

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成9年度採択研究代表者

鈴木 寛治

(東京工業大学大学院理工学研究科 教授)

「金属クラスター反応場の構築とクラスター触媒反応の開発」

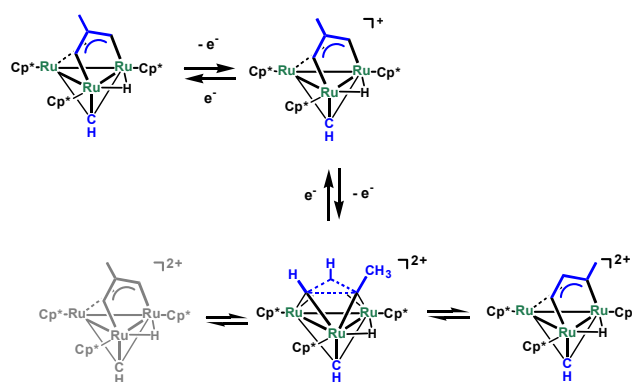
1. 研究実施の概要

本研究は (1)高い反応活性を示す金属クラスターを設計・合成するとともに従来の合成化学では達成できなかった新しい反応を開発し、(2)高効率のクラスター触媒反応の開発することを目的としている。平成13年度は、鈴木グループでは三核ルテニウムクラスター上での配位子の骨格変換、二核ルテニウムクラスター反応場の電子密度制御、アニオン性三核ヒドリドクラスターの合成および反応性の研究、前周期遷移金属と後周期金属を組み合わせた異種金属クラスターの合成および反応性研究、さらにヒドリドクラスターによる N-N 結合の切断に重点的に取り組んだ。クラスター触媒グループ(永島グループ)は共役 π 電子系配位子を持つクラスター触媒の開発とアミジナート配位子を持つ反応性クラスターの合成、さらに架橋アミドホスフィン配位子とする異種金属二核錯体の合成にあたった。クラスター精密合成グループ(黒沢グループ)はパラジウムクラスター上での不飽和有機配位子の変換と一次元パラジウムクラスターの自己集合的構築に取り組んだ。超臨界グループ(碓屋グループ)は超臨界流体 NMR による遷移金属錯体の観測と超臨界流体を用いた多相系分子触媒反応の開発に携わった。

2. 研究実施内容

カチオン性三核ルテニウムクラスター上での有機配位子の骨格変換

1,3-ジルテナアрил錯体の酸化反応では二段階の一電子酸化反応とプロトンの脱離反応を経て Ru_3 上に炭素が三角形を形成したトリス- μ -カルベン錯体を得られることを明らかにしてきた。しかしながら反応は非常に早く進行するため、中間体の観測はできず機構に関しては不明な点が多かった。そこで同様のジルテナアрил骨格を有し、かつ μ_3 -メチリジン配位子を有するメチリジン、ジルテナアрил錯体に注目し、炭素-炭素結合形成反応の機構の解明にあ



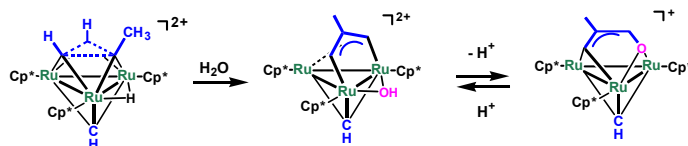
酸化反応による1,3-ジルテナアрил配位子の骨格変換反応

を有するメチリジン、ジルテナアрил錯体に注目し、炭素-炭素結合形成反応の機構の解明にあ

たった。 μ_3 -メチリジン配位子により酸化電位は低下するため、中間体の一電子酸化体の単離が可能となる。得られた一電子酸化体を還元により定量的にメチリジン、1,3-ジルテナアリル錯体が再生し、また酸化により二価のカチオン性クラスターが得られた。この二価のカチオン性クラスターは主に二種類の異性体の混合物であり、一つはジルテナアリル骨格を有し、もう一つはトリス- μ -カルベン骨格を有するものであった。これらは平衡の関係にあり、二価のクラスター上では速やかに骨格変換反応が進行することが明らかになった。また、二価のカチオン性クラスターの脱プロトン化反応によって一価のメチリジン、トリス- μ -カルベン錯体が得られたことから、酸化による炭化水素配位子の骨格変換は、二段階の一電子酸化反応によって得られた二価のクラスター上での還元的炭素-炭素結合生成、続く脱プロトン化によるものであることを明らかにした。

クラスター上での炭素-ヘテロ原子結合の形成

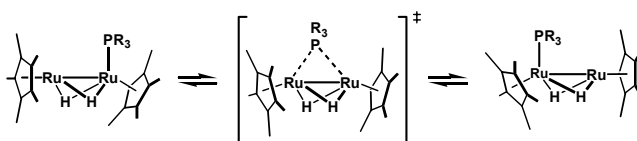
隣接した複数の金属中心が基質と協同的に相互作用する結果、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体は炭素-炭素結合をも切断する高い反応性を有する。しかし、得られる錯体の多くは熱的に安定であり、このままでは炭化水素配位子へ官能基を導入することは困難であった。そこで酸化によって求核試薬との反応性を向上させ、炭化水素配位子への官能基の導入を試みた。メチリジン、ジルテナアリル錯体の酸化反応により得られる二価のクラスターは容易に水と反応し、架橋ヒドロキソ錯体を与える。この二価のヒドロキソ錯体にアミン等を作用させ、水酸基の水素をプロトンとして取り除くことにより、炭素-酸素結合の形成反応が進行し一価のオキサリテナシクロペンタジエン錯体が生成する。ジルテナアリル骨格を有する錯体は三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とアルカンとの反応でも得られており、この結果はアルカンへの官能基導入の可能性を示すものである。



カチオン性クラスター上での炭素-酸素結合の形成

二核ルテニウムヒドリドクラスター反応場の電子密度制御

クラスター反応場中に配位子を導入することによって金属上の電子密度を変化させるというアイデアにもとづいて、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体と各種の三級リン配位子の反応を検討し、リンと一方のルテニウム原子との間にだけ結合を持つ末端配位型リン錯体を得た。リンともう一方のルテニウム原子との間には空間を通しての結合性相互作用が存在し、溶液中ではリン配位子が2つのルテニウムの間をすばやく移動することを見出した。さらに計算化学の手法を用いて、リン配位子と直接結合していないルテニウムとの間には、ルテニウムのd軌道からリン-炭素反結合軌道への逆供与相互作用が存在することを明らかにした。



アリール基を置換基としてもつリン配位子と二核ルテニウムテトラヒドリド錯体との反応では、リン-炭素結合の切断を経て、ベンゼンを架橋配位子とする架橋ホスフィド錯体が生成し、さらにベン

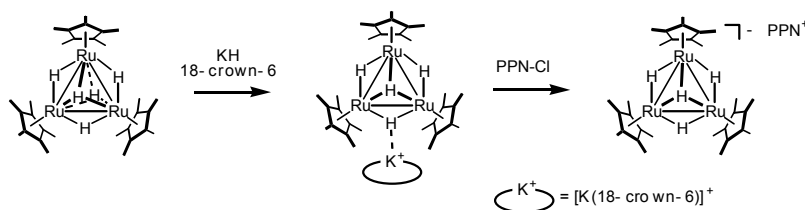
ゼン配位子が大きな置換活性を持つことを明らかにした。この手法を用いることにより、二核クラスター反応場の電子状態をきめ細かく制御できる。

以上のようにして得た架橋ホスフィド錯体と種々の有機基質との反応を検討し、炭素-炭素結合の切断を含む新しいタイプの反応を開発した。

アニオン性三核ルテニウムヒドリドクラスターの合成

クラスターをアニオン性とすることでルテニウム上の電子密度は著しく高まり、その結果、クラスターの最高被占軌道のエネルギー準位が上昇し、種々の基質に対する酸化的付加能の向上が期待される。電子供与性配位子である C_5Me_5 基だけを配位子としてもつアニオン性クラスターの合成はこれまで報告されていなかった。まず三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とアルキルリチウムの反応によりカリウムイオンを効

率よく捕捉するクラウンエーテルとカリウムヒドリドを組み合わせることによって、アニオン性三核ヒドリドクラ



スターを合成・単離することに成功した。

しかしながら、このようにして合成したアニオン性クラスターのヒドリド配位子はカリウムイオンとの間に弱い相互作用を有している。[PPN]Cl を用いてカチオンを交換することによって、カチオンとの間にまったく相互作用を持たない真のアニオン性ヒドリドクラスターを得た。

同様な手法を用いることにより、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体からアニオン性二核ヒドリドクラスターを合成した。

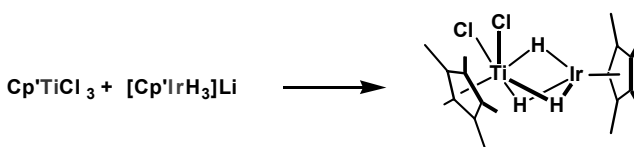
アニオンクラスターの 1H および ^{13}C NMR スペクトルを測定すると、ヒドリドのシグナル、 C_5Me_5 環の環炭素シグナルとも大幅に高磁場シフトしており、期待通り金属中心の電子密度が高まっていることが明らかになった。

異種金属クラスターの合成と反応

本年度は高選択的でしかも効率の良い異種金属ポリヒドリドクラスターの合成法を開発すると同時に、イリジウムと4族金属という新しい組み合わせのヒドリドクラスターの合成に成功した。

三座のリン配位子 (triphos) を補助配位子として持つ単核の遷移金属ポリヒドリド錯体とルテニウムメトキソ錯体を反応させることにより、triphos と C_5Me_5 基を持つ新規な二核ポリヒドリドクラスターを合成することに成功した。この方法は種々の金属の組み合わせに対して適用可能な、汎用性の高いものである。タングステンの二核ヒドリド錯体に対してこの方法を使うことにより、 W_2Ru 、 W_2Ru_2 の組み合わせを持つ三核および四核ポリヒドリドクラスターを合成した。

またチタン、ジルコニウム、ハフニウムのメタロセンジクロリド錯体をアルキルリチウムで処理した後、単核のイリジウムポリヒドリド錯体と反応させることに

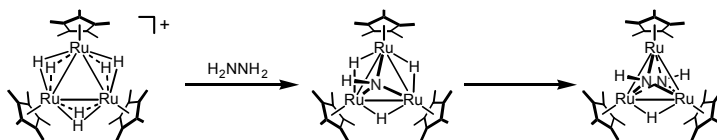


より、イリジウムと4族金属という新しい組み合わせを持つ、二核のポリヒドリドクラスターを合成した。これらの錯体はエチレンの重合反応に対する触媒活性を有しており、今後の展開が期待される。さらに、三座の窒素配位子を持つ4族金属錯体とイリジウムヒドリド錯体の割合を変えて反応させることにより、4族金属を2つとイリジウムを1つ含むオープン型三核ヒドリドクラスターを合成することに成功した。

異種金属クラスターの反応性はクラスターを構成する金属の組み合わせによって、d 電子数の違い、d 軌道のエネルギー準位の違いなどによって反応場に異方性が生ずるため、大きく異なることが予想される。二核のルテニウムテトラヒドリド錯体、ルテニウム-オスmiumテトラヒドリド錯体、ルテニウム-イリジウムトリヒドリド錯体の三種のヒドリドクラスターとジフェニルアセチレンの反応を検討した結果、ルテニウムからオスmium、イリジウムへと d 電子のエネルギー準位が上昇し、d 電子数が増すにつれて基質の酸化的付加が起こりやすくなり、C-H結合の切断反応を経由してメタラサイクル錯体を高率的に生成することが明らかになった。

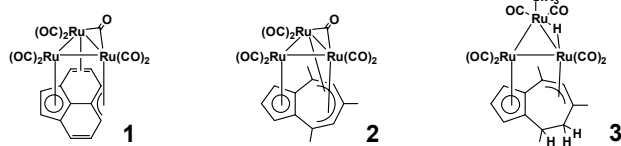
ルテニウムポリヒドリドクラスターによるヒドラジンの窒素-窒素結合の切断

ポリヒドリドクラスターは多数の水素原子を持ち、しかも複数の金属が金属-金属結合によって結び付けられた骨格を有するため、反応場に取り込んだ基質との間での電子移動が容易に起こる。この特長を利用しての窒素分子の水素化に取り組むことにした。窒素分子の水素化はきわめて難しい課題であり、これまでに金属錯体を用いて成功した例はほとんどない。平成13年度は窒素分子水素化の後半の重要過程である、ヒドラジド塩あるいはヒドラジンの窒素-窒素結合の切断を検討した。その結果カチオン性のルテニウムヘキサヒドリド錯体を用いると、ヒドラジンの窒素-窒素結合を高選択的、高効率的に切断できることを見出した。さらに速度論的解析を通して反応機構を明らかにした。



共役 π 電子系を配位子としてもつクラスターの合成とその触媒作用

クラスター骨格を保持し、かつ、容易にクラスター反応活性種を生成させることができる、共役 π 電子系を配位子としてもつクラスター錯体の合成とその基礎過程を確立する研究を進展させた。アセナフチレンを配位子とする 3 核ルテニウムカルボニル錯体(1)が、エステル、カルボン酸、アミドをシラン還元する良好な触媒であることを発見した。従来報告されている触媒と異なり、使用しやすいtrialkylsilaneを用いることができ、かつ、室温付近の温和な条件で進行するために有機合成化学における有用な還元反応としての価値が高い。その反応機構を明らかにする目的で、1のかわりにアズレンを配位子とするルテニウム 3 核クラスター(2)を用いて、反応中間体と考えられる酸化的付加体(3)を合成、単離し、実際の反応系での触媒作用を実証した。これらは、1 および 2 特有の反応であり、共役 π 電子系配位子により活性化されたクラ

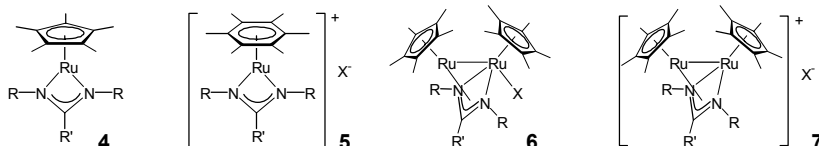


スター触媒である可能性が高い。

アミジナートを含むクラスターの合成と反応

新しい反応性クラスターの構築を目的とし、ヘテロ共役系配位子であるアミジナートを配位子とする配位不飽和ルテニウム錯体の開発を進めてきた。従来報告していた中性錯体 **4** のほか、カチオン性錯体 **5** の合成に成功し、触媒作用を含むその高く特異的な反応性を実証した。さらに、**4** を金属フラグメントとして用い

て従来にない架橋アミジナートの配位様式をもつ複核錯体 **6** の合成に成功し、さ

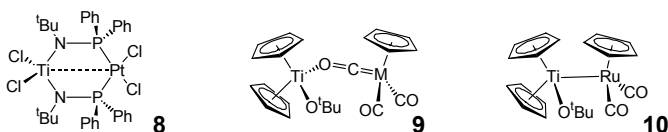


らに、そのカチオン化により配位不飽和錯体 **7** の合成に成功した。**7** は水素の酸化的付加を含む種々の基質の活性化に有効であり、今後、この触媒作用を検討する予定である。

架橋アミドホスフィン配位子を有する異種金属二核錯体の合成

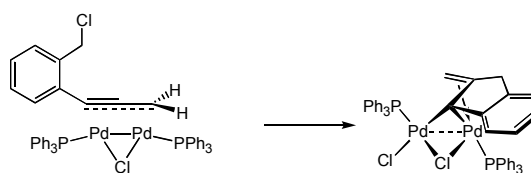
新しいヘテロバイメタリック錯体の合成経路として、架橋アミドホスフィン配位子をもつ錯体 **8** を開発した。また、有機チタン(III)錯体を還元剤として、複核金属錯体の金属-金属結合を切断して新しいヘテロバイメタリック錯体 **9**、**10** を合成する反応を確立した。これらは、広範なヘテロバイメタリック錯体の合成法として利用が可能

であり、今後の発展(熱、光機能性、触媒作用)へ向けての重要な基礎を形成する。



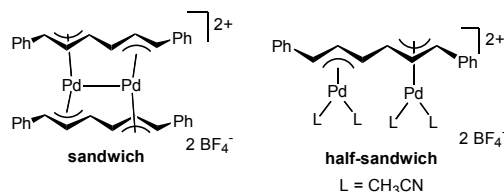
パラジウムクラスター上での不飽和有機配位子の新しい変換反応

パラジウム-パラジウム結合上での不飽和有機配位子の変換反応を解明する研究の一環として、アレニル配位子を持つパラジウム二核錯体を合成する手法を確立した。パラジウム-パラジウム結合上に架橋配位したアレニル配位子は、アレニル様式とプロパルギル様式の共鳴構造をとることを解明し、2位のアレニル炭素において炭素求電子剤の付加を受けて炭素-炭素結合を形成する反応を見出した。



一次元パラジウムクラスターの構造制御

共役ポリエンとパラジウム原子鎖が融合した一次元パラジウムクラスターの構造制御を目的として、サンドイッチ型、及びハーフサンドイッチ型クラスターの選択的合成法を開発した。サンドイッチ型とハーフサンドイッチ型クラスター間の顕著な構造的差異を明らかにするとともに、両構造間の可逆的変換過程の機構を立体化学的手法により解明した。

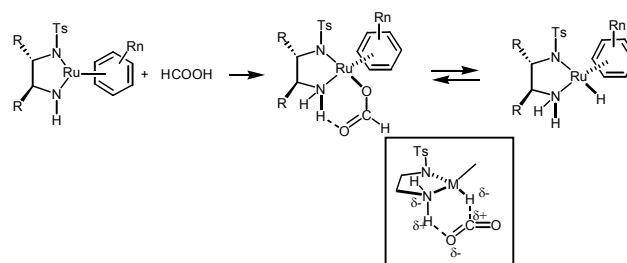


超臨界流体NMR装置による遷移金属錯体の観測

超臨界二酸化炭素中で高活性を示す分子触媒反応の開発を目的として、超臨界流体NMR装置を活用し、二酸化炭素に対する種々の遷移金属錯体の溶解性の評価を行った。その結果、これまで超臨界二酸化炭素中におけるカルボニル化反応等に高い活性を示したトリアルキルホスファイト配位子を有するルテニウム、パラジウム等の遷移金属錯体が二酸化炭素に対して十分な溶解性を示すことを実証した。また、アルカンやベンゼンの炭素-水素結合の活性化に有効なアセト配位子を有するイリジウム(III)錯体([Cp*Ir(OCOCH₃)₂])の、超臨界二酸化炭素中におけるNMR観測に成功した。この錯体は非極性の二酸化炭素分子だけでなく、水などの極性溶媒に対しても溶解する両親媒性を有する錯体であり、今後、超臨界二酸化炭素中だけでなく、超臨界媒体を含む多相系反応に適用可能であると期待される。このように超臨界流体NMRスペクトルをもとに化学種の溶解度測定が可能であることが示された。

動的機能分化型分子触媒による二酸化炭素の固定化

酸塩基複合作用を示すジアミン配位子(Tsdpn)を有する配位不飽和な光学活性金属アミド錯体、Ru(Tsdpn)(η^6 -arene)とギ酸の反応は金属フォーマット錯体を經由して対応する金属ヒドリド錯体を与えることを見いだした。フォーマット錯体の生成は定量的かつ立体選択的であり、単一のジアステレオマーとして得られる。最終生成物のヒドリド錯体は6員環遷移状態を経てカルボニル化合物をエナンチオ選択的に還元することが知られているが、二酸化炭素とも同様の機構で反応して、フォーマット錯体を与えることを見出した。これらの結果は、金属アミド錯体とギ酸および二酸化炭素とヒドリド錯体との反応が可逆反応であり、このヒドリド錯体を鍵中間体とする動的機能分化型分子触媒を活用すれば、超臨界二酸化炭素の固定化に展開できる可能性を示している。



3. 研究実施体制

(1) クラスタ設計グループ

- ① 研究者名 鈴木寛治(東京工業大学大学院 教授)
- ② 研究項目
 - ・ ルテニウムポリヒドリドクラスタの多核化
 - ・ 異種金属クラスタの合成
 - ・ 鉄ポリヒドリドクラスタの合成
 - ・ 非 Cp 系配位子を有するポリヒドリドクラスタの合成
 - ・ 架橋ヘテロ原子(団)導入による錯体反応場の電子密度制御
 - ・ クラスタ反応場への電気陽性金属(団)の導入
 - ・ アルカンのC-HおよびC-C結合活性化
 - ・ クラスタ上の有機配位子の分子変換

- ・ アルカンへの官能基導入
 - ・ ポリヒドリドクラスターによる窒素の活性化
- (2) クラスター精密合成グループ
- ① 研究者名 黒沢 英夫(大阪大学大学院工学研究科 教授)
 - ② 研究項目
 - ・ 配位不飽和なニッケルおよび白金クラスターの合成
 - ・ パラジウムクラスター錯体を用いる精密合成反応の開発
 - ・ ポリエン-ポリパラジウム錯体の機能評価
 - ・ 9族金属-ルイス酸複合クラスターの触媒作用
- (3) 超臨界グループ
- ① 研究者名 碓屋 隆雄(東京工業大学大学院 教授)
 - ② 研究項目
 - ・ クラスター触媒サイクルの構築
 - ・ 高速分子触媒反応の開発
 - ・ 超臨界流体中における触媒反応の分光学的研究
- (4) クラスター触媒グループ
- ① 研究者名 永島 英夫(九州大学機能物質科学研究所 教授)
 - ② 研究項目
 - ・ 多環式芳香族化合物を配位子としてもつクラスターの合成とその触媒作用
 - ・ アミジナートを含むクラスターの合成と反応
 - ・ 遷移金属錯体の一電子還元過程を利用したヘテロバイメタリック錯体合成法の開発

4. 主な研究成果の発表

(1) 発表論文

- Takanori Shima, Junichi Ito, and Hiroharu Suzuki, "Synthesis, Characterization, and Structure Determination of the Heterobimetallic Polyhydride Complexes $(C_5Me_5)Ru(\mu-H)_3MH_3(C_5Me_5)$ (M = Mo, W) Containing Group VI and Group VIII Metals" *Organometallics* **2001**, *20*, 10 - 12.
- Toshifumu Takemori, Akiko Inagaki, and Hiroharu Suzuki, "A Novel Type of Carbon-Carbon Double Bond Cleavage of 1,1-Disubstituted Alkenes on a Triruthenium Polyhydrido Cluster", *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1762 - 1763.
- Hiroharu Suzuki, Akiko Inagaki, Kouki Matsubara, and Toshifumi Takemori, "Alkane Activation on a Multimetallic Site", *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 315 - 318.
- Yasuhiro Ohki, Takahiro Kojima, Masato Oshima, and Hiroharu Suzuki, " $\{(\eta^5-C_5Me_5)Fe\}_2(\mu-H)_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$, a Versatile Precursor for Bimetallic Active Species", *Organometallics* **2001**, *20*, 2654 - 2656.

- Toshiro Takao, Masa-aki Amako, and Hiroharu Suzuki, “Reactions of Diruthenium Tetrahydride Complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)Ru}(\mu\text{-H})_4\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}$ with Vinylsilanes: Formation of a μ -Silylene Complex via Successive Si-H and Si-C Bond Cleavage of Dimethylvinylsilane”, *Organometallics* **2001**, *20*, 3406 – 3422.
- Toshiro Takao, Shigeru Yoshida, and Hiroharu Suzuki, “Protonation of Bis- μ -Diethylsilyl Complex $\{(\text{C}_5\text{Me}_5\text{)Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)\}(\mu\text{-H})(\text{H})$. Enhancement of Bonding Interaction between Bridging Silicon and Hydride Ligands”, *Chem. Lett.* **2001**, 1100 – 1101.
- Rei Okamura, Kenichi Tada, Kouki Matsubara, Masato Oshima, and Hiroharu Suzuki, “Novel Trinuclear Trihydride Complexes of Ruthenium Having a Triply Bridging Borylene Ligand, $\{(\text{C}_5\text{Me}_5\text{)Ru}\}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-BX})$ (X = H, CN, OMe, or OEt). Synthesis, Structure Determination, and Reaction with Benzothiophene”, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772 – 4774.
- Hiroharu Suzuki, “Activation of Organic Substrates on Multi-Metallic Sites of Transition Metal Polyhydride Clusters Having C_5Me_5 Groups as Auxiliary Ligands”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1009 – 1023.
- Yasuhiro Ohki and Hiroharu Suzuki, “Migration of a Phosphine Ligand between the Two Metal Centers in Diruthenium Hydrido Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* in press.
- Takuma Nishida, Saisuke Watanabe, Tomohiro Yoshida, Sensuke Ogoshi, Tetsuro Murahashi, and Hideo Kurosawa, “Synthesis and Destannylation of $\eta^3\text{-1-Stannylallylpalladium(II)}$ Complexes”, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 51 – 54.
- Sensuke Ogoshi, Takuma Nishida, Yoshiaki Fukunishi, Ken Tsutsumi, and Hideo Kurosawa, “Intermolecular Propargyl/Allenyl Group Transfer from Pd(II) to Pt(0) and Pt(II) to Pd(0). Key Reaction in Metal-Catalyzed Isomerization between Propargyl and Allenyl Metal Complexes”, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 190 – 193.
- Hideo Kurosawa and Tetsuro Murahashi, “Novel Coordination Behavior of Unsaturated Hydrocarbon Ligands on Pd-Pd Bonds”, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 295 – 298.
- Sensuke Ogoshi, Tomohiro Yoshida, Takuma Nishida, Masaki Morita, and Hideo Kurosawa, “Coordination of Lewis Acid to $\eta^2\text{-Enonepalladium(0)}$ Leading to Continuous Structure Variation from $\eta^2\text{-Olefin}$ Type to $\eta^3\text{-Allyl}$ Type”, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1944 – 1950.
- Sensuke Ogoshi, Takuma Nishida, Ken Tsutsumi, Motohiro Ooi, Tenpei Akasaka, Mariko Yamane, and Hideo Kurosawa, “Carbon-Carbon Bond Formation by Electrophilic Addition at Central Carbon of $\mu\text{-}\eta^3\text{-Allenyl/propargyl}$ Ligand on Pd-Pd Bond”, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3223 – 3328.
- Kunihiko Sugoh, Hitoshi Kuniyasu, Taeko Sugae, Atsushi Ohtaka, Yasutomo Takai, Aoi Tanaka, Chikako Machino, Nobuaki Kambe, and Hideo Kurosawa, “A Prototype of Transition-Metal-Catalyzed Carbothiolation of Alkynes”, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*,

5108 – 5109.

- Sensuke Ogoshi, Takuma Nishida, Tsutomu Shinagawa, and Hideo Kurosawa, “Key Process in Palladium-Catalyzed Asymmetric Transformation of Propargyl Electrophiles. Racemization of Optically Active η^1 -Allenylpalladium(II)”, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7164 – 7165.
- Tetsuro Murahashi, Tomoki Nagai, Yukari Mino, Eiko Mochizuki, Yasushi Kai, and Hideo Kurosawa, “Reversible Interconversion between Dinuclear Sandwich and Half-Sandwich Complexes: Unique Dynamic Behavior of a Pd-Pd Moiety Surrounded by a sp^2 -Carbon Framework”, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6927 – 6928.
- Kiyomi Kakiuchi, Yasushi Fujioka, H. Yamamura, Ken Tsutsumi, T. Morimoto, and Hideo Kurosawa, “Reductive Radical Cyclization of Cyclic γ -Cyanoketones Promoted by Samarium(II) Iodide without Photoirradiation”, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7595 – 7598.
- Kunihiko Sugoh, Hitoshi Kuniyasu and Hideo Kurosawa, “The Insertion of Dimethyl Acetylenedicarboxylate into an S-Pd Bond”, *Chem. Lett.* **2002**, 106 – 107.
- Masato Ito, Makoto Hirakawa, Kunihiko Murata, and Takao Ikariya, “Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by $(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5\text{)Ru}$ Complexes Bearing Primary Amines”, *Organometallics* **2001**, *20*, 379 – 381.
- Yoshihito Kayaki, Tomoyuki Suzuki, and Takao Ikariya, “Water-Soluble Trialkylphosphine-Ruthenium(II) Complexes as Efficient Catalysts for Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide”, *Chem. Lett.* **2001**, 1016 – 1017.
- Kunihiko Murata, Hirokazu Konishi, Masato Ito, and Takao Ikariya, “Deprotonation of Organic Compounds Bearing Acid Protons Promoted by Metal Amido Complexes with Chiral Diamine Ligands Leading to New Organometallic Compounds”, *Organometallics* **2002**, *21*, 253 – 255.
- Masato Watanabe, Kunihiko Murata, and Takao Ikariya, “Practical Synthesis of Optically Active Amino Alcohols via Asymmetric Transfer Hydrogenation of Functionalized Aromatic Ketones”, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1712 – 1715.
- Yoshihito Kayaki, Tomoyuki Suzuki, Yushi Noguchi, Satoshi Sakurai, Mamoru Imanari, and Takao Ikariya, “NMR Observation of Trialkylphosphite-Palladium(II) and Ruthenium(II) Complexes in Supercritical Carbon Dioxide”, *Chem. Lett.* **2002**, 424 – 425.
- Hideo Kondo, Yoshitaka Yamaguchi, and Hideo Nagashima, “ $(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu_2\text{-}^i\text{PrN}=\text{C}(\text{Me})\text{N}^i\text{Pr})\text{Ru}(\text{X})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$: An Unusual Bonding Mode of μ_2 -Amidinate Ligand Providing the First Unequivocal Evidence for Coordinating Ability of π -Conjugate Electrons of the Amidinate Ligands to Transition Metals”, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 500 – 501.
- Kouki Matsubara, Takashi Oda, and Hideo Nagashima, “Diruthenium Carbonyl Complexes Bound to Guaiazulene: Preparation and Thermally Reversible Photoisomerization Studies of Phosphine and Phosphite Derivatives of $(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$ and Iron

Homologues”, *Organometallics* **2001**, *20*, 881 – 892.

- Taizo Hayashida, Kazuma Miyazaki, Yoshitaka Yamaguchi, and Hideo Nagashima, “Preparation and Structure of Novel Ruthenium Amidinates Bearing η^4 -Diene Ligands”, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 167 – 176.
- Hideo Kondo, Akira Kageyama, Yoshitaka Yamaguchi, Masaaki Haga, Karl Kirchner, and Hideo Nagashima, “Oxidative Addition of Allylic Substrates to Coordinatively Unsaturated Ruthenium Compounds, $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta\text{-amidinate})]$: Preparation, Structure Elucidation, and Catalysis of Novel Ruthenium (IV)- η^3 -Allyl Complexes”, *Bull. Chem. Soc. Japan* **2001**, *74*, 1927 – 1937.
- Taizo Hayashida, Yoshitaka Yamaguchi, Karl Kirchner, and Hideo Nagashima, “Isolable Yet Highly Reactive Cationic Organoruthenium(II) Amidinates, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6)(\eta\text{-amidinate})]^+\text{X}^-$, Showing Signs of Coordinative Unsaturation; Isoelectronic Complexes of $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta\text{-amidinate})$ ”, *Chem. Lett.* **2001**, 954 – 955.
- Taizo Hayashida and Hideo Nagashima, “Ruthenium Amidinato-carbene Complexes Containing a Ru-Si Bond: Formation and Reversible α -Silyl Group Migration from the Metal to the Carbene Ligand”, *Organometallics* **2001**, *20*, 4996 – 4998.
- Taizo Hayashida and Hideo Nagashima, “Preparation and Structure Elucidation of Unusually Thermally Stable Novel Alkyl Complexes Bearing Amidinate Ligands, $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta\text{-amidinate})\text{R}$ (R = Me, Et, Bn)”, *The Reports of Inst. Adv. Mat. Study, Kyushu University* **2001**, *15*, 31 – 35.
- Satoshi Hamura, Takashi Oda, Yasuaki Shimizu, and Hideo Nagashima, “Polymerization of Ethylene Catalyzed by Novel Titanium and Zirconium Sulfonamide Complexes”, *Engineering Sciences Reports, Kyushu University* **2001**, *23*, 15 – 20.
- Kouki Matsubara, Takafumi Iura, Tomoyuki Maki, Jun-ichi Terasawa, and Hideo Nagashima, “Practical Procedures for Hydrosilylation of Ketones and Silane-induced Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ethers by Prior Activation of the Cluster Catalyst by Hydrosilanes: Improved Synthetic Procedures and Mechanistic Implication on the Catalytically Active Species”, *The Report of Inst. Adv. Material Study, Kyushu University* **2001**, *15*, 183 – 188.
- Hideo Nagashima, “Facile Hydrogenation of Acenaphthylenes and Azulenes on the Face of a Triruthenium Carbonyl Moiety: Discovery of Specific Reactions on the Cluster Providing Unique Insight for Cluster Catalysis” in K. Kirchner, H. Weissensteiner eds. “*Organometallic Chemistry and Catalysis*”, Springer, 2001
- Hideo Kondo, Kouki Matsubara, and Hideo Nagashima, “Novel Coordinatively Unsaturated Bimetallic Complexes, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu_2\text{-}^i\text{PrNC}(\text{Me})=\text{N}^i\text{Pr})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$: A Bridging Amidinate Ligand Perpendicular to the Metal-Metal Axis Effectively Stabilizes the Highly Reactive Cationic Diruthenium Species”, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 534 – 535.

- Satoshi Hamura, Takashi Oda, Yasuaki Shimizu, Kouki Matsubara, and Hideo Nagashima, “Monodentate” and “Tridentate” Sulfonamide Ligands for Titanium Complexes: Crystal Structures and Solution Dynamics Elucidating a η^1 or η^2 Coordination Mode”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1521 – 1527.
 - Kouki Matsubara, Shoji Mima, Takashi Oda, and Hideo Nagashima, “Preparation, Structures, and Haptotropic Rearrangement of Novel Dinuclear Ruthenium Complexes, $(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CNR})$ ”, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 96 – 107.
- (2) 特許出願 国内 2件