

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24109011

研究課題名(和文) 感応性高周期元素 - 遷移金属多重結合を有する金属錯体の創製と触媒機能

研究課題名(英文) Syntheses and Catalytic Function of Transition-metal Complexes Having Reactive Heavier Main Group Element&#61485;Metal Multiple Bonds

研究代表者

橋本 久子 (Hashimoto, Hisako)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60291085

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 26,700,000円

研究成果の概要(和文)：新しい機能性物質の開発研究に取り組み、ケイ素およびゲルマニウムと金属との間に多様な多重結合を持つ高感応性錯体を多数合成・単離した。生成物の分光学的性質や結晶構造を明らかにすると共に、それらを用いて幾つかの新しい反応を見出した。特筆する成果として、三重結合錯体を用いた研究から、様々な新規[2+2]環化付加生成物、ケトンのカックリング生成物を単離し、また、ケイ素の系では初めてであり反応化学の観点で極めて重要な、メタセシス的な熱分解反応を見出した。

研究成果の概要(英文)： We investigated new types of functional molecules and synthesized many “stimuli-responsive” metal complexes that have a variety of multiple bonds between silicon or germanium and transition metals. Spectroscopical properties and X-ray crystal structures of the products were clarified. The study of their reactivity resulted in finding several new types of reactions. Especially, through the investigation using triple bonded complexes, we obtained many kinds of new [2+2] cycloaddition products, ketone-coupling products, and also found the metathesis-like fragmentation reaction, which is the first example of this type of reaction in the silicon system and is a significant result from the viewpoint of the reaction chemistry.

研究分野：無機化学

キーワード：高周期元素化学 錯体化学 有機金属化学 14族元素化学 基礎化学 有機化学

1. 研究開始当初の背景

近年、元素の特性に注目した物質創製化学である「元素化学」の発展に伴い、高周期元素の分子性化合物群が、機能の宝庫として注目を浴びている。特に、低配位の高周期 14 族元素化学種が金属に配位した金属錯体は、電氣的に陽性で金属との間に強く分極した多重結合を形成し、また、空間的に大きく広がった π 電子雲を持つため、反応基質との会合の際に効果的な電子の授受が行われる高感応性反応場となり得る。そのため、これらの多重結合錯体は、既に有用な反応試薬や触媒として知られる炭素の多重結合錯体とは異なる新しい特性や反応性を示す可能性がある。これらの錯体は一般には合成が困難であるとされてきたが、配位子や金属の選択により合成例が急増し、ごく最近、全ての 14 族元素の三重結合錯体が揃い、構造化学的理解は進展し始めたが、反応性の研究はまだ初期的段階にある。特に、三重結合錯体であるシリレン錯体やゲルミリン錯体の反応性に関する研究は皆無と言ってよい。

2. 研究の目的

物理的・化学的刺激に鋭敏に応答する高感応性化学種の創製と機能の解明を目指し、本研究では、高周期 14 族元素—遷移金属間に多様な多重結合を持つ化合物を創出し、その電子的に柔軟な多重結合の特性を生かした新規基質変換反応の開発を目的とした。

3. 研究の方法

以下の 3 つの重点課題を中心に、高感応性反応場となり得る多重結合（二重結合、三重結合、多中心結合）を持つ新規遷移金属錯体を合成し、実験および理論の両面から新反応・新触媒の開発に取り組んだ。また、これらのテーマを効率よく遂行するために、領域内の研究者からの助言を得ると共に、共同研究を積極的に実施した。

(1) ケイ素やゲルマニウムと金属間に二重結合を持つ高感応性錯体の合成と新反応開発

独自に開発した二重結合錯体の合成法を応用し、14 族元素上に新しい置換基を導入した錯体、および多様な金属を中心を持つ新規二重結合錯体を合成し、これらの様々な有機分子や二酸化炭素などの小分子との反応を研究することで、新規反応の発見を目指した。

(2) ゲルマニウム—金属三重結合を反応場とする新規基質変換反応・触媒反応の開発

申請者らが最近合成したゲルミリン錯体 **H** は、その三重結合周りが比較的空いているため多様な基質と特異な反応を起こす可能性がある。そこで、様々な有機・無機小分子との反応を研究することにより、2 つの π 軌道を持つ三重結合の電子特性を生かした新しい基質変換反応の開発を目指した。

(3) 多中心結合が持つ特異な電子状態を利用した有機・無機小分子の活性化法の開発

これまでに単離した新規な多中心結合を持つ錯体は、架橋水素がヒドリド性を持つので、それを利用した新しい小分子の還元や不

活性分子の活性化法の開発を目指す。

さらに、以上 3 つの重点課題のそれぞれにおいて触媒反応への展開を目指した。

4. 研究成果

(1) 二重結合錯体に関する研究

① ケイ素上に新しいアルキル基を持つシリレンルテニウム錯体を合成し、この錯体が、アルキルニトリルの炭素—炭素結合切断を起こすこと、また、芳香族ニトリルと反応し、これまで前例の無いアザ—シラ— π アリル骨格を持つ新規錯体を与えることを見出した。それぞれ生成物を単離し、X 線結晶構造を明らかにした。

② 新規に合成したルテニウムのジアルキルシリレン錯体が、ケトンのヒドロシリル化反応の触媒になること、また、様々なアルデヒドに対しては、二重ヒドロシリル化反応を触媒することを見出した。

③ これまでに例の少ないアニオン性のシリレン錯体の単離に成功し、これを用いることで、 $\text{Si}=\text{O}$ 二重結合が η^2 -で配位した初めての例となる η^2 -シラアルデヒド錯体の単離に成功し、その結合状態を共同研究により理論的に解明した。

(2) 三重結合錯体に関する研究

① ケイ素およびゲルマニウムの三重結合錯体を、容易に合成可能な原料から、二重結合錯体を経て合成するルートを複数開発し、これにより、それぞれの三重結合錯体を合成することに成功した。

② 三重結合を持つゲルミリン錯体の様々な不飽和有機分子との反応を調べ、アルデヒドの分子内水素移動反応や、 α,β -不飽和カルボニル化合物の 2 分子カップリング反応など、幾つかの新規反応を見出した。

③ 三重結合を持つシリレン錯体の反応性を明らかにし、特に、アルデヒドとの反応では、ケイ素の系では世界初となるメタセシスの熱分解反応が進行することを見出した。生成物だけでなく、反応中間体も単離し、結晶構造解析および分光学的測定により、キャラクターライズし、反応機構に関する重要な知見も得た。

(3) 多中心結合錯体に関する研究

① 水素架橋ビス（シリレン）タングステン錯体がイソシアナートやイソチオシアナート等のヘテロクムレンと室温で容易に反応し、特異な 6 員環骨格を有する錯体を与える反応を見出した。

② ルテニウムおよび鉄の水素架橋ビス（シリレン）錯体の合成と単離を行い、その結晶構造解析に成功した。これらの錯体も、タングステン錯体と同様に、不飽和有機化合物を容易に活性化することを見出した。タングステン、ルテニウムおよび鉄の錯体の中で、ルテニウム錯体が最も高い反応性を示し、常温・常圧で二酸化炭素を定量的に活性化することを見出した。

③ カチオン性の水素架橋ビス（シリレン）ロジウム錯体を *in situ* で発生させる方法を確

立し、この錯体が様々な有機分子を補足した生成物を定量的に生成することを明らかにした。すでに合成したタングステンやルテニウムおよび鉄の錯体に比べても高活性であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14 件)

- ① Hisako Hashimoto, Katsuto Komura, Takashi Ishizaki, Yuto Odagiri, Hiromi Tobita, Hydrogen-bridged bis(silylene) complexes of ruthenium and iron: synthesis, structures and multi-centre bonding interactions at the M–Si–H–Si four-membered ring, *Dalton Trans.*, 査読有, 2017, in press, DOI: 10.1039/c7dt00505a
- ② Misako Arisawa, Tomoki Yamada, Saori Tanii, Yuta Kawata, Hisako Hashimoto, Masahiko Yamaguchi, Rhodium-catalyzed P–P bond exchange reaction of diphosphine disulfides, *Chem. Comm.* 査読有, 2016, 52, 13580–13583, DOI: 10.1039/c6cc07302f
- ③ Takashi Yoshimoto, Hisako Hashimoto, Naoki Hayakawa, Tsukasa Matsuo, Hiromi Tobita, A Silylyne Tungsten Complex with an Eind Group: Its Dimer-Monomer Equilibrium and [2+2] Cycloaddition Reactions with C=N and C=O Compounds, *Organometallics*, 査読有, 2016, 35, 3444–3447, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00670
- ④ Tetsuya Fukuda, Takashi Yoshimoto, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Synthesis of a Tungsten-Silylyne Complex via a Stepwise Hydrogen Abstraction from a Hydrido(hydrosilylene) Complex, *Organometallics*, 査読有, 2016, 35, 921–924 DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00095
- ⑤ Tetsuya Fukuda, Hisako Hashimoto, Shigeyoshi Sakaki, Hiromi Tobita, Stabilization of a Silaldehyde by its η^2 -Coordination to Tungsten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 2016, 55, 188–192 DOI: 10.1002/anie.201507956
- ⑥ Tetsuya Fukuda, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Unexpected Formation of NHC-Stabilized Hydrosilylyne Complexes via Alkane Elimination from Hydrido(alkylsilylene) Complexes, 査読有, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (34), 10906–10909, DOI: 10.1021/jacs.5b06366
- ⑦ Taeko Kakizawa, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Linking of phosphinidene-capped tri ruthenium carbonyl clusters with diphosphine ligands, *Inorg. Chim. Acta.* 査読有, 2015, 425, 7–10 DOI: 10.1016/j.ica.2014.09.003
- ⑧ Hisako Hashimoto, Yuto Odagiri, Yasuhiro Yamada, Nozomi Takagi, Shigeyoshi Sakaki, Hiromi Tobita, Isolation of a Hydrogen-Bridged Bis(silylene) Tungsten Complex: A Snapshot of a Transition State for 1,3-Hydrogen Migration, *J. Am. Chem. Soc.* 査読有, 2015, 137, 158–161 DOI: 10.1021/ja512336v
- ⑨ Tetsuya Fukuda, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Reactions of a Tungsten-Germlyne Complex with α,β -Unsaturated Ketones: Complete Cleavage of the W=Ge Bond and Formation of Two Types of η^3 -Germoxyallyl Tungsten Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 2014, 136, 80–83 DOI:10.1021/ja4109853
- ⑩ Tetsuya Fukuda, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Reactions of a tungsten–germylyne complex with alcohols and arylaldehydes, *Chem. Commun.*, 査読有, 2013, 49(39), 4232–4234, DOI: 10.1039/c2cc37126j
- ⑪ Takahito Watanabe, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Hydrido(hydrosilylene) tungsten Complexes: Dynamic Behavior and Reactivity Toward Acetone, *Chem.-Asian J.*, 査読有, 2012, 7, 1408–1416 DOI: 10.1002/asia.201101058
- ⑫ Hisako Hashimoto, Tetsuya Fukuda, Hiromi Tobita, Mausumi Ray, Shigeyoshi Sakaki, Formation of a Germylyne Complex: Dehydrogenation of a Hydrido(hydrogermylene)tungsten Complex with Mesityl Isocyanate, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 2012, 51, 2930–2933, DOI: 10.1002/anie.201107501
- ⑬ Mitsuyoshi Ochiai, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita, Reactions of a Neutral Silylyne Ruthenium Complex with Heterocumulenes: C=O Hydrosilylation of Isothiocyanate vs C=S Bond Cleavage of Isothiocyanate, *Organometallics*, 査読有, 2012, 31, 527–530 DOI: 10.1021/om2010854
- ⑭ 橋本久子, 飛田博実, カルベン錯体の高周期類縁体：新規シリレンおよびゲルミン錯体の合成と不飽和有機化合物との反応, 有機合成化学協会誌, 査読有, 2012, 70, 131–141

〔学会発表〕(計 57 件)

- ① 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, ケイ素上に Eind 基を有するタングステンシリレン錯体とアルデヒドおよびアルジミンとの反応, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 神奈川県, 横浜
- ② 野中寛之, 橋本久子, 飛田博実, ヒドリド(シリレン)ルテニウム錯体を触媒とするアルデヒドまたはケトンとジヒドロシランとの反応, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 神奈川県, 横浜
- ③ Hisako Hashimoto, Takashi Yoshimoto, Hiroyuki Nonaka, Naoki Hayakawa, Tsukasa

- Matsuo, Hiromi Tobita, "Reactions of Metal-Silicon Double and Triple Bonded Complexes with Unsaturated Organic Substrates, The 2nd International Symposium on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, March 8, 2017, Hiroshima
- ④ Tara Prasad DHUNGANA, 橋本久子, 飛田博実, Reactions of an Iron-Germanium Double Bond Complex with Organic Substrates Having C=N, C≡N, C=O, and C=S Bonds, 第10回6専攻合同シンポジウム, 2017年2月17日, 宮城県, 仙台
- ⑤ 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, シリリン錯体とベンズアルデヒドの反応: W-Si-O-C 四員環メタラサイクルの生成およびシラン酸エステルへの分解, 第43回有機典型元素化学討論会, 2016年12月9日, 宮城県, 仙台
- ⑥ 橋本久子, 低原子価ケイ素化学種の配位化合物, 錯体化学若手の会東北支部勉強会, 2016年11月5日, 宮城県, 仙台
- ⑦ 萩庭莞爾, 橋本久子, 飛田博実, 陽イオン性水素架橋ビス(シリレン)ロジウム錯体の合成とケトンおよびニトリルとの反応, 第20回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016年10月7日, 広島県, 広島
- ⑧ 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, シリリントングステン錯体とC=N および C=O 二重結合を有する不飽和有機基質との反応, 第20回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016年10月7日, 広島県, 広島
- ⑨ 橋本久子, 白岩礼士, 飛田博実, ヒドリド(ジアルキルシリレン)鉄錯体の合成, 構造および不飽和有機分子との反応, 第20回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016年10月7日, 広島県, 広島
- ⑩ 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, Reactions of a Tungsten Silylyne Complex with Aldehydes: Formation of Dimers of Silanone via Formal Metathesis Reactions, 第63回有機金属化学討論会, 2016年9月14日, 東京.
- ⑪ DHUNGANA Tara Prasad, 橋本久子, 飛田博実, Fe-H および Ge-H 結合を持つゲルミレン鉄錯体と幾つかの不飽和有機化合物との反応, 第63回有機金属化学討論会, 2016年9月16日, 東京.
- ⑫ Hisako Hashimoto, Tetsuya Fukuda, Hiromi Tobita, "Silycon and Germanium Analogs of Carbyne Complexes: Synthesis, Structure, and Some Reactions" International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC)2016, COC07, 2016年8月16日, 16-18, Kuching (Malaysia)
- ⑬ Tetsuya Fukuda, Hisako Hashimoto, Hiromi Tobita "Synthesis and structure of anionic η^2 -sila-aldehyde-tungsten complexes," 27th International Conference on Organometallic Chemistry, 2016年7月19日, Melbourne (Australia)
- ⑭ 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実 "Dimeric Tungsten Silylyne Complex: Its Dimer-Monomer Dissociation Equilibrium and Reactions with Unsaturated Organic Substrates" 47th Silicon Symposium, 2016年6月20日, Portland (USA)
- ⑮ 橋本久子, 福田哲也, 榊 茂好, 飛田博実, アニオン性シリリントングステン錯体の酸素化反応: アニオン性・2-シラアルデヒド錯体の単離, 新学術研究領域「感応性化学種」第6回公開シンポジウム, 2016年5月20日, 広島県, 東広島
- ⑯ 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, Synthesis of a dimeric silylyne tungsten complex and its dissociation equilibrium with a monomer in solution" The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), 2015年12月16日, Honolulu (USA).
- ⑰ 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, "Isolation of anionic η^2 -sila-aldehyde-tungsten complexes" The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), 2015年12月18日, Honolulu (USA)
- ⑱ 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, "Formation of a Tungsten-silylyne Complex and its Monomer-dimer Dissociation Equilibrium in Solution" Stimulating Meeting for Young Researchers in Chemistry on Stimuli-responsive Chemical Species, 2015年11月12日, 京都府, 京都.
- ⑲ 吉本崇志, 福田哲也, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, "ヒドリド(ヒドロシリレン)錯体の段階的脱水素化反応によるシリリン錯体の合成およびその構造" 第19回ケイ素化学協会シンポジウム, 2015年10月23日, 滋賀県, 滋賀.
- ⑳ 萩庭莞爾, 橋本久子, 飛田博実, "陽イオン性水素架橋ビス(シリレン)ロジウム錯体の合成と性質" 第65回錯体化学討論会, 2015年9月21日, 奈良県, 奈良
- 21 Tara Prasad Dhungana, 橋本久子, 飛田博実, Synthesis and Structures of hydrido(germylene) iron complexes and their reactivity toward unsaturated organic substrates, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月22日, 奈良県, 奈良
- 22 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, シリリントングステン錯体二量体とカルボニル化合物との反応, 第62回有機金属化学討論会, 2015年9月8日, 大阪府, 大阪
- 23 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, "Formation of a Tungsten Complex Having a Metal-Silicon Triple

- Bond and Its Monomer-dimer Dissociation Equilibrium”Tohoku University’s Chemistry Summer School 2015, 2015年8月27日, 宮城県, 仙台
- 24 Hashimoto Hashimoto, Tetsuya Fukuda, Takashi Yoshimoto, Naoki Hayakawa, Tsukasa Matsuo, Hiromi Tobita, Tungsten-Germanium/-Silicon Triple Bonded Complexes: Syntheses and Structures, Golden Jubilee Chemistry Conference (GJCC), IN5, 2015年8月6日, Singapore (Singapore)
- 25 橋本久子・福田哲也・吉本崇志・早川直輝・松尾司・飛田博実, タングステン-ゲルマニウム/ケイ素三重結合錯体の新規合成, 新学術領域研究「感応性化学種」第4回公開シンポジウム 2015年5月23日, 京都府, 宇治
- 26 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, ケイ素上にEind基を有するシリレン錯体の合成およびその二量体との解離平衡, 第32回無機・分析化学コロキウム, 2015年6月5日, 宮城県, 川渡
- 27 橋本久子, タングステン-ケイ素/ゲルマニウム三重結合錯体の合成とその性質, 第32回無機・分析化学コロキウム, 2015年6月5日, 宮城県, 川渡
- 28 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, シリレンタングステン錯体二量体の合成と単離および溶液中での単量体との解離平衡, 第95春季年会, 2015年3月27日, 千葉県, 船橋
- 29 橋本久子, 遷移金属-ケイ素/ゲルマニウム多重結合錯体の創製とその特異な性質”; Syntheses and Peculiar Properties of Transition-metal Complexes Having a Metal-Silicon/Germanium Multiple Bond, 京都大学化学研究所元素科学国際研究センター講演会, 2015年1月23日, 京都府, 宇治
- 30 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, Reactivity of a Tungsten-Germanium Triple-Bond Complex toward Some Organic Substrates, The 16th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2014年10月23日, 宮城県, 仙台
- 31 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, アニオン性 η^2 -シラアルデヒド-タングステン錯体の合成と構造, 第61回有機金属化学討論会, 2014年9月24日, 福岡県, 福岡
- 32 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, ケイ素上に嵩高いEind基を有する五員環状シリレンタングステン錯体の合成, 構造および性質, 第64回錯体化学討論会, 2014年9月18日, 東京都, 東京
- 33 橋本久子, 西村公彰, 飛田博実, Synthesis and Reactivity of Hydrido(dialkylsilylene) Ruthenium Complexes: Formation of the first η^3 -2-Aza-1-silaallyl Complex by the Reaction with Arylnitrile, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS2014), 2014年8月6日, Berlin (Germany)
- 34 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, Synthesis and Structures of Base-Stabilized Hydrosilylyne Tungsten Complexes, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS2014), 2014年8月5日, Berlin (Germany)
- 35 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, Reactions of a Tungsten Germylene Complex with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of an Anionic Germylene Complex and a W-Ge-W-Ge Four-Membered-Ring Complex, 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014年7月23日, Singapore (Singapore)
- 36 橋本久子, 鳴島佳佑, 加藤聡, 福田哲也, 飛田博実, “Synthesis and Structure of the First η^2, η^2 -Disilyne-Bridged Dinuclear Complex”XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), 2014年7月17日, 北海道, 札幌
- 37 橋本久子, 福田哲也, 飛田博実, タングステンゲルミリン錯体と α, β -不飽和カルボニル化合物との反応: 二重[2+4]環化付加とW-Ge三重結合の可逆的切断, 新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」第3回公開シンポジウム, 2014年6月16日, 茨城県, つく。
- 38 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実, Eind基をケイ素上に持つヒドリド(ヒドロシリレン)タングステン錯体の合成およびカルボジイミドとの反応, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月28日, 三重県, 名古屋.
- 39 吉本崇志, 橋本久子, 早川直輝, 松尾司, 飛田博実 “立体的に保護された金属-ケイ素二重結合を持つ錯体の合成と反応性”第7回6専攻合同シンポジウム, P30, 2014年2月20日, 宮城県, 仙台.
- 40 小村克斗, 橋本久子, 石崎隆敏, 飛田博実 “鉄およびルテニウムの水素架橋ビス(シリレン)錯体の反応性”第63回錯体化学討論会, 2013年11月2日, 沖縄県, 沖縄.
- 41 橋本久子, 多様な性質を示す遷移金属-高周期14族元素多重結合錯体, 第2回触媒化学融合研究センター講演会, 2013年10月28日, 茨城県, 筑波
- 42 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体と幾つかのN-ヘテロ環式カルベンとの反応, 第17回ケイ素化学協会シンポジウム, 2013年10月25日, 神奈川県, 箱根
- 43 橋本久子, 小村克斗, 松尾里美, 小田桐悠斗, 飛田博実, 水素架橋ビス(シリレン)タングステン錯体の特異な性質およ

- び様々な有機基質との反応, 第 17 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2013 年 10 月 25 日, 神奈川県, 箱根
- 44 西村公彰, 橋本久子, 飛田博実, *Synthesis and Reactivity of Hydrido (silylene) Ruthenium Complexes: Formation of Novel η^3 -2-Aza-1-Silaallyl Complexes in their Reactions with Arylnitriles*, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 2013 年 9 月 30 日, 宮城県, 仙台
- 45 小村克斗, 橋本久子, 飛田博実, *Reactions of a Hydrogen-Bridged Bis(silylene) Tungsten Complex with Several Polar Organic Substrates*, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 2013 年 30 日, 宮城県, 仙台
- 46 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, *Reactions of a Tungsten-Germylene Complex with Alcohols, Aldehydes, and α , β -Unsaturated Carbonyl Compounds*, 平成 25 年度化学系学協会東北大会及び日本化学会東北支部 70 周年記念国際会議, 2013 年 30 日, 宮城県, 仙台
- 47 小村克斗, 橋本久子, 飛田博実, *水素架橋ビス (シリレン) ルテニウムおよび鉄錯体の合成と性質*, 第 60 回有機金属化学討論会, 2013 年 9 月 13 日, 東京都, 東京
- 48 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, *タングステン-シリレンおよびゲルミレン錯体と N-ヘテロサイクリックカルベンとの反応: 塩基安定化ヒドロシリレン錯体および W-Ge-W-Ge 四員環骨格を持つゲルミレン錯体の生成*, 第 60 回有機金属化学討論会, 2013 年 9 月 13 日, 東京都, 東京
- 49 橋本久子, 福田哲也, 飛田博実, *Formation of a Germylene Tungsten Complex and Its Reactions with Some Organic Substrates*, The 14th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (GTL 2013), 0060, 2013 年 7 月 17 日, Baddeck (Canada)
- 50 飛田博実, *水素架橋ビス (シリレン) 錯体: 新しい金属-ケイ素-水素結合の構築とその特異性*, 第 30 回無機・分析化学コロキウム, 2013 年 5 月 31 日, 宮城県, 川渡
- 51 Hisako Hashimoto, Tetsuya Fukuda, Hiromi Tobita, *Reactivity of a Germylene Tungsten Complex toward Alcohols and Aldehydes*, The 1st International Symposium on Stimuli-responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, 2013 年 3 月 26 日, 広島県, 広島
- 52 西村公彰, 橋本久子, 飛田博実, *ヒドリド (シリレン) ルテニウム錯体とニトリルとの反応: ベンゾニトリルからの新規な η^3 -2-アザ-1-シラアルル錯体の生成*, 第 93 春季年会, 2013 年 3 月 25 日, 滋賀県, 滋賀
- 53 福田哲也, 橋本久子, 飛田博実, *W-Ge-W-Ge 四員環骨格を有する二核タングステン錯体の合成と構造*, 第 93 春季年会, 2013 年 3 月 22 日, 滋賀県, 滋賀
- 54 橋本久子, *反応活性なシリレンおよびゲルミレン錯体*, 大阪府立大学 第 37 応用化学セミナー, 2012 年 12 月 21 日, 大阪府, 大阪
- 55 西村公彰, 橋本久子, 飛田博実, *Synthesis and Some Properties of Ruthenium Dialkylsilylene Complexes Having a Hydrido Ligand*, The 4th Asian Silicon Symposium, 2012 年 10 月 21 日, 茨城県, つくば
- 56 橋本久子, 福田哲也, 飛田博実, *Peculiar Reactivity of a Neutral Tungsten Germylene Complex*, The 4th Asian Silicon Symposium, 2012 年 10 月 23 日, 茨城県, つくば
- 57 橋本久子, *感応性高周期元素-遷移金属多重結合を有する金属錯体の創製と触媒機能*, 新学術領域研究「感応性化学種が拓く新物質科学」第 1 回公開シンポジウム, 2012 年 9 月 29 日, 京都府, 宇治
- [図書] (計 2 件)
- ① Hisako Hashimoto, Chapter 21 “Tungsten- and ruthenium-silylene complexes,” in “Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds,” ed by Herbert W. Roesky, Elsevier, **2016**, Chap. 21, pp261-267. ISBN :9780128035306.
- ② 飛田博実・橋本久子, 「ケイ素遷移金属錯体」, “現代ケイ素化学: 体系的な基礎概念と応用に向けて” 吉良満夫・玉尾皓平編, 化学同人, 第14章, **2013**, 221-239.
- [その他]
- ホームページ等 <http://inorg.chem.tohoku.ac.jp/>
- 6. 研究組織**
- (1) 研究代表者
橋本 久子 (HASHIMOTO, Hisako)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 60291085
- (3) 連携研究者
飛田 博実 (TOBITA, Hiromi)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 30180160
- (4) 研究協力者
落合 光良 (OCHIAI, Mitsuyoshi)
東北大学・大学院理学研究科・大学院生
福田 哲也 (FUKUDA, Testuya)
東北大学・大学院理学研究科・大学院生
小村 克斗 (KOMURA, Katsuto)
東北大学・大学院理学研究科・大学院生
西村 公彦 (NISHIMURA, Kimihiko)
東北大学・大学院理学研究科・大学院生
吉本 崇志 (YOSHIMOTO, Takashi)
東北大学・大学院理学研究科・大学院生
タラ P. ドゥンガナ (DHUNGANNA, P. Tara)