成とデバイス化へ展開した。^{13,14)} このイリジウム触媒の 3d 金属化を系統的に試みたが、触媒効率と副生成物であるアミンの抑制の点で課題が残っている。これらにおいては、不斉環境の構築と低スピン設計を含む 3d 金属の触媒設計のさらなる深化が必要である。

5. 関連文献

- 1) Nagashima, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 761-775.
- 2) Tahara, A.; Sunada, Y.; Takeshita, T.; Inoue, R.; Nagashima, H. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11192-11195.
- 3) Sunada, Y.; Nagashima, H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7644-7655.
- 4) Sunada, Y.; Ogushi, H.; Yamamoto, T.; Uto, S.; Sawano, M.; Tahara, A.; Tanaka, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Nagashima, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4119-4134.
- 5) Tahara, A.; Tanaka, H.; Sunada, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Nagashima, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10900-10911.
- 6) Hoshi, K.; Tahara, H.; Sunada, Y.; Tsutsumi, H.; Inoue, R.; Tanaka, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Nagashima, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 613-626.
- 7) Sanagawa, A.; Nagashima, H. *Organometallics* **2018**, *37*, 2859-2781.
- 8) Noda, D.; Tahara, A.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2480-2483.
- 9) Sanagawa, A.; Nagashima, H. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 287-291.
- 10) Zao, L.; Nakatani, N.; Sunada, H.; Nagashima, H.; Hasegawa, J. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 8552-8561.
- 11) Nagashima, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K. *manuscript in preparation*.
- 12) Tahara, A.; Takao, H.; Furuno, H.; Nagashima, H. *Evergreen* **2021**, *8*, 535-543.
- 13) Tahara, A.; Kitahara, I.; Sakata, D.; Kuninobu, Y.; Nagashima, H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15236-15254.
- 14) Tahara, A.; Nagashima, H. *Tetrahedron Letters* **2020**, *61*, 151423.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 L. Zhao, N. Nakatani, Y. Sunada, H. Nagashima, J. Hasegawa	4. 巻 84
2. 論文標題 Theoretical Study on the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of C-C and C-O Double Bonds with Tertiary Silane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 8552 ~ 8561
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b00959	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 A. Tahara, I. Kitahara, D. Sakata, Y. Kuninobu, H. Nagashima	4. 巻 84
2. 論文標題 Donor-Acceptor π -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 A. Sanagawa, H. Nagashima	4. 巻 37
2. 論文標題 Cobalt(0) and Iron(0) Isocyanides as Catalysts for Alkene Hydrosilylation with Hydrosiloxanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2859-2871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00389	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 A. Tahara, Y. Sunada, T. Takeshita, R. Inoue, H. Nagashima	4. 巻 54
2. 論文標題 Remarkably high catalyst efficiency of a disilathenacyclic complex for hydrosilane reduction of carbonyl compounds	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11192-11195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC04780D	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 A. Sanagawa, H. Nagashima	4. 巻 21
2. 論文標題 Hydrosilane Reduction of Nitriles to Primary Amines by Cobalt-Isocyanide Catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 287-291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.8b03736	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 A. Tahara, H. Nagashima	4. 巻 61
2. 論文標題 Recent topics of iridium-catalyzed hydrosilylation of tertiary amides to silyhemiaminals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 A. Tahara, H. Takao, H. Furuno, H. Nagashima	4. 巻 8
2. 論文標題 The Asymmetric Kharasch Addition "On Water" Catalyzed by "RhCl[(minus)-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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Hideo Nagashima
2. 発表標題 Environmentally Friendly Polymer Synthesis by Transition Metal Catalysts,
3. 学会等名 The International Polymer Conference of Thailand (PCT-9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideo Nagashima
2. 発表標題 Activation of H-H and H-Si bonds by transition metal-silicon linkage,
3. 学会等名 The 3rd IRCCS - The 2nd Reaction Infography Joint International Symposium: "Reaction Imaging Meets Materials Science", January 31-February 1, 2020, Nagoya, Japan. (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永島英夫
2. 発表標題 制御されたラジカル重合用Fe(II)錯体触媒の設計
3. 学会等名 九州錯体化学懇談会第259回例会 (招待講演)
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 Ir-catalyzed Syntheses of Donor - Acceptor pi-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 立川 晴紀, 真川 敦嗣, 永島 英夫
2. 発表標題 Hydrosilane Reduction of Tertiary Amides: Controlling of the Product Selectivity by Transition Metal Catalysts
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 Atsushi Tahara, Daichi Sakata, Ikumi Kitahara, Yoichiro Kuninobu, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Photoabsorption and Photoluminescence Properties of Donor-Acceptor π -Conjugated Enamines and Their Additive Effects with B(C ₆ F ₅) ₃
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, 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 π 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 π -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 永島英夫
2. 発表標題 遷移金属とケイ素の結合がもたらす効率的な触媒反応
3. 学会等名 第22回ケイ素科学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideo Nagashima
2. 発表標題 Highly Efficient Iridium-catalyzed Reduction of Amides to Enamines with 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane (TMDS): Catalyst design, Mechanisms, and Applications
3. 学会等名 The 18th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideo Nagashima
2. 発表標題 Catalytic Hydrogenation Reactions by New Organometallic Catalysts
3. 学会等名 Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Tahara, Yuto Ii, Yusuke Sunada, Mitsunobu Kawamura, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Reverse ATRP of St and MMA Catalyzed by Me ₃ TACNFeX ₃ (X = Cl, Br)
3. 学会等名 IRCCS the 2nd International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Tahara, Yusuke Sunada, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Theoretical Studies for Hydrogenation of Multisubstituted Alkenes Catalyzed by Disilametalla-cycle Complexes Bearing Isocyanide Ligands (M=Fe, Ru)
3. 学会等名 6th Japan-;UK Symposium on Asymmetric Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田原 淳士, 飯 勇人, 河村 充展, 砂田 祐輔, 永島 英夫
2. 発表標題 Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of St and MMA by (Me ₃ TACN)FeX ₃ (X = Cl, Br)
3. 学会等名 第 65 回 有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永島英夫
2. 発表標題 「1 + 1 > 2」
3. 学会等名 近畿化学協会有機金属部会2021年度第2回例会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nagashima, H.; Tachikawa, H.; Ninomiya, S.; Sanagawa, A.
2. 発表標題 Base metal catalyst systems for effective hydrosilylation reactions
3. 学会等名 ISOS-2021, The 19th International Symposium on Silicon Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yusuke Sunada and Hideo Nagashima	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 22 (book 全体533)
3. 書名 Hydrosilylation Catalyzed by Base Metals in Hiyama, T.; Oestreich, M. Eds. Organosilicon Chemistry: Novel Approach and Reactions	

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 新規イソシアニド化合物、ホルムアミド化合物及びイソシアニド化合物を用いた有機ケイ素化合物の製造方法	発明者 永島 英夫	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-166837	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 Catalyst for hydrosilylation reaction, hydrogenation reaction, and hydrosilane reduction reaction	発明者 Hideo Nagashima	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、W02018159595	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 Method for producing transition metal-isocyanide complex	発明者 Hideo Nagashima	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、W02018159599	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 Enamine compound and use thereof as a donor-acceptor type compound	発明者 Hideo Nagashima	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、W02018159834	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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	田原 淳士 (Tahara Atsushi) (50713145)	九州大学・先導物質化学研究所・助教 (17102)	2021年4月1日付で東北大学に移動。

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