

【研究課題名】

金属間多重結合錯体の  $\delta$  型 d 軌道による感応性発現メカニズムと触媒作用の理論研究

【各研究項目の連携状況】

領域内の他の研究グループとの連携状況（予定を含む）について、①簡略化した共同研究内容②連携研究代表者姓（研究項目班）③共著論文の有無（件数）を研究内容毎に記載

①ピンサー型配位子をもつ P 化合物の合成と触媒作用、②山本陽介（A01）、③ 無（投稿準備尾中）

①W および Mo シラノン錯体の触媒作用の実験および理論研究、②上野圭司（A01）、③ 有

①ホスホラニドを用いた Frustrated Lewis Pair によるアンモニアボランの脱水素化反応、②狩野直和（A01）、③ 無

①W シラアルデヒド錯体の結合と構造、②橋本久子（A03）、③ 有

①Ir ヒドリド錯体による Si-Cl および Ge-Cl 結合の活性化反応、②松坂裕之、中沢浩（A03）、③ 有

①Ir および Rh 錯体による Si-F 結合の活性化反応、②中沢浩（A03）、③ 有

【研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用）】

博士研究員を 1 名（4 ヶ月間）雇用し、上に述べた複数の共同研究に従事した。特に、上野圭司(A03)との共同研究「Mo および W シラノン錯体の構造と反応過程」に関する理論計算を行い、反応機構を解明すると共に、溶媒効果と中心金属により反応経路が変化して行く理由を明快に説明することに成功した。

【原著論文】

1. S. Aono, T. Mori, \*S. Sakaki, “3D-RISM-MP2 Approach to Hydration Structure of Pt(II) and Pd(II) Complexes: Unusual H-Ahead Mode vs Usual O-Ahead One,” *J. Chem. Theory Comput.*, **12**, 1189–1206 (2016).
2. ©T. Fukuda, \*H. Hashimoto, S. Sakaki, \*H. Tobita, “Stabilization of a Silaldehyde by its  $\eta^2$  Coordination to Tungsten,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 188–192 (2016).
3. ©\*H. Kameo, K. Ikeda, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, “Experimental and theoretical studies of Si-Cl and Ge-Cl sigma-bond activation reactions by iridium-hydride,” *Dalton Trans.*, **45**, 7570-7580 (2016).
4. ©H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, \*H. Nakazawa, “Transition-Metal-Mediated Cleavage of Fluoro-Silanes under Mild Conditions,” *Chem. A Euro. J.* **22**, 2370-2375 (2016).
5. K. Semba, K. Ariyama, H. Zheng, R. Kameyama, \*S. Sakaki, \*Y. Nakao, “Reductive Cross-Coupling of Conjugated Arylalkenes and Aryl Bromides with Hydrosilanes by Cooperative Palladium/Copper Catalysis,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 6275 (2016).
6. G. Zeng, \*S. Maeda, T. Taketsugu, \*S. Sakaki, “Theoretical Study of Hydrogenation Catalysis of

Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide with Ammonia-Borane by Pincer-Type Phosphorus Compounds: Theoretical Prediction,” *ACS Cat.*, **6**, 4859-4870 (2016).

7. M. Nakagaki, \*S. Sakaki, “Hetero-dinuclear complexes of 3d metals with a bridging dinitrogen ligand: theoretical prediction of the characteristic features of geometry and spin multiplicity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 26365-26375 (2016). (Hot paper)
8. G. X. Zeng, \*S. Maeda, T. Taketsugu, \*S. Sakaki, “Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide with Ammonia-Borane by Pincer-Type Phosphorus Compounds: Theoretical Prediction,” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13481-13484 (2016).
9. S. Okumura, S. W. Tang, T. Saito, K. Semba, \*S. Sakaki, \*Y. Nakao, “para-Selective Alkylation of Benzamides and Aromatic Ketones by Cooperative Nickel/Aluminum Catalysis,” *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 14699-14704 (2016).
10. V. Singh, Y. Nakao, \*S. Sakaki, \*M. M. Deshmukh, “Theoretical Study of Nickel-Catalyzed Selective Alkenylation of Pyridine: Reaction Mechanism and Crucial Roles of Lewis Acid and Ligands in Determining the Selectivity,” *J. Org. Chem.*, **82**, 289–301 (2017).
11. T. Yang, R. Fukuda, S. Hosokawa, T. Tanaka, \*S. Sakaki, \*M. Ehara, “A Theoretical Investigation on CO Oxidation by Single-Atom Catalysts M1/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Pd, Fe, Co, and Ni),” *ChemCatChem*, **9**, 1222 – 1229 (2017)
12. ©T. Muraoka, H. Kimura, G. Trigagema, M. Nakagaki, \*S. Sakaki, \*K. Ueno, “Reactions of Silanone(silyl)tungsten and -molybdenum Complexes with MesCNO, (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub>, MeOH, and H<sub>2</sub>O: Experimental and Theoretical Studies,” *Organometallics*, **36**, 1009–1018 (2017).
13. Y. Chen, \*S. Sakaki, “Mo–Mo Quintuple Bond is Highly Reactive in H–H, C–H, and O–H  $\sigma$ -Bond Cleavages Because of the Polarized Electronic Structure in Transition State,” *Inorg. Chem.*, **56**, 4011–4020 (2017).

#### 【総説・解説】

1. W. Guan, G. X. Zeng, H. Kameo, Y. Nakao, S. Sakaki, “Cooperative Catalysis of Combined Systems of Transition-Metal Complexes with Lewis Acids: Theoretical Understanding,” *Chem. Rec.*, **16**, 2405-2425 (2016).

#### 【新聞等の媒体掲載， 学術雑誌表紙掲載等】

2016年5月14日： 「イリジウムヒドリド錯体による Si-Cl および Ge-Cl シグマ結合の活性化に関する実験および理論研究」が *Dalton Trans.* の表紙に掲載

2016年10月14日： 「3d 金属によるヘテロ二核金属錯体のスピンおよび電子状態制御に関する理論研究」が *Phys. Chem. Chem. Phys.* の表紙に掲載