

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 4 日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/133017 A1

(51) 国際特許分類:

<i>C07F 19/00</i> (2006.01)	<i>C07C 41/26</i> (2006.01)
<i>B01J 31/22</i> (2006.01)	<i>C07C 43/23</i> (2006.01)
<i>C07C 5/03</i> (2006.01)	<i>C07C 209/50</i> (2006.01)
<i>C07C 9/16</i> (2006.01)	<i>C07C 211/27</i> (2006.01)
<i>C07C 13/10</i> (2006.01)	<i>C07C 211/29</i> (2006.01)
<i>C07C 13/18</i> (2006.01)	<i>C07C 213/00</i> (2006.01)
<i>C07C 15/073</i> (2006.01)	<i>C07C 217/58</i> (2006.01)
<i>C07C 15/18</i> (2006.01)	<i>C07C 227/00</i> (2006.01)
<i>C07C 29/14</i> (2006.01)	<i>C07C 229/38</i> (2006.01)
<i>C07C 29/143</i> (2006.01)	<i>C07D 223/04</i> (2006.01)
<i>C07C 29/147</i> (2006.01)	<i>C07F 7/08</i> (2006.01)
<i>C07C 31/135</i> (2006.01)	<i>C07B 61/00</i> (2006.01)
<i>C07C 33/20</i> (2006.01)	<i>C07F 15/02</i> (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054718

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 26 日(26.02.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-040874 2013 年 3 月 1 日(01.03.2013) JP

(71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六

丁目 10 番 1 号 Fukuoka (JP). 信越化学工業株式会社(SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 永島 英夫(NAGASHIMA Hideo); 〒8168580 福岡県春日市春日公園 6-1 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 砂田 祐輔(SUNADA Yusuke); 〒8168580 福岡県春日市春日公園 6-1 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 堤 大典(TSUTSUMI Hironori); 〒8168580 福岡県春日市春日公園 6-1 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 橋本 徹(HASHIMOTO Toru); 〒8168580 福岡県春日市春日公園 6-1 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 作田 晃司(SAKUTA Koji); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見 1 番地 10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

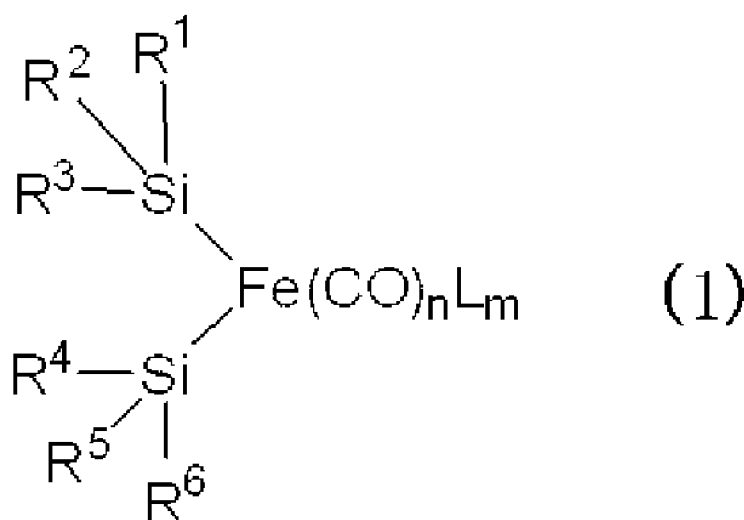
(74) 代理人: 小島 隆司, 外(KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 16 番 12 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

[続葉有]

(54) Title: MONONUCLEAR IRON COMPLEX AND ORGANIC SYNTHESIS REACTION USING SAME

(54) 発明の名称: 単核鉄錯体およびそれを使用した有機合成反応



(57) Abstract: Provided is a mononuclear iron complex that comprises an iron-silicon bond that is represented by formula (1) and that exhibits excellent catalyst activity in each of a hydrosilylation reaction, a hydrogenation reaction, and reduction of a carbonyl compound. In formula (1), R¹-R⁶ either independently represent an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group or the like that may be substituted with a hydrogen atom or X, or represent a crosslinking substituent in which at least one pair comprising one of R¹-R³ and one of R⁴-R⁶ is combined. X represents a halogen atom, an organoxy group, or the like. L represents a two-electron ligand other than CO. When a plurality of L are present, the plurality of L may be the same as or different from each other. When two L are present, the two L may be bonded to each other. n and m independently represent an integer of 1 to 3 with the stipulation that n + m equals 3 or 4.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/133017 A1



FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

式 (1) で表される、鉄-ケイ素結合を有する単核鉄錯体は、ヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応の三反応に優れた触媒活性を発揮し得る。(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、水素原子、X で置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基等を表すか、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になった架橋置換基を表し、X は、ハロゲン原子、オルガノオキシ基等を表し、L は、C O 以外の二電子配位子を表し、L が複数存在する場合、それらは互いに同一でも異なってもよく、L が 2 個の場合、それらは互いに結合していてもよく、n および m は、互いに独立して 1 ~ 3 の整数を表すが、 $n + m$ は 3 または 4 を満たす。)

明 細 書

発明の名称：単核鉄錯体およびそれを使用した有機合成反応

技術分野

[0001] 本発明は、鉄－ケイ素結合を有する単核鉄錯体に関し、さらに詳述すると、ヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応の三反応に触媒活性を有する単核鉄錯体に関する。

背景技術

[0002] 炭素－炭素二重結合や同三重結合を有する化合物に対してS i－H官能性化合物を付加反応するヒドロシリル化反応は、有機ケイ素化合物を合成する有用な手段であり、工業的にも重要な合成反応である。

このヒドロシリル化反応の触媒としては、P t、P d、R h化合物が知られており、その中でも最も多く用いられているものはS p e i e r触媒、K a r s t e d t触媒に代表されるP t化合物である。

[0003] P t化合物を触媒とする反応の問題点としては、末端オレフィンにS i－H官能性化合物を付加する際、オレフィンが内部転位する副反応が生じることが挙げられる。この系では内部オレフィンに対しては付加反応性を示さず、未反応オレフィンが付加生成物中に残留してしまうことから、反応を完結させるためには、副反応で残留する分を見込んであらかじめ過剰のオレフィンを用いる必要がある。

また、オレフィンの種類により、 α 付加体と β 付加体の選択性が劣るという問題もある。

[0004] 最も大きな問題点は、中心金属であるP t、P d、R hはいずれも極めて高価な貴金属元素であるということであり、より安価に使用できる金属化合物触媒が望まれていることから、数多くの研究が進められている。

例えば、鉄－カルボニル錯体（F e（C O）₅、F e₃（C O）₁₂）による反応が知られているが（非特許文献1）、この反応では160℃といった高温下での反応条件、または光照射（非特許文献2）が必要である。

シクロペンタジエニル基を配位子として有する鉄-カルボニル錯体を使用した、メチルビニルジシロキサンとメチルヒドロジェンジシロキサンの反応例も報告されているが（非特許文献3）、この反応では脱水素シリル化反応が優先して進行する。

ピリジン系配位子を有する鉄触媒の反応では（非特許文献4）、反応助剤として大過剰の還元剤（ NaBHET_3 ）が必要であるのみならず、 PhSiH_3 、 Ph_2SiH_2 はオレフィンに対して付加するものの、より有用性の高いトリアルキルシラン類、アルコキシシラン類、シロキサン類はオレフィンに対する付加反応性が乏しい。

[0005] ビスイミノピリジン配位子を有するFe錯体も報告されており（非特許文献5, 6）、アルコキシシラン類、シロキサン類に対しても温和な条件下で優れた反応性を示すことが開示されている。しかし、この錯体を用いた反応では、内部オレフィンに対する反応性が低いこと、錯体合成時には、禁水性のナトリウムと毒性の高い水銀からなり、取り扱いに注意を要するNaアマルガムを使用すること（もしくは禁水性の NaBHET_3H を使用すること）、錯体化合物自体の安定性が低く、取り扱いにはグローブボックス等の特殊な設備が必要となるほか、保存は窒素雰囲気下で行わなければならない等といった問題点がある。

[0006] 一方、オレフィンの水素化反応についても多くの報告がある。例えば、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を触媒として使用した、熱反応による水素化（非特許文献7）や、光反応による水素化（非特許文献8）が報告されている。しかし、熱反応では高温（ 180°C ）、高圧（28気圧）条件を必要とし、かつターンオーバー数も0.5と低く、十分な活性を有しているとは言えない。また、光反応は室温下でも進行するものの、ターンオーバー数は33と不十分である。

非特許文献9には、有機アルミニウム化合物を反応助剤とし、鉄触媒を用いた反応例が報告されているが、ターンオーバー数が17と触媒活性は低い。

非特許文献10には、グリニャール化合物と塩化鉄触媒とを併用した反応

例が報告されているが、この系では、室温下で反応するものの、高圧（20気圧）条件が必要であり、かつターンオーバー数も20と低い。

リン系化合物を配位子として有する鉄触媒も報告されており（非特許文献11）、この系では、室温下で比較的低压（4気圧）の条件下で反応するものの、反応基質がスチレンと一部のアルケン化合物に限られ、かつターンオーバー数も十分とは言えない。

また、上記非特許文献5には、ビスイミノピリジン配位子を有するFe触媒の例も報告されており、室温下、比較的低压（4気圧）条件下でターンオーバー数が1814と良好な反応性を有しているが、この反応では上記ビスイミノピリジン配位子を有するFe錯体と同様に合成時の安全性、化合物の安定性等の問題点がある。

[0007] カルボニル化合物を還元する方法としては、アルミニウムやホウ素の水素化合物や貴金属触媒存在下で水素を用いる方法がある。カルボニル化合物のうち、ケトンやアルデヒドについては、温和な条件で反応を進行させ得る、安定で取り扱いやすいヒドリド反応剤や水素化用貴金属触媒が知られているが、エステルやアミドのようなカルボン酸誘導体の還元には、リチウムアルミニウムヒドリド、ボラン等の強力な還元剤を用いる方法が主に用いられている（非特許文献12）。しかし、これらの還元剤は発火性、禁水性物質であるため取り扱いに難がある。また、反応後のアルミニウム、あるいはホウ素化合物を目的物から除去する時にも取り扱いに注意が必要である。加えて、カルボン酸誘導体の還元には高温高圧の水素が必要である。

空气中で安定かつ取り扱いが容易なヒドロシラン化合物、メチルヒドロジェンポリシロキサンを還元剤として使用する方法が数多く報告されているが、反応には強い酸またはルイス酸の添加や、高価な貴金属触媒を必要とする。最近、安価な鉄を触媒とするカルボニル化合物の還元反応が報告されており、そのうちの一部は、従来法では過酷な条件を必要とするアミドの還元反応に適用した例も出ている。具体的な鉄触媒の例として非特許文献13～18が挙げられるが、より高いターンオーバー数を示す高活性触媒が望まれ

ている。

- [0008] また、ヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応の三反応に触媒活性を発揮し得る鉄錯体化合物の報告例はChirikらのビスイミノピリジン錯体（非特許文献5，6）と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ のみである。しかも、Chirikらの錯体を用いた場合、カルボニル化合物であるケトン、アルデヒドの還元は可能であるが、カルボン酸誘導体の還元は達成できない。また、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いるとカルボン酸誘導体であるアミドのシラン還元は達成できるが、 100°C 以上の高温または光照射、かつ長い反応時間（9～24時間）が必要であり、温和な条件での反応は困難である。

先行技術文献

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：A. N. Nesmeyanov, et al., Tetrahedron, 1962, 17, 61
非特許文献2：M. S. Wrighton, et al., J. Organomet. Chem., 1977, 128, 345
非特許文献3：H. Nakazawa, et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 804
非特許文献4：H. Nakazawa, et al., Organometallics, 2012, 31, 3825
非特許文献5：P. J. Chirik, et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794
非特許文献6：P. J. Chirik, et al., Science, 2012, 335, 567
非特許文献7：Frankel, et al., J. Org. Chem., 1964, 29, 3292
非特許文献8：M. S. Wrighton, et al., J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 551
非特許文献9：R. E. Harmon, et al., J. Chem. Rev., 1973, 73, 21
非特許文献10：L. Lefort, et al., Dalton Trans., 2010, 39, 8464
非特許文献11：J. C. Peters, et al., Inorg. Chem., 2004, 43, 7474
非特許文献12：W. R. Brown, Organic Reactions, 1941, 6, 470
非特許文献13：H. Nagashima, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 9511
非特許文献14：M. Beller, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 9507

非特許文献15 : H. Nishiyama, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 9384

非特許文献16 : H. Nishiyama, et al., Chem. Eur. J., 2010, 16, 3090

非特許文献17 : H. Nagashima, et al., Chem. Commun., 2011, 47, 6581

非特許文献18 : M. Beller, et al., Angew. Chem., 2012, 51, 1662

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、ヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応の三反応に優れた触媒活性を発揮し得る、鉄-ケイ素結合を有する単核鉄錯体、およびこの錯体を使用して温和な条件下でヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応を行う方法を提供することを目的とする。

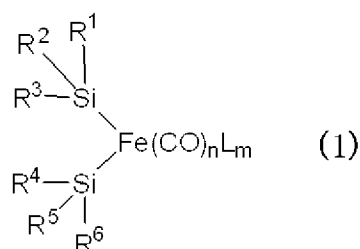
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、鉄-ケイ素結合を有する所定の単核鉄錯体が、ヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応の三反応に優れた触媒活性を発揮し得、温和な条件下でヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応が進行することを見出し、本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明は、

1. 式(1)で表されることを特徴とする単核鉄錯体、

[化1]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、互いに独立して、水素原子、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基、オルガノオキシ基、モノオルガ

ノアミノ基、ジオルガノアミノ基、モノオルガノホスフィノ基、ジオルガノホスフィノ基、モノオルガノシリル基、ジオルガノシリル基、トリオルガノシリル基、またはオルガノチオ基を表すか、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも1組が一緒になった架橋置換基を表し、Xは、ハロゲン原子、オルガノオキシ基、モノオルガノアミノ基、ジオルガノアミノ基、またはオルガノチオ基を表し、Lは、C O以外の二電子配位子を表し、Lが複数存在する場合、それらは互いに同一でも異なってもよく、Lが2個の場合、それらは互いに結合していてもよく、nおよびmは、互いに独立して1～3の整数を表すが、 $n + m$ は3または4を満たす。）

2. 前記Lが、分子状水素、アミン、イミン、含窒素ヘテロ環、ホスフィン、アルシン、アルコール、チオール、エーテル、スルフィド、ニトリル、イソニトリル、アルデヒド、ケトン、炭素数2～30のアルケン、炭素数2～30のアルキン、およびトリオルガノヒドロシランから選ばれる少なくとも1種の二電子配位子である1の単核鉄錯体、

3. 前記nおよびmがいずれも2であり、前記Lが、スルフィド、チオールおよびトリオルガノヒドロシランから選ばれる少なくとも1種である（ただし、2つのLは互いに結合していてもよい）1または2の単核鉄錯体、

4. 前記 $R^1 \sim R^6$ が、互いに独立して、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基（Xは前記と同じ意味を表す。）であり、かつ、前記Lが、 $H-SiR^7R^8R^9$ および $H-SiR^{10}R^{11}R^{12}$ （式中、 $R^7 \sim R^{12}$ は、互いに独立して、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、Xは前記と同じ意味を表す。）で表されるトリオルガノヒドロシランであり、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも1組もしくは $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも1組が一緒になって、または $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも1組もしくは $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも1組が一緒になって架橋置換基を形成していてもよく、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも1組または $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも1組が一緒になって架橋置換基を形

成し、かつ、 $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも1組および $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも1組が一緒になって架橋置換基を形成していてもよい3の単核鉄錯体、

5. 前記 $R^1 \sim R^6$ が、互いに独立して、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基（Xは前記と同じ意味を表す。）であり、かつ、前記Lが、 $S R^{13} R^{14}$ および $S R^{15} R^{16}$ （式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、互いに独立して、水素原子、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、Xは前記と同じ意味を表す。）で表されるスルフィドまたはチオールであり、 R^{13} および R^{14} のいずれかと、 R^{15} および R^{16} のいずれかの少なくとも1組が一緒になって架橋置換基を形成していてもよい3の単核鉄錯体、

6. 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つとが一緒になって架橋置換基を形成している1～5のいずれかの単核鉄錯体、

7. 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つまたは $R^7 \sim R^9$ のいずれか1つとが一緒になって架橋置換基を形成し、かつ、 $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つおよび $R^7 \sim R^9$ のいずれか1つのうち前記架橋置換基の形成に関与してないSi上の置換基とが一緒になって架橋置換基を形成している4の単核鉄錯体、

8. 前記 R^{13} および R^{14} のいずれか1つと、 R^{15} および R^{16} のいずれか1つとが一緒になって架橋置換基を形成している5または6の単核鉄錯体、

9. 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つとが一緒になってYで置換されていてもよいオーフェニレン基を形成し（Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、Yが複数存在する場合それらは互いに同一でも異なってもよい）、かつ、 $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれか1つと、 $R^7 \sim R^9$ のいずれか1つとが一緒になってYで置換されていてもよいオーフェニレン基（Yは前記と同じ意味を表す。）を形成している7の単核鉄錯体、

10. 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つとが一緒に

なってYで置換されていてもよいオーフェニレン基を形成し（Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、Yが複数存在する場合それらは互いに同一でも異なってもよい）、かつ、R¹³およびR¹⁴のいずれか1つと、R¹⁵およびR¹⁶のいずれか1つとが一緒になって炭素数1～6のアルキレン基を形成している8の単核鉄錯体、

11. 1～10のいずれかの単核鉄錯体からなる、ヒドロシリル化反応、水素化反応およびカルボニル化合物の還元反応の3つの反応に活性を有する触媒、

12. 11の触媒の存在下、脂肪族不飽和結合を有する化合物と、Si-H結合を有するヒドロシランまたはオルガノヒドロポリシロキサンとをヒドロシリル化反応させることを特徴とする付加化合物の製造方法、

13. 11の触媒の存在下、脂肪族不飽和結合を有する化合物を水素化させることを特徴とするアルカン化合物の製造方法、

14. 11の触媒の存在下、アミド化合物をSi-H結合を有するシランまたはオルガノヒドロポリシロキサンで還元することを特徴とするアミン化合物の製造方法、

15. 11の触媒の存在下、アルデヒド化合物、ケトン化合物またはエステル化合物をSi-H結合を有するシランまたはオルガノヒドロポリシロキサンで還元することを特徴とするアルコール化合物の製造方法を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明の単核鉄錯体化合物を触媒として用い、脂肪族不飽和基含有化合物とSi-H基を有するシラン、あるいはポリシロキサンとのヒドロシリル化反応を行うと、室温～100℃以下の条件下で付加反応が可能になる。特に工業的に有用なポリシロキサン、およびトリアルコキシシラン、ジアルコキシシランとの付加反応が良好に進行する。さらに、公知文献では同反応において、不飽和基への付加反応と、脱水素シリル化反応による不飽和基含有化

化合物が生成する反応がたびたび同時に進行することが示されているが、本発明の触媒を用いると選択的に不飽和基への付加反応が進行する。さらに、従来の触媒では困難であった内部オレフィンとの反応において、不飽和基の末端への移動を伴った付加反応物を得ることが可能となる。

水素化反応では、室温および水素ガス 1 気圧の温和な条件下で行うことができ、しかも従来の方法では困難であった多置換アルケンの水素化にも有効である。

カルボニル化合物の還元反応では、アミド化合物、アルデヒド化合物、ケトン化合物、エステル化合物を、取り扱いが容易な Si-H 基を有するシラン、あるいはポリシロキサンと反応させることによって目的とする還元化合物を得ることができる。

さらに、本発明の錯体化合物の優れている点は、同じ錯体化合物が、ヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応から選択される複数の反応に対して高い触媒活性を示すことにあり、有機合成反応において極めて有用性が高いものである。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例 1 で得られた鉄錯体 A の構造を示す図である。

[図2]実施例 1 で得られた鉄錯体 A の¹H-NMR スペクトル図である。

[図3]実施例 1 で得られた鉄錯体 A の¹³C-NMR スペクトル図である。

[図4]実施例 2 で得られた鉄錯体 B の構造を示す図である。

[図5]実施例 2 で得られた鉄錯体 B の¹H-NMR スペクトル図である。

[図6]実施例 2 で得られた鉄錯体 B の¹³C-NMR スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る単核鉄錯体は、式 (1) で表されるように、Fe-Si 結合を有し、かつ、Fe に少なくとも 1 つの一酸化炭素 (CO) が配位しているものである。

[0016]

アルキル基としては、直鎖、分岐鎖、環状のいずれでもよく、また、その炭素数も特に限定されるものではないが、好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～10 のアルキル基であり、その具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、*n*-ノナデシル、*n*-エイコサニル基等の直鎖または分岐鎖アルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。

[0021] アリール基としても、その炭素数は特に限定されるものではないが、好ましくは炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20 のアリール基であり、その具体例としては、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、アントリル、フェナントリル、*o*-ビフェニル、*m*-ビフェニル、*p*-ビフェニル基等が挙げられる。

アラルキル基としても、その炭素数は特に限定されるものではないが、好ましくは炭素数 7～30、より好ましくは炭素数 7～20 のアラルキル基であり、その具体例としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ナフチルプロピル基等が挙げられる。

[0022] オルガノオキシ基としては、特に限定されるものではないが、RO（Rは、置換もしくは非置換の、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基または炭素数 7～30 のアラルキル基を表す。）で示されるアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、炭素数 1～30、特に炭素数 1～10 のアルコキシ基が好ましく、その具体例としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*c*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ

、*n*-ヘキソキシ、*n*-ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、*n*-ノニルオキシ、*n*-デシルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、特に限定されるものではないが、炭素数6～30、特に炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、その具体例としては、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、アントリルオキシ、フェナントリルオキシ基等が挙げられる。

アラルキルオキシ基としては、特に限定されるものではないが、炭素数7～30、特に炭素数7～20のアリールオキシ基が好ましく、ベンジルオキシ基、フェニルエチルオキシ、フェニルプロピルオキシ、1または2-ナフチルメチルオキシ、1または2-ナフチルエチルオキシ、1または2-ナフチルプロピルオキシ基等が挙げられる。

オルガノチオ基としては、上記オルガノオキシ基の酸素原子を硫黄原子で置換した基等が挙げられる。

[0023] モノオルガノアミノ基としては、特に限定されるものではないが、 RNH_2 （*R*は上記と同じ意味を表す。）で示されるものが好ましく、*R*における好ましい炭素数は上記アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ基と同様である。その具体例としては、メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*s*-ブチルアミノ、*t*-ブチルアミノ、*n*-ペンチルアミノ、*n*-ヘキシルアミノ、*n*-ヘプチルアミノ、*n*-オクチルアミノ、*n*-ノニルアミノ、*n*-デシルアミノ、*n*-ウンデシルアミノ、*n*-ドデシルアミノ、*n*-トリデシルアミノ、*n*-テトラデシルアミノ、*n*-ペンタデシルアミノ、*n*-ヘキサデシルアミノ、*n*-ヘプタデシルアミノ、*n*-オクタデシルアミノ、*n*-ノナデシルアミノ、*n*-エイコサニルアミノ基等の直鎖または分岐鎖モノアルキルアミノ基；シクロプロピルアミノ、シクロブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、シクロヘプチルアミノ、シクロオクチルアミノ、シクロノニルアミノ基等のモノシクロアルキルアミノ基；アニリノ、1または2-ナフチルアミノ基等のモノアリールアミノ基；ベンジルアミ

ノ、フェニルエチルアミノ、フェニルプロピルアミノ、1または2-ナフチルメチルアミノ基等のモノアルキルアミノ基などが挙げられる。

[0024] ジオルガノアミノ基としては、特に限定されるものではないが、 R_2NH （ R は互いに独立して、上記と同じ意味を表す。）で示されるものが好ましく、 R における好ましい炭素数は上記アルコキシ、アリールオキシ、アルキルオキシ基と同様である。その具体例としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ- n -プロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジ- n -ブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジ- s -ブチルアミノ、ジ- t -ブチルアミノ、ジ- n -ペンチルアミノ、ジ- n -ヘキシルアミノ、ジ- n -ヘプチルアミノ、ジ- n -オクチルアミノ、ジ- n -ノニルアミノ、ジ- n -デシルアミノ、ジ- n -ウンデシルアミノ、ジ- n -ドデシルアミノ、ジ- n -トリデシルアミノ、ジ- n -テトラデシルアミノ、ジ- n -ペンタデシルアミノ、ジ- n -ヘキサデシルアミノ、ジ- n -ヘプタデシルアミノ、ジ- n -オクタデシルアミノ、ジ- n -ノナデシルアミノ、ジ- n -エイコサニルアミノ、 N -エチルメチルアミノ、 N -イソプロピルメチルアミノ、 N -ブチルメチルアミノ基等の直鎖または分岐鎖ジアルキルアミノ基；ジシクロプロピルアミノ、ジシクロブチルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘプチルアミノ、ジシクロオクチルアミノ、ジシクロノニルアミノ、シクロペンチルシクロヘキシルアミノ基等のジシクロアルキルアミノ基； N -メチルアニリン、 N -エチルアニリン、 N - n -プロピルアニリン基等のアルキルアリールアミノ基；ジフェニルアミノ、4, 4'-ビスナフチルアミノ、 N -フェニル-1または2-ナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基；ジベンジルアミノ、ビス（フェニルエチル）アミノ、ビス（フェニルプロピル）アミノ、ビス（1または2-ナフチルメチル）アミノ基等のジアルキルアミノ基などが挙げられる。

[0025] モノオルガノホスフィノ基としては、特に限定されるものではないが、 RPH （ R は上記と同じ意味を表す。）で示されるものが好ましく、 R における好ましい炭素数は上記アルコキシ、アリールオキシ、アルキルオキシ基

と同様である。その具体例としては、メチルホスフィノ、エチルホスフィノ、*n*-プロピルホスフィノ、イソプロピルホスフィノ、*n*-ブチルホスフィノ、イソブチルホスフィノ、*s*-ブチルホスフィノ、*t*-ブチルホスフィノ、*n*-ペンチルホスフィノ、*n*-ヘキシルホスフィノ、*n*-ヘプチルホスフィノ、*n*-オクチルホスフィノ、*n*-ノニルホスフィノ、*n*-デシルホスフィノ、*n*-ウンデシルホスフィノ、*n*-ドデシルホスフィノ、*n*-トリデシルホスフィノ、*n*-テトラデシルホスフィノ、*n*-ペンタデシルホスフィノ、*n*-ヘキサデシルホスフィノ、*n*-ヘプタデシルホスフィノ、*n*-オクタデシルホスフィノ、*n*-ノナデシルホスフィノ、*n*-エイコサニルホスフィノ基等の直鎖または分岐鎖モノアルキルホスフィノ基；シクロプロピルホスフィノ、シクロブチルホスフィノ、シクロペンチルホスフィノ、シクロヘキシルホスフィノ、シクロヘプチルホスフィノ、シクロオクチルホスフィノ、シクロノニルホスフィノ基等のモノシクロアルキルホスフィノ基；フェニルホスフィノ、1または2-ナフチルホスフィノ基等のモノアリーールホスフィノ基；ベンジルホスフィノ基等のモノアラルキルホスフィノ基などが挙げられる。

- [0026] ジオルガノホスフィノ基としては、特に限定されるものではないが、 R_2P （*R*は互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示されるものが好ましく、*R*における好ましい炭素数は上記アルコキシ、アリーールオキシ、アラルキルオキシ基と同様である。その具体例としては、ジメチルホスフィノ、ジエチルホスフィノ、ジ-*n*-プロピルホスフィノ、ジイソプロピルホスフィノ、ジ-*n*-ブチルホスフィノ、ジイソブチルホスフィノ、ジ-*s*-ブチルホスフィノ、ジ-*t*-ブチルホスフィノ、ジ-*n*-ペンチルホスフィノ、ジ-*n*-ヘキシルホスフィノ、ジ-*n*-ヘプチルホスフィノ、ジ-*n*-オクチルホスフィノ、ジ-*n*-ノニルホスフィノ、ジ-*n*-デシルホスフィノ、ジ-*n*-ウンデシルホスフィノ、ジ-*n*-ドデシルホスフィノ、ジ-*n*-トリデシルホスフィノ、ジ-*n*-テトラデシルホスフィノ、ジ-*n*-ペンタデシルホスフィノ、ジ-*n*-ヘキサデシルホスフィノ、ジ-*n*-ヘプタデシルホス

フィノ、ジ-*n*-オクタデシルホスフィノ、ジ-*n*-ノナデシルホスフィノ、ジ-*n*-エイコサニルホスフィノ基等の直鎖または分岐鎖ジアルキルホスフィノ基；ジシクロプロピルホスフィノ、ジシクロブチルホスフィノ、ジシクロペンチルホスフィノ、ジシクロヘキシルホスフィノ、ジシクロヘプチルホスフィノ、ジシクロオクチルホスフィノ、ジシクロノニルホスフィノ基等のジシクロアルキルアミノ基；シクロヘキシルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基；ジフェニルホスフィノ、ビス（1または2-ナフチル）ホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基；ジベンジルホスフィノ、ビス（フェニルエチル）ホスフィノ、ビス（1または2-ナフチルメチル）ホスフィノ基等のジアラルキルホスフィノ基などが挙げられる。

[0027] モノオルガノシリル基としては、特に限定されるものではないが、 RSiH_2 （Rは上記と同じ意味を表す。）で示されるものが好ましく、Rにおける好ましい炭素数は上記アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ基と同様である。その具体例としては、メチルシリル、エチルシリル、*n*-プロピルシリル、イソプロピルシリル、*n*-ブチルシリル、イソブチルシリル、*s*-ブチルシリル、*t*-ブチルシリル、*n*-ペンチルシリル、*n*-ヘキシルシリル、*n*-ヘプチルシリル、*n*-オクチルシリル、*n*-ノニルシリル、*n*-デシルシリル、*n*-ウンデシルシリル、*n*-ドデシルシリル、*n*-トリデシルシリル、*n*-テトラデシルシリル、*n*-ペンタデシルシリル、*n*-ヘキサデシルシリル、*n*-ヘプタデシルシリル、*n*-オクタデシルシリル、*n*-ノナデシルシリル、*n*-エイコサニルシリル基等の直鎖または分岐鎖モノアルキルシリル基；シクロプロピルシリル、シクロブチルシリル、シクロペンチルシリル、シクロヘキシルシリル、シクロヘプチルシリル、シクロオクチルシリル、シクロノニルシリル基等のモノシクロアルキルシリル基；フェニルシリル、1または2-ナフチルシリル基等のモノアリールシリル基；ベンジルシリル、フェニルエチルシリル、フェニルプロピルシリル、1または2-ナフチルメチルシリル基等のモノアラルキルシリル基などが挙げられる。

[0028] ジオルガノシリル基としては、特に限定されるものではないが、 R_2SiH

(Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。)で示されるものが好ましく、Rにおける好ましい炭素数は上記アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ基と同様である。その具体例としては、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジー n -プロピルシリル、ジイソプロピルシリル、ジー n -ブチルシリル、ジイソブチルシリル、ジー s -ブチルシリル、ジー t -ブチルシリル、ジー n -ペンチルシリル、ジー n -ヘキシルシリル、ジー n -ヘプチルシリル、ジー n -オクチルシリル、ジー n -ノニルシリル、ジー n -デシルシリル、ジー n -ウンデシルシリル、ジー n -ドデシルシリル、ジー n -トリデシルシリル、ジー n -テトラデシルシリル、ジー n -ペンタデシルシリル、ジー n -ヘキサデシルシリル、ジー n -ヘプタデシルシリル、ジー n -オクタデシルシリル、ジー n -ノナデシルシリル、ジー n -エイコサニルシリル、エチルメチルシリル、イソプロピルメチルシリル、ブチルメチルシリル基等の直鎖または分岐鎖ジアルキルシリル基；ジシクロプロピルシリル、ジシクロブチルシリル、ジシクロペンチルシリル、ジシクロヘキシルシリル、ジシクロヘプチルシリル、ジシクロオクチルシリル、ジシクロノニルシリル、シクロペンチルシクロヘキシルシリル基等のジシクロアルキルシリル基；(メチル)フェニルシリル、(エチル)フェニルシリル、(n -プロピル)フェニルシリル基等のアルキルアリールシリル基；ジフェニルシリル、ビス(1または2-ナフチル)シリル、フェニルー1または2-ナフチルシリル基等のジアリールシリル基；ジベンジルシリル、ビス(フェニルエチル)シリル、ビス(フェニルプロピル)シリル、ビス(1または2-ナフチルメチル)シリル基等のジアラルキルシリル基などが挙げられる。

[0029] トリオルガノシリル基としては、特に限定されるものではないが、 R_3Si (Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。)で示されるものが好ましく、Rにおける好ましい炭素数は上記アルコキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ基と同様である。その具体例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリー n -プロピルシリル、トリーイソプロピルシリル、トリー n -ブチルシリル、トリーイソブチルシリル、トリー s -ブチルシリル、トリ

ー t ーブチルシリル、トリー n ーペンチルシリル、トリー n ーヘキシルシリル、トリー n ーヘプチルシリル、トリー n ーオクチルシリル、トリー n ーノニルシリル、トリー n ーデシルシリル、トリー n ーウンデシルシリル、トリー n ードデシルシリル、トリー n ートリデシルシリル、トリー n ーテトラデシルシリル、トリー n ーペンタデシルシリル、トリー n ーヘキサデシルシリル、ジー n ーヘプタデシルシリル、ジー n ーオクタデシルシリル、ジー n ーノナデシルシリル、トリー n ーエイコサニルシリル、エチルジメチルシリル、ジイソプロピルメチルシリル、ジブチルメチルシリル基等の直鎖または分岐鎖トリアルキルシリル基；トリシクロプロピルシリル、トリシクロブチルシリル、トリシクロペンチルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリシクロヘプチルシリル、トリシクロオクチルシリル、トリシクロノニルシリル基等のトリシクロアルキルシリル基；（メチル）ジフェニルシリル、（エチル）ジフェニルシリル、（n ープロピル）ジフェニルシリル基等のアルキルアリールシリル基；トリフェニルシリル、トリ（1 または 2 ーナフチル）シリル、ジフェニルー 1 または 2 ーナフチルシリル基等のトリアリールシリル基；トリベンジルシリル、トリ（フェニルエチル）シリル、トリ（フェニルプロピル）シリル、トリ（1 または 2 ーナフチルメチル）シリル基等のトリアルキルシリル基などが挙げられる。

[0030] なお、上記各置換基は、R 上の少なくとも 1 つの水素原子が置換基 X で置換されていてもよく、X としては、ハロゲン原子、オルガノオキシ基、モノオルガノアミノ基、ジオルガノアミノ基、またはオルガノチオ基等が挙げられ、オルガノオキシ基、モノオルガノアミノ基、ジオルガノアミノ基、オルガノチオ基としては上記と同様のものが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられるが、フッ素原子が好ましく、好適なフッ素置換アルキル基として、トリフロロプロピル基、ノナフロロヘキシル基、ヘプタデシルフロロデシル基等が挙げられる。

[0031] 上記各置換基の中でも、R¹～R⁶は、互いに独立して、X で置換されていて

もよい、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアラルキル基が好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基がより好ましい。

[0032] また、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組が結合した架橋置換基としては、二つの Si 原子を架橋可能な置換基であれば特に限定されるものではなく、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ (R は上記と同じ。)、 $-PR-$ (R は上記と同じ。)、 $-NH-(CH_2)_k-NH-$ (k は 1～10 の整数を表す。)、 $-NR-(CH_2)_k-NR-$ (k は上記と同じ。 R は互いに独立して上記と同じ。)、 $-PH-(CH_2)_k-PH-$ (k は上記と同じ。)、 $-PR-(CH_2)_k-PR-$ (k は上記と同じ。 R は互いに独立して上記と同じ。)、 $-C=C-$ 、炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 6～30 のアリーレン基、炭素数 7～30 のアラルキレン基、 $-(CH_2O)_k-$ (k は上記と同じ。)、 $-(CH_2)_k-O-(CH_2)_k-$ (k は互いに独立して上記と同じ。)、 $-O-(CH_2)_k-O-$ (R および k は上記と同じ。)、 $-R'-O-(CH_2)_k-O-R'-$ (R' は、互いに独立して炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 6～30 のアリーレン基、または炭素数 7～30 のアラルキレン基を表し、 k は上記と同じ。)、 $-(CH_2S)_k-$ (k は上記と同じ。)、 $-(CH_2)_k-S-(CH_2)_k-$ (k は互いに独立して上記と同じ。)、 $-S-(CH_2)_k-S-$ (R および k は上記と同じ。)、 $-R'-S-(CH_2)_k-O-R'-$ (R' は、互いに独立して上記と同じ意味を表し、 k は上記と同じ。)、 $-SiR_2-$ (R は互いに独立して上記と同じ意味を表す。)、 $-(CH_2)_k-SiR_2-(CH_2)_k-$ (R は互いに独立して上記と同じ意味を表し、 k は互いに独立して上記と同じ意味を表す。) 等が挙げられる。

[0033] 炭素数 1～10 のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

炭素数 6～30 のアリーレン基としては、 o -フェニレン (1, 2-フェ

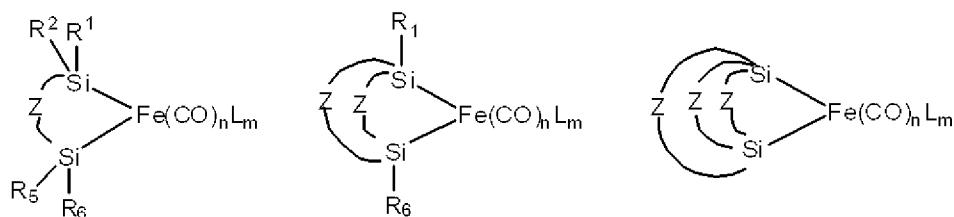
ニレン)、1, 2-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、2, 3-ナフチレン基等が挙げられる。

炭素数7～30のアラルキレン基としては、 $-(CH_2)_k-Ar-$ (Ar は、炭素数6～20のアリーレン基を表し、 k は上記と同じ意味を表す。)、 $-Ar-(CH_2)_k-$ (Ar および k は上記と同じ意味を表す。)、 $-(CH_2)_k-Ar-(CH_2)_k-$ (Ar は上記と同じ意味を表し、 k は互いに独立して上記と同じ意味を表す。)等が挙げられる。

なお、上記アルキレン、アリーレン、アラルキレン基は、それらの水素原子の少なくとも1つが、置換基 X (X は上記と同じ。)で置換されていてもよい。

[0034] 架橋置換基を Z として表記すると、2つのケイ素原子をつなぐ Z の数は1～3であり、このような架橋置換基 Z を有する単核鉄錯体は下記式で示される。

[0035] [化4]

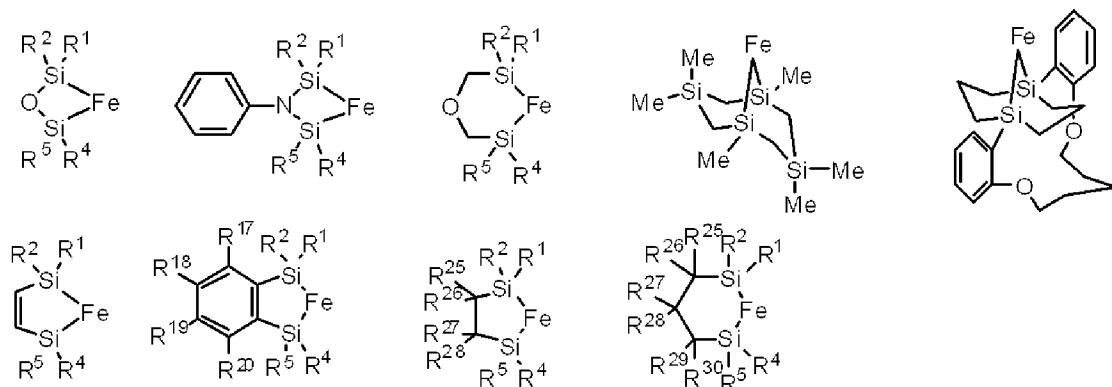


(式中、 R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , L , n および m は上記と同じ意味を表し、 Z は架橋置換基を表す。)

[0036] 具体的な架橋置換基を有するジシラメタラサイクル構造としては下記式で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0037]

[化5]



(式中、Meはメチル基を意味する。)

[0038] 式中、 R^1 , R^2 , R^4 および R^5 は、上記と同じ意味を表し、 $R^{17} \sim R^{20}$ （置換基Y）は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 $R^{25} \sim R^{30}$ は、互いに独立して、水素原子または炭素数1～20の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を表すが、 $R^{17} \sim R^{20}$ および $R^{25} \sim R^{30}$ が、水素原子のものが好適である。

一価炭化水素基の具体例としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、これらの具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。

なお、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子としては、上記と同様のものが挙げられる。

[0039] 一方、Lは、配位子に含まれる2つの電子が鉄に配位する、CO以外の二電子配位子である。

二電子配位子としては、CO以外であれば特に限定されるものではなく、金属錯体の二電子配位子として従来用いられているCO以外の任意の配位子を用いることができるが、典型的には、窒素、リン、酸素、イオウ等の非共有電子対（不対電子）を含む、アミン、イミン、含窒素ヘテロ環、ホスフィン、アルシン、アルコール、チオール、エーテル、スルフィド等の化合物； π 電子を含む、アルケン、アルキン；不対電子と π 電子双方を含む、アルデヒド、ケトン、ニトリル、イソニトリル等の化合物；アゴスティック相互作用

用で結合する、分子状水素（H－H結合に含まれる σ 電子が配位する）、ヒドロシラン（Si－H結合に含まれる σ 電子が配位する）などが挙げられる。

[0040] アミンとしては、 R_3N （Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示される3級アミンが挙げられる。

イミンとしては、 $RC(=NR)R$ （Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示されるものが挙げられる。

含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピリミジン、オキサゾリン、イソオキサゾリン等が挙げられる。

ホスフィンとしては、例えば、 R_3P （Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示されるものが挙げられる。

アルシンとしては、例えば、 R_3As （Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示されるものが挙げられる。

アルコールとしては、例えば、 ROH （Rは上記と同じ意味を表す。）で示されるものが挙げられる。

チオールとしては、上記アルコールの酸素原子を硫黄原子で置換したものが挙げられる。

[0041] エーテルとしては、例えば、 ROR （Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示されるものが挙げられる。

スルフィドとしては、上記エーテルの酸素原子を硫黄原子で置換したものが挙げられる。

ケトンとしては、例えば、 $RCOR$ （Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示されるものが挙げられる。

イソニトリルとしては、例えば、 RNC （Rは互いに独立して上記と同じ意味を表す。）で示されるものが挙げられる。

アルケンとしては、例えば、エテン、プロペン、1－ブテン、2－ブテン、1－ペンテン、2－ペンテン、シクロペンテン、1－ヘキセン、シクロヘキセン、1－ヘプテン、1－オクテン、1－ノネン、1－デセン等の炭素数

2～30のアルケンが挙げられる。

アルキンとしては、例えば、エチン、プロピン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン、2-ペンチン、1-ヘキシン、1-ヘプチン、1-オクチン、1-ノニン、1-デシン等の炭素数2～30のアルケンが挙げられる。

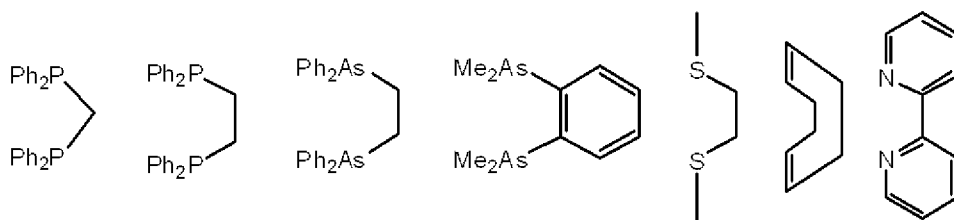
ヒドロシランとしては、例えば、トリオルガノヒドロシランが挙げられ、具体的にはトリ炭素数1～30オルガノヒドロシランが挙げられ、より具体的には、 $R^1R^2R^3SiH$ ($R^1\sim R^3$ は上記と同じ意味を表す。)で示されるものが挙げられる。

[0042] これらの中でも、二電子配位子Lとしては、分子状水素、アミン、イミン、含窒素ヘテロ環、ホスフィン、アルシン、アルコール、チオール、エーテル、スルフィド、ニトリル、イソニトリル、アルデヒド、ケトン、炭素数2～30のアルケン、炭素数2～30のアルキン、トリオルガノヒドロシランが好ましい。

[0043] また、Lが2個存在する場合、それらは互いに結合し、2つの配位性の2電子官能基を含む配位子を構成していてもよい。その代表例としては、エチレンジアミン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,3-ブタジエンや、下記式で示されるようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、本発明の単核鉄錯体では、Lが3個存在する場合に、それら全てが結合して3つの配位性2電子官能基を含む配位子はとらない。

[0044] [化6]



(式中、Meはメチル基を、Phはフェニル基を意味する。)

[0045] 本発明の単核鉄錯体において、二電子配位子Lの配位数mは、1～3の整数を表すが、好ましくは2である。

また、C Oの配位数 n と、Lの配位数 m との総和は3または4を満たすが、好ましくは4である。

この場合、二電子配位子Lは、鉄と比較的弱く結合するものが触媒活性という点から有利であることから、上記好適なLの中でも、特に、チオール、スルフィド、トリオルガノヒドロシランがより好ましく、特に、 $\text{SiHR}^7\text{R}^8\text{R}^9$ および $\text{SiHR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ ($\text{R}^7\sim\text{R}^{12}$ は、互いに独立して、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、Xは上記と同じ意味を表す。)で表される2つのトリオルガノヒドロシランや、 $\text{SR}^{13}\text{R}^{14}$ および $\text{SR}^{15}\text{R}^{16}$ ($\text{R}^{13}\sim\text{R}^{16}$ は、互いに独立して、水素原子、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、Xは上記と同じ意味を表す。)で表される2つのスルフィドまたはチオールがより一層好ましい。

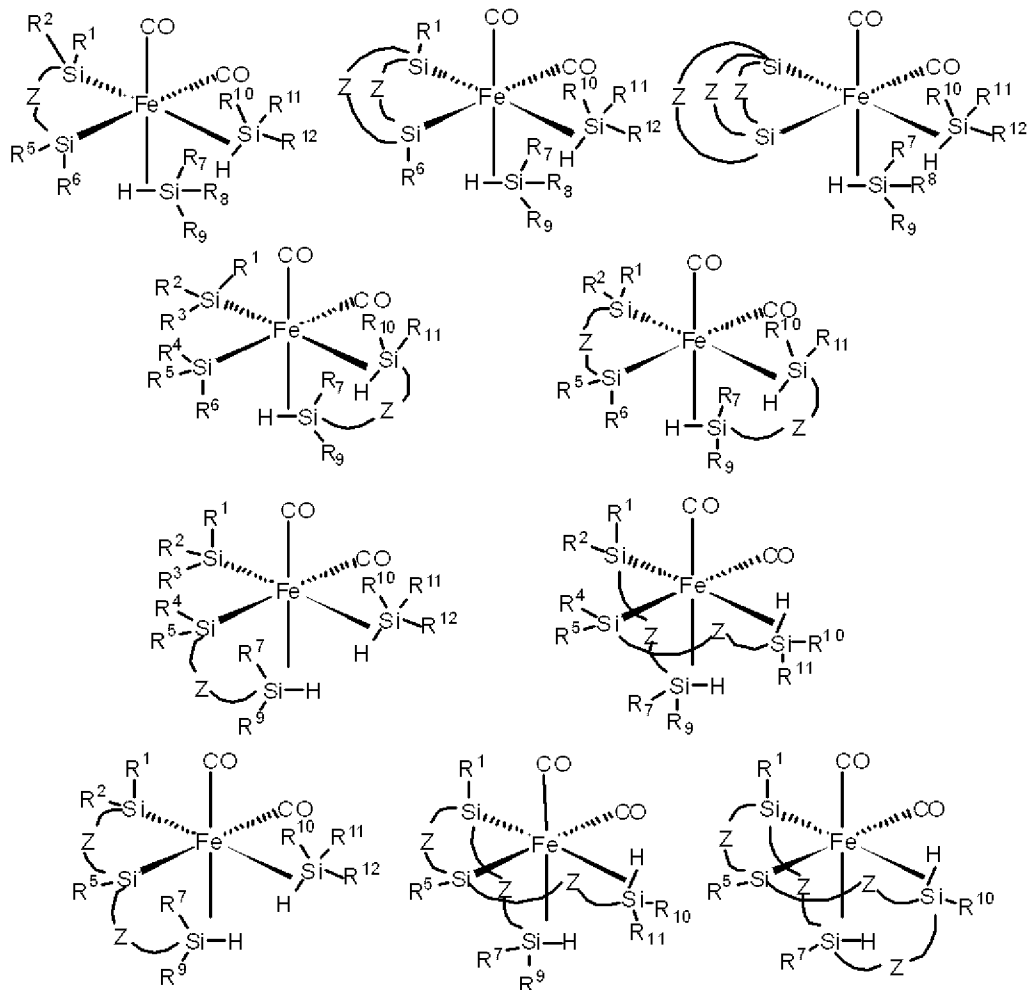
ここで、アルキル基、アリール基、アラルキル基の具体例としては、先に例示した基と同様のものが挙げられるが、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基がより好ましい。

[0046] なお、Lが、 $\text{SiHR}^7\text{R}^8\text{R}^9$ および $\text{SiHR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ ($\text{R}^7\sim\text{R}^{12}$ は上記と同じ意味を表す。)で表されるトリオルガノヒドロシランの場合、単核鉄錯体を構成する4つのケイ素原子の2つ以上は、上述した架橋置換基Zにより繋がれていてもよい。ケイ素原子の組み合わせは、ケイ素－鉄共有結合をもつケイ素原子どうし、 $\text{Si}-\text{H}$ で配位しているケイ素原子どうし、ケイ素－鉄共有結合と、 $\text{Si}-\text{H}$ で配位しているケイ素原子の組み合わせのいずれでもよい。この場合、2つのケイ素原子をつなぐZの数は1～3であり、一方、錯体全体に含まれるZの総数は、1～12である。

このような架橋置換基Zを有する単核鉄錯体を1つの配位構造を用いて表現した場合、下記式で示されるような構造が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、上述のとおりこれ以外の配位構造異性体も存在し

、その場合にも同様の架橋置換基Zを有する構造が存在する。

[0047] [化7]

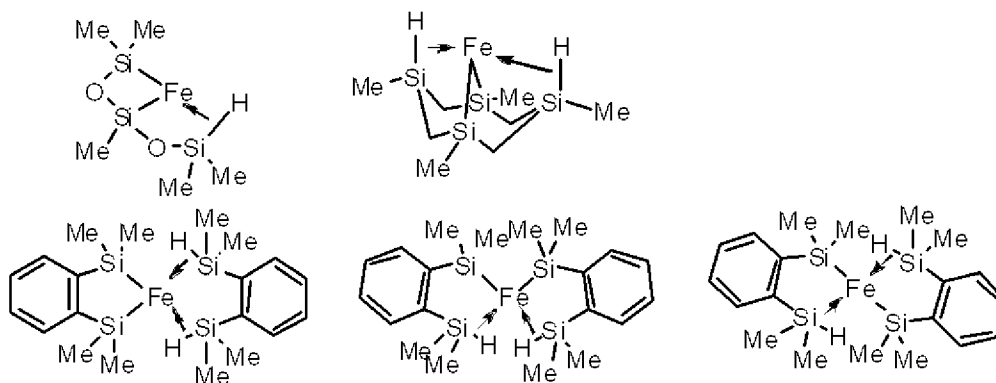


(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ およびZは上記と同じ意味を表す。)

[0048] 具体的なジシラメタラサイクル構造を有する単核鉄錯体の構造としては下記式(COを除いて表現している)で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049]

[化8]



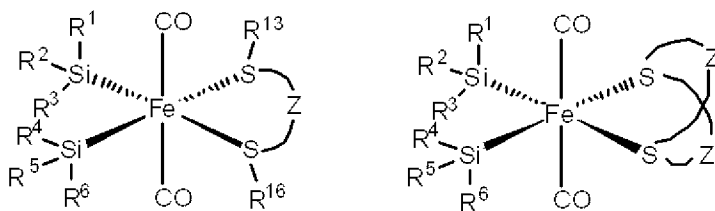
(式中、Meはメチル基を意味する。)

[0050] また、Lが、 $SR^{13}R^{14}$ および $SR^{15}R^{16}$ ($R^{13}\sim R^{16}$ は、上記と同じ。)で表される2つのスルフィドまたはチオールの場合、単核鉄錯体を構成する2つの硫黄原子は、上述した架橋置換基Zにより繋がれていてもよい。

このような架橋置換基Zを有する単核鉄錯体を1つの配位構造を用いて表現した場合、下記式で示されるような構造が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、上述のとおりこれ以外の配位構造異性体も存在し、その場合にも同様の架橋置換基Zを有する構造が存在する。

なお、この場合に、単核鉄錯体を構成する2つのケイ素原子も、上述した架橋置換基Zにより繋がれていてもよい。

[0051] [化9]

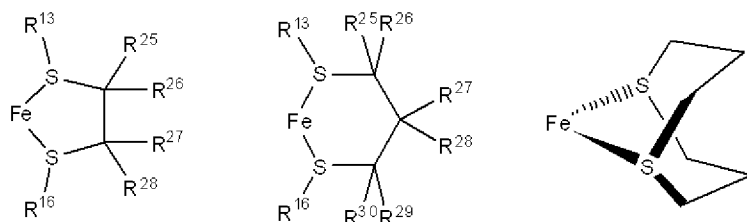


(式中、 $R^1\sim R^6$ 、 R^{13} 、 R^{16} およびZは上記と同じ意味を表す。)

[0052] より具体的なジチア(ジチオ)メタラサイクル構造としては、下記式で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0053]

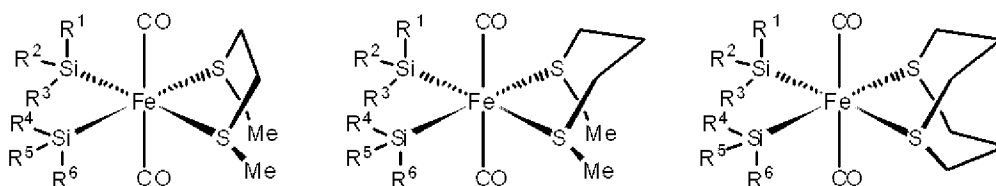
[化10]



(式中、 R^{13} 、 R^{16} および $R^{25} \sim R^{30}$ は、上記と同じ意味を表す。)

[0054] ジチアメタラサイクル構造を有する単核鉄錯体の構造としては下記式で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

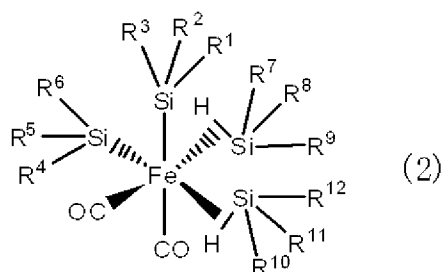
[0055] [化11]



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は上記と同じ意味を表し、Meはメチル基を意味する。)

[0056] 特に、本発明においては、COが2つ配位するとともに、二電子配位子であるトリオルガノヒドロシランのSi-Hがアゴスティック配位している単核鉄錯体が好ましい。このような鉄錯体を、1つの配位構造を用いて便宜的に表現すると、式(2)で示されるような構造が挙げられるが、上述のとおり、本発明ではこれ以外の配位構造異性体であってもよい。

[0057] [化12]



[0058] $R^1 \sim R^{12}$ は上記と同じ意味を表すが、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基(Xは上記と同じ意。)が好ましい。

ここで、アルキル基、アリール基、アラルキル基の具体例としては、先に

例示した基と同様のものが挙げられるが、それぞれ炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基が好ましく、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基がより好ましい。

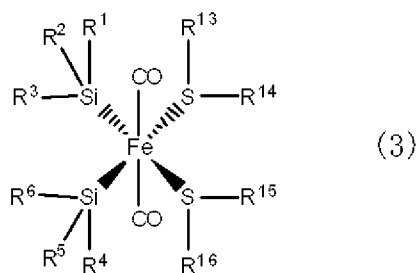
上記式 (2) においても、単核鉄錯体を構成する 4 つのケイ素原子の 2 つ以上は架橋置換基により繋がれていてもよく、具体的には、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組もしくは $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になって、または $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組もしくは $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になってアルキレン基、アリーレン基やアラルキレン基といった架橋置換基を形成していてもよく、または $R^1 \sim R^3$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組または $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になってアルキレン基、アリーレン基やアラルキレン基といった架橋置換基を形成し、かつ、 $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組および $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になってアルキレン基、アリーレン基やアラルキレン基といった架橋置換基を形成していてもよい。

ここで、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基の具体例としては、先に例示した基と同様のものが挙げられるが、それぞれ炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 7～20 のアリーレン基、炭素数 7～20 のアラルキレン基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 7～20 のアリーレン基がより好ましい。

[0059] また、CO が 2 つ配位するとともに、二電子配位子であるスルフィドやチオールが 2 つ配位している単核鉄錯体も好適に用いることができる。このような鉄錯体を、1 つの配位構造を用いて便宜的に表現すると、式 (3) で示されるような構造が挙げられるが、上述のとおり、本発明ではこれ以外の配位構造異性体であってもよい。

[0060]

[化13]



[0061] 式(3)において、 $R^1 \sim R^6$ および $R^{13} \sim R^{16}$ は上記と同じ意味を表すが、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、互いに独立して、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基(Xは前記と同じ意味を表す。)が好ましい。

ここで、アルキル基、アリール基、アラルキル基の具体例としては、先に例示した基と同様のものが挙げられるが、それぞれ炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基がより好ましい。

上記式(3)においても、単核鉄錯体を構成する2つの硫黄原子は架橋置換基により繋がれていてもよく、具体的には、 R^{13} および R^{14} のいずれかと、 R^{15} および R^{16} のいずれかの少なくとも1組が一緒になってアルキレン基、アリーレン基やアラルキレン基といった架橋置換基を形成していてもよい。

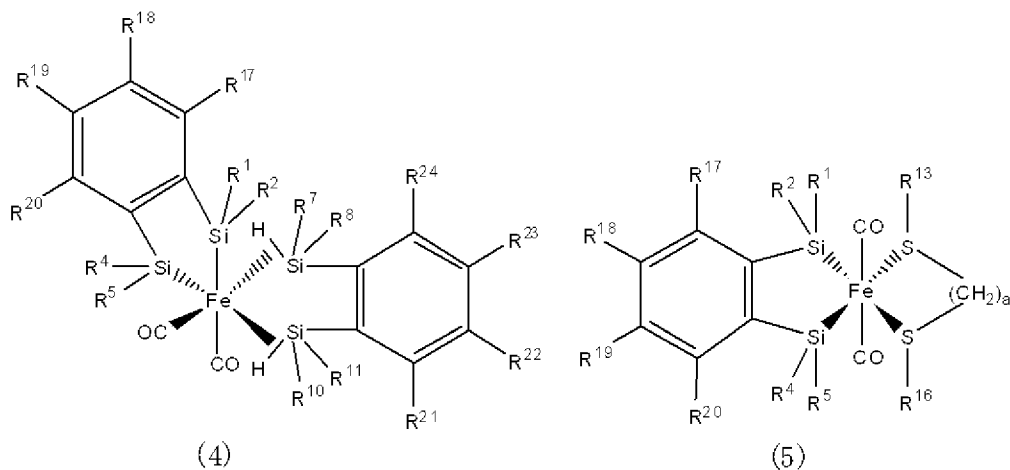
また、この場合に、単核鉄錯体を構成する2つのケイ素原子も架橋置換基により繋がれていてもよく、具体的には、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも1組が一緒になってアルキレン基、アリーレン基やアラルキレン基といった架橋置換基を形成していてもよい。

ここで、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基の具体例としては、先に例示した基と同様のものが挙げられるが、それぞれ炭素数1～10のアルキレン基、炭素数7～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基が好ましく、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数7～20のアリーレン基がより好ましい。

[0062] 本発明で好適に用いることのできる単核鉄錯体を1つの配位構造を用いて

表すと、式（４）および（５）で示されるものが挙げられ、より具体的には式（６）および（７）で示されるものが挙げられるが、上述のとおり、これらの配位構造異性体も好適に用いることができる。

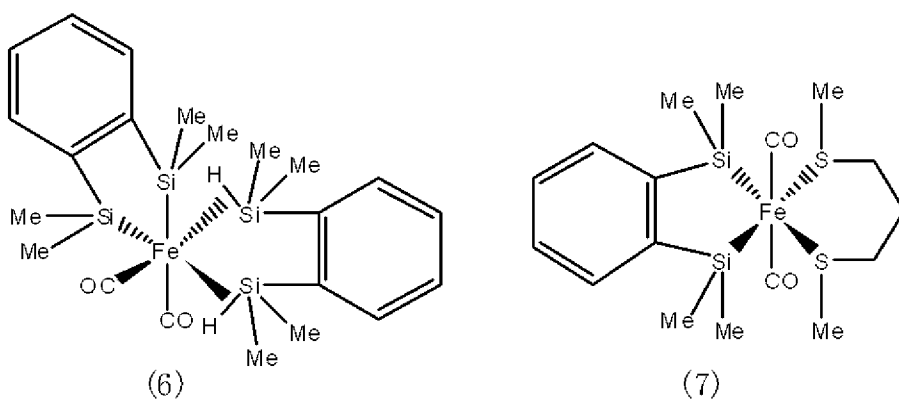
[0063] [化14]



（式中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R¹⁰、R¹¹、R¹³およびR¹⁶～R²⁰は、上記と同じ意味を表し、R²¹～R²⁴は、R¹⁷と同じ意味を表す。）

[0064] 式（５）において、aは１～６の整数を表すが、２または３が好ましい。

[0065] [化15]



（式中、Meはメチル基を意味する。）

[0066] 本発明の単核鉄錯体は、公知の有機合成反応を組み合わせることで製造できる。

例えば、上記式（４）で示されるような鉄錯体は、シクロヘキサジエニル基やシクロオクタジエニル基等のシクロアルカジエニル基を配位子として有

する鉄－カルボニル錯体と、1，2－ビス（ジメチルシリル）ベンゼン等のビスシリル化合物とを、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、光照射して得ることができる。

この場合、ビスシリル化合物の使用量は、鉄－カルボニル錯体に対して、1～10モル倍程度とすることができるが、2～5モル倍が好ましい。

また、有機溶媒としては、反応に影響を及ぼさない限りにおいて各種の溶媒類が使用でき、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4－ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類などを用いることができる。

反応温度は、有機溶媒の融点から沸点の範囲で適宜設定すればよいが、10～50℃が好ましく、15～30℃がより好ましい。

反応時間は、通常、1～48時間程度である。

反応終了後は、溶媒を留去した後、再結晶法等の公知の精製法にて目的物を得ることができるが、調製した鉄錯体を単離せずに目的とする反応の触媒として用いてもよい。

[0067] また、上記式（5）で示されるようなスルフィド配位子を有する鉄錯体は、例えば、上述の方法で得られた式（4）で示される鉄錯体を原料とし、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、上で例示したような有機溶媒中で2，6－ジチアヘプタン等のジチア炭化水素化合物や、1，3－プロパンジチオール等のチオール化合物と反応させて得ることができる。

この場合、ジチア炭化水素化合物の使用量は、鉄錯体に対して、1～3モル倍程度とすることができるが、1～1.5モル倍が好ましく、1～1.2モル倍がより好ましい。

反応温度は、0℃から有機溶媒の沸点の範囲で適宜設定すればよいが、10～50℃が好ましく、15～30℃が好ましい。

反応時間は、通常、1～48時間程度である。

反応終了後は、溶媒を留去した後、再結晶法等の公知の精製法にて目的物を得ることができるが、調製した鉄錯体を単離せずに目的とする反応の触媒として用いてもよい。

[0068] 本発明の単核鉄錯体は、既に述べたとおり、ヒドロシリル化反応、水素化反応、カルボニル化合物の還元反応の三反応に触媒活性を発揮し得る。

本発明の単核鉄錯体を触媒として使用し、脂肪族不飽和結合を含有する、オレフィン化合物、シラン化合物またはオルガノポリシロキサン化合物等の脂肪族不飽和結合を有する化合物と、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する、シラン化合物またはオルガノポリシロキサン化合物とのヒドロシリル化反応を行う場合、触媒の使用量は特に限定されるものではないが、室温～ 100°C 程度の温和な条件下で反応を進行させて収率よく目的物を得ることを考慮すると、触媒の使用量は 0.5 モル%以上とすることが好ましい。

本発明の単核鉄錯体を触媒として使用し、脂肪族不飽和結合を含有するオレフィン化合物を水素ガスによって還元し、飽和化合物を得る反応を行う場合も、触媒の使用量は特に限定されるものではないが、室温下、かつ、水素圧が 1 気圧程度の温和な条件下で反応を進行させて収率よく目的物を得ることを考慮すると、触媒の使用量は 1 モル%以上とすることが好ましい。

なお、いずれの反応においても、触媒使用量の上限は特に制限はないが、経済的な観点から 10 モル%程度である。

[0069] 本発明の単核鉄錯体を触媒として使用し、カルボニル化合物を $\text{Si}-\text{H}$ 基を含有するシランまたはシロキサンで還元する場合も、触媒の使用量は特に限定されるものではないが、温和な条件下で反応を進行させて収率よく目的物を得ることを考慮すると、触媒の使用量は 0.01 モル%以上とすることが好ましい。この場合、触媒使用量の上限は特に制限はないが、経済的な観点から 5 モル%程度である。

還元反応に供し得るカルボニル化合物としては、アミド、アルデヒド、ケトン、エステル、カルボン酸、カルボン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等）基等を有する化合物が挙げられ、これらを本発明の鉄錯体触媒の

存在下、Si-H基を含有するシランまたはシロキサンと反応させることによって、それぞれ対応するアミンやアルコール化合物へと導くことができる。

実施例

[0070] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

鉄錯体の合成は、シュレンクテクニックもしくはグローブボックスを用いてすべての操作を窒素またはアルゴン雰囲気下で行い、鉄化合物の調製に用いた溶媒は、全て公知の方法で脱酸素、脱水を行った後に用いた。

アルケンのヒドロシリル化反応、アミドの還元反応および溶媒精製は、全て不活性ガス雰囲気下で行い、各種反応に用いた溶媒等は、全て予め公知の方法で精製、乾燥、脱酸素を行ったものを用いた。

^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMRの測定は日本電子（株）製JNM-ECA600, JNM-LA400を、IR測定は日本分光（株）製FT/IR-550を、元素分析はPerkin Elmer製2400II/CHNを、X線結晶構造解析は（株）リガク製VariMax、MoK α 線0.71069オングストロームを用いてそれぞれ行った。

なお、以下に示す化学構造式においては慣用的な表現法に従って水素原子を省略している。また、Meはメチル基を表す。

[0071] (1) 鉄錯体の合成

[実施例1] 鉄錯体Aの合成

アルゴン雰囲気下、100mLのシュレンク管に(η^4 -1, 3-シクロヘキサジエン)鉄(0)トリカルボニル錯体(1.0g, 4.50mmol)と1, 2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン(1.92g, 9.88mmol)を仕込み、ここへ脱気・脱水処理したヘキサン(50mL)を加え、高圧水銀灯(ウシオ電機(株)製, UM-453B-A(450W))を用いて光照射をしながら室温下で22時間攪拌した。反応終了後、減圧乾燥し、得られた乾燥物をヘキサン(40mL)に溶解させ、遠心分離にて副生した

少量の黒色不溶物を取り除いた。その後、ヘキサン溶液を減圧下で約 10 mL になるまで濃縮し、 -35°C で再結晶して式 (6) で代表的に示される鉄錯体 A (1.05 g / 2.11 mmol / 47%) を得た。得られた鉄錯体 A の構造を図 1 に、 ^1H -NMR の測定結果を図 2 に、 ^{13}C -NMR の測定結果を図 3 にそれぞれ示す。

[0072] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = -10.2 (s, $J_{\text{Si-H}}$ = 13.2 Hz, 2H, Si-H), 0.74 (s, 24H, SiMe_2), 7.23-7.29 (m, 4H, C_6H_4), 7.51-7.56 (m, 4H, C_6H_4).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 9.5, 128.9, 131.7, 153.5, 210.8.

IR (KBr pellet): ν = 1981 ($\nu_{\text{Si-H}}$), 1929 ($\nu_{\text{Fe-CO}}$) cm^{-1}

Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{FeSi}_4$: C, 52.99; H, 6.87 Found: C, 52.84; H, 6.77

[0073] [実施例 2] 鉄錯体 B の合成

アルゴン雰囲気下、50 mL のシュレンク管内で、鉄錯体 A (200 mg, 0.40 mmol) を脱気・脱水処理したトルエン (20 mL) に溶解させ、ここへ 2,6-ジチアヘプタン (55 mg, 0.40 mmol) を加え、室温下で 12 時間攪拌した。反応終了後、減圧乾燥し、得られた乾燥物をジエチルエーテル (10 mL) に溶解させた後、溶液を減圧下で約 5 mL になるまで濃縮し、 -35°C で再結晶して式 (7) で代表的に示される鉄錯体 B (163 mg / 0.37 mmol / 93%) を得た。得られた鉄錯体 B の構造を図 4 に、 ^1H -NMR の測定結果を図 5 に、 ^{13}C -NMR の測定結果を図 6 にそれぞれ示す。

[0074] ^1H NMR (600MHz, C_6D_6) δ = 0.89(s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.17(s, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.79(s, 10H, SCH_3 and SCH_2), 7.29(bs, 2H, C_6H_4), 7.73(bs, 2H, C_6H_4).

^{29}Si NMR (119MHz, C_6D_6) δ = 40.90.

IR (KBr pellet): ν = 1892, 1874 ($\nu_{\text{Fe-CO}}$) cm^{-1}

Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{FeSi}_2\text{S}_2$: C, 46.35; H, 6.41 Found: C, 46.21; H, 6.38

[0075] (2) 鉄錯体 A を用いたヒドロシリル化反応

[実施例3] 2-オクテンの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paで減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (15 mg, 0.03 mmol)を加えた。ここに2-オクテン (156.3 μ L, 1.0 mmol)を加えた後に、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (195.2 μ L, 1.0 mmol)を加えた。冷却後、内標としてアニソール (108.6 μ L, 1.0 mmol、使用量は以下同じ。)を加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。反応混合物を蒸留 (8 Pa, 70°C)により精製し、目的物 (195 mg, 0.75 mmol)を得た。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMRスペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー1として表1に示す。

[0076] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 0.03(s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.06(s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.45-0.55(m, 2H, SiCH_2), 0.88(t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.20-1.34(m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ = 0.34, 1.98, 14.09, 18.42, 22.65, 23.23, 29.29, 29.36, 31.94, 33.37.

^{29}Si NMR (119MHz, CDCl_3) δ = 6.98, 7.63.

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{OSi}_2\text{-Me}$ 245.1757, found 245.1759.

[0077] [実施例4] 2-オクテンの1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paで減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (15 mg, 0.03 mmol)を加えた。ここに2-オクテン (156.3 μ L, 1.0 mmol)を加えた後に、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン (271.4 μ L, 1.0 mmol)を加えた。その後、溶液を80°Cで3時

間攪拌させた。冷却後、内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。反応混合物を蒸留（5 Pa, 70°C ）により精製し、目的物（274 mg, 0.82 mmol）を得た。これらの結果をエントリー2として表1に示す。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMRスペクトルによりその構造を確認した。

[0078] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ = -0.01(s, 3H, SiCH_3), 0.09(s, 18H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 0.42-0.47(m, 2H, SiCH_2), 0.88(t, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.23-1.33(m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ = -0.26, 1.86, 14.11, 17.64, 22.67, 23.06, 29.25, 29.34, 31.93, 33.25.

^{29}Si NMR (119MHz, CDCl_3) δ = -21.12, 6.78.

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}_3\text{-Me}$ 319.1945, found 319.1941.

[0079] [実施例5] 2-オクテンのトリエトキシシランによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paで減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A（15 mg, 0.03 mmol）を加えた。ここに2-オクテン（156.3 μL , 1.0 mmol）を加えた後に、トリエトキシシラン（184.6 μL , 1.0 mmol）を加えた。その後、溶液を 80°C で3時間攪拌させた。冷却後、内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られた化合物は、 ^1H -NMRスペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー3として表1に示す。

[0080] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 0.63(m, 2H, $\text{Si}(\text{CH}_2)$), 0.72(t, 3H, CH_3), 1.15(t, J_{HH} = 7.2 Hz, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.29(m, 12H, CH_2), 3.73(q, J_{HH} = 7.2 Hz, 9H, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$).

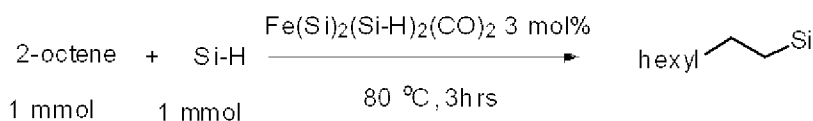
[0081] [実施例6] 2-オクテンのトリエチルシランによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paで減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そ

のシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A (15 mg, 0.03 mmol) を加えた。ここに 2-オクテン (156.3 μ L, 1.0 mmol) を加えた後に、トリエチルシラン (159.6 μ L, 1.0 mmol) を加えた。冷却後、内標としてアニソールを加え、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られた化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー 4 として表 1 に示す。

[0082] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 0.51(m, 8H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_4$), 0.84-1.04(m, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ and CH_3), 1.18-1.38(m, 12H, CH_2).

[0083] [表1]



entry	Si-H	yield ^a
1	TMSOSiMe ₂ H	84 (75 ^b)
2	(TMSO) ₂ SiMeH	89 (82 ^b)
3	(EtO) ₃ SiH	6
4	Et ₃ SiH	36

[a] The yield was determined by $^1\text{H NMR}$ analysis with anisole as an internal standard. [b] isolated yield.

[0084] [実施例 7] 1-オクテンの 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化

20 mL のシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A (15 mg, 0.03 mmol) を加えた。ここに 1-オクテン (156.3 μ L, 1.0 mmol) を加え、さらに 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (195.2 μ L, 1.0 mmol) を加えた後、溶液を 80°C で 3 時間攪拌した。冷却後、内標としてアニソールを加え、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。これらの結果をエントリー 1 として表 2 に示す。

す。

[0085] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 0.03(s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.06(s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.45-0.55(m, 2H, SiCH_2), 0.88(t, J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.20-1.34(m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$).

[0086] [実施例8] 1-オクテンの1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (15 mg, 0.03 mmol)を加えた。ここに1-オクテン (156.3 μL , 1.0 mmol)を加え、さらに1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン (271.4 μL , 1.0 mmol)を加えた後、溶液を80°Cで3時間攪拌した。冷却後、内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。反応混合物を蒸留 (5 Pa, 70°C)により精製し、精製物244 mg (0.73 mmol)を得た。これらの結果をエントリー2として表2に示す。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMRスペクトルによりその構造を確認した。

[0087] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ = -0.01(s, 3H, SiCH_3), 0.09(s, 18H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 0.42-0.47(m, 2H, SiCH_2), 0.88(t, J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.23-1.33(m, 12H, $(\text{CH}_2)_6$).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ = -0.26, 1.86, 14.11, 17.64, 22.67, 23.06, 29.25, 29.34, 31.93, 33.25.

^{29}Si NMR (119MHz, CDCl_3) δ = -21.12, 6.78.

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}_3\text{-Me}$ 319.1945, found 319.1941.

[0088] [実施例9] シクロペンテンの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そ

のシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (25 mg, 0.05 mmol)を加えた。ここにシクロペンテン (44.2 μ L, 0.5 mmol)を加え、さらに1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (97.6 μ L, 0.5 mmol)を加えた後、溶液を80°Cで3時間攪拌した。冷却後、内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。これらの結果をエントリー3として表2に示す。

[0089] ^1H NMR (400MHz, C_6D_6) δ = 0.10(s, 6H, SiCH_3), 0.13(s, 9H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, 0.81-0.93(m, 1H, $\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 1.28-1.40(m, 2H, CH_2), 1.46-1.63(m, 4H, CH_2), 1.65-1.79(m, 2H, CH_2).

[0090] [実施例10] シクロペンテンの1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (25 mg, 0.05 mmol)を加えた。ここにシクロペンテン (44.2 μ L, 1.0 mmol)を加え、さらに1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン (135.7 μ L, 1.0 mmol)を加えた後、溶液を80°Cで3時間攪拌した。冷却後、内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。反応混合物を減圧蒸留 (5 Pa, 室温)により精製し、精製物226 mg (0.78 mmol)を得た。これらの結果をエントリー4として表2に示す。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMRスペクトルによりその構造を確認した。

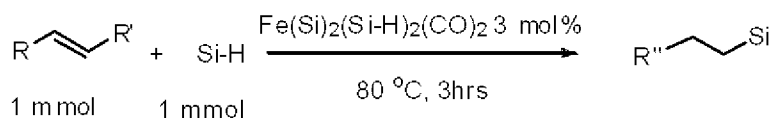
[0091] ^1H NMR (600MHz, C_6D_6) δ = 0.23(s, 3H, SiCH_3), 0.28(s, 18H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 0.96-1.05(m, 1H, $\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 1.54-1.65(m, 4H, CH_2), 1.69-1.75(m, 2H, CH_2), 1.86-1.92(m, 2H, CH_2).

^{13}C NMR (150MHz, CDCl_3) δ = -1.39, 2.19, 27.46, 27.66, 27.92.

^{29}Si NMR (119MHz, CDCl_3) δ = -21.70, 6.59.

HRMS (EI) calcd for $C_{12}H_{30}O_2Si_3-Me$ 275.1319, found 275.1319.

[0092] [表2]



entry	olefin	Si-H	yield ^a
1	1-octene	TMSOSiMe ₂ H	80
2	1-octene	(TMSO) ₂ SiMeH	82(73 ^b)
3 ^c	cyclopentene	TMSOSiMe ₂ H	80
4 ^c	cyclopentene	(TMSO) ₂ SiMeH	82(78 ^b)

[a] The yield was determined by ¹H NMR analysis with anisole as an internal standard. [b] isolated yield. [c] 10 mol% of catalyst was used

[0093] [実施例 1 1] エチレンのジメチルフェニルシランによるヒドロシリル化

20 mL のシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A (5 mg, 0.01 mmol) を加え、トルエン (2 mL) に溶解させた。この溶液に、ジメチルフェニルシラン (136 mg, 1.0 mmol) を加えた。得られた溶液を凍結脱気した後、シュレンクチューブ内をエチレン雰囲気に変換した。続いて、溶液を室温で 16 時間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。¹H-NMR スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られたシランは、¹H, ¹³C-NMR スペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー 1 として表 3 に示す。

[0094] ¹H NMR (CDCl₃, 395 MHz) δ = 0.25 (s, 6H, SiMe₂), 0.73 (q, 2H, CH₂), 0.96 (t, 3H, CH₂CH₃), 7.31–7.38 (m, 3H, C₆H₅), 7.48–7.54 (m, 2H, C₆H₅).

¹³C NMR (CDCl₃, 395 MHz) δ = -3.0, 7.9, 30.2, 128.2, 129.2, 134.1, 140.0.

[0095] [実施例 1 2] エチレンの 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (5 mg, 0.01 mmol)を加え、トルエン (2 mL)に溶解させた。この溶液に、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (195.2 μ L, 1.0 mmol)を加えた。得られた溶液を凍結脱気した後、シュレンクチューブ内をエチレン雰囲気置換した。続いて、溶液を室温で16時間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。反応混合物を減圧蒸留 (5 Pa, 室温)により精製し、精製物160 mg (0.91 mmol)を得た。これらの結果をエントリー2として表3に示す。得られたシランは、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si -NMRスペクトルによりその構造を確認した。

[0096] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ = 0.03(s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.06(s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.49(q, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, SiCH_2CH_3), 0.92(t, $J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 3H, SiCH_2CH_3)

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ = -0.28, 1.93, 6.72, 10.03.

^{29}Si NMR (119MHz, CDCl_3) δ = 7.05, 8.60.

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{OSi}_2$ 176.1053, found 176.1058.

[0097] [実施例13] エチレンの1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (5 mg, 0.01 mmol)を加え、トルエン (2 mL)に溶解させた。この溶液に、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン (271.4 μ L, 1.0 mmol)を加えた。得られた溶液を凍結脱気した後、シュレンクチューブ内をエチレン雰囲気置換した。続いて、溶液を室温で16時間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造

および収率を決定した。反応混合物を減圧蒸留（5 Pa，室温）により精製し、精製物 234 mg（0.93 mmol）を得た。得られたシランは、 ^1H ， ^{13}C ， ^{29}Si —NMR スペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー 3 として表 3 に示す。

[0098] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ = -0.003(s, 3H, SiCH_3), 0.09(s, 18H, $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 0.43(q, J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, SiCH_2CH_3), 0.91(t, J_{HH} = 7.7 Hz, 3H, SiCH_2CH_3).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ = -0.96, 1.82, 6.59, 9.31.

^{29}Si NMR (119MHz, CDCl_3) δ = -20.55, 6.98.

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_3\text{-Me}$ 237.1006, found 235.1004.

[0099] [実施例 14] エチレンのトリエトキシシランによるヒドロシリル化

20 mL のシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A（5 mg，0.01 mmol）を加え、トルエン（2 mL）に溶解させた。この溶液に、トリエトキシシラン（184.6 μL ，1.0 mmol）を加えた。得られた溶液を凍結脱気した後、シュレンクチューブ内をエチレン雰囲気に変換した。続いて、溶液を室温で 16 時間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。 ^1H —NMR スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。これらの結果をエントリー 4 として表 3 に示す。

[0100] ^1H NMR (C_6D_6 , 400MHz) δ = 0.62(q, 2H, J_{HH} = 7.7 Hz, SiCH_2CH_3), 0.99 (t, 3H, J_{HH} = 7.7 Hz, SiCH_2CH_3), 1.22 (t, 9H, J_{HH} = 7.7 Hz, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$), 3.82 (q, 6H, J_{HH} = 7.7 Hz, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$).

[0101] [実施例 15] エチレンのトリエチルシランによるヒドロシリル化

20 mL のシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A（5 mg，0.01 mmol）を加え、トルエン（2 mL）に溶解させた。この溶液に、トリエチルシラ

ン (184.6 μ L, 1.0 mmol) を加えた。得られた溶液を凍結脱気した後、シュレンクチューブ内をエチレン雰囲気置換した。続いて、溶液を室温で16時間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。これらの結果をエントリー5として表3に示す。

[0102] ^1H NMR (C_6D_6 , 400MHz) δ = 0.5 (q, 8H, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, SiCH_2CH_3), 0.95 (t, 12H, $J = 8.0$, SiCH_2CH_3).

[0103] [表3]

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
1 atm

+

Si-H
1 mmol

→

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Si}$

$\text{Fe}(\text{Si})_2(\text{Si-H})_2(\text{CO})_2$ (X mol%)
 Ph-prz (2X mol%)
 toluene, r.t.,
 16 hrs

entry	Si-H	X	yield
1	Me ₂ PhSiH	1	99
2	TMSOSiMe ₂ H	1	99
3	(TMSO) ₂ SiMeH	1	99
4	(EtO) ₃ SiH	10	99
5	Et ₃ SiH	5	92

[0104] (3) 鉄錯体Aを用いた水素化反応

[実施例16] スチレンの水素化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気置換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (25 mg, 0.05 mmol) を加え、トルエン (2 mL) に溶解させた。この溶液に、スチレン (114 μ L, 1.0 mmol) を加えた。得られた溶液を凍結脱気し、シュレンクチューブ内を水素雰囲気置換した後、溶液を室温で3時間攪拌した。内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C -NMRスペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー1として表4に示す。

[0105] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.13 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.54 (q,

$J_{HH} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3), 7.02–7.11(m, 3H, C_6H_5), 7.11–7.20(m, 2H, C_6H_5)

.

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) $\delta = 15.6, 28.8, 125.6, 127.8, 128.3, 144.3$.

[0106] [実施例 17] トランスースチルベンの水素化

20 mL のシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A (25 mg, 0.05 mmol) を加え、トルエン (2 mL) に溶解させた。この溶液に、トランスースチルベン (180 mg, 1.0 mmol) を加えた。得られた溶液を凍結脱気し、シュレンクチューブ内を水素雰囲気に変換した後、溶液を室温で 6 時間攪拌した。内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMR スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。溶媒を減圧下留去して得られた固体を用いてヘキサンを展開溶媒としてシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーを行うことで、ジベンジル 173 mg (0.95 mmol, 95%) を精製した。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー 2 として表 4 に示す。

[0107] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) $\delta = 2.93$ (s, 4H, CH_2), 7.12–7.23 (m, 6H, C_6H_5), 7.24–7.32 (m, 4H, C_6H_5).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) $\delta = 37.9, 125.9, 128.3, 128.5, 141.8$.

[0108] [実施例 18] シクロヘキセンの水素化

20 mL のシュレンクチューブに、磁気攪拌子を加えて 5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A (25 mg, 0.05 mmol) を加え、トルエン (2 mL) に溶解させた。この溶液に、シクロヘキセン (108 μL , 1.0 mmol) を加えた。得られた溶液を凍結脱気し、シュレンクチューブ内を水素雰囲気に変換した後、溶液を室温で 6 時間攪拌した。内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMR スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C -NMR スペ

クトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー3として表4に示す。

[0109] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) $\delta = 1.43$ (s, 12H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) $\delta = 27.0$.

[0110] [実施例19] シクロペンテンの水素化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加えて5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (25 mg, 0.05 mmol)を加え、トルエン (2 mL)に溶解させた。この溶液に、シクロペンテン (88.4 μL , 1.0 mmol)を加えた。得られた溶液を凍結脱気し、シュレンクチューブ内を水素雰囲気に変換した後、溶液を室温で6時間攪拌した。内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C -NMRスペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー4として表4に示す。

[0111] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) $\delta = 1.52$ (s, 10H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) $\delta = 25.9$.

[0112] [実施例20] 1-メチル-1-シクロヘキセンの水素化

20 mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加えて5 Paで減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体A (25 mg, 0.05 mmol)を加え、トルエン (2 mL)に溶解させた。この溶液に、1-メチル-1-シクロヘキセン (108.6 μL , 1.0 mmol)を加えた。得られた溶液を凍結脱気し、シュレンクチューブ内を水素雰囲気に変換した後、溶液を室温で6時間攪拌した。内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMRスペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C -NMRスペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー5として表4に示す。

[0113] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 0.86 (d, J_{HH} = 5.8 Hz, 3H, CH_3), 1.04–1.28 (m, 4H, CH_2), 1.28–1.39 (m, 1H, CH), 1.54–1.72 (m, 6H, CH_2).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 22.9, 26.3, 26.4, 32.7, 35.4.

[0114] [実施例 2 1] 2, 3-ジメチル-2-ブテンの水素化

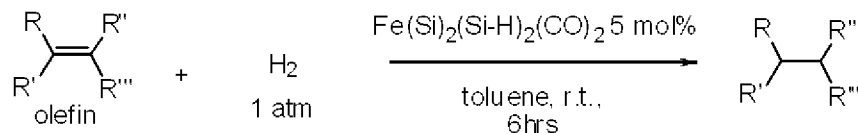
20 mL のシュレンクチューブに磁気攪拌子を加えて 5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 A (25 mg, 0.05 mmol) を加え、トルエン (2 mL) に溶解させた。この溶液に、2, 3-ジメチル-2-ブテン (108.9 μL , 1.0 mmol) を加えた。得られた溶液を凍結脱気し、シュレンクチューブ内を水素雰囲気に変換した後、溶液を室温で 6 時間攪拌した。内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMR スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトルによりその構造を確認した。これらの結果をエントリー 6 として表 4 に示す。

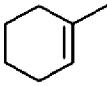
[0115] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 0.84 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 12H, CH_3), 1.40 (septet, J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 19.4, 33.7.

[0116]

[表4]



entry	olefin	yield
1 ^a	styrene	99
2	trans-stilbene	99(95 ^b)
3	cyclohexene	99
4	cyclopentene	99
5		59
6		20

[a] Reaction time is 2 hours. [b] isolated yield.

[0117] (4) 鉄錯体Aを用いたアミドの還元反応

[実施例22] N, N-ジメチル-4-メトキシベンズアミドの還元

20 mL のナスフラスコに三方コックを付け、磁気攪拌子を加えて5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内をアルゴン雰囲気置換した。そのフラスコに、触媒として鉄錯体A (1.0 mg, 0.002 mmol) を加え、トルエン (0.5 mL) に溶解させた。この溶液に、1, 2-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン (475 μL) をシリンジで加え、次に、N, N-ジメチル-4-メトキシベンズアミド (179 mg, 1.0 mmol) を加えた。溶液を100℃で30分間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (10/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、N, N-ジメチル-4-メトキシベンジルアミン159 mg (0.96 mmol, 96%) を得た。これらの結果をエントリー1として表5に示す。得られたアミンは、¹H, ¹³C-NMRスペクトル、IRスペクトルによりその構造を確認した。

[0118] ¹H NMR (CDCl₃, 395 MHz) δ = 2.22 (s, 6H, NMe₂), 3.35 (s, 2H, CH₂), 3.80 (s, 3H, OMe), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 7.21 (d, J = 8.7 Hz, 2

H, C₆H₄).

¹³C NMR (CDCl₃, 395 MHz) δ = 45.22, 55.07, 63.74, 130.23, 113.58, 131.15, 158.71.

IR (neat): ν = 1038, 1241, 1510, 2766, 2813, 2941 cm⁻¹

[0119] [実施例 2 3] N, N-ジメチル-4-ブロモベンズアミドの還元

20 mL のナスフラスコに三方コックを付け、磁気攪拌子を加えて 5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内をアルゴン雰囲気置換した。そのフラスコに、触媒として鉄錯体 A (1.0 mg, 0.002 mmol) を加え、トルエン (0.5 mL) に溶解させた。この溶液に、1, 2-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン (475 μL) をシリンジで加え、次に、N, N-ジメチル-4-ブロモベンズアミド (228 mg, 1.0 mmol) を加えた。溶液を 100 °C で 30 分間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (20/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、N, N-ジメチル-4-ブロモベンジルアミン 184 mg (0.86 mmol, 86%) を得た。これらの結果をエントリー 2 として表 5 に示す。得られたアミンは、¹H, ¹³C-NMR スペクトル、IR スペクトルによりその構造を確認した。

[0120] ¹H NMR (CDCl₃, 395 MHz) δ = 2.22 (s, 6H, NMe₂), 3.36 (s, 2H, CH₂), 7.18 (d, J = 8.70 Hz, 2H, C₆H₄), 7.44 (d, J = 8.70 Hz, 5H, C₆H₄).

¹³C NMR (CDCl₃, 395 MHz) δ = 45.97, 64.30, 121.45, 131.33, 131.97, 138.67.

IR (neat): ν = 1011, 1487, 2767, 2815, 2941 cm⁻¹.

[0121] [実施例 2 4] N, N-ジメチル-4-メトキシカルボニルベンズアミドの還元

20 mL のナスフラスコに三方コックを付け、磁気攪拌子を加えて 5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内をアルゴン雰囲気置換した。そのフラスコに、触媒として鉄錯体 A (1.0 mg, 0.002 mmol) を加え、トルエン (0.5 mL) に溶解させた。この溶液に、1, 2-ビス

(ジメチルシリル) ベンゼン (475 μ L) をシリンジで加え、次に、N, N-ジメチル-4-メトキシカルボニルベンズアミド (207 mg, 1.0 mmol) を加えた。溶液を100°Cで30分間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (10/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、N, N-ジメチル-4-ブロモベンジルアミン162 mg (0.84 mmol, 84%) を得た。これらの結果をエントリー3として表5に示す。得られたアミンは、 ^1H , ^{13}C -NMRスペクトル、IRスペクトルによりその構造を確認した。

[0122] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 2.24 (s, 6H, NMe_2), 3.47 (s, 2H, CH_2), 3.91 (s, 3H, OMe), 7.38 (d, J = 7.7 Hz, 2H, C_6H_4), 7.99 (d, J = 7.7 Hz, 2H, C_6H_4).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 45.27, 51.81, 63.84, 128.68, 128.76, 129.40, 144.24, 166.87.

IR (neat): ν = 1110, 1275, 2948, 1719, 2768, 2817 cm^{-1}

[0123] [実施例25] N, N-ジメチル-3-フェニルプロパンアミドの還元

20 mL のナスフラスコに三方コックを付け、磁気攪拌子を加えて5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内をアルゴン雰囲気置換した。そのフラスコに、触媒として鉄錯体A (1.0 mg, 0.002 mmol) を加え、トルエン (0.5 mL) に溶解させた。この溶液に、1, 2-ビス (ジメチルシリル) ベンゼン (475 μ L) をシリンジで加え、次に、N, N-ジメチル-3-フェニルプロパンアミド (177 mg, 1.0 mmol) を加えた。溶液を100°Cで30分間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (10/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、N, N-ジメチル-3-フェニルプロピルアミン159 mg (0.83 mmol, 83%) を得た。これらの結果をエントリー4として表5に示す。得られたアミンは、 ^1H , ^{13}C -NMRスペクトル、IRスペクトルによりその構造を確認した。

。

[0124] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.80 (quint, J = 7.7 Hz, 2H, CH_2), 2.23 (s, 6H, NMe_2), 2.30 (t, J = 7.7 Hz, 2H, CH_2), 2.65 (t, J = 7.7 Hz, 2H, CH_2), 7.24–7.16 (m, 3H, C_6H_4), 7.35–7.25 (m, 2H, C_6H_4).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 29.57, 33.79, 45.60, 59.41, 125.84, 128.42, 128.50, 142.40.

IR (neat): ν = 1030, 1496, 2764, 2942, 3025, 3060 cm^{-1} .

[0125] [実施例 26] N-ベンジル- ϵ -カプロラクタムの還元

20 mL のナスフラスコに三方コックを付け、磁気攪拌子を加えて 5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内をアルゴン雰囲気置換した。そのフラスコに、触媒として鉄錯体 A (1.0 mg, 0.002 mmol) を加え、トルエン (0.5 mL) に溶解させた。この溶液に、1,2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン (475 μL) をシリンジで加え、次に、N-ベンジル- ϵ -カプロラクタム (203 mg, 1.0 mmol) を加えた。溶液を 100 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間攪拌した後、トルエンを減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (10/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、1-ベンジルアゼパン 169 mg (0.89 mmol, 89%) を得た。これらの結果をエントリー 5 として表 5 に示す。得られたアミンは、 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトル、IR スペクトルによりその構造を確認した。

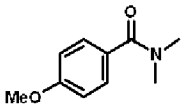
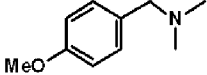
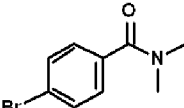
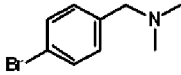
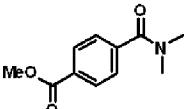
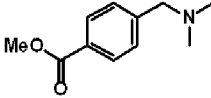
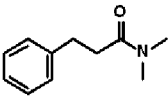
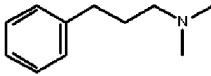
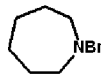
[0126] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.58 (br, 8H, CH_2), 2.57 (d, J = 5.8 Hz, 2H, CH_2), 3.60 (s, 2H, PhCH_2), 7.22–7.13 (m, 2H, C_6H_4), 7.33–7.22 (m, 3H, C_6H_4).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 27.19, 28.40, 55.76, 62.90, 126.79, 128.22, 128.90, 140.30.

IR (neat): ν = 1071, 1354, 1452, 2851, 2923 cm^{-1} .

[0127]

[表5]

Entry	基質	触媒濃度 (mol%)	反応時間 (時間)	反応温度 (度)	生成物	収 率 (%)
1		0.2	0.5	100		96
2		0.2	0.5	100		86
3		0.2	0.5	100		84
4		0.2	0.5	100		83
5		0.2	0.5	100		89

[0128] (5) 鉄錯体 A を用いたアルデヒドの還元反応

[実施例 27] 3-フェニルプロピオンアルデヒドの還元

30 mL のナスフラスコに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内を窒素雰囲気中に置換した。そのフラスコに、3-フェニルプロピオンアルデヒド (136 mg, 1.0 mmol) および 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (371 mg, 2.5 mmol) をシリンジで加え、さらに触媒として鉄錯体 A (5 mg, 0.01 mmol) を加えた。溶液を室温で 3 時間攪拌し、続いて、0℃で THF (1 mL) およびフッ化テトラブチルアンモニウム THF 溶液 (1 M, 1 mL) を加え、0℃で 1 時間攪拌した後、THF を減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (3/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、3-フェニルプロピン-1-オール 120 mg (0.88 mmol, 88%) を得た。これらの結果をエントリー 1 として表 6 に示す。得られたアルコールは、¹H, ¹³C-NMR スペクトルにより

その構造を確認した。

[0129] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.27 (br, 1H, OH), 1.87–1.94 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.72 (t, J = 7.3 Hz, 2H, PhCH_2), 3.66–3.71 (m, 2H, CH_2OH), 7.17–7.21 (m, 3H, C_6H_5), 7.27–7.31 (m, 2H, C_6H_5).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 99.5 MHz) δ = 32.1, 34.2, 62.3, 125.9, 128.40, 128.42, 141.8.

[0130] [実施例 28] 4-メトキシベンズアルデヒドの還元

30 mL のナスフラスコに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内を窒素雰囲気中に置換した。そのフラスコに、4-メトキシベンズアルデヒド (140 mg, 1.0 mmol) および 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (371 mg, 2.5 mmol) をシリンジで加え、さらに触媒として鉄錯体 A (5 mg, 0.01 mmol) を加えた。溶液を室温で 3 時間攪拌し、続いて、0 °C で THF (1 mL) およびフッ化テトラブチルアンモニウム THF 溶液 (1 M, 1 mL) を加え、0 °C で 1 時間攪拌した後、THF を減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (3/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、4-メトキシベンジルアルコール 131 mg (0.95 mmol, 95%) を得た。これらの結果をエントリー 2 として表 6 に示す。得られたアルコールは、 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトルによりその構造を確認した。

[0131] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.74 (br, 1H, OH), 3.81 (s, 3H, CH_3O), 4.62 (s, 2H, CH_2), 6.89–6.91 (m, 2H, C_6H_4), 7.26–7.31 (m, 2H, C_6H_4).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 99.5 MHz) δ = 55.2, 64.8, 113.9, 128.5, 133.1, 159.1.

[0132]

[表6]

Entry	基質	触媒濃度 (mol%)	反応時間 (時間)	反応温度 (度)	生成物	収 率 (%)
1		1	3	rt		88
2		1	3	rt		95

[0133] (6) 鉄錯体Aを用いたケトンの還元反応

[実施例29] 4-メトキシアセトフェノンの還元

30 mL のナスフラスコに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内を窒素雰囲気中に置換した。そのフラスコに、4-メトキシアセトフェノン (151 mg, 1.0 mmol) および 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (372 mg, 2.5 mmol) をシリンジで加え、ベンゼン (0.5 mL) に溶解させた。この溶液に、触媒として鉄錯体A (5.0 mg, 0.01 mmol) を加え、室温で6時間攪拌し、続いて、0℃でフッ化テトラブチルアンモニウムTHF溶液 (1 M, 1 mL) を加え、0℃で1時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (3/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、1-(4-メトキシフェニル)エタノール 140 mg (0.92 mmol, 92%) を得た。これらの結果をエントリー1として表7に示す。得られたアルコールは、 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトルによりその構造を確認した。

[0134] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.49 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.70 (br, 1H, OH), 3.81 (s, 3H, CH_3O), 4.87 (q, J = 6.3 Hz, 1H, CH), 6.87–6.90 (m, 2H, C_6H_4), 7.29–7.32 (m, 2H, C_6H_4).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 99.5 MHz) δ = 25.0, 55.3, 70.0, 113.9, 126.6, 138.0, 1

59.0.

[0135] [実施例30] 4-フェニル-2-ブタノンの還元

30 mL のナスフラスコに磁気攪拌子を加え、5 Pa に減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内を窒素雰囲気中に置換した。そのフラスコに、4-フェニル-2-ブタノン (148 mg, 1.0 mmol) および 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン (371 mg, 2.5 mmol) をシリンジで加え、さらに触媒として鉄錯体 A (5.0 mg, 0.01 mmol) を加えた。溶液を室温で 24 時間攪拌し、続いて、0℃で THF (1 mL) およびフッ化テトラブチルアンモニウム THF 溶液 (1 M, 1 mL) を加え、0℃で 1 時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル (3/1) を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、4-フェニル-2-ブタノール 139 mg (0.92 mmol, 92%) を得た。これらの結果をエントリー 2 として表 7 に示す。得られたアルコールは、 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトルによりその構造を確認した。

[0136] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.23 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CH_3), 1.32 (br, 1H, OH), 1.75–1.81 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 2.64–2.75 (m, 2H, PhCH_2), 3.83 (m, 1H, CH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 99.5 MHz) δ = 23.4, 32.0, 40.7, 67.2, 125.7, 128.25, 128.27, 142.0.

[0137] [表7]

Entry	基質	触媒濃度 (mol%)	反応時間 (時間)	反応温度 (度)	生成物	収 率 (%)
1		1	6	rt		92
2		1	24	100		92

[0138] (7) 鉄錯体Aを用いたエステルの還元反応

[実施例31] 3-フェニルプロピオン酸メチルの還元

30 mLのナスフラスコに磁気攪拌子を加え、5 Paで減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内を窒素雰囲気中に置換した。そのフラスコに、3-フェニルプロピオン酸メチル(167 mg, 1.0 mmol)および1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(336 mg, 2.5 mmol)をシリンジで加え、さらに触媒として鉄錯体A(15 mg, 0.03 mmol)を加えた。溶液を室温で3時間攪拌した後、0℃でTHF(1 mL)およびフッ化テトラブチルアンモニウムTHF溶液(1 M, 1 mL)を加え、0℃で1時間攪拌した後、THFを減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン/酢酸エチル(5/1)を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、3-フェニルプロパン-1-オール131 mg(0.96 mmol, 96%)を得た。これらの結果をエントリー1として表8に示す。得られたアルコールは、 ^1H , ^{13}C -NMRスペクトルによりその構造を確認した。

[0139] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.27 (br, 1H, OH), 1.87–1.94 (m, 2H, CH_2CH_2), 2.72 (t, J = 7.3 Hz, 2H, PhCH_2), 3.66–3.71 (m, 2H, CH_2OH), 7.17–7.21 (m, 3H, C_6H_5), 7.27–7.31 (m, 2H, C_6H_5).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 99.5 MHz) δ = 32.1, 34.2, 62.3, 125.9, 128.40, 128.42, 141.8.

[0140] [実施例32] シクロヘキサンカルボン酸イソプロピルの還元

30 mLのナスフラスコに磁気攪拌子を加え、5 Paに減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内を窒素雰囲気中に置換した。そのフラスコに、シクロヘキサンカルボン酸イソプロピル(171 mg, 1.0 mmol)および1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(335 mg, 2.5 mmol)をシリンジで加え、さらに触媒として鉄錯体A(15 mg, 0.03 mmol)を加えた。溶液を室温で3時間攪拌した後、0℃でTHF(1 mL)およびフッ化テトラブチルアンモニウムTHF溶液(1 M, 1 mL)を加え、

0℃で1時間攪拌した後、THFを減圧下で留去した。得られた粗生成物をヘキサン／酢酸エチル（3／1）を展開溶媒としたシリカゲル充填カラムクロマトグラフィーにて精製し、シクロヘキサンメタノール83mg（0.73mmol、73%）を得た。これらの結果をエントリー2として表8に示す。得られたアルコールは、 ^1H 、 ^{13}C -NMRスペクトルによりその構造を確認した。

[0141] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ : 0.89–0.99 (m, 2H), 1.11–1.32 (m, 4H), 1.43–1.54 (m, 1H), 1.55 (br, 1H, OH), 1.66–1.78 (m, 4H), 3.44 (t, $J = 5.3$ 2, 2H, CH_2OH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 99.5 MHz) δ : 25.8, 26.6, 29.6, 40.5, 68.8.

[0142] [表8]

Entry	基質	触媒濃度 (mol%)	反応時間 (時間)	反応温度 (度)	生成物	収 率 (%)
1		3	3	rt		96
2		3	3	rt		73

[0143] (8) 鉄錯体Bを用いたヒドロシリル化反応

[実施例33] エチレンの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化

20mLのシュレンクチューブに磁気攪拌子を加え、5Paで減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体B（13mg, 0.03mmol）を加えた。ここに1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン（195.2 μL , 1.0mmol）を加えた。得られた溶液を凍結脱気した後、シュレンクチューブ内をエチレン雰囲気に変換した。その後、溶液を80℃で16時間攪拌した。冷却後、内標としてアニソールを加え、 ^1H -NMR

スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した（収率 38 %）。

得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si - NMR スペクトルによりその構造を確認した。

- [0144] ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ = 0.03(s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.06(s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.49(q, J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, SiCH_2CH_3), 0.92(t, J_{HH} = 8.2 Hz, 3H, CH_2CH_3).
 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ = -0.28, 1.93, 6.72, 10.03.
 ^{29}Si NMR (119MHz, CDCl_3) δ = 7.05, 8.60.

- [0145] (9) 鉄錯体 B を用いた水素化反応

[実施例 34] スチレンの水素化

20 mL のシュレンクチューブに、磁気攪拌子を加えて 5 Pa で減圧しながら加熱乾燥した後、シュレンクチューブ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのシュレンクチューブに、触媒として鉄錯体 B (11 mg, 0.025 mmol) を加え、トルエン (1 mL) に溶解させた。この溶液に、スチレン (57 μL , 0.5 mmol) を加えた。得られた溶液を凍結脱気した後、シュレンクチューブ内を水素雰囲気に変換した。その後、溶液を 100°C で 16 時間攪拌した。内標としてアニソール (108.6 μL , 1.0 mmol) を加え、 ^1H - NMR スペクトルを測定し、生成物の構造および収率を決定した（収率 35 %）。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C - NMR スペクトルによりその構造を確認した。

- [0146] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 1.13(t, J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.54(q, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.02-7.11(m, 3H, C_6H_5), 7.11-7.20(m, 2H, C_6H_5).
 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ = 15.6, 28.8, 125.6, 127.8, 128.3, 144.3.

- [0147] (10) 鉄錯体 B を用いたアミドの還元反応

[実施例 35] N, N-ジメチル-4-メトキシベンズアミドの還元

20 mL のナスフラスコに三方コックを付け、磁気攪拌子を加えて 5 Pa で減圧しながら加熱乾燥した後、フラスコ内をアルゴン雰囲気に変換した。そのフラスコに、触媒として鉄錯体 B (11 mg, 0.025 mmol) を

加え、トルエン（0.25 mL）に溶解させた。この溶液に、1, 2-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン（238 μ L）をシリンジで加え、次に、N, N-ジメチル-4-メトキシベンズアミド（90 mg, 0.5 mmol）を加えた。その後、溶液を100℃で16時間攪拌した。冷却後、内標としてフェロセン（18.6 mg, 1.0 mmol）を加え、 ^1H -NMRスペクトルにより、生成物の構造および収率を決定した（収率99%）。得られた化合物は、 ^1H , ^{13}C -NMRスペクトル、IRスペクトルによりその構造を確認した。

[0148] ^1H NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 2.22 (s, 6H, NMe_2), 3.35 (s, 2H, CH_2), 3.80 (s, 3H, OMe), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H, C_6H_4), 7.21 (d, J = 8.7 Hz, 2H, C_6H_4).

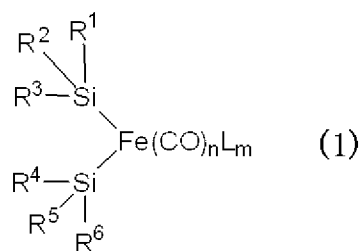
^{13}C NMR (CDCl_3 , 395 MHz) δ = 45.22, 55.07, 63.74, 130.23, 113.58, 131.15, 158.71.

IR (neat): ν = 1038, 1241, 1510, 2766, 2813, 2941 cm^{-1}

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表されることを特徴とする単核鉄錯体。

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、水素原子、Xで置換されていてもよい、アルキル基、アリール基、アラルキル基、オルガノオキシ基、モノオルガノアミノ基、ジオルガノアミノ基、モノオルガノホスフィノ基、ジオルガノホスフィノ基、モノオルガノシリル基、ジオルガノシリル基、トリオルガノシリル基、またはオルガノチオ基を表すか、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも1組が一緒になった架橋置換基を表し、

Xは、ハロゲン原子、オルガノオキシ基、モノオルガノアミノ基、ジオルガノアミノ基、またはオルガノチオ基を表し、

Lは、CO以外の二電子配位子を表し、Lが複数存在する場合、それらは互いに同一でも異なってもよく、Lが2個の場合、それらは互いに結合していてもよく、

nおよびmは、互いに独立して1～3の整数を表すが、 $n+m$ は3または4を満たす。)

[請求項2] 前記Lが、分子状水素、アミン、イミン、含窒素ヘテロ環、ホスフィン、アルシン、アルコール、チオール、エーテル、スルフィド、ニトリル、イソニトリル、アルデヒド、ケトン、炭素数2～30のアルケン、炭素数2～30のアルキン、およびトリオルガノヒドロシランから選ばれる少なくとも1種の二電子配位子である請求項1記載の単核鉄錯体。

- [請求項3] 前記 n および m がいずれも 2 であり、
前記 L が、スルフィド、チオールおよびトリオルガノヒドロシランから選ばれる少なくとも 1 種である（ただし、2 つの L は互いに結合していてもよい）請求項 1 または 2 記載の単核鉄錯体。
- [請求項4] 前記 $R^1 \sim R^6$ が、互いに独立して、 X で置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基（ X は前記と同じ意味を表す。）であり、かつ、
前記 L が、 $H-SiR^7R^8R^9$ および $H-SiR^{10}R^{11}R^{12}$ （式中、 $R^7 \sim R^{12}$ は、互いに独立して、 X で置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 X は前記と同じ意味を表す。）で表されるトリオルガノヒドロシランであり、
 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組もしくは $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になって、または $R^1 \sim R^6$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組もしくは $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になって架橋置換基を形成していてもよく、
 $R^1 \sim R^3$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組または $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になって架橋置換基を形成し、かつ、 $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれかと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかの少なくとも 1 組および $R^7 \sim R^9$ のいずれかの少なくとも 1 組が一緒になって架橋置換基を形成していてもよい請求項 3 記載の単核鉄錯体。
- [請求項5] 前記 $R^1 \sim R^6$ が、互いに独立して、 X で置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基（ X は前記と同じ意味を表す。）であり、かつ、
前記 L が、 $SR^{13}R^{14}$ および $SR^{15}R^{16}$ （式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、互いに独立して、水素原子、 X で置換されていてもよい、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 X は前記と同じ意味を表す。）で表されるスルフィドまたはチオールであり、

R^{13} および R^{14} のいずれかと、 R^{15} および R^{16} のいずれかの少なくとも1組が一緒になって架橋置換基を形成していてもよい請求項3記載の単核鉄錯体。

[請求項6] 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つとが一緒になって架橋置換基を形成している請求項1～5のいずれか1項記載の単核鉄錯体。

[請求項7] 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つまたは $R^7 \sim R^9$ のいずれか1つとが一緒になって架橋置換基を形成し、かつ、 $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つおよび $R^7 \sim R^9$ のいずれか1つのうち前記架橋置換基の形成に関与していないS i上の置換基とが一緒になって架橋置換基を形成している請求項4記載の単核鉄錯体。

[請求項8] 前記 R^{13} および R^{14} のいずれか1つと、 R^{15} および R^{16} のいずれか1つとが一緒になって架橋置換基を形成している請求項5または6記載の単核鉄錯体。

[請求項9] 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つとが一緒になってYで置換されていてもよいオーフェニレン基を形成し（Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、Yが複数存在する場合それらは互いに同一でも異なってもよい）、かつ、 $R^{10} \sim R^{12}$ のいずれか1つと、 $R^7 \sim R^9$ のいずれか1つとが一緒になってYで置換されていてもよいオーフェニレン基（Yは前記を同じ意味を表す。）を形成している請求項7記載の単核鉄錯体。

[請求項10] 前記 $R^1 \sim R^3$ のいずれか1つと、 $R^4 \sim R^6$ のいずれか1つとが一緒になってYで置換されていてもよいオーフェニレン基を形成し（Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、Yが複数存在する場合それらは互いに同一でも異なってもよい）、かつ、 R^{13} および R^{14} のい

れか1つと、 R^{15} および R^{16} のいずれか1つとが一緒になって炭素数1～6のアルキレン基を形成している請求項8記載の単核鉄錯体。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項記載の単核鉄錯体からなる、ヒドロシリル化反応、水素化反応およびカルボニル化合物の還元反応の3つの反応に活性を有する触媒。

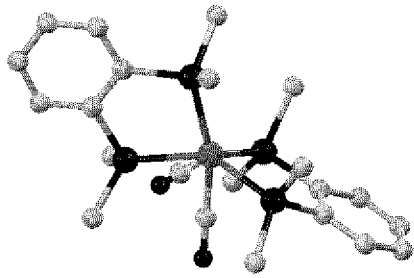
[請求項12] 請求項11記載の触媒の存在下、脂肪族不飽和結合を有する化合物と、 $Si-H$ 結合を有するヒドロシランまたはオルガノヒドロポリシロキサンとをヒドロシリル化反応させることを特徴とする付加化合物の製造方法。

[請求項13] 請求項11記載の触媒の存在下、脂肪族不飽和結合を有する化合物を水素化させることを特徴とするアルカン化合物の製造方法。

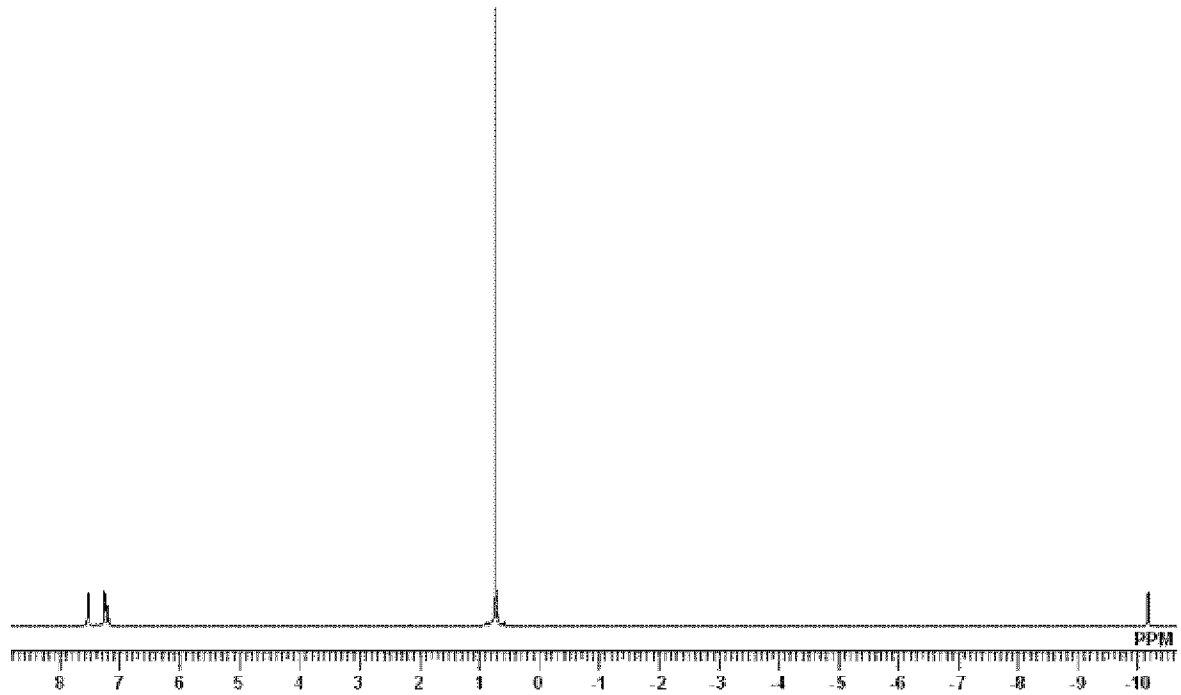
[請求項14] 請求項11記載の触媒の存在下、アミド化合物を $Si-H$ 結合を有するシランまたはオルガノヒドロポリシロキサンで還元することを特徴とするアミン化合物の製造方法。

[請求項15] 請求項11記載の触媒の存在下、アルデヒド化合物、ケトン化合物またはエステル化合物を $Si-H$ 結合を有するシランまたはオルガノヒドロポリシロキサンで還元することを特徴とするアルコール化合物の製造方法。

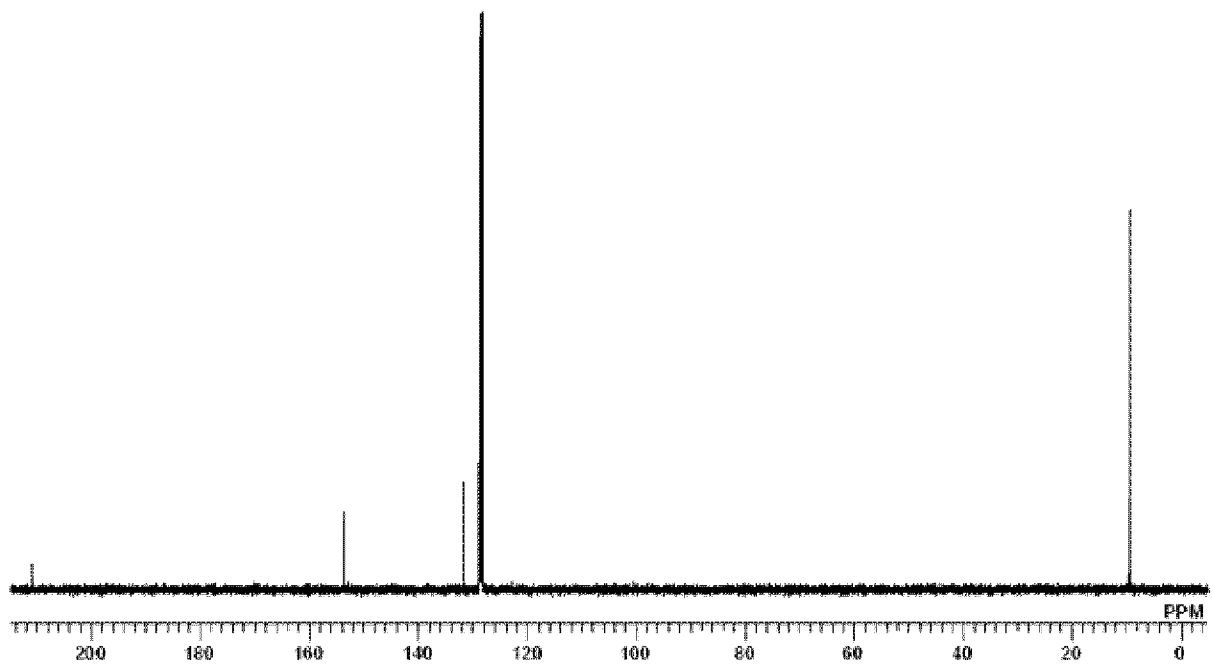
[図1]



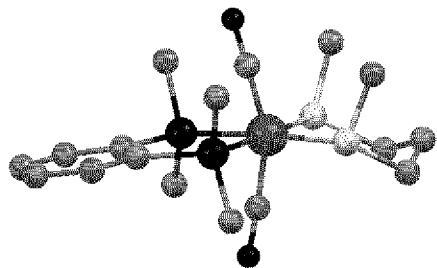
[図2]



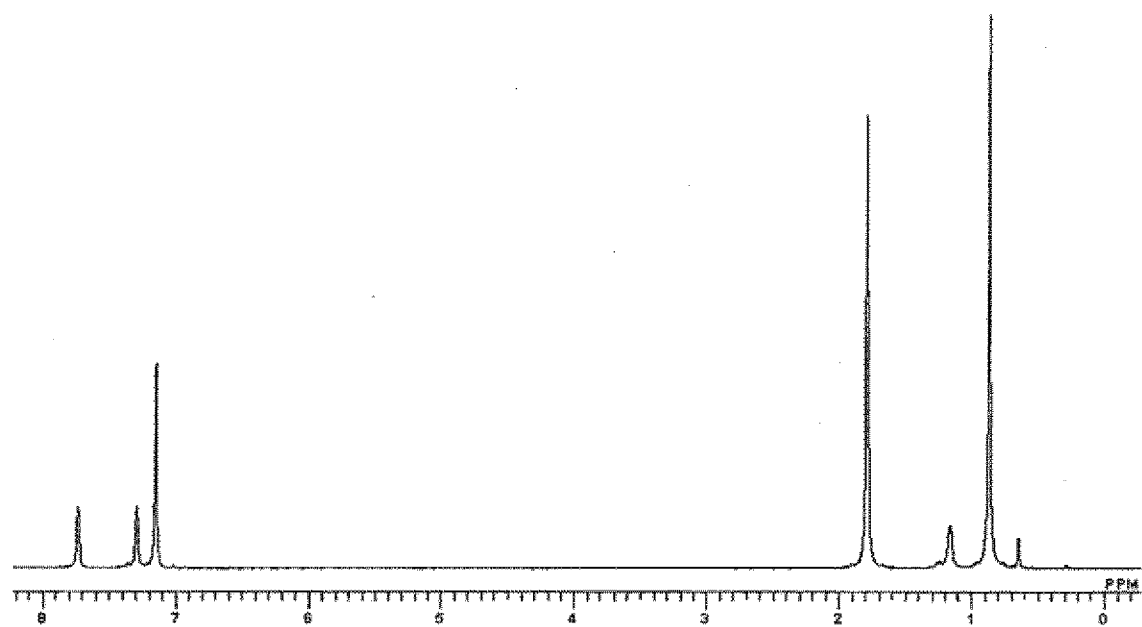
[図3]



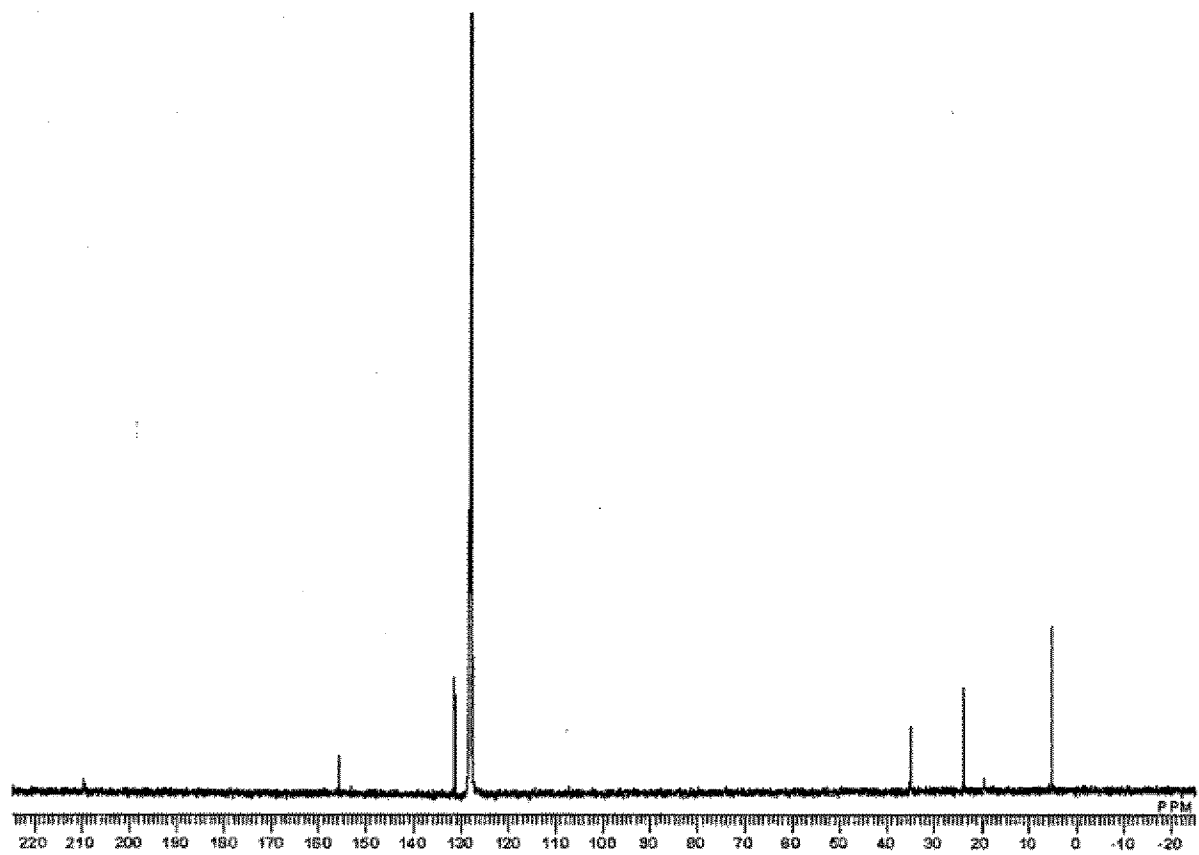
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

See extra sheet.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	FRANCIS et al., Reactivity of μ -silanediyl iron carbonyl complexes with alkynes, INORGANIC CHEMISTRY, 1982, V21, P3099-3105, compound 8, compound 9 (P3102, lower right column '(eq 5)')	1-2, 6 3-5, 7-15
X A	SCHUBERT et al., Investigations on the reactivity of the anionic silyl complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3')\text{SiR}_3]^-$, CHEMISCHE BERICHTE, 1987, V120, P1079-1085, compound 2, compound 3, compound 4 (P1080, right column (2))	1-2 3-15
X A	SAKURAI et al., η^3 -1-Silapropenyltricarbonyliron complexes, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1976, V98, P7453-7454, compound 2a, compound 2b (P7453 right column)	1-2 3-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2014 (21.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	SATO et al., Alkoxyhydrosilanes as sources of silylene ligands: Novel approaches to transition metal-silylene complexes, CHEMISTRY LETTERS, 2004, V33, P868-869, compound 6 (P869, right column, Scheme 2)	1, 6 2-5, 7-15
X A	LEE et al., From Tetragermacyclobutene to Tetragermacyclobutadiene Dianion to Tetragermacyclobutadiene Transition Metal Complexes, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2011, V133, P5103-5108, compound 5' (P5106, Figure 3)	1, 6 2-5, 7-15
X A	TAKANASHI et al., A (tetrasilacyclobutadiene) tricarbonyliron complex $[\{\eta^4-(tBu_2MeSi)_4Si_4\}Fe(CO)_3]$: the silicon cousin of Pettit's (cyclobutadiene)tricarbonyliron complex $[(\eta^4-H_4C_4)Fe(CO)_3]$, ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, 2006, V45, P3269-3272, compound 2a, compound 2b (P3270, left column)	1, 6 2-5, 7-15
X A	HEYN et al., Coordinatively and electronically unsaturated tris(trimethylsilyl)silyl complexes of manganese and iron, INORGANICA CHIMICA ACTA, 2002, V341, P91-98, compound 7 (P97, left column (4))	1 2-15
X A	JP 2011-045798 A (Osaka City University), 10 March 2011 (10.03.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0017], [0043] (Family: none)	1-2, 11-13 3-10, 14-15
A	WO 1996/005207 A1 (THE TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA), 22 February 1996 (22.02.1996), claims 1, 3 & US 5508460 A	1-15
P, X	SUNADA et al., Catalyst design for iron-promoted reductions: an iron disilyl-dicarbonyl complex bearing weakly coordinating $\eta^2-(H-Si)$ moieties, DALTON TRANSACTIONS, 2013.12.10, V42, P16687-16692, entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054718

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C07F19/00(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07C5/03(2006.01)i,
C07C9/16(2006.01)i, C07C13/10(2006.01)i, C07C13/18(2006.01)i,
C07C15/073(2006.01)i, C07C15/18(2006.01)i, C07C29/14(2006.01)i,
C07C29/143(2006.01)i, C07C29/147(2006.01)i, C07C31/135(2006.01)i,
C07C33/20(2006.01)i, C07C41/26(2006.01)i, C07C43/23(2006.01)i,
C07C209/50(2006.01)i, C07C211/27(2006.01)i, C07C211/29(2006.01)i,
C07C213/00(2006.01)i, C07C217/58(2006.01)i, C07C227/00(2006.01)i,
C07C229/38(2006.01)i, C07D223/04(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n, C07F15/02(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

C07F19/00, B01J31/22, C07C5/03, C07C9/16, C07C13/10, C07C13/18,
C07C15/073, C07C15/18, C07C29/14, C07C29/143, C07C29/147, C07C31/135,
C07C33/20, C07C41/26, C07C43/23, C07C209/50, C07C211/27, C07C211/29,
C07C213/00, C07C217/58, C07C227/00, C07C229/38, C07D223/04, C07F7/08,
C07B61/00, C07F15/02

Minimum documentation searched (classification system followed by
classification symbols)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	FRANCIS et al., Reactivity of μ -silanediyl iron carbonyl complexes with alkynes, INORGANIC CHEMISTRY, 1982, V21, P3099-3105, 化合物8、化合物9 (P3102, 右下欄「(eq 5)」)	1-2, 6 3-5, 7-15
X A	SCHUBERT et al., Investigations on the reactivity of the anionic silyl complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3')\text{SiR}_3]^-$, CHEMISCHE BERICHTE, 1987, V120, P1079-1085, 化合物2、化合物3、化合物4 (P1080, 右欄(2))	1-2 3-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.04.2014

国際調査報告の発送日

28.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 皓己

4 H

5084

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	SAKURAI et al., η^3 -1-Silapropenyltricarbonyliron complexes, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1976, V98, P7453-7454, 化合物 2 a、化合物 2 b (P7453 右欄)	1-2 3-15
X A	SATO et al., Alkoxyhydrosilanes as sources of silylene ligands: Novel approaches to transition metal-silylene complexes, CHEMISTRY LETTERS, 2004, V33, P868-869, 化合物 6 (P869、右欄 の Scheme 2)	1, 6 2-5, 7-15
X A	LEE et al., From Tetragermacyclobutene to Tetragermacyclobutadiene Dianion to Tetragermacyclobutadiene Transition Metal Complexes, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2011, V133, P5103-5108, 化合物 5' (P5106、Figure 3)	1, 6 2-5, 7-15
X A	TAKANASHI et al., A (tetrasilacyclobutadiene)tricarbonyliron complex[$\{\eta^4-(tBu_2MeSi)_4Si_4\}Fe(CO)_3$]: the silicon cousin of Pettit's(cyclobutadiene)tricarbonyliron complex [$(\eta^4-H_4C_4)Fe(CO)_3$], ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, 2006, V45, P3269-3272, 化合物 2 a、化合物 2 b (P3270、左欄)	1, 6 2-5, 7-15
X A	HEYN et al., Coordinatively and electronically unsaturated tris(trimethylsilyl)silyl complexes of manganese and iron, INORGANICA CHIMICA ACTA, 2002, V341, P91-98, 化合物 7 (P97、 左欄 (4))	1 2-15
X A	JP 2011-045798 A (公立大学法人 大阪市立大学) 2011.03.10, 請 求項 1-6、【0017】、【0043】 (ファミリーなし)	1-2, 11-13 3-10, 14-15
A	WO 1996/005207 A1 (THE TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA) 1996.02.22, 請求項 1、3 & US 5508460 A	1-15
P, X	SUNADA et al., Catalyst design for iron-promoted reductions: an iron disilyl-dicarbonyl complex bearing weakly coordinating η^2 -(H-Si) moieties, DALTON TRANSACTIONS, 2013.12.10, V42, P16687-16692, 全文	1-15

発明の属する分野の分類

C07F19/00(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07C5/03(2006.01)i, C07C9/16(2006.01)i,
C07C13/10(2006.01)i, C07C13/18(2006.01)i, C07C15/073(2006.01)i, C07C15/18(2006.01)i,
C07C29/14(2006.01)i, C07C29/143(2006.01)i, C07C29/147(2006.01)i,
C07C31/135(2006.01)i, C07C33/20(2006.01)i, C07C41/26(2006.01)i, C07C43/23(2006.01)i,
C07C209/50(2006.01)i, C07C211/27(2006.01)i, C07C211/29(2006.01)i,
C07C213/00(2006.01)i, C07C217/58(2006.01)i, C07C227/00(2006.01)i,
C07C229/38(2006.01)i, C07D223/04(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n,
C07F15/02(2006.01)n

調査を行った最小限資料

C07F19/00, B01J31/22, C07C5/03, C07C9/16, C07C13/10, C07C13/18, C07C15/073, C07C15/18, C07C29/14, C07C29/143, C07C29/147, C07C31/135, C07C33/20, C07C41/26, C07C43/23, C07C209/50, C07C211/27, C07C211/29, C07C213/00, C07C217/58, C07C227/00, C07C229/38, C07D223/04, C07F7/08, C07B61/00, C07F15/02