

令和 2 年 8 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19082

研究課題名(和文)遷移金属-典型金属結合上での基質活性化を鍵とする触媒反応の開発

研究課題名(英文)Activation of H-H, Si-H, and C-H bonds on the transition metal-main metal bond: Fundamental studies and applications to catalysis

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) 4,800,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、触媒反応機構において、従来の常識である遷移金属上での基質活性化ではなく、遷移金属-典型金属結合上での基質活性化が新反応開発の鍵であることを、理論的、実験的研究で実証した。とくに、非古典的ケイ素-水素結合活性化を伴うルテニウムジシラメタラサイクル触媒によるカルボニル化合物の効率的ヒドロシリル化の成功に引き続き、イリジウムジシラメタラサイクル種におけるケイ素-水素結合の非古典的活性化が示唆された。これをもとに、アミドからエナミンへの変換反応を高い触媒効率、高い官能基選択性を実現し、共役エナミンをドナーとした特異的な蛍光特性を持つドナー・アクセプター化合物の合成に展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

極めて高い触媒効率、反応選択性での触媒的有機・高分子合成反応は、低環境負荷での医農薬、機能性材料開発の鍵とされている。その実現には、新しい触媒、触媒反応設計概念の確立が求められる。本研究では、従来信じられてきた「反応基質の結合活性化は遷移金属上で起こる」触媒反応から、「結合活性化は遷移金属-典型金属上で起こる」触媒反応へのパラダイムシフトを理論的、実験的に実証し、その応用例として、イリジウム-ケイ素上で起こることが示唆されている、ケイ素-水素結合活性化がドナー・アクセプター型-共役エナミンを基盤とした新規蛍光材料合成に有用であることを示した。

研究成果の概要(英文):The present experimental and theoretical research realized a paradigm shift on the mechanisms of catalytic reactions, in which unconventional bond activation of reactants occurring on a transition metal-main group metal bond is more common and useful for developments of highly efficient catalytic reactions. The outstanding results are exemplified by highly efficient hydrosilylation of carbonyl compounds by ruthenium-disilametallacycle catalysts and highly efficient conversion of tertiary amides to enamines with excellent functional group compatibility. The latter was suggested to be achieved by the silicon-hydrogen bond activation on the iridium-silicon bond. The reaction applied synthesis of new donor-acceptor compounds showing unique photo-luminescence properties.

研究分野：有機金属化学

キーワード：非古典的結合活性化 遷移金属 典型金属結合 ジシラメタラサイクル ヒドロシリル 均一系触媒反応 還元反応 カルボニル化合物

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、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体を用いる均一系触媒反応においては、「反応基質の活性化、とくに、反応に關与する結合の切断、は遷移金属中心上で起こる」ことが広く受け入れられている。水素やヒドロシランは典型的な触媒による結合活性化が必要な基質であり、均一系触媒では 1 つの金属中心を含む遷移金属錯体種の金属中心が、水素分子の水素-水素結合や、ヒドロシランのケイ素-水素結合を、金属がそれぞれの結合間に挿入する形で活性化する。この酸化的付加反応と呼ばれる活性化後、生じた金属ヒドリドや金属ケイ素結合がアルケンやカルボニル化合物のような不飽和結合と反応し、触媒的に不飽和結合を水素化、あるいはヒドロシリル化を達成する。これに対して、酸化的付加反応を経由しない水素の活性化を含む触媒反応がありうることは、野依のルテニウムアミド錯体触媒によるケトンへの不斉水素化、水素移動反応で実験的、理論的に示されているが、この「非古典的水素-水素結合活性化」が水素、金属としてのルテニウム、反応基質としてのカルボニル化合物を超えて拡大する試みは多くなかった。^{1,2}

本研究チームはこれまでに、カルボニル化合物の触媒的ヒドロシリル化反応において、2 つの Si-H 基が近接して存在するヒドロシランを用いると、反応が大幅に加速され、温和な条件でのカルボニル化合物還元反応を達成した。その成果のまとめは、一連の合成研究、機構研究双方の面から 2 つの総合論文として発表している。^{3,4} 研究過程において、特異的なヒドロシリル化は、2 つの Si-H 基が金属中心と相互作用して生じるジシラメタラサイクル中間体を含む、1 → 2 → 3 → 4 を経由した下図左のサイクルで進行することを明らかにした。

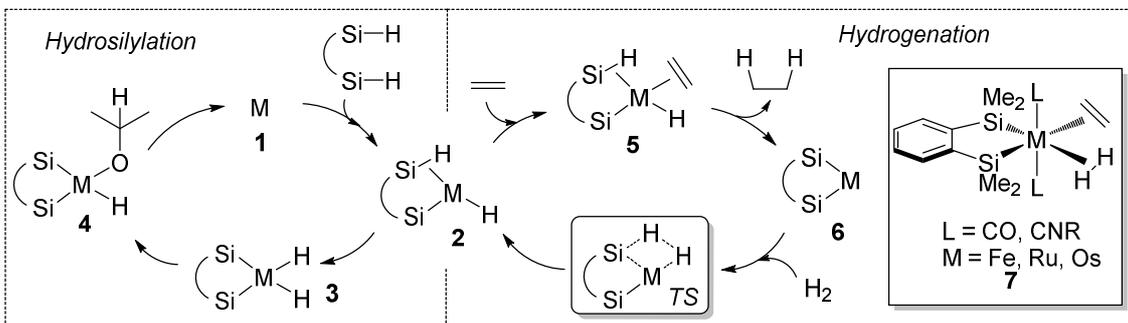


図1 ジシラメタラサイクル中間体を経由するカルボニル化合物のヒドロシリル化反応(左)と非古典的水素-水素結合活性化を経由したアルケンの水素化反応(右)

一方、一連の鉄、ルテニウムジシラメタラサイクル錯体に関する研究では、ジシラメタラサイクル中間体 7 を触媒サイクルの出発点とし、中間体 2 → 5 → 6 を経由するアルケンの水素化ルートを発見した。^{5,6} その機構的特徴は遷移状態 TS の存在であり、ここでは、上図の非古典的結合活性化、すなわち、水素の活性化は遷移金属上ではなく、遷移金属-ケイ素結合上で起こる。申請者の作業仮説は、多様な遷移金属(M)と典型金属(E)の結合を持つ化合物を用い、適切な M と E を選択すれば、この非古典的結合活性化が水素に限らず、多様な結合の非古典的な切断が起こりうる、これは新触媒反応の糸口となる、というものである。

2. 研究の目的

本研究においては、遷移金属錯体を用いる均一系触媒反応において広く受け入れられている、「反応基質の活性化、とくに、反応に關与する結合の切断、は遷移金属中心上で起こる」ことが、適切に設計された遷移金属-典型金属結合を持つ錯体では、「反応基質の活性化、とくに、反応に關与する結合の切断は、遷移金属中心ではなく、遷移金属-典型金属結合上で起こる」というパラダイムシフトを実証することを目的とし、錯体化学実験、DFT 計算、有機合成実験の 3 つを駆使して実施した。活性化する結合として、最終目標としての炭素-水素結合も視野に入れつつ、水素分子の H-H 結合、ヒドロシランのケイ素-水素結合を主たる対象とする一方、遷移金属と結合する典型元素としては、第 14 族元素、とくにケイ素に目標を絞った。下図右に古典的な水素-水素、ケイ素-水素結合の遷移金属中心上での活性化様式、左では、本研究が目指す金属-ケイ素上での水素-水素、ケイ素-水素結合の非古典的な活性化様式を示す。反応開発目標としては、従来の遷移金属錯体触媒では達成できない、特異的に高い活性、選択性を有する反応、とくに不活性結合活性化を含む有機合成反応を、遷移金属-典型金属結合を持つ化合物で開発することを目的としておこなった。

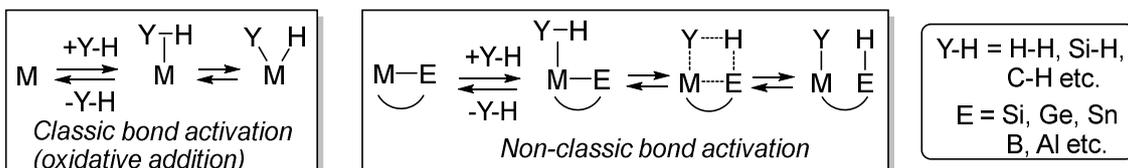


図2 古典的(左)、非古典的結合活性化(右)の概念図。本研究では、Y-H として H-H、Si-H、E として Si を用いた研究を実施した。

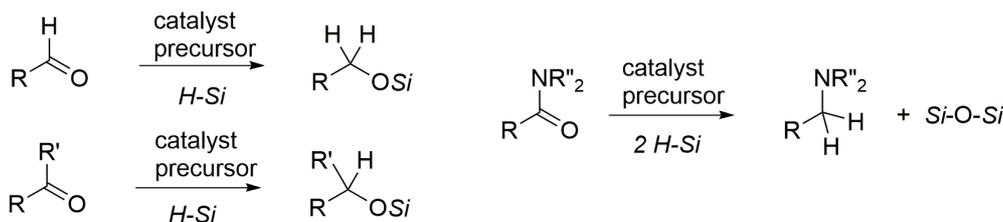
3. 研究の方法

均一系触媒反応機構のパラダイムシフトと、それを利用した高活性、高選択的触媒的合成反応の開発という大きな課題に対し、本研究では、2年間の研究期間で、このパラダイムシフトが実現することを実証する萌芽的な成果を得ることを具体的目標とし、まず、活性化結合と反応する基質の拡張を目指した(1)非古典的ケイ素 水素結合活性化を経由するカルボニル化合物の水素化反応、第2に、金属の拡張を目指した(2)ジシラメタラサイクル中間体を経由するイリジウム触媒を用いるアミドからエナミンへの変換反応の改良、第3に、効率的な反応開発の成果を応用した(3)イリジウム触媒を用いるドナー・アクセプター型 共役エナミン合成の蛍光分子への開発の3段階で研究を実施した。研究方法としては、3つの手法を駆使する。まず、触媒前駆体、あるいは、触媒反応中間体前駆体やドーマント種を錯体化学的手法で単離、構造解析、溶液中の動態解析を実施する。次に、計算科学(DFT計算)を用いて触媒前駆体からの触媒活性種の発生経路、触媒サイクルに含まれる素反応過程の解析、全触媒サイクル計算をおこなう。並行して、合成化学的手法を用いて、新規触媒の触媒機能の検討(触媒活性と反応選択性)、反応基質の拡大と官能基耐性、機能性材料への応用を実施した。

4. 研究成果

(1) 非古典的ケイ素 水素結合活性化を経由するカルボニル化合物の水素化反応⁷

図1(右)で示した水素の非古典的結合活性化を経由した反応は、金属として鉄、ルテニウム、反応基質としてアルケンを用いた場合に効率的に進行することが実験的に証明され、その機構はDFT計算により支持されている。^{5,6} 研究の第一段階は、対象とする結合を水素 水素結合からケイ素 水素結合に拡張すること、および、反応基質の炭素 炭素二重結合から炭素 酸素二重結合への拡張である。局限構造式で書くと、鉄、および、ルテニウムジシラメタラサイクルに2つのSi-H結合と2つの一酸化炭素が配位した錯体は、実際には形式的に金属と2つの水素、4つのケイ素原子が結合し、ケイ素と水素の間に二次的な相互作用を持つユニークな構造を持つ。これら2つの錯体はいずれもカルボニル化合物のヒドロシラン還元によるアルデヒド、ケトン、エステルからシリルエーテル、3級アミドから3級アミンの合成(式1)に活性を持つが、本研究ではとくに、ルテニウムジシラメタラサイクル錯体は、ケトン、アルデヒドのシリルエーテルへの還元、触媒回転数10万回という、極めて高い活性を示すことを明らかにした。これは知られている他の触媒より高い。この触媒反応の反応経路を、カルボニル化合物としてホルムアルデヒド、ヒドロシランとして(CH₃)₂SiH₂を用いてDFT計算により解析したところ、触媒前駆体となるジシラメタラサイクル錯体(図3中のcatalyst precursor)の最安定化構造から構造Aへの異性化を経て可逆的に触媒活性種B1を生成する経路が円滑に進行することが示唆された。次に、B1はRu()ジカルボニルジシラメタラサイクル種に2分子の(CH₃)₂SiH₂のSi-H基が1つずつ配位している。Si-H結合の活性化がB1のRu-Si結合上で、極めて低いエネルギー障壁で起こることが計算から明確に示され、この高効率の触媒反応が非古典的な結合活性化を経由することが



式1 ルテニウムジシラメタラサイクルを触媒としたカルボニル化合物のヒドロシラン還元

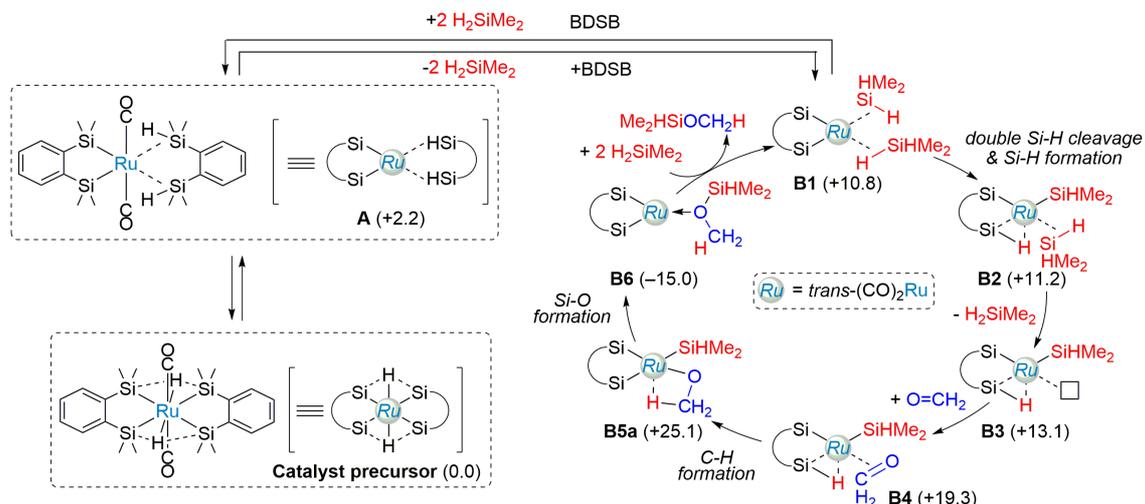


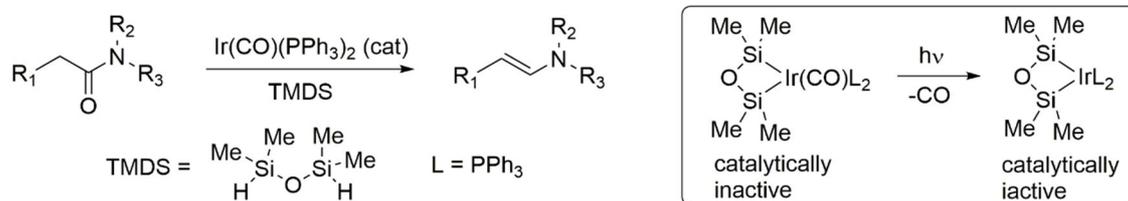
図3 非古典的 Si-H 活性化を含む触媒サイクル

示された。非古典的 Si-H 結合活性化は、当該の Ru-Si 結合と 2 つの Si-H 結合の組み換えを誘発して中間体 B2 を生成する。組み換え反応は酸化的付加を経由しない。B2 から B3、B4、B5a、B6 を経由して触媒サイクルが完結するが、これらの素反応いずれも低エネルギー障壁で反応が進行する。計算結果は、触媒前駆体から触媒活性種が発生すれば、ほぼ自発的に反応が進行することを示唆しており、明らかに非古典的結合活性化が高効率の反応の鍵となっている。

(2) ジシラメタラサイクル中間体を経由するイリジウム触媒を用いるアミドからエナミンへの変換反応⁸

(1)で述べたルテニウムジシラメタラサイクルが容易に非古典的な Si-H 結合の活性化を起こす要因は、ジシラメタラサイクルが環状構造を持つために熱力学的に安定であることに起因する。金属 ケイ素結合を持つ化合物の多く、とくに、触媒中間体のような反応活性な金属 ケイ素種は反応性に富むため、非古典的な結合活性化により生じる化学種は不安定で分解しやすい。例えば、図 3 の中間体 B1 に含まれる 2 つの Si-H 結合の金属への配位は不安定であるが、中間体 B2 に含まれるジシラメタラサイクル中の配位 Si-H 基はキレート効果により安定化され、極めて高速にサイクルを繰り返す触媒反応においても失活せずに反応する。言い換えれば、ジシラメタラサイクル中間体は、非古典的な結合活性化を含む効率的な触媒反応の鍵となる。

イリジウム錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ を触媒とし、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(TMDS)をヒドロシランとして用いると、極めて高い触媒効率で 1 位にプロトンを持つ 3 級アミドをエナミンへと変換できることはすでに報告している(式 2 左)。今回、この反応がジシラメタラサイクル中間体の非古典的 Si-H 結合活性化を経由する可能性を、式 2 右に示すように、TMDS と $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ から生成し、触媒反応溶液中にも存在するイリジウムジシラメタラサイクル(触媒活性はほとんどない)から、CO を光照射で脱離させることにより、高い触媒活性を持つ配位不飽和ジシラメタラサイクル種が発生することを見出した。このジシラメタラサイクル種が TMDS の Si-H を非古典的結合を活性化している可能性が高い。この知見を活用して、触媒活性を持つイリジウム種をスクリーニングし、簡便な触媒活性種発生法への展開に成功した。



式 2 エナミン合成式(左)とジシラメタラサイクルからの触媒活性種(右)

(3) イリジウム触媒を用いるドナー・アクセプター型 共役エナミン蛍光分子への開発⁹

イリジウム触媒を用いる 1 位に水素を持つ 3 級アミドのエナミンへの転換反応は、(2)においてジシラメタラサイクル中間体の存在を確認したことにより、非古典的結合活性化が Si-H 結合の円滑な活性化に寄与し、触媒の高い活性を与えている可能性が示唆された。そこで、この高い活性を利用して機能性材料への展開を検討した。ドナー・アクセプター構造を持つ色素は、そのドナー・アクセプター部位の構造設計により、吸収波長、発光波長が調整できるため発光材料として注目される。エナミン、とくに、広く共役したエナミン(共役エナミン)はドナーとしての性質を持ち、正孔輸送層への応用が示唆されている。今回、共役エナミンに適切なアクセプターを導入し、新規ドナー・アクセプター蛍光色素の開発研究を行った。鍵となったのは、アクセプター官能基の多くが一般の還元剤に鋭敏であり、副反応を誘発するのに対し、反応性が高い触媒活性とともに、アクセプター官能基に広範なイリジウム触媒を用いるエナミン合成を利用して実現を図った。図 4 に合成したエナミンの代表例を示す。これらに対応する 1 位に水素を持つ 3 級アミドから容易に合成され、アミドに存在するアクセプター官能基を反応させることなく、アミドをエナミンへと変換できる。

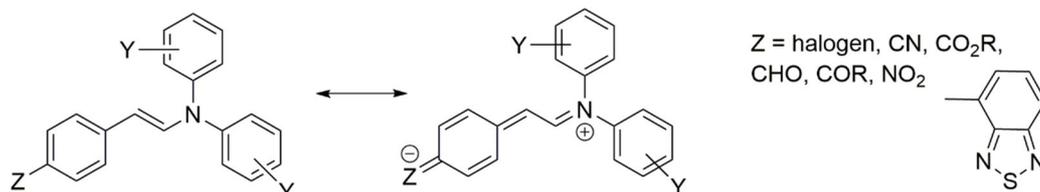


図 4 ドナー・アクセプター型エナミン、

合成したエナミンの 共役エナミンの吸収、発光特性を詳細に調査し、溶液中で比較的高い蛍光収率と典型的なソルバトクロミズムを示す分子を新たに見出した。図 5 はその代表的な例である。材料としての有用性は、溶液発光よりも固体状態での発光のほうが高いが、合成した一連のドナー・アクセプター 共役エナミンのうちいくつかは、固体発光を示す。

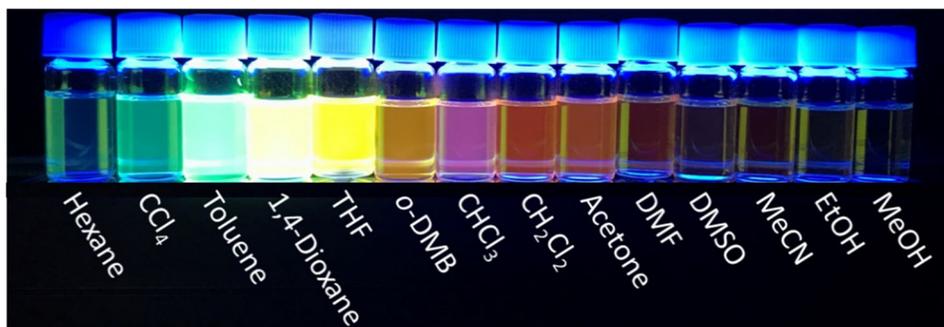


図5 エナミン (図5の Z=NO₂, Y=H の化合物) の蛍光ソルバトクロミズム

図4に一般式で示した化合物、および、他に合成した化合物を合わせて構造と色素としての相関図を作り、これらが計算科学により一定の誤差範囲で予測しうることを明らかにした。これにより、望む性質を持つドナー・アクセプター型 共役エナミン色素の自在合成へとつながった。

(4) 本研究の成果の評価と今後の課題

本研究では、触媒反応機構において、従来の常識である遷移金属上での基質活性化ではなく、遷移金属 典型金属結合上での基質活性化が新反応開発の鍵であることを、ルテニウムジシラメタラ錯体触媒を用いるカルボニル化合物のヒドロシラン還元を例に、理論的、実験的研究で実証した。この成果は、配位不飽和なイリジウムジシラメタラサイクル種の触媒活性の確認により、イリジウム ケイ素結合上でケイ素 水素結合を活性化することにより、アミドからエナミンへの変換反応を高い触媒効率で達成できることを示唆した。事実、高い触媒活性に、高い官能基選択性を合わせて、エナミンをドナーとした特異的な蛍光特性を持つ一連のドナー・アクセプター化合物の合成に成功した。極めて高い触媒効率、反応選択性での触媒の有機・高分子合成反応は、低環境負荷での医薬品、機能性材料開発の鍵とされている。その実現には、新しい触媒、触媒反応設計概念の確立が求められる。本研究では、従来信じられてきた「反応基質の結合活性化は遷移金属上で起こる」触媒反応から、「結合活性化は遷移金属 典型金属上で起こる」触媒反応へのパラダイムシフトを理論的、実験的に実証し、その応用例として、イリジウム ケイ素上で起こるケイ素 水素結合活性化が新規蛍光材料合成に有用である可能性を示した。一連のイリジウム触媒を用いるエナミン合成については、招待論文を執筆、発表している。¹⁰

本研究は2年間で順調に成果を創出したが、残る課題として、イリジウムジシラメタラサイクル種の Ir-Si 結合が、いかに触媒サイクルの中で Si-H 結合活性化に貢献しているか、については、計算科学的な検討を共同研究先と実施しているが、いくつかの課題があり、結論に至っていない。北海道大学の長谷川淳也教授、東京都立大学の中谷直樹准教授との共同研究で、一足先にロジウム触媒を用いるアルケンのヒドロシリル化の機構計算を発表しており、¹¹この成果も参考にしつつ、理論的証明の検討を継続予定である。

文献

1. Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(12), 2008-22. DOI: 10.1002/1521-3773(20020617)41:12<2008::aid-anie2008>3.0.co;2-4 (代表的 Accounts)
2. Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578-2592. DOI: 10.1002/anie.200603224 (遷移金属 典型金属元素による 結合活性化が起こりうるという提案)
3. Nagashima, H. *Synlett* **2015**, *26*(7), 866-890. DOI: 10.1055/s-0034-1379989
4. Sunada, Y.; Nagashima, H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7644-7655. DOI: 10.1039/C7DT01275F
5. Nagashima, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*(5), 761-775. DOI: 10.1246/bcsj20170071
6. 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*(11), 4119-4134. DOI: 10.1021/jacs.8b00812
7. Tahara, A.; Sunada, Y.; Takeshita, T.; Inoue, R.; Nagashima, H. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11192-11195. DOI: 10.1039/C8CC04780D (本研究の成果)
8. Une, Y.; Tahara, A.; Miyamoto, Y.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *Organometallics* **2019**, *38*(4), 852-862. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00835(本研究の成果:Backcoverに採用)
9. Tahara, A.; Kitahara, I.; Sakata, D.; Kuninobu, Y.; Nagashima, H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*(23), 15236-15254. DOI: 10.1021/acs.joc.9b02267 (本研究の成果)
10. Tahara, A.; Nagashima, H. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *in press*. DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.151423 (本研究の成果)
11. Zhao, L.; Nakatani, N.; Sunada, Y.; Nagashima, H.; Hasegawa, J. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*(13), 8552-8561. DOI: 10.1021/acs.joc.9b00959 (本研究に関連した成果)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0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 CC and CO Double Bonds with Tertiary Silane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 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 pi-Conjugated Enamines: Functional Group-Compatible Synthesis from Amides and Their Photoabsorption and Photoluminescence Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 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. Tahara, H. Nagashima	4. 巻 61
2. 論文標題 Recent topics of iridium-catalyzed hydrosilylation of tertiary amides to silylhemiaminals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 151423-151431
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 Une Yuta, Tahara Atsushi, Miyamoto Yasumitsu, Sunada Yusuke, Nagashima Hideo	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 Tahara Atsushi, Sunada Yusuke, Takeshita Takashi, Inoue Ryoko, Nagashima Hideo	4. 巻 54
2. 論文標題 Remarkably high catalyst efficiency of a disilaruthenacyclic 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 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 H. 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 H. 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 (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 pai-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 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 pai-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 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 3.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)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideo Nagashima
2. 発表標題 4.Catalytic Hydrogenation Reactions by New Organometallic Catalysts
3. 学会等名 PACCON 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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 21
3. 書名 Organosilicon Chemistry: Novel Approach and Reactions	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機光学材料	発明者 國信洋一郎、金井	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/31419	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究室HP http://nagashima-lab.cm.kyushu-u.ac.jp/
--

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)	