

東京工業大学大学院理工学研究科 教授

鈴木 寛治

「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

クラスターは複数の金属で構成されており、多数の電子を受け入れ、ときとしてそれを放出する「電子プール」としての機能をもつとともに、複数の金属中心を通して反応基質分子を捕捉するという「多点配位」の能力をもつ点で、単核錯体と明確に区別される。したがってクラスターを反応に用いた場合、基質との間での多電子移動が可能になるばかりでなく、複数の金属中心が反応に関与することによる協同効果の発現が期待される。

これまでに単核の遷移金属錯体を対象とする広範な研究を通じて、それぞれの金属に固有な性質を活かした高効率かつ高選択的な有機合成反応が数多く開発され、すでにこれらの金属錯体を均一系触媒として用いる反応が工業プロセスとして実用化されているのに対して、遷移金属クラスターは、多点配位能や多電子移動能など単核遷移金属錯体には見られない機能をもつことが期待されながら、現状では合成反応にほとんど用いられていない。それは、これまで取り扱いが容易な金属カルボニルクラスターを中心に精力的に研究されてきたにもかかわらず、未だにクラスターでなければ達成できないような反応が見出されていないからである。複数の金属による協同効果を発現させ、単核錯体とは異なる反応性を引き出すためには、複数の金属中心を同時に反応基質と相互作用させる必要がある。すなわち「多点配位」こそクラスターを特徴付ける機能のうち最も重要なものであり、多点配位を可能とする反応の場を構築することができれば基質の協奏的活性化が達成されるものと考えられる。

本研究は、単核金属錯体を凌ぐ優れた機能を有することが期待されながら、これまで合成反応にほとんど用いられることのなかった金属クラスターを分子変換のツールとして用いられるよう、「金属-基質間の多電子移動」「基質の多点配位」という金属クラスターに特有な機能を効率的に発揮し得る多核遷移金属錯体分子を設計し、その合成法を確立するとともにその反応挙動の解析を通じて金属クラスター反応場を構築するための基本戦略を確立することを目的として進められたものである。またその成果をふまえ、金属クラスターを用いる新規な分子変換法を開発するとともに、触媒プロセスへの展開をはかってきた。

われわれは、脱離しやすい上に金属中心の電子密度を低下させることのないヒドリドを架橋配位子にもつポリヒドリドクラスターを研究対象に選び、その合成と反応の解析を系統的に進めてきた。

また本研究プロジェクトを推進するにあたっては、九州大学機能物質科学研究所の永島グループ（クラスター触媒グループ）、大阪大学大学院工学研究科の黒沢グループ（クラスター精密合成グループ）、および 東京工業大学大学院理工学研究科の碓屋グループ（超臨界グループ）の協力を得た。

本プロジェクトの研究主体となる東京工業大学大学院理工学研究科の鈴木グループ（クラスター設計グループ）は、水素原子を架橋配位子としてもつ遷移金属ポリヒドリドクラスターを主たる研究対象として金属クラスター分子の設計・合成および反応性の解析を進め、それらを体系化することによって「遷移金属ポリヒドリドクラスターの反応化学」と

いう全く新しい研究分野を開拓してきた。

クラスター反応場の構築に際して最も重要なことは、反応の全過程を通じて複数の金属が反応基質と相互作用できるようにクラスター分子を設計することである。さらにクラスター分子の反応性を向上させるためには金属上の電子密度を高める必要がある。これらを勘案し、 C_5Me_5 基を補助配位子として持つポリヒドリドクラスターを標的化合物に選び、その合成法の開発、反応場の修飾、反応性の解析などについて系統的な研究を展開した。反応場の構築に関する研究はおもに(1)クラスターの多核化、(2)クラスター反応場の電子密度制御、(3)クラスター反応場への電子的異方性の導入、(4)イオン性クラスターの合成、の4つの流れに沿って進め、以下に述べるような大きな成果を上げた。

クラスターの多核化に関しては、二核から五核までのルテニウムポリヒドリドクラスターの系統的かつ選択的合成法を開発した。補助配位子であるシクロペンタジエニル環上の置換基を変えることで反応場のサイズと電子状態をさまざまに変化させた上で構造パラメータと電子的パラメータを比較することによって、多核化によって反応場の大きさと基質との間の電子移動の能力がどのように変化するかを評価した。さらにさまざまな有機基質との反応を通してクラスター骨格の柔軟性が基質活性化に大きな役割を果たしていることを明らかにした。

クラスター反応場の電子状態制御については、これまでに前例のない、クラスター骨格にホウ素、窒素、リン、酸素、イオウなどをふくむヘテロ原子団を架橋配位子として導入し、架橋元素-遷移金属間結合の分極を利用して金属中心の電子密度を制御する方法を開発した。ヘテロ原子団をクラスター骨格に導入することによって金属上の電子密度は低下する。さらにアセチレン類をプローブ化合物として選び、それらの反応を比較することによって反応場の電子状態の変化を評価した。引き続き、一連のクラスターの酸化還元電位を比較するとともに計算化学的な手法を用いて、電子状態変化を定量的に評価した。

クラスターの金属中心上の電子密度を高めることによって反応基質への電子逆供与が増強されるものと考えられる。金属中心上に陰電荷を誘起するため、二核および三核のルテニウムクラスター骨格への電気陽性金属の導入を図った。ルテニウムポリヒドリドクラスターと RLi , R_2Mg , R_3Al などの金属アルキルを反応させることで、アルキル金属グループを架橋配位子としてクラスター骨格に組み込むことに成功し、ルテニウム中心の電子密度、反応場の電子状態を、定量的に評価するとともに有機基質との反応を検討した。さらに 18-Crown-6 の存在下でルテニウムポリヒドリドクラスターと水素化カリウムを反応させることで、二核および三核のルテニウムアニオンクラスターを得た。これは C_5Me_5 基とヒドリドのみを配位子にもつアニオンクラスターの最初の合成例である。クラウンエーテルに取り込まれたカリウムイオンは、溶液中でヒドリド配位子との間に弱い相互作用をもつため、これを PPN イオンに置換することによってクラスターの求核性をさらに高め二酸化炭素の還元を達成した。

クラスター反応場の電子状態はクラスター骨格中に異なる種類の遷移金属を組み込むこ

とによって変えることができる。異なる種類の遷移金属で構成されるクラスター反応場には、金属の性質の違いに基づいて電子的な異方性が生じるため、基質の取り込み段階や活性化段階における分子の配向選択性や反応の位置選択性の発現が期待される。異種金属から成るクラスター (heterometallic cluster) の系統的かつ合理的合成に関する研究は非常に少なく、ポリヒドリドクラスターに限れば先行研究は殆どないといった状況にある。われわれは異種金属ポリヒドリドクラスターの選択的合成に取り組み、単核のヒドリド錯体あるいはハロゲン化錯体を出発原料に用いる合理的合成法を開発した。2種類の単核錯体を組み合わせることでヘテロ金属二核錯体を、単核錯体と二核錯体の組み合わせでヘテロ金属三核錯体を選択的に合成することが可能となった。ここで開発した合成法は周期表中の4族から9族までの遷移金属に対して幅広く適用できる汎用性の高い手法である。このようにして新たに合成した異種金属クラスターと不飽和炭化水素との反応様式は、反応場の異方性を反映して等核クラスターの反応とは全く異なることが確認された。

さきに述べたクラスター反応場の構築に関する研究と並行し、クラスター反応場での有機基質の活性化について詳細に検討した。われわれが合成に取り組んできたポリヒドリドクラスターを用いれば、これまで国内外の研究者によって精力的に研究されてきたカルボニルクラスターとちがって、容易に隣接する金属上に配位不飽和座を発生させることができる。その結果、クラスターは反応基質を多点配位することができ、クラスターに特有な、複数の金属中心の協同作用を活かした基質活性化が達成されることが明らかになった。ポリヒドリドクラスターを用いることによって数多くの新反応を見出してきたが、特に三核ルテニウムポリヒドリドクラスター上でのアルカンのC-HおよびC-C結合の活性化(切断)については詳細な研究を展開した。

アルカンのC-H結合の活性化は、アルカンへ官能基を導入する際のキーステップであり、1980年代の初頭から数多くの研究者によって検討されてきたが、特筆すべき成果が殆ど得られないまま、研究が終息しつつあるのが現状である。われわれはこのこの困難な研究課題に対してクラスター錯体を用いて取り組み、大きな成果をあげることができた。直鎖アルカン、様々な置換様式をもつ分岐アルカン、環状アルカンとの反応を詳細に検討し、反応様式と反応機構を明らかにした。本研究を通して、(1) アルカンは C_5Me_5 基との立体的な反発を避けるように、立体的に込み合っていない末端から反応場に取り込まれ、(2) σ -錯体を経由する非ラジカル的な機構でC-HおよびC-C結合の切断が起こる、ことを明らかにした。

金属クラスターによる基質の活性化に関してはこの他に、オレフィンのC=C結合の切断、加熱あるいは酸化・還元による配位有機基質の炭素骨格転位反応、チオフェンからの脱硫、ヒドラジンのN-N結合切断などについても検討した。

九州大学機能物質科学研究所の永島グループ(クラスター触媒グループ)は、共役 π 系架橋配位子のハプティシティー変化を利用したクラスター触媒活性種の発生に取り組んできた。共役 π 系架橋配位子をもつ二核および三核ルテニウムクラスターやヘテロ共役系を

もつアミジナートを架橋配位子とする配位不飽和ルテニウムクラスターなど、数種の新しいタイプのクラスター合成を達成し、それらのクラスターの触媒としての応用を探索してきた。その結果、共役 π 系架橋配位子を持つ三核ルテニウムクラスターとヒドロシランの反応で生ずるヒドリドシリル錯体を活性種とする(1)環状エーテルの開環重合、(2)環状シロキサンの開環重合、(3)ビニルエーテルの付加重合を実現した。さらに共役 π 系クラスターとヒドロシランからなる触媒系は(4)ケトンおよびアルデヒドのヒドロシリル化、(5)エステル、アミド、カルボン酸の還元にも高い活性を示すことを明らかにした。

大阪大学大学院工学研究科の黒沢グループ(クラスター精密合成グループ)は、精緻な分子設計に基づく一次元サンドイッチ型クラスター錯体の合成研究を推進し、ポリエンを架橋配位子とする10族遷移金属を含む一連の一次元クラスター錯体の合成を達成した。さらに、溶液中におけるその動的過程、化学反応性および光化学的な特性について詳細に検討した。また二核パラジウム錯体に架橋配位したアリル配位子やプロパルギル配位子の変換反応、さらに二核パラジウム錯体上でのアセチレン類のオリゴメリ化反応を見出した。

東京工業大学大学院理工学研究科の碓屋グループ(超臨界グループ)は超臨界流体とクラスター触媒の融合を視野に入れ、超臨界流体中における触媒と基質の相互作用の解明と、超臨界流体系における単核分子触媒の高効率化に取り組んできた。高温・高圧条件仕様のセラミック製測定セルを備えた超臨界流体核磁気共鳴装置を開発し、超臨界流体中における各種パラジウムおよびルテニウム錯体の挙動を追跡した。その結果に基づいて超臨界二酸化炭素中でのパラジウム触媒によるハロゲン化アリーのカルボニル化と、ルテニウム触媒を用いるカルバミン酸のアセチレン類の付加反応を開発した。

2. 研究構想

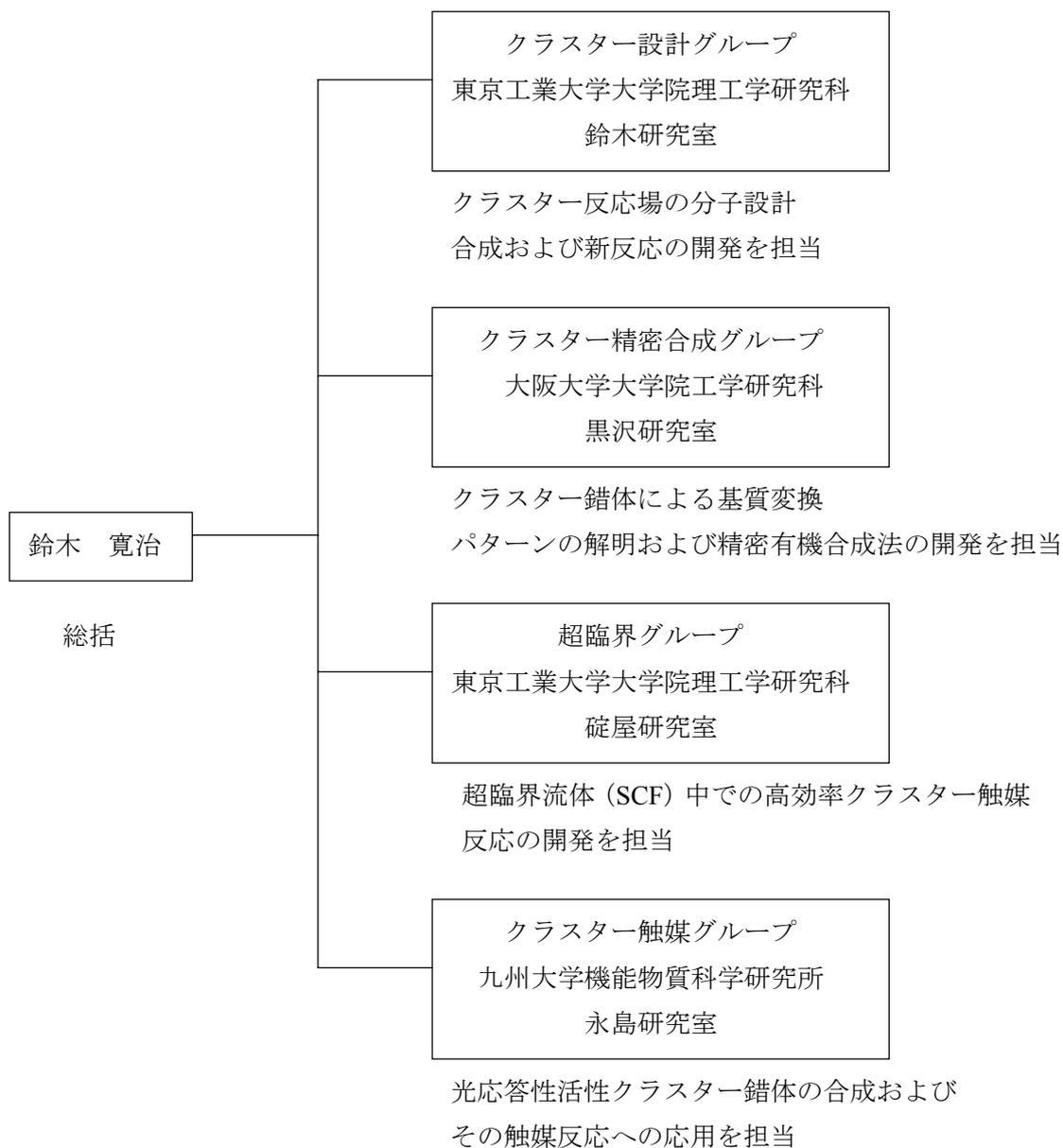
ここ30年ほどの間に有機金属錯体の有機合成への応用は飛躍的に進み、高効率、高選択的な触媒反応も数多く見出され、それらのうちいくつかは実用触媒としてすでに工業プロセスに組み込まれている。触媒反応に対する錯体化学的な理解も進み、今日では反応を自在に制御するための錯体触媒の設計すら可能となっている。しかしながら現在のところ、有機合成反応に用いられているのは単核錯体に限定されており、残念ながら金属クラスターは合成化学には無縁と考えられてきた。クラスターは複数の金属で構成された分子であるため、これを反応に用いた場合には基質との間で多数の電子をやり取りすることができるはずであり、さらに複数の金属中心が協同的に作用するような状況をつくりだせば単核錯体を用いたのでは達成できないような新しいタイプの反応が実現できるのではないかと考えて研究をスタートさせた。クラスターに関する研究は既に多く報告されてはいたがそれらの大部分は構造や物性に関するものであり、反応化学の研究はほぼカルボニルクラスターに限られていた。しかも複数の金属中心の協同作用については早くから提唱されてはいたが、残念ながらそれが明確に確認できるような実験例は報告されていなかった。なぜ従来の反応系では金属の協同効果が発現しなかったのか、協同効果を発現させるためには

反応場にどのような仕掛けが必要か、という疑問が研究の出発点であり、本プロジェクトの成果がひとつの解答である。

クラスターを特徴づけるものは「多電子移動能」と「多点配位能」であり、とくに「多点配位」の能力は単核錯体には見られないものである。反応基質の「多点配位」とは、いかえれば基質が複数の金属に架橋配位した状況である。したがって、架橋配位子もつクラスターを活性種前駆体として用い、架橋配位子を反応基質で置換すれば「基質の多点配位」が達成されることになる。このような考えに基づいてポリヒドリドクラスターの合成法を開発し、その反応性を検討してきた。本プロジェクトでは高活性クラスターの系統的合成に始まり、クラスターならではの新反応の開発、反応解析、さらにはクラスター効果の評価へと研究を展開し、遷移金属クラスターの卓越した基質活性化能力を示すとともに、金属クラスター反応場を構築するための指針となる重要なデータを得ることができた。本研究をさらに発展させることによりクラスター触媒を開発し、その有用性を広く示すことが今後の課題と考えている。

3. 研究実施体制

(1) 体制



4. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名 称	場 所	人数	概 要
H10. 3. 20	第1回チーム研究打合せ	しかのしま苑	11	研究方針の確認
H11. 4. 1	第2回チーム研究打合せ	東工大百年記念館	27	研究経過報告と研究計画の検討
H12. 4. 1	第3回チーム研究打合せ	東工大百年記念館	31	研究経過報告と研究計画の検討
H12. 3. 26-27	「ルテニウムの化学」シンポジウム	早稲田大学 西早稲田キャンパス	350	講演者 20 名
H13. 7. 14	第4回チーム研究打合せ	東工大百年記念館	31	研究経過報告と研究計画の検討
H13. 7. 30-31	「多核遷移金属錯体国際シンポジウム」	早稲田大学 西早稲田キャンパス	300	講演者 13 名
H14. 7. 12-13	第5回チーム研究打合せ	アクロス福岡	10	研究経過報告と研究のまとめ

5. 主な研究成果

(1) 論文発表

1. Kouki Matsubara, Rei Okamura, Masako Tanaka, and Hiroharu Suzuki, "Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds of Benzothiophene and Dibenzothiophene Mediated by Trinuclear Pentahydride Complex of Ruthenium $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1108-1109 (1998).
2. Kouki Matsubara, Akiko Inagaki, Masako Tanaka, and Hiroharu Suzuki, "Regioselective C-H Bond Activation of Alkanes by a Trinuclear Ruthenium Trihydride Complex Having a μ_3 -Sulfido Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7421-7422 (1999).
3. Akiko Inagaki, Toshifumi Takemori, Masako Tanaka, and Hiroharu Suzuki, "Intermolecular Activation of n-Alkanes by Trinuclear Ruthenium Pentahydride Complex. Successive Cleavage of Carbon-Hydrogen Bonds Leading *closo*-Ruthenacyclopentadiene Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 404-406 (2000).
4. Yasuhiro Ohki and Hiroharu Suzuki, "Novel Mode of Carbon-Carbon Bond Cleavage of Norbornadiene on Dinuclear Ruthenium Hydride Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3463-3465 (2000).
5. Yasuhiro Ohki and Hiroharu Suzuki, " $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}_2(\mu\text{-H})_4$: A Novel Dinuclear Iron Tetrahydride Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3120-3122 (2000).
6. Takanori Shima and Hiroharu Suzuki, "Heterobimetallic Polyhydride Complex Containing Ruthenium and Iridium. Synthesis and Site-selectivity in the Reaction with Unsaturated Hydrocarbons", *Organometallics*, **19**, 2420-2422 (2000).
7. Takanori Shima, Junichi Ito, and Hiroharu Suzuki, "Synthesis, Characterization, and Structure Determination of the Heterobimetallic Polyhydride Complexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{MH}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)$ (M = Mo, W) Containing Group VI and Group VIII Metals" *Organometallics*, **20**, 10-12 (2001).

8. Toshifumi 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.*, **123**, 1762-1763 (2001).
9. Yasuhiro Ohki, Takahiro Kojima, Masato Oshima, and Hiroharu Suzuki, " $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$, a Versatile Precursor for Bimetallic Active Species", *Organometallics*, **20**, 2654-2656 (2001).
10. Toshiro Takao, Masa-aki Amako, and Hiroharu Suzuki, "Reactions of Diruthenium Tetrahydride Complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru($\mu\text{-H}$)₄Ru($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with Vinylsilanes: Formation of a μ -Silylene Complex via Successive Si-H and Si-C Bond Cleavage of Dimethylvinylsilane", *Organometallics*, **20**, 3406-3422 (2001).
11. 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.*, 1100-1101 (2001).
12. 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*, **20**, 4772-4774 (2001).
13. Yasuhiro Ohki and Hiroharu Suzuki, "Migration of a Phosphine Ligand between the Two Metal Centers in Diruthenium Hydrido Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2994-2997 (2002).
14. Yasuhiro Ohki, Naoki Uehara, and Hiroharu Suzuki, "Rational Synthesis of Novel Tetranuclear Ruthenium Polyhydride Clusters and their Mixed-Ligand Analogues", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4085-4087 (2002).
15. Toshiro Takao, Toshifumi Takemori, Makoto Moriya, and Hiroharu Suzuki, "Skeletal Rearrangement of a C₂ Unit on a Triruthenium Cluster. Synthesis of μ -Ethylidene, μ_3 -Ethylidyne, and μ_3 -Vinylidene Complexes by the Reaction of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ with Acetylene", *Organometallics*, **21**, 5190-5203 (2002).
16. Yasuhiro Ohki, Naoki Uehara, and Hiroharu Suzuki, "Pentanuclear Polyhydride Cluster of Ruthenium with Trigonal Bipyramidal Geometry. Synthesis and Fluxional Behavior", *Organometallics*, **22**, 59-64 (2003).
17. Masato Ohashi, Kouki Matsubara, Takashi Iizuka, and Hiroharu Suzuki, "Novel Trinuclear Ruthenium Polyhydride Complexes with a Triply Bridging Ligand Containing Group 1, 2, 12, and 13 Metals, $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-M})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $M = \text{Li}, \text{Mg}^i\text{Pr}, \text{and ZnEt}$) and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-M})(\mu\text{-H})_3$ ($M = \text{AlEt}$ and GaMe)", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 819-823 (2003).
18. Yumiko Nakajima and Hiroharu Suzuki, "Nitrogen-Nitrogen Bond Cleavage of Hydrazine Derivatives by Trinuclear Pentahydride Complex of Ruthenium, $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)", *Organometallics*, in press.
19. Toshiro Takao, Akiko Inagaki, Eisuke Murotani, Tsubomi Imamura, and Hiroharu Suzuki, "Bimetallic Reductive C-C Coupling Reaction Induced by Chemical Oxidation; Formation of a $\mu_3\text{-C}_3$ Ring on a Triruthenium Cluster", *Organometallics*, in press.
20. Hideo Nagashima, Akihiro Suzuki, Mitsuharu Nobata, Katsuyuki Aoki, and Kenji Itoh, "Carbon-Hydrogen Bond Activation by Triruthenium Carbonyl Species During Carbon Monoxide Promoted Elimination of 4,5-Dihydroacenaphthylene from

- $[(\mu_2, \eta^1; \eta^5\text{-C}_{12}\text{H}_{10})\text{Ru}_3\text{H}_2(\text{CO})_7]$ - Implication of Reaction Intermediates”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2231-2237 (1997).
21. Hideo Nagashima, Akihiro Suzuki, Mitsuharu Nobata, Katsuyuki Aoki, and Kenji Itoh, “Multimetallic Activation of Molecular Hydrogen, Leading to Hydrogenation of the Coordinated Azulenes in Di-, Tri-, and Tetranuclear Ruthenium Carbonyl Complexes”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2441-2448 (1998).
 22. Hideo Nagashima, Akihiro Suzuki, Hideo Kondo, Mitsuharu Nobata, Katsuyuki Aoki and Kenji Itoh, “A Tetraruthenium Carbonyl Cluster Bearing Indenyl-Type Ligand as the Facial Bonding Mode”, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 239-244 (1999).
 23. Yoshitaka Yamaguchi and Hideo Nagashima, “ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{amidinate})$: Highly Reactive Ruthenium Complexes Formally Bearing 16 Valence Electrons Showing Signs of Coordinative Unsaturation”, *Organometallics*, **19**, 725-727 (2000).
 24. Hideo Kondo, Yoshitaka Yamaguchi, and Hideo Nagashima, “The First Organoruthenium (IV) Complexes Containing Nitrogen Donor Ligands by Oxidative Addition of Allylic Substrates to a Coordinatively Unsaturated Ru(II) Complex”, *Chem. Commun.*, 1075-1076 (2000).
 25. Takafumi Iura, Kouki Matsubara, and Hideo Nagashima, “Preparation of Polybutylene Oxides Bearing Terminal Ester Group by Treatment of $\text{H}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{SiR}_3$ with Acyl Halides”, *The Reports of Inst. Adv. Mat. Study, Kyushu University*, **14**, 119-125 (2000).
 26. Hideo Nagashima, Akihiro Suzuki, Kazuhiro Ryu, Kouki Matsubara, “Stoichiometric and Catalytic Activation of Si-H Bonds by a Triruthenium Carbonyl Cluster, $(\mu_3: \eta^2: \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7$: Isolation of the Oxidative Adducts, Catalytic Hydrosilylation of Aldehydes, Ketones, and Acetals, and Catalytic Polymerization of Cyclic Ethers”, *Organometallics*, **19**, 3579-3590 (2000).
 27. 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.*, **123**, 500-501 (2001).
 28. 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*, **20**, 881-892 (2001).
 29. Taizo Hayashida, Kazuma Miyazaki, Yoshitaka Yamaguchi, and Hideo Nagashima, “Preparation and Structure of Novel Ruthenium Amidinates Bearing η^4 -Diene Ligands”, *J. Organomet. Chem.*, **634**, 167-176 (2001).
 30. 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*, **74**, 1927-1937 (2001).
 31. 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

- Ru(η^5 -C₅Me₅)(η -amidinate)", *Chem. Lett.*, 954-955 (2001).
32. 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*, **20**, 4996-4998 (2001).
 33. Taizo Hayashida and Hideo Nagashima, "Preparation and Structure Elucidation of Unusually Thermally Stable Novel Alkyl Complexes Bearing Amidinate Ligands, (η^6 -C₆H₆)Ru(η -amidinate)R (R = Me, Et, Bn)", *The Reports of Inst. Adv. Mat. Study, Kyushu University*, **15**, 31-35 (2001).
 34. 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*, **23**, 15-20 (2001).
 35. 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*, **15**, 183-188 (2001).
 36. Hideo Kondo, Kouki Matsubara, and Hideo Nagashima, "Novel Coordinatively Unsaturated Bimetallic Complexes, [(η^5 -C₅Me₅)Ru(μ_2 -ⁱPrNC(Me)=NⁱPr)Ru(η^5 -C₅Me₅)]⁺: A Bridging Amidinate Ligand Perpendicular to the Metal-Metal Axis Effectively Stabilizes the Highly Reactive Cationic Diruthenium Species", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 534-535 (2002).
 37. 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.*, 1521-1527 (2002).
 38. Kouki Matsubara, Shoji Mima, Takashi Oda, and Hideo Nagashima, "Preparation, Structures, and Haptotropic Rearrangement of Novel Dinuclear Ruthenium Complexes, ($\mu_2, \eta^3: \eta^5$ -guaiazulene)Ru₂(CO)₄(CNR)", *J. Organomet. Chem.*, **650**, 96-107 (2002).
 39. Kouki Matsubara, Takafumi Iura, Tomoyuki Maki, and Hideo Nagashima, "A Triruthenium Carbonyl Cluster Bearing a Bridging Acenaphthylene Ligand: An Efficient Catalyst for Reduction of Esters, Carboxylic Acids, and Amides by Trialkylsilanes", *J. Org. Chem.*, **67**, 4985-4988 (2002).
 40. Kouki Matsubara, Kazuhiro Ryu, Tomoyuki Maki, Takafumi Iura, and Hideo Nagashima, "Oxidative Addition of H-SiR₃ to Di- and Triruthenium Carbonyl Complexes Bearing a Bridging Azulene Ligand: Isolation of New Silylruthenium Complexes and Catalytic Hydrosilylation of Ketones", *Organometallics*, **21**, 3023-3032 (2002).
 41. Taizo Hayashida and Hideo Nagashima, "Access to Novel Ruthenium-Amidinate Complexes, (η^6 -arene)Ru(η^2 -amidinate)X and [Ru(η^2 -amidinate)(MeCN)₄]⁺PF₆⁻ by Photochemical Displacement of the Benzene Ligand in (η^6 -C₆H₆)Ru(η^2 -amidinate)X", *Organometallics*, **21**, 3884-3888 (2002).
 42. Kouki Matsubara, Jun-ichi Terasawa, and Hideo Nagashima, "Silane-Induced Ring-Opening Polymerization of 1,1,3,3-Tetramethyl-2-Oxa-1,3-Disila-Cyclopentane Catalyzed by a Triruthenium Cluster", *J. Organometal. Chem.*, **660**, 145-152 (2002).
 43. Hideo Nagashima, Mitsuru Gondo, Satoshi Masuda, Hideo Kondo, Yoshitaka Yamaguchi, and

- Kouki Matsubara, "Organoruthenium (II) and (III) Amidinates, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta\text{-amidinate})$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}(\eta\text{-amidinate})$, as Unique Redox Catalysts for Intramolecular Kharasch Reactions: Facile Access to Pyrrolitizine Alkaloid Skeletons under Mild Conditions", *Chem. Commun.*, in press.
44. Kouki Matsubara, Shota Niibayashi, and Hideo Nagashima, "Thermally or Photochemically Induced Reductive Cleavage of Metal-Metal Bonds of Metal Carbonyl Dimers by a Ti^{III} Complex: Novel Reversible Access to Heterobimetallic Complexes", *Organometallics* in press.
 45. Tetsuro Murahashi, Toshiaki Otani, Eiko Mochizuki, Yasushi Kai, Hideo Kurosawa, and Shigeyoshi Sakaki, "Remarkably Wide Range of Bond Distance Adjustment of $d^9\text{-}d^9$ Pd-Pd Interactions to Change in Coordination Environment", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4536-4537 (1998).
 46. Hitoshi Kuniyasu, Akitugu Maruyama, and Hideo Kurosawa, "Palladium-catalyzed Reaction of Diselenide with Isocyanide", *Organometallics*, **17**, 908-913 (1998).
 47. Ken Tsutsumi, Sensuke Ogoshi, S Nishiguchi, and Hideo Kurosawa, "Synthesis, Structure, and Reactivity of Neutral η^3 -Propargylpalladium Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1938-1939 (1998).
 48. Tetsuro Murahashi and Hideo Kurosawa, "Synthesis and Structure of 1,3-Dienolate ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) Complex of Dipalladium(I) Moiety: Contribution of π -Olefin Coordination of Enolate to Transition Metal", *J. Organomet. Chem.*, **574**, 142-147 (1999).
 49. Sensuke Ogoshi, Ken Tsutsumi, Tsutomu Shinagawa, Kiyomi Kakiuchi, and Hideo Kurosawa, "Carbon-Carbon Bond Forming Reactions of μ -Vinylcarbenedipalladium Complexes", *Chem. Lett.*, 123-124 (1999).
 50. Tetsuro Murahashi, Eiko Mochizuki, Yasushi Kai, and Hideo Kurosawa, "Organometallic Sandwich Chains Made of Conjugated Polyenes and Metal-Metal Chains", *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10660-10661 (1999).
 51. Hitoshi Kuniyasu, Hiroshi Hiraike, Masaaki Morita, Aoi Tanaka, Kunihiko Sugoh, and Hideo Kurosawa, "Palladium-catalyzed Azathiolation of Carbon Monoxide", *J. Org. Chem.*, **64**, 7305-7308 (1999).
 52. Tetsuro Murahashi, Toshiaki Otani, Taketoshi Okuno, and Hideo Kurosawa, "Coupling of Alkynes on Pd-Pd to Generate an Electrophilic μ -Butenediylidene Moiety", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 537-540 (2000).
 53. Hitoshi Kuniyasu, Atsushi Ohtaka, Takeo Nakazono, Masaki Kinomoto, and Hideo Kurosawa, "The Key to Oxidative Addition of Acyclic Vinyl Sulfide to $\text{M}(0)$ Complex", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2375-2376 (2000).
 54. Tetsuro Murahashi, Tomoki Nagai, Taketoshi Okuno, Teruo Matsutani, and Hideo Kurosawa, "Synthesis and Ligand Substitution Reaction of Homoleptic Acetonitrile Dipalladium(I)", *Chem. Comm.*, 1689-1690 (2000).
 55. Takuma Nishida, Sensuke Ogoshi, Ken Tsutsumi, Yoshiaki Fukunishi, and Hideo Kurosawa, "Kinetic Evidence for π Complex Formation Prior to Oxidative Addition of Propargyl Halides to Triphenylphosphine-Pt(0) Complexes", *Organometallics*, **19**, 4488-4491 (2000).
 56. Takuma Nishida, Saisuke Watanabe, Tomohiro Yoshida, Sensuke Ogoshi, Tetsuro Murahashi, and Hideo Kurosawa, "Synthesis and Destannylation of η^3 -1-Stannylallylpalladium(II)

- Complexes”, *J. Organomet. Chem.*, **625**, 51-54 (2001).
57. 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.*, **620**, 190-193 (2001).
 58. Sensuke Ogoshi, Tomohiro Yoshida, Takuma Nishida, Masaki Morita, and Hideo Kurosawa, “Coordination of Lewis Acid to η^2 -Enonepalladium(0) Leading to Continuous Structure Variation from η^2 -Olefin Type to η^3 -Allyl Type”, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1944-1950 (2001).
 59. 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 μ - η^3 -Allenyl/propargyl Ligand on Pd-Pd Bond”, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3223-3328 (2001).
 60. Kunihiro 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.*, **123**, 5108-5109 (2001).
 61. 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.*, **123**, 7164-7165 (2001).
 62. 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.*, **123**, 6927-6928 (2001).
 63. Kunihiro Sugoh, Hitoshi Kuniyasu and Hideo Kurosawa, “The Insertion of Dimethyl Acetylenedicarboxylate into an S-Pd Bond”, *Chem. Lett.*, 106-107 (2002).
 64. M. Abdul Jalil, Tomoki Nagai, Tetsuro Murahashi, and Hideo Kurosawa, “Synthesis and Reactivity of Pd(I)-Pd(I) Bonded μ -Hydroxo Complex Supported by a Bridging Butadiene Ligand”, *Organometallics*, **21**, 3317-3322 (2002).
 65. Sensuke Ogoshi, Sadayuki Tomiyasu, Masaki Morita, and Hideo Kurosawa, “Palladium/ Me_3SiOTf -Catalyzed Bis-silylation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds without Involving Oxidative Addition of Disilane”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11598-11599 (2002).
 66. Atsushi Ohtaka, Naohiro Kato, and Hideo Kurosawa, “Reversible Cleavage of C-H Bond of Aldimine with Pt Complexes”, *Organometallics*, **21**, 5464-5466 (2002).
 67. Atsushi Ohtaka, Hitoshi Kuniyasu, and Hideo Kurosawa, “Photo-and-thiol Driven Trans-Insertion of Phenylacetylene into H-Pt Bonds”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14324-14325 (2002).
 68. Tetsuro Murahashi, Yutaka Higuchi, Tetsuya Kato, and Hideo Kurosawa, “Photo-induced Face Inversion of Conjugated Tetraene Ligands on a Pd-Pd-Pd Moiety”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14288-14289 (2002).
 69. Tetsuro Murahashi, Taketoshi Okuno, Tomoki Nagai, and Hideo Kurosawa, “Generation of Oligoene Species Capped by a Pd(II) Moieties from a Dinuclear Palladium(I) Complex and Alkyne”, *Organometallics*, **21**, 3679-3682 (2002).

70. Kunihiko Murata, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori, "New Chiral Phodium and Iridium Complexes with Chiral Diamine Ligands for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones", *J. Org. Chem.* **64**, 2186-2187 (1999).
71. Yoshihito Kayaki, Yushi Noguchi, Seiji Iwasa, Takao, and Ryoji Noyori. "An Efficient Carbonylation of Aryl Halides Catalyzed by Palladium Complexes with Phosphite Ligands in Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Commun.*, 1235-1236 (1999).
72. Kunihiko Murata, Kazuya Okano, Miwa Miyagi, Hiroshi Iwane, Ryoji Noyori, and Takao Ikariya, "A Practical Stereoselective Synthesis of Chiral Hydrobenzoin via Asymmetric Transfer Hydrogenation of Benzils", *Org. Lett.*, **1**, 1119-1121 (1999).
73. Koichi Mikami, Satoru Matsukawa, Yoshihito Kayaki, and Takao Ikariya, "Asymmetric Mukaiyama Aldol Reaction of a Ketene Silyl Acetal of Thioester Catalyzed by a Binaphthol-Titanium Complex in Supercritical Fluoroform", *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1931-1934 (2000).
74. Yoshihito Kayaki, Yushi Noguchi, and Takao Ikariya, "Enhanced Product Selectivity in the Mizoroki-Heck Reaction Using a Supercritical Carbon Dioxide-Liquid Biphasic System", *Chem. Commun.*, 2245-2246 (2000).
75. Yasuhisa Kishimoto and Takao Ikariya, "Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Medium for Silane-Mediated Free-Radical Carbonylation of Alkyl Halides", *J. Org. Chem.*, **65**, 7656-7659 (2000).
76. Takao Ikariya, Yoshihito Kayaki, Yasuhisa Kishimoto and Yushi Noguchi, "Highly Efficient Carbonylation Reactions of Organic Halides in Supercritical Carbon Dioxide", *Prog. Nucl. Energy*, **37**, 429-434 (2000).
77. Takashi Koike, Kunihiko Murata, and Takao Ikariya, "Stereoselective Synthesis of Optically Active α -Hydroxy Ketones and *anti*-1,2-Diols via Asymmetric Transfer Hydrogenation of Unsymmetrically Substituted 1,2-Diketones", *Org. Lett.*, **2**, 3833-3836 (2000).
78. Kazuya Okano, Kunihiko Murata, and Takao Ikariya, "Stereoselective Synthesis of Optically Active Pyridyl Alcohols via Asymmetric Transfer Hydrogenation of Pyridyl Ketones", *Tetrahedron Lett.*, **41**, 9277-9280 (2000).
79. 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*, **20**, 379-381 (2001).
80. Yoshihito Kayaki, Tomoyuki Suzuki, and Takao Ikariya, "Water-Soluble Trialkylphosphine-Ruthenium(II) Complexes as Efficient Catalysts for Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Lett.*, 1016-1017 (2001).
81. 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*, **21**, 253-255 (2002).
82. 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.*, **67**, 1712-1715 (2002).
83. 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.*, 424-425 (2002).
84. Takayuki Hamada, Takayoshi Torii, Kunisuke Izawa, Ryoji Noyori, and Takao Ikariya, “Practical Synthesis of Optically Active Styrene Oxides via Reductive Transformation of 2-Chloroacetophenones with Chiral Rhodium Catalysts”, *Org. Lett.*, **4**, 4373-4376 (2002).
 85. Hui Zhang, Chuan-Bo Yang, Yan-Yun Li, Zhen-Rong Donga, Jing Xing Gao, Hideaki Nakamura, Kunihiro Murata, and Takao Ikariya, “Highly Efficient Chiral Metal Cluster Systems Derived from Ru₃(CO)₁₂ and Chiral Diiminodiphosphines for the Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones”, *Chem. Commun.*, 142-143 (2003).
 86. Yoshihito Kayaki, Yoshiki Shimokawatoko, and Takao Ikariya, “Amphiphilic Resin-Supported Ruthenium(II) Complexes as Recyclable Catalysts for the Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide”, *Adv. Synth. Catal.*, in press.

(2) 特許出願

1. 永島英夫、井浦貴史、松原公紀
“ルテニウムカルボニル錯体を用いる環状エーテルの開環重合およびそれから得られるシリル化鎖状ポリエーテル” (特願平 11-2366454)
2. 永島英夫、松原公紀、寺沢惇一
“シルアルキレンシロキサンの重合方法” (特願平 11-306522)
3. 碓屋隆雄、榎木啓人
“カルボニル化反応方法” (特願平 11-205242)
4. 鈴木寛治、大木靖弘
“架橋ホスフィド配位子をもつルテニウム二核ポリヒドリドクラスターの合成” (特願 2000-376431)
5. 黒沢英夫、村橋哲郎
“共役系鎖状化合物とその製造方法” (特開 2001-294595)
6. 榎木啓人、碓屋隆雄、江口剛史、今成司、櫻井智司
“超臨界流体測定用 NMR セル及び超臨界流体 NMR 測定装置” (特願 2000-372393)
7. 榎木啓人、碓屋隆雄、江口剛史、今成司、櫻井智司
“超臨界流体測定用 NMR セル” (特願 2000-372394)
8. 永島英夫、井浦貴史、松原公紀
“エステル官能基を有するポリアルキレンオキシドの製造方法” (特願 2000-331724)
9. 生越専介、黒沢英夫
“新しい Friedel-Crafts 反応の反応方法” (特願 2001-131346)
10. 永島英夫、松原公紀
“カルボン酸またはアミドの還元によるアルコールまたはアミン類の製造方法” (特願 2002-63939)
11. 永島英夫、松原公紀、小田隆志
“オレフィン重合などに用いられる遷移金属錯体” (特願 2002-63890)

12. 永島英夫、松原公紀、小田隆志
“ヘテロ原子配位子と2つの金属を含む金属錯体” (特願 2002-168079)
13. 鈴木寛治、大橋理人
“新規な金属ヒドリドクラスターアニオン” (特願 PS02-1205)
14. 鈴木寛治、大橋理人、飯塚崇
“新規な金属ヒドリドクラスター” (特願 PS02-1206)

(3) 受賞等

生越専介 平成 11 年度日本化学会進歩賞