

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04120

研究課題名(和文) 複数のケイ素から構成される配位不飽和第一周期遷移金属錯体の構築と機能開拓

研究課題名(英文) Development of coordinatively unsaturated first row transition metal complexes bearing the multiple organosilyl ligands

研究代表者

砂田 祐輔 (Sunada, Yusuke)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70403988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：配位的に不飽和な金属錯体は高い基質捕捉能・基質活性化能を示す。そのため、これらの精緻な合成法の確立は、高機能性触媒の開発へと直結する。本研究では、これまで配位不飽和錯体の合成法が未開であった第一周期遷移金属の活用を指向し、複数のケイ素配位子の導入に立脚した配位不飽和錯体の合成法の開発を目的とした研究を行った。その結果、キレート型ケイ素配位子やシリルアニオンを活用することで、一連の配位不飽和錯体を簡便に合成可能であることを見出した。併せて、得られた錯体は高い触媒活性を示し、貴金属代替触媒として機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒的な物質合成においては、従来はパラジウムや白金などの貴金属化合物が触媒として用いられてきた。一方、鉄などの第一周期遷移は安価で入手容易な金属であるが、貴金属類と異なり触媒としての機能は非常に限定的であった。本研究では、鉄などに対し複数のケイ素配位子を導入することで、配位不飽和錯体を簡便に合成可能であり、また得られた錯体が、従来は貴金属触媒により実現されていた様々な触媒反応を達成できることを見出した。すなわち、鉄に対し貴金属と類似の触媒機能を付与する手法を開発し、貴金属を用いない触媒的物質合成に向けた方法論を開拓した。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of coordinatively unsaturated complexes is one of the straightforward way to develop the highly active transition metal catalysts. We have recently described that the introduction of the organosilyl ligands to the metal centers effectively contribute to stabilize the coordinatively unsaturated complexes. In this project, we focused on the synthesis of coordinatively unsaturated first-row transition metal complexes based on the use of organosilyl ligands, and application of the obtained complexes as the catalysts. We found that introduction of chelating organosilyl ligand as well as silyl anion is the efficient synthetic methods to construct the coordinatively unsaturated first-row transition metal complexes such as iron in a simple manner. In addition, high catalytic performance of the obtained complexes was also revealed in some catalytic reactions including hydrosilylation, hydrogenation, and reductive silylation of dinitrogen.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ケイ素 第一周期遷移金属 配位不飽和 高反応性活性種 触媒機能 還元 脱水素化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

配位的に不飽和な金属錯体は、高い基質捕捉能と高い基質活性化能を示す。そのため、反応基質の捕捉と活性化を経由する種々の触媒的な物質変換反応において、配位不飽和な金属錯体種は鍵活性種・中間体として機能していることが知られている。また、配位不飽和な金属錯体を精緻に設計・合成することで、不活性な反応基質の捕捉と変換に代表される高難度な物質変換を含む、多様な触媒的な物質合成が可能となることが近年報告されつつある。そのため、特に貴金属化合物を中心に、配位不飽和な錯体種の設計・合成と触媒反応への応用に関する研究が活発に行われてきた。対照的に、鉄などの第一周期遷移金属を中心金属として有する金属錯体においては、一般に配位的に飽和な化合物の形成が優先的に進行するため、配位不飽和な錯体種の設計・合成法の開発は、未開拓な部分が多く残されている。そのため、鉄などの第一周期遷移金属を触媒として用いた物質変換法の開発に関する研究例は少ない。特に、所望の触媒反応の実現を可能にする、適切な構造・電子状態・反応性を有する第一周期遷移金属錯体触媒の普遍的な設計指針の確立は未踏である。

### 2. 研究の目的

我々はこれまで、有機ケイ素化合物を金属上の配位子として導入することで、有機ケイ素配位子の高い電子供与能および高いトランス影響のため、配位的に不飽和な金属錯体が効果的に得られることを見出してきた。本手法は、貴金属化合物のみならず、鉄などの第一周期遷移金属錯体の合成においても適用可能であり、配位不飽和な金属錯体の普遍的な合成法となりうる。そこで本研究では、より効果的な配位不飽和金属錯体の構築法を開発すべく、複数のケイ素配位子の金属中心への導入に立脚し、これによる配位不飽和な第一周期遷移金属錯体の設計・合成法の確立を目的として研究を行った。併せて、得られた第一周期遷移金属錯体の機能の開拓として、貴金属代替となる触媒機能の開発や、水素活用技術へと展開可能な触媒としての機能開拓を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) キレート型ケイ素配位子として機能する 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene を持つ鉄錯体の合成

金属中心に 2 つのケイ素配位子を効果的に導入可能な配位子として、キレート型ケイ素配位子として機能する 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene を活用した金属錯体の合成法を開発した。特に、貴金属代替触媒としての応用が期待できる鉄錯体触媒の合成に注力し、所望の配位不飽和鉄錯体を与える適切な鉄前駆体および反応条件の検討・最適化を行った。また、得られた鉄錯体は単結晶 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から、合成した鉄錯体の配位不飽和性の検証も併せて行った。

#### (2) (1)で開発した鉄触媒によるアルケンの触媒的水素化

(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基質である 1-octene や styrene などの末端アルケンを用いた反応を開発した後に、貴金属化合物においても達成が困難な、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、理論化学的手法を用いた反応機構の解明に関する研究も行った。

#### (3) シリルアニオンを用いた簡便な配位不飽和な第一周期遷移金属錯体の合成法の開発

より簡便かつ広範な第一周期遷移金属錯体の合成へと適用可能な合成手法の開発として、シリルアニオンをケイ素配位子として用い、入手容易な金属塩との反応から、直接的に配位不飽和な金属錯体種を合成する手法を開発した。得られた錯体は単結晶 X 線構造解析や、各種核磁気共鳴スペクトルにより構造決定を行い、その配位不飽和性を明らかにした。併せて、各種 2 電子供与型配位子との反応から、合成した錯体が高度に配位不飽和な構造を有することを見出した。

#### (4) (3)で開発した触媒の触媒機能開発

(3)で合成した一連の配位不飽和な錯体の触媒機能の開発を行った。まず、カルボニル化合物へのヒドロシリル化に対して、温和な反応条件かつ少量の触媒量でも反応を進行可能な、高活性触媒として機能することを見出した。また、水素キャリアとして注目を集めているアンモニアボランからの脱水素化に対しても、高活性を示すことを見出した。

### 4. 研究成果

#### (1) キレート型ケイ素配位子として機能する 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene を持つ鉄錯体の合成と触媒機能

我々は最近、1,2-bis(dimethylsilyl)benzene をキレート型ケイ素配位子として活用することで、配位不飽和な金属錯体が効果的に得られることを見出している。例えば、ロジウム前駆体である Rh(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> と 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene との反応から、配位不飽和なロジウム錯体の合成に成功し、得られた錯体がケトンのヒドロシリル化に対し高い触媒活性を示すことを明らかにしてきた。この知見に立脚し本研究ではまず、1,2-bis(dimethylsilyl)benzene をキレート型ケイ素配

位子として有する鉄錯体の合成を行った。

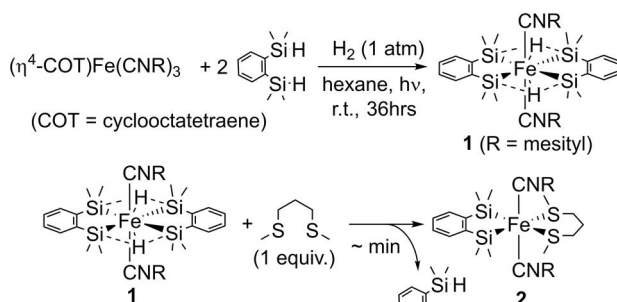
まず、(COT)<sub>2</sub>Fe (COT = cyclooctatetraene) を鉄前駆体として用い、 $\pi$ 受容性配位子である mesityl isocyanide (CNMes) との反応から、( $\eta^4$ -COT)Fe(CNMes)<sub>3</sub> を合成した。次に、得られた鉄錯体を前駆体として用い、鉄に対し 2 当量の 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene を、高圧水銀灯による光照射下、水素雰囲気下で反応させることで、鉄錯体 **1** を合成した (Scheme 1)。合成した鉄錯体 **1** は単結晶 X 線構造解析で構造を決定した。錯体 **1** の ORTEP 図を Figure 1 に示す。この鉄錯体 **1** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、4 つの Si 間に存在する 2 つの H 原子に帰属されるシグナルが -11.5 ppm にケイ素とのサテライト ( $J_{H-Si} = 16.5$  Hz) を伴って観測された。これは、Si...H...Si 間に二次的な結合性相互作用 (secondary interactions between silicon and hydrogen atoms; SISHA) を有することに起因すると考えられる。この鉄錯体 **1** は、極限構造として 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene の 2 つの (H-Si) 部位が鉄に対し  $\eta^2$ -型で配位した構造を持つとみなすこともできる。そこで次に、 $\eta^2$ -(H-Si) 部位の鉄中心からの解離能について検証すべく、鉄錯体 **1** と 1 当量の 2,6-dithiaheptane との反応を検討した。その結果、本反応は室温下で速やかに進行し、対応する鉄錯体 **2** を定量的に与えることが明らかとなった。この結果より、鉄錯体 **1** は、鉄上の 2 つの  $\eta^2$ -(H-Si) 部位の速やかな解離により、配位不飽和な 14 電子鉄活性種を効果的に与えることが確認された。

次に、錯体 **1** の触媒機能の開拓として、アルケンの触媒的水素化への展開を行った。本反応は、従来法ではロジウムやイリジウムなどの貴金属化合物が触媒として用いられ、高活性を示す鉄触媒の例はこれまでほとんど知られていない。一方、本研究では、鉄錯体 **1** が多様なアルケンの触媒的水素化に対し高活性を示すことを見出した。

まず最も水素化が容易な末端アルケンである 1-octene や styrene を基質として用いてアルケンの触媒的水素化を行ったところ、溶媒として 1,2-dimethoxyethane を用い、鉄触媒 0.5 mol% 存在下、1 気圧の水素雰囲気下、80 度で反応は速やかに進行し、2 時間後に対応するアルカンのみを定量的に与えることが分かった。また、1-octene を用いた反応においては、20 気圧の水素加圧下で行

なうことで、触媒量を 0.05 mol% まで低減可能であり、TON = 2,000, TOF = 333 (h) と高効率な反応も可能であることを併せて見出した。また、触媒 **1** のより特徴的な反応性として、本反応において立体障害に対して高い許容性を示すことも見出した。すなわち、比較的水素化の容易な 1 置換もしくは 2 置換アルケンのみならず、より高い立体障害を持ち水素化が困難であることが知られている 3 置換もしくは 4 置換アルケンの水素化に対しても高い触媒活性を示す。例えば、代表的な 4 置換アルケンである 2,3-dimethyl-2-butene を基質として用いた触媒的水素化においては、1 mol% の鉄触媒 **1** 存在下、10 気圧の水素雰囲気下、80 度、6 時間の反応条件下において、定量的に対応するアルカンのみを与える。また同様の反応条件下において、2,3-dimethyl-1H-indene や diethyl isopropylidene malonate などの他の 4 置換アルケンを含む、多様な多置換アルケンの水素化も達成できることを見出した (Scheme 2)。これらの多置換アルケンの水素化は、従来法で用いられているイリジウムやロジウムなどの貴金属触媒においても達成が困難であることが知られており、触媒 **1** は貴金属触媒を超える水素化触媒機能を示すことを見出した。

また共同研究を通して、DFT 計算による反応機構解析を行った。その結果、本触媒反応においては、錯体 **1** からまず 2 つの  $\eta^2$ -(H-Si) 部位の速やかな解離により活性種 **A** が発生し、その後、水素分子を捕捉し **B** が生成する。次に、Fe-Si 結合上での水素分子の活性化が進行し、鍵活性種 **C** を与えることが明らかとなった。この活性種 **C** から、Fe-H 部位が関与したアルケンの挿入と、最終生成物であるアルカンの脱離により触媒サイクルが完結する。上述した通り、これまでアルケンの水素化に対し高活性を示す鉄触媒の報告例は極めて限定的であったが、本研究では、従来とは異なる形式での水素分子の活性化を経由することで、高活性と高い基質許容性の実現を達成し、新しい普遍金属の触媒設計原理を開発した。



Scheme 1. Synthesis and reaction of **1**.

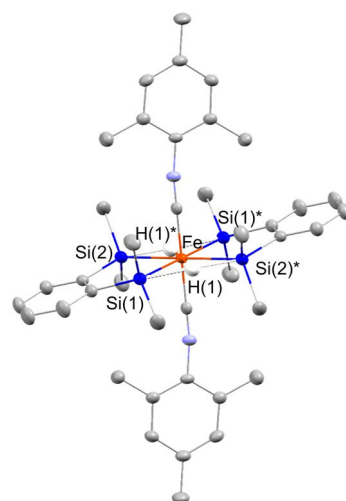
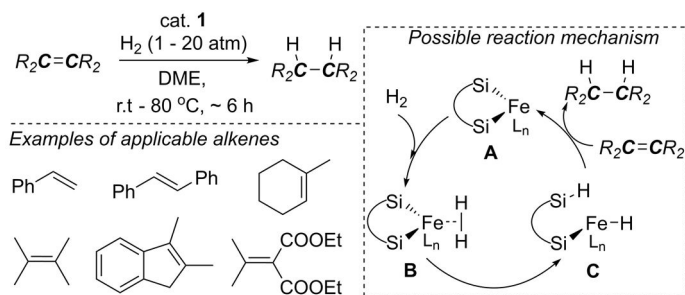


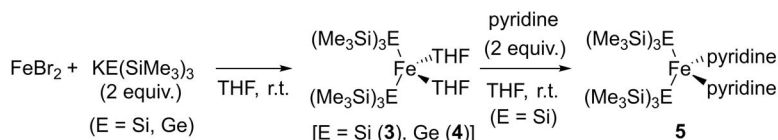
Figure 1. Molecular structure of **1**.



Scheme 2. Hydrogenation of alkenes catalyzed by **1**.

(2) シリルアニオンを用いた簡便な配位不飽和な第一周期遷移金属錯体の合成法の開発と触媒としての応用

次に、より簡便な錯体合成および広範な金属種の活用へと適用可能な、配位不飽和錯体の合成法の確立を指向し、シリルアニオンを用いた錯体合成法の開発へと展開



Scheme 3. Synthesis and reaction of 3 and 4.

した。まず既報に従い  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$  と  $\text{KO}^t\text{Bu}$  との反応から、シリルアニオンのカリウム塩である  $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$  を発生させた。その後、鉄錯体前駆体として、入手容易な鉄塩である  $\text{FeBr}_2$  と反応させることで、鉄ジシリル錯体  $\text{Fe}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2(\text{THF})_2$  (3) を単離収率 89% で得た (Scheme 3)。同様の手法に基づき、 $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_4$  を出発原料として用いることで発生させたゲルミルアニオンと  $\text{FeBr}_2$  との反応から、錯体 3 のゲルマニウム誘導体である錯体 4 も高収率で合成可能である。錯体 3 および 4 の分子構造は単結晶 X 線構造解析で構造を決定し、得られた錯体 3 の ORTEP 図を Figure 2 に示す。その結果、錯体 3 および 4 は鉄上に 2 つのケイ素もしくはゲルマニウム配位子と 2 分子の THF 配位子を持つ、配位不飽和な 14 電子錯体であることが明らかとなった。さらに、これらの錯体において鉄上の THF 配位子は鉄中心から容易に解離することも併せて見出している。例えば、錯体 3 と 2 当量の pyridine との反応は室温下速やかに進行し、配位交換による生成物 5 を定量的に与えた。すなわち鉄錯体 3 および 4 は、高度に配位不飽和な 10 電子活性種 " $\text{Fe}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ " (E = Si, Ge) を反応系中で効果的に発生しうることを見出した。

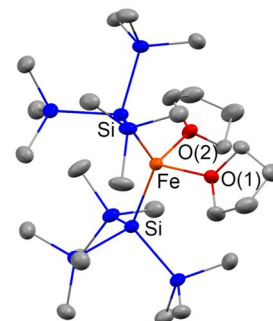
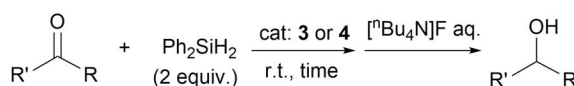
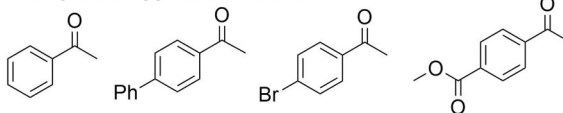


Figure 2. Molecular structure of 3.

次に、得られた錯体の触媒機能の開発を行った。その結果、まず錯体 3 および 4 は、アルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物のヒドロシリル化に対し高い触媒活性を示すことを見出した (Scheme 4)。例えば、錯体 3 による acetophenone の  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  によるヒドロシリル化は、0.5 mol% の触媒 1 存在下、室温、4 時間という非常に温和な条件で完結し、対応するアルコールを定量的に与えた。また 4-acetylbiphenyl のヒドロシリル化は、より低触媒濃度 (0.1 mol%) での反応の完結が可能である。さらに基質として、phenyl 基の 4 位に Br や methyl ester などを有する acetophenone 誘導体を用いても反応は定量的に進行し、高い基質許容性を示すことも併せて見出した。

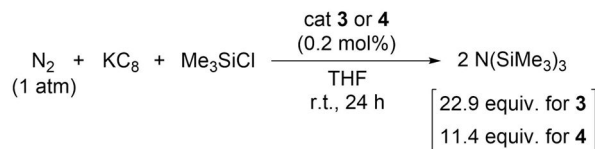


Examples of applicable ketones



Scheme 4. Hydrosilylation of carbonyl compounds catalyzed by 3 and 4.

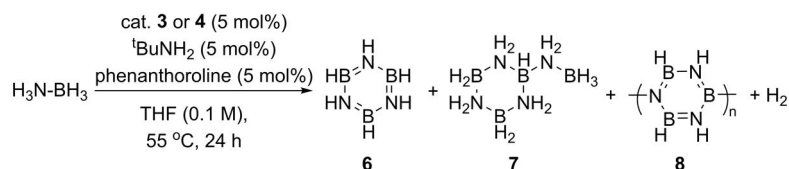
また鉄触媒 3 および 4 は、窒素分子の還元的シリル化に対しても触媒活性を示す。鉄触媒による窒素分子の固定化は、Haber-Bosch 法との関連からの興味もたれ、世界的に近年活発な研究が行われている。本研究では、還元剤として  $\text{KC}_8$  を用い、シリル化剤として  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$  を用いて反応を行うことで、1 気圧の窒素雰囲気下での窒素分子の触媒的還元が室温下で進行し、対応するシリルアミンを与えることを見出した。また本反応において、錯体 3 と 4 の触媒活性を比較したところ、Scheme 5 に示すように錯体 3 の方がやや高い触媒活性を示すことを見出した。



Scheme 5. Reduction of  $\text{N}_2$  catalyzed by 3 and 4.

次に、鉄錯体 3 および 4 を触媒として用いた、水素キャリアからの触媒的水素発生法への展開を行った。アンモニアボラン ( $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ ) は、非可燃性・非爆発性の化合物であるため安全性が高く、また分子量が小さいため水素貯蔵能が非常に高い (19.6 wt%) という特徴を有している。そのため有望な水素キャリアとしての活用が期待されており、アンモニアボランを水素キャリアとし、温和な条件下で水素を効果的に発生させる技術の開発が活発に行われている。従来法においては、触媒として貴金属が多く用いられてきたが、より安価な触媒プロセスへの展開を指向し本研究では、鉄錯体 3 および 4 の触媒としての活用を行った。

まず、鉄錯体 3 および 4 のみを触媒として用い、アンモニアボランからの脱水素化反応を検討したところ、低い触媒活性のみを示すことが分かった。そこで種々反応条件を検討したところ、添加剤として  ${}^t\text{BuOH}$  や  ${}^t\text{BuNH}_2$ 、補助配位子として phenanthroline の共存下で反応を行うこと



Scheme 6. Dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by 3 and 4.

で、反応は効果的に進行することを見出した。最適条件の一例を Scheme 6 に示が、本条件下で反応を行ったところ、転化率 76% で反応が進行することを見出した。本反応は、55 度という温和な条件下で進行することが特徴的である。

さらに最近、シリルアニオンを用いた錯体合成法を、鉄以外の第一周期金属へも適用可能であることを見出している。例えば、入手容易なマンガン塩を前駆体として用い、適切なシリルアニオンを作用させることで、マンガン上にケイ素配位子を導入した配位不飽和な錯体の合成が 1 段階で簡便に達成できることを見出した。併せて、合成したマンガン錯体は、不飽和有機基質のヒドロシリル化に対し高活性を示すことを見出した。すなわち、本研究で開発したシリルアニオンを用いた配位不飽和錯体の合成法は、多様な第一周期金属種への展開も可能な拡張性の高いものであることを明らかにした。

以上のように本研究課題では、キレート型ケイ素配位子もしくはシリルアニオンを用いることで、配位不飽和な錯体種を効果的に合成可能であることを見出した。本研究課題では、特に貴金属代替触媒としての機能開拓が世界的に注目されている鉄錯体の開発を中心に研究を遂行し、鉄上にケイ素配位子を持つ配位不飽和錯体の合成と構造解析、ならびに得られた鉄錯体の触媒機能の開発を重点的に行った。その結果、従来法では貴金属触媒に依存してきたアルケンの触媒的水素化において、貴金属を凌駕する基質適用範囲を示す鉄触媒の開発や、アンモニアボランを水素キャリアとする触媒的水素発生法の開発を達成した。一連の研究を通して、複数のケイ素配位子を金属中心に導入することで高反応性を示す配位不飽和錯体が効率的に合成可能であること、また得られた配位不飽和錯体は高い触媒機能を示すことを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kobayashi Yoshinao, Sunada Yusuke	4. 巻 10
2. 論文標題 A Four Coordinated Iron(II)-Digermyl Complex as an Effective Precursor for the Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 29 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal10010029	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 Kento Shimamoto, Yusuke Sunada	4. 巻 25
2. 論文標題 Dimensionality Expansion of a Butterfly Shaped Pd4 Framework: Constructing Edge-Sharing Pd6 Tetrahedra	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 3761-3765
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805678	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 Yuta Une, Atsushi Tahara, Yasumitsu Miyamoto, Yusuke Sunada, Hideo Nagashima	4. 巻 38
2. 論文標題 Iridium-PPh3 Catalysts for Conversion of Amides to Enamines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 852-862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00835	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 Atsushi Tahara, Shusuke Nagino, Yusuke Sunada, Ryouhei haige, Hideo Nagashima	4. 巻 37
2. 論文標題 Syntheses of Substituted 1,4-Disila-2,5-cyclohexadienes from Cyclic Hexasilane Si6Me12 and Alkynes via Successive Si-Si Bond Activation by Pd/Isocyanide Catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2531-2543
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00302	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 Shogo Arata, Yusuke Sunada	4. 巻 48
2. 論文標題 An isolable iron(II) bis(supersilyl) complex as an effective catalyst for reduction reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 2891-2895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT00116F	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 Sunada, Y.; Ogushi, H.; Yamamoto, T.; Uto, S.; Sawano, M.; Tahara, A.; Tanaka, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Nagashima, H.	4. 巻 140
2. 論文標題 Disilatruthena- and Ferracyclic Complexes Containing Isocyanide Ligands as Effective Catalysts for Hydrogenation of Unfunctionalized Sterically Hindered Alkenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4119-4134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b00812	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 砂田祐輔、永島英夫	4. 巻 75
2. 論文標題 貴金属代替を指向した鉄触媒設計と触媒反応開発	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 1253-1263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Sunada, Y.; Taniyama, N.; Shimamoto, K.; Kyushin, S.; Nagashima, H.	4. 巻 5
2. 論文標題 Construction of a Planar Tetrapalladium Cluster by the Reaction of Palladium(0) Bis(isocyanide) with Cyclic Tetrasilane	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics5040084	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 Ishida, S.; Takeuchi, K.; Taniyama, N.; Sunada, Y.; Nishikata, T.	4. 巻 56
2. 論文標題 Copper-Catalyzed Amination of Congested and Functionalized $\alpha$ -Bromocarboxamides with either Amines or Ammonia at Room Temperature	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11610-11614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201706293	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 Hoshi, K.; Tahara, A.; Sunada, Y.; Tsutsumi, H.; Inoue, R.; Tanaka, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Nagashima, H.	4. 巻 90
2. 論文標題 $\pi$ -CAM mechanisms for the hydrogenation of alkenes by cis- and trans-disilametallacyclic carbonyl complexes (M = Fe, Ru, Os) experimental and theoretical studies	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 613-626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20170004	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 Sunada, Y.; Nagashima, H.	4. 巻 46
2. 論文標題 Disilametallacyclic chemistry for efficient catalysis	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 7644-7655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7DT01275F	査読の有無 無
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, A.; Tanaka, H.; Sunada, Y.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Nagashima, H.	4. 巻 81
2. 論文標題 Theoretical Study of the Catalytic Hydrogenation of Alkenes by a Disilaferracyclic Complex: Can the Fe-Si $\sigma$ -Bond-Assisted Activation of H-H Bonds Allow Development of a Catalysis of Iron?	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10900-10911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.6b01961	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50件（うち招待講演 12件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Catalyst Design for the Iron Catalyzed Reduction Reactions
3. 学会等名 The 2nd Japanese-Sino Symposium on Catalysis for Precision Synthesis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Organosilicon Assisted Construction of Metal Clusters with a Well-defined Architecture
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 臼井涼介, 砂田祐輔
2. 発表標題 窒素およびリン原子を配位部位として有するオリゴシランを用いた10族金属クラスター合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東屋航紀, 砂田祐輔
2. 発表標題 複数のSi-H基を持つヒドロシランを用いたFe, Niシリル錯体の合成と触媒作用
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 環状ケイ素化合物を鋳型とするPdおよびNiクラスター合成
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 小林由尚, 砂田祐輔
2. 発表標題 有機ゲルマニウム配位子を持つ鉄およびマンガン錯体の合成とその触媒作用
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 鈴木拓真, 砂田祐輔
2. 発表標題 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
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 臼井涼介, 砂田祐輔
2. 発表標題 配位性官能基を持つジシランを用いた第10族遷移金属錯体・クラスターの合成
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 東屋航紀, 砂田祐輔
2. 発表標題 Si-H基への酸化的付加を經由した3d金属シリル錯体の合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 臼井涼介, 砂田祐輔
2. 発表標題 配位性官能基を持つケイ素化合物を鋳型とする第10族遷移金属クラスター合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤岬, 砂田祐輔
2. 発表標題 有機ゲルマニウム化合物を鋳型分子として用いた新規錯体・クラスターの合成
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 臼井涼介, 砂田祐輔
2. 発表標題 配位性官能基を持つケイ素化合物を鋳型とする第10族遷移金属クラスター合成
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 環状ポリシランを鑄型分子とする第10族金属クラスター合成
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木拓真, 砂田祐輔
2. 発表標題 キレート型ケイ素配位子を持つ配位不飽和マンガン錯体合成
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒田彰吾, 砂田祐輔
2. 発表標題 配位不飽和マンガン(II)・鉄(II)シリル錯体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 環状ポリシランのSi-Si結合への金属種の挿入を基軸とするPd7核クラスター合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤岬, 砂田祐輔
2. 発表標題 有機ゲルマニウム化合物を用いた選択的な第10族遷移金属錯体・クラスターの合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳澤千夏子, 砂田祐輔
2. 発表標題 Construction of a planar tetranuclear palladium cluster having bridging silylene ligand and application to catalytic hydrogenation of alkenes
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白井涼介、芳賀正明, 砂田祐輔
2. 発表標題 Synthesis of palladium and nickel complexes from the reaction of zero-valent precursors with disilane bearing the coordinating functionality
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤岬, 砂田祐輔
2. 発表標題 有機ゲルマニウム化合物を鋳型とする金属クラスターの合成
3. 学会等名 第8回CSJフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 Pdイソシアニド錯体と有機ケイ素化合物との反応によるPd4核および6核クラスター合成
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 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 Si-Si結合への金属の挿入を利用したバタフライ型Pd4核クラスター合成
3. 学会等名 結合切断化学と分子合成シンポジウム(第9回サブウェイセミナー)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 Si-Si結合への金属の挿入を利用したバタフライ型Pd4核クラスター合成
3. 学会等名 錯体化学討論会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Organopolysilane as the Template to Construct the Palladium Clusters
3. 学会等名 28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC- 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 貴金属代替触媒の設計・合成・応用
3. 学会等名 第4回上智大 - 横浜国大有機金属合同セミナー（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 Template Synthesis of the Planar Palladium Cluster Molecules
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 島本賢登, 砂田祐輔
2. 発表標題 10族金属のSi-Si結合への挿入を利用したクラスター合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒田彰吾, 砂田祐輔
2. 発表標題 有機ケイ素配位子を持つ配位不飽和3d遷移金属錯体の開発とその反応性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sunada, Y.; Arata, S
2. 発表標題 Synthesis of Iron(II) and Manganese(II) Complexes Bearing Supersilyl Ligands
3. 学会等名 IRCCS-JST CREST Joint Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒田彰吾, 砂田祐輔
2. 発表標題 有機ケイ素配位子を持つ3d遷移金属錯体の開発
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ, タワーホール船堀
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 砂田祐輔, 灰毛遼平, 谷山暢啓, 大塚恭平, 久新莊一郎, 永島英夫
2. 発表標題 環状有機ケイ素化合物を活用した平面状Pdクラスターの鑄型合成
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 砂田祐輔, 灰毛遼平, 谷山暢啓, 大塚恭平, 久新莊一郎, 永島英夫
2. 発表標題 環状有機ケイ素化合物を鑄型とするPdクラスターの合成
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 砂田祐輔, 大塚恭平, 久新莊一郎, 永島英夫
2. 発表標題 環状ケイ素化合物を鋳型とする平面状パラジウムクラスター分子の合成
3. 学会等名 第6回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 II, Yuto; TAHARA, Atsushi; KAWAMURA, Mitsunobu; SUNADA, Yusuke; NAGASHIMA, Hideo
2. 発表標題 Controlled radical polymerization by iron(III) complexes bearing Me3TACN ligands
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 TAHARA, Atsushi; NAGINO, Shunsuke; SUNADA, Yusuke; HAIGE, Ryohei; NAGASHIMA, Hideo
2. 発表標題 Syntheses of Substituted 1,4-Disila-2,5-cyclohexadienes from Cyclic Hexasilane Si <sub>6</sub> Me <sub>12</sub> and Alkynes via Successive Si-Si Bond Activation by Pd / Isocyanide Systems
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田原淳士, 砂田祐輔, 星香花, 田中宏昌, 塩田淑仁, 吉澤一成, 永島英夫
2. 発表標題 ジシラメタラサイクル骨格を有する遷移金属錯体(M=Fe, Ru, Os)を用いたアルケンの水素化に関する理論研究
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野田大輔、真川淳嗣、作田晃司、田原淳士、砂田祐輔、永島英夫
2. 発表標題 高溶解性遷移金属塩触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応
3. 学会等名 第21回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Synthesis of palladium nanosheets by using the cyclic polysilane as the template
3. 学会等名 CNRS Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 ケイ素の特性を活かした触媒・クラスター開発
3. 学会等名 群馬大学 元素科学国際教育研究センター 元素機能科学プロジェクトセミナー (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Highly Effecient Iron-Complex-Catalyzed Hydrosilylation
3. 学会等名 NTU-UTokyo Joint Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 遷移金属とケイ素の協働作用を基軸とする錯体・触媒開発"
3. 学会等名 山口大学大学院創成科学研究科 第54回常盤台コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Design and Synthesis of New Iron Catalysts Showing Signs of Coordinative Unsaturation
3. 学会等名 Catalysis and Fine Chemicals (C&FC 2016) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 ケイ素と遷移金属の協働効果の活用を指向した錯体・触媒開発
3. 学会等名 中央大学大学院理工学研究科 有機元素化学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Design and Synthesis of Diamagnetic Iron-Dicarbonyl Catalyst Bearing a Disilaferrocene Skeleton
3. 学会等名 Base Metal Catalysis Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Design and Synthesis of Iron-Dicarbonyl Catalyst Bearing a Disilaferracycle Skeleton
3. 学会等名 JST-NTU Joint Seminar on Sustainable Synthesis and Catalysis (The 50th Anniversary of Singapore-Japan Diplomatic Relations (SJ50)) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 中西崇一朗、田原淳士、河村充展、砂田祐輔、永島英夫
2. 発表標題 溶媒によって安定化された単核鉄錯体を用いた原子移動ラジカル重合反応
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 野田大輔、田原淳士、砂田祐輔、永島英夫
2. 発表標題 鉄およびコバルトカルボン酸塩とイソシアニド配位子を用いたアルケンのヒドロシリル化触媒の開発
3. 学会等名 第63回有機金属化学討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 TAHARA, Atsushi; TANAKA, Hiromasa; SUNADA, Yusuke; SHIOTA, Yoshihito; YOSHIKAWA, Kazunari; NAGASHIMA, Hideo
2. 発表標題 Theoretical Studies of the Catalytic Hydrogenation of Alkenes by a series of Disilametallacyclic iron and ruthenium Complexes
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 砂田 祐輔・大串 元・山本 泰士・宇都 翔子・田原 淳士・永島 英夫
2. 発表標題 イソシアニド配位子およびジシラメタラサイクル骨格をもつルテニウム触媒による多置換アルケンの触媒的水素化
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 HOSHI, Konoka; TAHARA, Atsushi; SUNADA, Yusuke; TANAKA, Hiromasa; SHIOTA, Yoshihito; YOSHIKAWA, Kazunari; NAGASHIMA, Hideo
2. 発表標題 A Theoretical Study of the Catalytic Hydrogenation of Alkenes by Disilaryluthenacyclic Complexes
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yusuke Sunada, Hideo Nagashima	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 417-434
3. 書名 Organosilicon Chemistry	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>3次元構造を持つサブナノサイズ金属クラスター分子の高効率的合成に成功  <a href="https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/news/3046/">https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/news/3046/</a></p>
--

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