

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05817

研究課題名(和文) ハーフサンドイッチ型カルコゲノカルボニル錯体の合成法開発と性質の系統的な解明

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Chalcogenocarbonyl Complexes with a Half-Sandwiched Structure

研究代表者

武藤 雄一郎 (Mutoh, Yuichiro)

東京理科大学・理学部第一部化学科・講師

研究者番号：50453676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの研究で開発した化合物を出発に用い、シクロペンタジエニルアニオンとの配位子置換反応によって初めてのハーフサンドイッチ型ルテニウムのテルロカルボニル(CTe)錯体の合成に成功した。この方法は一連のシクロペンタジエニルルテニウムのカルコゲノカルボニル(CE; E = O, S, Se, Te)錯体の合成を可能にした。化合物は NMRおよびX線構造解析によって同定し、カルコゲン原子Eが高周期になるにつれてCE配位子の受容性が強くなる特性を明らかとした。本錯体はルテニウムが立体中心であり、その立体配置は高温でも安定であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

合成不可能だった有機金属錯体に対して、自身の研究成果をもとにした独自のアプローチをにより、一連のハーフサンドイッチ型ルテニウムのカルコゲノカルボニル(CE)錯体の合成法の開発に成功した。異なる配位構造をもつ金属錯体でも、カルコゲン原子Eが高周期になるにつれてCE配位子の受容性が強くなる特性が明らかとなり、本研究の学術的新規性は高い。得られた金属錯体はルテニウムが立体中心であり、金属中心性不斉錯体としての活用が期待される。このように本研究は、これまで希少であったテルロカルボニル配位子をもつ金属化合物を含めて、カルコゲノカルボニル錯体の化学に対するより良い理解に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：The first half-sandwich type ruthenium tellurocarbonyl (CTe) complex was synthesized by the ligand substitution reaction of our CTe complex with cyclopentadienyl anion (Cp) in the presence of triethylborane. This method enabled the synthesis of a complete series of chalcogenocarbonyl (CE; E = O, S, Se, Te) complexes. The obtained CpCE compounds were characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography, and the π -accepting ability of the CE ligands increases upon descending Group 16 from oxygen to tellurium. A variable-temperature NMR analysis of the thus obtained chiral-at-metal CE complexes indicated high stereochemical stability.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ルテニウム セレン テルル ハーフサンドイッチ セレノカルボニル テルロカルボニル シクロペンタジエニル 金属錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一酸化炭素 (CO) や CO の等電子であるチオカルボニル (CS) を持つ遷移金属錯体は広く研究されてきた (引用文献①)。対照的にセレンカルボニル (CSe) およびテルロカルボニル (CTe) 錯体は 30-40 年前から知られているにもかかわらず、CSe, CTe 錯体の性質は未解明のままである。特に、数少ない CTe 錯体はすべて 6 配位八面体型構造であった (引用文献②)。重いカルボニル配位子として CSe, CTe の利用を広げるためには、多種多様な CSe, CTe 錯体を合成し性質を明らかにすることが有効である。そこで、有機金属化学において重要なシクロペンタジエニル (Cp) 配位子をもつハーフサンドイッチ型のカルコゲノカルボニル錯体 (CpCE 錯体; E = O, S, Se, Te) に着目した。Cp 配位子は単座配位子よりも中心金属に強く配位すると考えられるため、より強固な CE 錯体の形成が期待できる。Cp 錯体内の配位子はすべてシスであるため、他の配位子のトランス影響を考慮せずとも CSe, CTe の性質を直接比較検討できる。

しかしながら、CpCSe 錯体はこれまでに 3 例しか知られていなかった (図 1)。それらは、取り扱いにくく毒性のある Se=C=Se を用いて合成されており、一般性に乏しい合成法である (引用文献③)。さらに CTe の原料となりうる Te=C=Te は未知の化学種である。したがって、CpCTe 錯体自体が未知である。このようにハーフサンドイッチ型 CSe, CTe 錯体の化学が未開拓であるのは、それらの適切な合成法がなかったためであり、新たなハーフサンドイッチ型 CSe, CTe 錯体合成法の開発が必要であった。

一方研究代表者は、6 配位八面体 CE 錯体 [RuCl₂(CE)(H₂IMes)(dmap)₂] (**1-CE**; E = O, S, Se, Te) の一般性の高い新合成法の確立に成功し (図 2)、一連の CE 配位子のトランス影響などの基本的な性質を系統的に明らかにしてきた (引用文献②)。反応性を調べる過程で予備的に検討を進めていたところ、**1-CE** が良い出発原料となることがわかってきた。これらの知見を端緒として未開拓なハーフサンドイッチ型 CSe, CTe 錯体の研究を系統的に展開できると考えた。

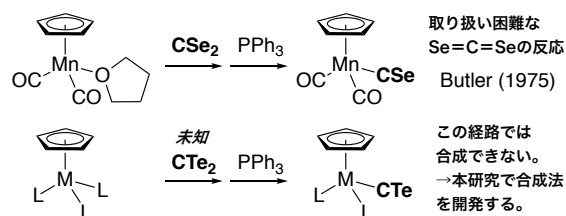


図 1. 従来の合成法と本研究

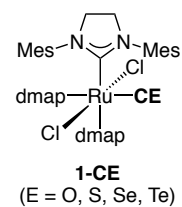


図 2.

2. 研究の目的

ハーフサンドイッチ型 CSe, CTe 錯体の新合成法を確立し、カルコゲノカルボニル配位子 (CE; E = O, S, Se, Te) の性質を系統的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

研究代表者が開発した八面体構造をもつ CE 錯体 **1-CE** とシクロペンタジエニドとの反応から、シクロペンタジエニル配位子をもつ [CpRuCl(CE)(H₂IMes)] (**2-CE**; Cp = η⁵-C₅H₅, E = O, S, Se, Te;) の合成を検討した。DMAP の解離および捕捉のための添加剤の効果も検討した。生成物は、各種スペクトル、単結晶 X 線構造解析、元素分析、DFT 計算により同定した。また、得られた錯体 **2-CE** とカルコゲン原子やアルキンの反応を検討することにより、CE 配位子の性質を調べた。

4. 研究成果

(1) [CpRuCl(CTe)(H₂IMes)] (**2-CTe**) の合成と構造

6 配位八面体錯体 **1-CTe** に対し、トリエチルボラン存在下、-20 °C でシクロペンタジエニルリチウムを反応させることにより、初めてのハーフサンドイッチ型 CTe 錯体 [CpRuCl(CTe)(H₂IMes)] (**2-CTe**) を合成することに成功した (図 3 a)。この反応では、ジメチルアミノピリジンの捕捉剤としてトリエチルボランの添加が重要である。トリエチルボランを添加しないと黒色テルルとともに複雑な混合物が生成した。シクロペンタジエニルナトリウムやシクロペンタジエニルタリウムを用いた場合は、低収率で **2-CTe** が生成するか (約 20%)、出発の **1-CTe** の分解が見られた。他の捕捉剤 (トリフェニルボランやホウ酸トリエチル) は効果がなかった。溶液中で不安定な **1-CTe** と異なり、**2-CTe** は予想通り通常の有機溶媒中で安定であり分解はほとんど見られなかった。

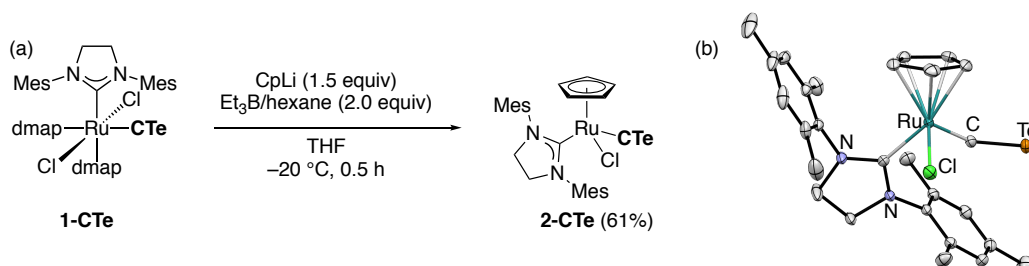


図 3. (a) **2-CTe** の合成 (b) **2-CTe** の分子構造

2-CTe の構造は NMR と IR、および単結晶 X 線構造解析によって同定した。IR スペクトルに

において **2-CTe** の CTe 配位子上に帰属される吸収 (990 cm^{-1})、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR における CTe 配位子上に由来するシグナルは 331.0 ppm に観測され、既存の CTe 錯体と同様である。**2-CTe** の $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR では 937 ppm にシグナルが観測され、これは、 $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR が観測された CTe 錯体として、初めての例である。テルロケトン錯体 [$\text{W}(\text{CO})_5(1,1,3,3\text{-tetramethylindantellone-}\kappa^1\text{Te})$] (1783 ppm) (引用文献④) やテルロケトン ($1,1,3,3\text{-tetramethylindantellone}$) (2858 ppm) (引用文献⑤) と比べると大きく高磁場シフトしており、**2-CTe** のテルル原子はより電子豊富であることが示唆された。

単結晶 X 線構造解析から、**2-CTe** は三脚ピアノノイす形構造をもつ形式 2 価の 18 電子錯体であることを明らかとした (図 3 b)。**2-CTe** の C1–Te1 の結合長 ($1.9572(16)\text{ \AA}$) は 6 配位八面体の **1-CTe** ($1.952(5)\text{ \AA}$) と同程度であり、テルロケトン錯体 [$\text{W}(\text{CO})_5(1,1,3,3\text{-tetramethylindantellone-}\kappa^1\text{Te})$] ($1.987(5)\text{ \AA}$) <引用文献④> と比べて短い。**2-CTe** の Ru1–C1 の結合長 ($1.7719(16)\text{ \AA}$) は、**1-CTe** ($1.748(5)\text{ \AA}$) と比べやや長い。**2-CTe** の Wiberg の結合指標から、Ru–C 結合 (1.8706) や Ru–CTe 結合 (1.5069) はそれぞれ多重結合性であることが支持された。この結果は、**2-CTe** のルテニウム原子上の電子が CTe 配位子上に非局在化しており、極限構造 $\text{Ru}=\text{C}=\text{Te}$ の寄与が重要であることを示唆している。

室温で同様の反応を行うことで **2-CE** (E = O, S, Se) も合成できた。単結晶 X 線構造解析によって分子構造の確認には成功したものの、ディスオーダーのため、結合長などを決定することは困難であった。

(2) CpCE 錯体のスペクトルの比較

^1H NMR スペクトルにおいて、シクロペンタジエニル配位子上に帰属されるシグナルが重い CE 錯体であるほど低磁場シフトする。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR においても同様の傾向がみられ、**2-CE** の中では **2-CTe** のシクロペンタジエニル配位子の化学シフトが最も低磁場に観測された。これは重い元素を持つ CE 配位子ほど π 受容性が強く、ルテニウムから CE 配位子への逆供与が強くなることから、ルテニウム上の電子密度が下がり、シクロペンタジエニル配位子もまた電子密度が下がりシグナルが低磁場シフトしたと考えられる。 π 受容性の序列は $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルにおける CE 配位子のシグナルにも反映されており、X 線結晶解析の結果と同様に、極限構造 $\text{Ru}=\text{C}=\text{E}$ (E = Se, Te) の寄与が大きいことを示している。さらにこの傾向は Wiberg の結合指標からも支持されており、Ru–C 結合の結合次数は **2-CO** で最も小さく、**2-CTe** で最も大きくなっている。

(3) CpCE 錯体の反応性

2-CTe 錯体の反応性を検討した。ホスフィンテルリドの生成を予想して **2-CTe** にトリフェニルホスフィンを反応させたが、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ でも反応は全く進行しなかった。**1-CTe** とリン化合物との反応は室温でスムーズに進行しカーバイド錯体 [$\text{RuCl}_2(\text{C})(\text{H}_2\text{IMes})(\text{PPh}_3)$] と対応するホスフィンテルリドを生成することとは大きく異なっている (引用文献②)。**2-CTe** の安定性が反映された結果であるといえる。一方、**2-CTe** とイオウとの反応は室温で進行し、**2-CS** が収率 88% で得られた。**2-CSe** の反応は進行しなかった (図 4 a)。さらに、**2-CTe** と酸素ガスとの反応も検討した。その結果、**2-CTe** はジクロロメタン溶媒中、酸素雰囲気下においても **2-CO** への変換反応は NMR 収率で 1% とほとんど進行しなかったが、この反応に合成時の共生成物である $\text{Et}_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$ を添加することで、**2-CO** が NMR 収率 49% で生成した (図 4 b)。反応の添加剤に Et_3B を用いた場合には錯体の分解が見られ、添加剤に DMAP を用いた場合には反応の進行はほとんど見られなかった (NMR 収率 1%)。また H_2O 存在下、Ar 雰囲気化で $\text{Et}_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$ を添加した際にも反応はほとんど進行しなかったことから (NMR 収率 2%)、この反応の酸素源は O_2 であり、 $\text{Et}_3\text{B}\cdot\text{DMAP}$ は穏和なラジカル開始剤であることが示唆された。

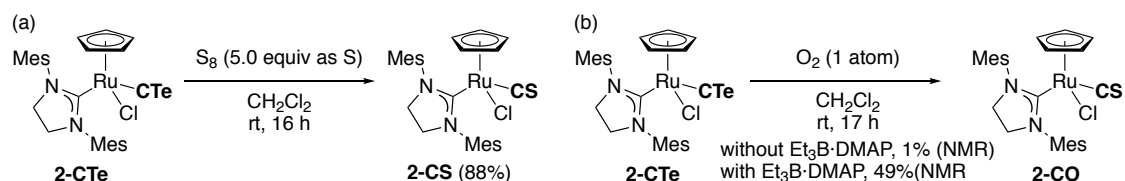


図 4. **2-CTe** と (a) イオウの反応 (b) 酸素の反応

研究代表者は、カチオン性シクロペンタジエニルルテニウム錯体上で内部アルキンの炭素置換基が 1,2-移動することにより炭素二置換ビニリデン錯体が形成されること (ビニリデン転位) を見出し、これを素反応に含む触媒的有機合成への応用を検討してきた (引用文献⑥)。そこで、本研究で合成した **2-CE** がビニリデン転位に及ぼす影響を調べた。その結果、塩素配位子を捕捉する $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) 存在下、**2-CO** とフェニルアセチレンの反応からは対応するビニリデン錯体 [$\text{CpRu}(\text{CO})(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{H}_2\text{IMes})][[\text{BAR}^{\text{F}}_4]]$ が得られた (図 5 a)。炭素二置換ビニリデン錯体の合成を目的に、アシル基をもつ内部アルキン ($\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{=O})\text{Et}$) をもちいたところ、生成したビニリデン錯体が容易に加水分解を受け、 $[\text{CpRu}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{IMes})][[\text{BAR}^{\text{F}}_4]]$ が得られた (図 5 b)。これまで合成してきたリン配位子をもつ二置換ビニリデン錯体は加熱条件でも水とは反応しないため、本研究のビニリデン錯体は反応性が高いことを発見した。ジフェニルアセチレンとの反応からは、予想に反して、アルキンの取り込みが見られず、分子内の N-ヘテロ環状カルベン (H_2IMes) 配位子が酸化と転位を受けルテニウムへ配位した構造をもつ錯体得られた

(図5c)。2-CSや2-CSeとフェニルアセチレンの反応では、複雑な混合物を与えることがわかり、Eが重くなるに連れてビニリデン錯体[CpRu(CE){C=C=Ph₂}(H₂IMes)][BAR^F₄]の反応性が高くなることが示唆された。

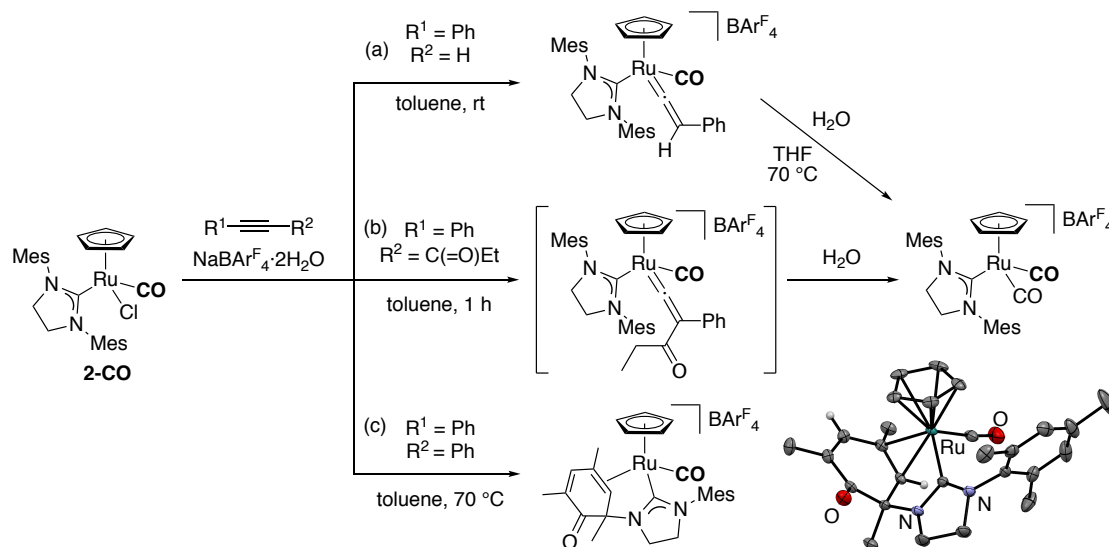


図5. 2-CO とアルキンの反応

(4) CpCE 錯体の構造特性の系統的解明

以上のように一連のハーフサンドイッチ型 CE 錯体の合成に成功したが、これらの CE 配位子の特性を解明するためには、CpCE 錯体の構造解析が必要である。そこで 2-CE を別の錯体へと誘導すれば、単結晶 X 線構造解析による一連の CpCE 錯体の結合長などを決定できるのではないかと考えた。上述のように 2-C_{Te} とトリフェニルホスフィンとの反応は進行しないことから、塩素配位子をトリフェニルホスフィンで置換することを試みた。NaBAR^F₄·2H₂O 存在下、2-CE (E = O, S, Se) とトリフェニルホスフィンの反応は、[CpRu(CE)(H₂IMes)(PPh₃)] [BAR^F₄] (E = O, S, Se) が高収率で得られたが、2-C_{Te} からは対応するトリフェニルホスフィン錯体は得られず分解生成物をあたえた。次に π 受容性の分子との置換を検討した。NaBAR^F₄·2H₂O 存在下、2-CE とトシルメチルイソシアニドを室温で反応させたところ、対応するイソシアニド錯体 [CpRu(CE)(H₂IMes)(CNCH₂Ts)] [BAR^F₄] (3-CE; E = O, S, Se) が高収率で得られた (図6a)。2-C_{Te} の反応では、NaBAR^F₄ に含まれる水と水とをトルエンとの共沸により除去し、かつ反応時間を短くすることにより (10 分)、対応する [CpRu(C_{Te})(H₂IMes)(CNCH₂Ts)] [BAR^F₄] (3-C_{Te}) が収率よく合成できた。このイソシアニド錯体 3-CE は空气中で安定であり、空気下のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製できる。

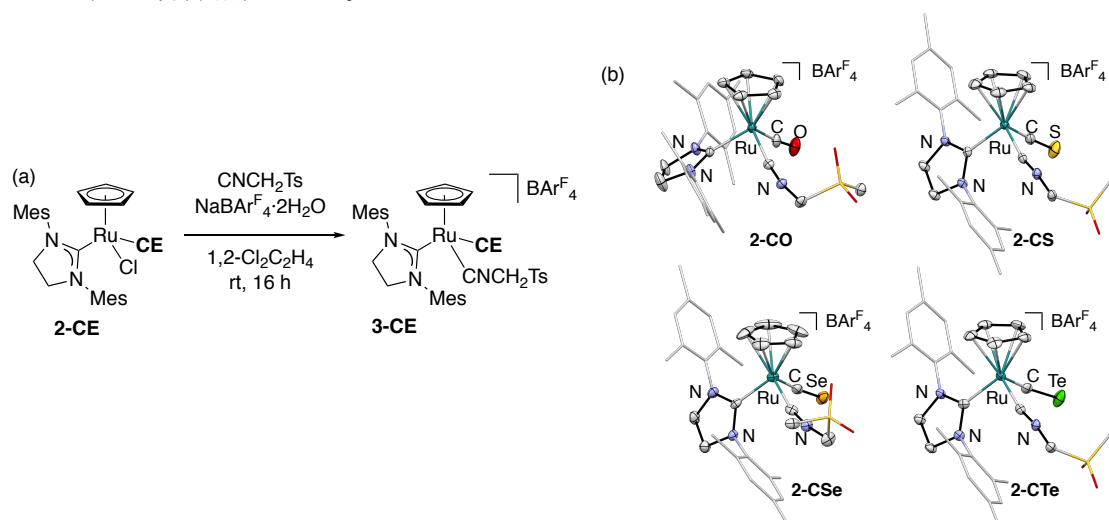


図6. (a)イソシアニド錯体 3-CE の合成 (b) 3-CE のカチオン部分の分子構造

3-CE の単結晶 X 線構造解析により、ディスオーダーは見られず、それらの構造の詳細を決定することができた (図6b)。3-C_{Te} の C-Te 結合は、知られている C_{Te} 錯体および関連化合物の中で最も短いことがわかった。3-C_{Te} の Ru1-C1 結合 (1.813(4) Å) は 2-C_{Te} (1.7719(16) Å) より長く、3-C_{Te} の C1-Te1 結合 (1.908(4) Å) は 2-C_{Te} (1.9572(16) Å) よりも短い。これは 3-C_{Te} のイソシアニド配位子が 2-C_{Te} の塩素配位子よりも強い π 酸性であるので、ルテニウム中心が

ら CTe 配位子への π 逆供与が **3-CTe** ではより弱くなっていると推測した。この結果として **2-CTe** よりも **3-CTe** の Ru1-C1 結合は長くなり、C1-Te1 結合は短くなったと考えられる。この仮説は **2-CTe** および **3-CTe** の DFT 計算からも支持された。

3-CE の結合長を比較すると、Ru1-C1 の結合長は CO (1.879(3) Å) > CS (1.8347(19) Å) > CSe (1.827(4) Å) > CTe (1.813(4) Å) となり、高周期 CE 錯体ほど短くなる。この結果は重い CE 錯体であるほど Ru=C=E 型の極限構造の寄与が重要であり、CE 配位子の π 受容性は、E が高周期であるほど増加していることに対応している。

3-CE の ^1H NMR スペクトルでは、イソシアニド配位子中のメチレンプロトンのシグナルはその化学シフトと分裂が異なっていた (図 7 a)。 **3-CO** では、一見すると幅広な一重線として観測されたが、**3-CE** (E = S, Se, Te) では一組の二重線として観測された。 **3-CE** はルテニウム中心に不斉点を持つことから、この2つのプロトンはジアステレオトピックとなり、磁氣的に非等価であるためカップリングが観測されたと考えられる。 **3-CS**、**3-CSe**、**3-CTe** で一組の二重線が観測されたことは、ルテニウム中心の立体配置は安定であると考えられることにより説明できる。 **3-CO** については、当初は立体配置の安定性の低さにより速いラセミ化が起こっていると考えていたが、 ^1H NMR を重アセトン中で測定したとき、メチレンプロトンは一組の二重線として観測された (図 7 b)。この結果は、**3-CO** のメチレンプロトンも交換が遅いことを示している。さらに、このジアステレオトピックなメチレンプロトンの交換は昇温条件下においても非常に遅いことがわかった。たとえば、重テトラクロロエタン中、120 °C で **3-CSe** の ^1H NMR を測定すると、シグナルの形状に変化は見られなかった。すなわちこれらのルテニウム中心の立体配置はかなり安定であることを示唆している。

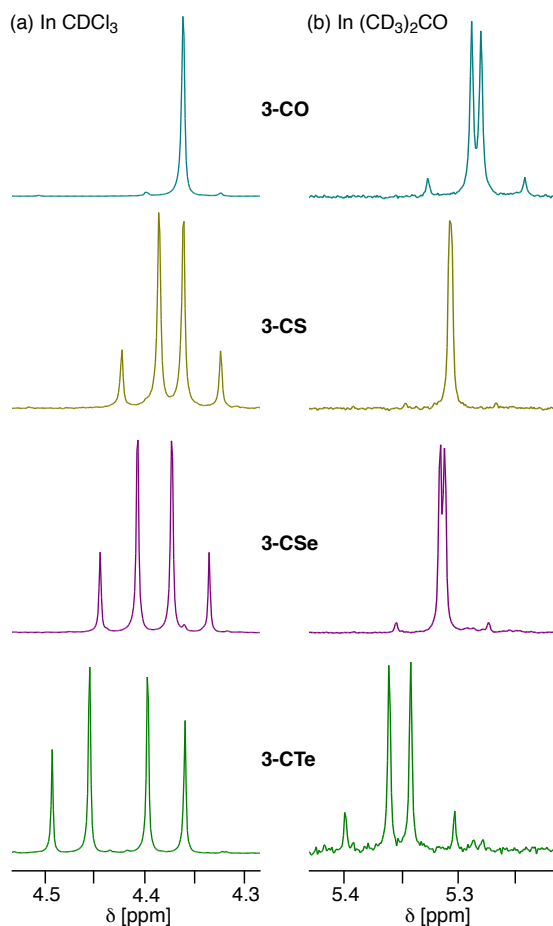


図 7. **3-CE** の ^1H NMR スペクトルの一部

(5) CpCE 錯体の立体化学

上述のように、**3-CE** の不斉立体配置は安定であることがわかったため、キラルカラムをもちいて HPLC によるエナンチオマーの分離を試みた。その結果、イソシアニド錯体の分離はできなかったが、塩素配位子をもつ中性の **2-CO** のエナンチオマーの分離条件の決定に成功した。これを、金属中心性不斉をもつ光学活性錯体として利用するために、(*R*)-**2-CO** のラセミ化に及ぼす溶媒の影響を調べた。その結果、酢酸エチル中ではラセミ化がもっとも遅くエタノール中では速いことがわかった。

以上の通り、シクロペンタジエニルアニオンとの配位子置換反応によって初めてのハーフサンドイッチ型ルテニウムのテルロカルボニル (CTe) 錯体の合成に成功した。この方法は一連のシクロペンタジエニルルテニウムのカルコゲノカルボニル (CE; E = O, S, Se, Te) 錯体の合成を可能にした。擬四面体構造をもつ錯体でも、カルコゲン原子 E が高周期になるにつれて CE 配位子の π 受容性が強くなる特性を明らかとした。本錯体はルテニウムが立体中心であり、その立体配置は高温でも安定であることを見出した。これらを HPLC によってエナンチオマーを分離できることを予備的に明らかとしており、今後は擬四面体構造をもつ金属中心性不斉錯体への展開が期待できる。

<引用文献>

- ① Petz, W. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1689–1733.
- ② Mutoh, Y.; Kozono, N.; Ikenaga, K.; Ishii, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 589–605.
- ③ たとえば、Butler, I. S.; Cozak, D.; Stobart, S. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 103–104.
- ④ Minoura, M.; Kawashima, T.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Chem. Commun.* **1996**, 123–124.
- ⑤ Minoura, M.; Kawashima, T.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7019–7020.
- ⑥ たとえば、Watanabe, T.; Mutoh, Y.; Saito, S. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 81–85.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Watanabe Takuma, Mutoh Yuichiro, Saito Shinichi	4. 巻 18
2. 論文標題 Synthesis of lactone-fused pyrroles by ruthenium-catalyzed 1,2-carbon migration-cycloisomerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 81 ~ 85
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9OB02363A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Fung Chi-Wai, Fukada Go, Mutoh Yuichiro, Tsuchida Noriko, Saito Shinichi	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis and properties of anionic ruthenium thionitrosyl and selenonitrosyl complexes that contain tetraanionic 2-hydroxybenzamido benzene ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 613 ~ 624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt04219a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Ayumi, Mutoh Yuichiro, Tsuchida Noriko, Fung Chi Wai, Kikkawa Shoko, Azumaya Isao, Saito Shinichi	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis and Systematic Structural Analysis of Cationic Half Sandwich Ruthenium Chalcogenocarbonyl Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 3795 ~ 3802
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201904600	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Kensuke, Mohara Yusei, Mutoh Yuichiro, Saito Shinichi	4. 巻 141
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed (Z)-Selective Hydroboration of Terminal Alkynes with Naphthalene-1,8-diaminoborane	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17042 ~ 17047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06910	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mutoh Yuichiro, Yamamoto Kensuke, Saito Shinichi	4. 巻 10
2. 論文標題 Suzuki-Miyaura Cross-Coupling of 1,8-Diaminonaphthalene (dan)-Protected Arylboronic Acids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 352 ~ 357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b03667	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Takuma, Abe Haruka, Mutoh Yuichiro, Saito Shinichi	4. 巻 24
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed Cycloisomerization of 2-Alkynylstyrenes via 1,2-Carbon Migration That Leads to Substituted Naphthalenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 11545 ~ 11549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201802413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Ayumi, Arai Takahiro, Ikenaga Kota, Mutoh Yuichiro, Tsuchida Noriko, Saito Shinichi, Ishii Youichi	4. 巻 46
2. 論文標題 A ruthenium tellurocarbonyl (CTe) complex with a cyclopentadienyl ligand: systematic studies of a series of chalcogenocarbonyl complexes [CpRuCl(CE)(H2IMes)] (E = O, S, Se, Te)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 44 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c6dt04440a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Takuma, Mutoh Yuichiro, Saito Shinichi	4. 巻 139
2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed Cycloisomerization of 2-Alkynylanilides: Synthesis of 3-Substituted Indoles by 1,2-Carbon Migration	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7749 ~ 7752
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b04564	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mutoh Yuichiro, Mohara Yusei, Saito Shinichi	4. 巻 19
2. 論文標題 (Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes with HSiMe(OSiMe ₃) ₂ Catalyzed by a Ruthenium Complex Containing an N-Heterocyclic Carbene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 5204 ~ 5207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b02477	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Chi-Wai Fung, Go Fukada, Yuichiro Mutoh, Shinichi Saito
2. 発表標題 Anionic Ruthenium Thio- and Selenonitrosyl Complexes with a Tetraanionic Amidato-Phenolato Ligand (PA-22)
3. 学会等名 28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-28) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chi-Wai Fung, Go Fukada, Yuichiro Mutoh, Shinichi Saito
2. 発表標題 Synthesis and Structure of Anionic Ruthenium Chalcogenonitrosyl Complexes with Amidato-Phenolato Ligands
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-14) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuichiro Mutoh, Ayumi Suzuki, Noriko Tsuchida, Shinichi Saito
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Cationic Ruthenium Chalcogenocarbonyl Complexes with a Half-sandwich Structure
3. 学会等名 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-14) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 あゆみ、武藤 雄一郎、斎藤 慎一
2. 発表標題 Ru上に不斉点を持つカルコゲノカルボニル錯体の合成とそれらの立体化学に及ぼす配位子の影響
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡辺 拓真、武藤 雄一郎、斎藤 慎一
2. 発表標題 ルテニウム触媒存在下における炭素置換基の転位を伴う2-アルキニルアニリドの環化異性化反応の開発：3-置換インドール誘導体の合成
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡辺 拓真、武藤 雄一郎、斎藤 慎一
2. 発表標題 炭素置換基の転位を伴う3-置換インドール誘導体の合成
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuichiro Mutoh
2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed Cycloisomerization of 2-Alkynylanilides Leading to 3-Substituted Indoles via 1,2-Carbon Migration
3. 学会等名 INTERNATIONAL CONGRESS ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ICPAC) 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 FUNG, Chi-Wai; FUKADA, Go; TSUCHIDA, Noriko; MUTOH, Yuichiro; SAITO, Shinichi
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Anionic Ruthenium Complexes with a Selenonitrosyl Ligand
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	鈴木 あゆみ (Suzuki Ayumi)	大学院生	
研究協力者	仲本 泰造 (Nakamoto Taizo)	大学生	
研究協力者	馮 志威 (Fung Chi-Wai)	大学院生	