

令和 3 年 5 月 22 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05154

研究課題名(和文)二置換アルキンのビニリデン転位の一般化と利用

研究課題名(英文)Generalization and application of vinylidene rearrangement of disubstituted alkynes

研究代表者

石井 洋一 (ISHII, Youichi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：40193263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、内部アルキンのビニリデン転位を行える新規な錯体系を開発すること、並びに15・16族のヘテロ元素置換基を持つアルキンのビニリデン転位を開発することを目指した。まず、モリブデン錯体を検討し、[(C7H7)MoBr(dppe)]をNaBARF4存在下で内部ケトアルキンと反応させることにより、ビニリデン転位に成功した。またアルキニルホスホン酸エステルやアルキニルスルフィドなどのP、S、N置換内部アルキンのビニリデン転位が[CpM(dppe)]<sup>+</sup> (M = Ru, Fe)及び[Cp\*IrCl(PPh3)]<sup>+</sup>において進行し、逆転位も可能なこと、いくつかの系は結晶二色性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルキン錯体からビニリデン錯体を生成するビニリデン転位は、有機合成にも広く応用される重要な反応であるが、従来末端アルキンのみで実施可能とされてきた。我々は近年、炭素置換基を2つ持つ二置換アルキンでも、ビニリデン転位が可能であることを示しているが、まだ例は少ない。本研究では、モリブデンやイリジウムにも内部アルキンのビニリデン転位が可能な金属錯体系を拡張することに成功し、また従来ほとんど知見のなかった15・16族元素の置換基を持つ二置換アルキンのビニリデン転位も見出すことができた。これにより、ビニリデン転位が遷移金属錯体上において一般性の高い反応であることを実証できた。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at development of (1) novel metal complex systems that promote vinylidene rearrangement of carbon-disubstituted internal alkynes and (2) vinylidene rearrangement of heteroatom-substituted internal alkynes, especially those with group 15 and 16 substituents. Thus, we have discovered that [(C7H7)MoBr(dppe)] promotes vinylidene rearrangement of internal keto-alkynes in the presence of NaBARF4. On the other hand, P-, S-, and N-substituted internal alkynes such as alkynylphosphonates and alkynyl sulphides were found to be transformed into the vinylidene complexes at [CpRu(dppe)]<sup>+</sup>, [CpFe(dppe)]<sup>+</sup>, and [Cp\*IrCl(PPh3)]<sup>+</sup>, and some of the complexes could be converted back to the alkyne on reactions with PPh3. In addition, some of the ruthenium vinylidene complexes derived from alkynylphosphonates and alkynyl sulfones exhibited crystallochromatic phenomena, and the origin of the dichromism was discussed on the basis of the TD-DFT calculations and X-ray diffraction studies.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ビニリデン転位 ルテニウム モリブデン イリジウム ヘテロ元素 結晶二色性

## 1. 研究開始当初の背景

重要な反応活性錯体種であるビニリデン錯体 ( $M=C=CHR$ ) は、通例末端アルキン ( $RC\equiv CH$ ) から「ビニリデン転位」により合成される。本反応を利用したアルキンの触媒の変換も、付加・二量化・環化反応などを中心に盛んに研究されている。本転位は、長年末端アルキンのみで進行すると信じられてきたが、実はそれは正しい認識ではない。近年、シリル基などの 14 族高周期元素基やカルボニル基を置換基とする二置換アルキンでも報告されるようになり、より幅広い基質に適用できる可能性が浮上してきた。しかしながら、一般的なアルキンにまで拡張するには至っていなかった。

一方、以前に我々は、シクロトリホスファイトイオンを配位子とするアニオン性ルテニウム錯体 (PPN)  $[Ru(P_3O_9)(dppe)(MeOH)]$  (PPN =  $(Ph_3P)_2N^+$ ) と二置換アルキンの反応の研究から、一般のアルキル・アリール置換基もビニリデン転位を起こすことを見出し、<sup>1</sup> さらに、広く用いられる Cp 錯体でも同様の反応が可能であることを示した。<sup>2</sup> これを端緒として、各種配位子系の利用や他の 8 族金属である鉄・オスミウムの錯体への展開、ビニリデン転位の可逆性の検証、DFT 計算に基づく反応機構の解明、ビニリデン転位とアルキン挿入の競争の制御などを達成することができ、この転位反応自体の基本的理解が格段に深まってきた。<sup>3,4</sup> これらの成果を基に、触媒反応への応用にも研究が広がりつつある。<sup>5</sup>

しかしながら、8 族以外の遷移金属錯体で二置換アルキンのビニリデン転位が可能か、という疑問に対しては、非常にわずかな知見しかない。炭素二置換アルキンのビニリデン転位については、我々の研究<sup>6</sup> およびそれに続くいくつかの報告<sup>7</sup> により Ir(III) 錯体を用いた例が断片的に報告されている程度である。また、炭素以外のヘテロ原子置換基を持つ二置換アルキンのビニリデン転位も例は極めて限られており、特に 15・16 族元素の置換基の転位に関しては、ビス (メチルチオ) アセチレンの例が 1 例あるのみで、<sup>8</sup> 反応の一般性、反応機構共にほとんど知見がない状態であった。このような背景から、ビニリデン転位自体の一般性を高め、その深い理解と適用範囲の拡張を目指して、本研究を企図するに至った。

## 2. 研究の目的

以上に述べた通り、末端アルキンのビニリデン転位が有機合成上広く利用されるようになってきたことから、二置換アルキンへの拡張を含めたビニリデン転位の一般的な理解と多様な展開の可能性を実証することは、合成化学的に意義深い。とりわけ、多元素置換アルキンを対象としたビニリデン転位の一般化は波及効果のある課題であろう。

このような背景から、本研究では主に以下の 2 点を目的として検討を行った。

## (1) ビニリデン転位を行う遷移金属元素の拡張

一般的な炭素置換基を 2 つ持つ二置換アルキンのビニリデン転位のほとんどは Ru(II) 錯体で観測されてきた。我々は、Fe(II) や Os(II) でも転位が可能であることを明らかにし、さらに最近では Ir(III) も利用できることを初めて見出しているが、ビニリデン転位の一般性を追求する上ではさらに多様な金属を活用する必要があると考える。従来の例は  $d^6$  金属錯体上で進行していることから、本研究では 8 族以外の  $d^6$  イオンを含む金属錯体に検討範囲を広げ、金属反応場の一般性を明らかにすると同時に、基質と金属および配位子のマッチングについても検討して、有効な金属反応場を合理的に設計することを目指した。

## (2) ヘテロ元素置換基を持つ二置換アルキンのビニリデン転位への拡張

イナミンやアルキニルスルホンなど、アルキンのヘテロ元素誘導体は広く合成反応に用いられるが、そのビニリデン転位誘導体、とりわけ 15・16 族ヘテロ元素置換基を持つものについては未開拓であることから、15・16 族ヘテロ元素置換アルキンを基質に用いたビニリデン転位を開発することを目的とした。ビニリデン転位の元素一般性を明らかにすることは、ビニリデン転位の本質の解明につながると期待される。また、生成したビニリデン錯体の物性や反応性についても明らかにすることを目指した。

## 3. 研究の方法

ビニリデン転位を行う金属錯体の拡張については、 $d^6$  金属錯体として  $[Mo(\eta^7-C_7H_7)(dppe)]^+$  および  $[Cp^*IrCl(PPh_3)]^+$  に着目し、これらの錯体を系内で発生させて二置換アルキンとの反応を追跡した。また、ヘテロ元素置換基を持つ二置換アルキンのビニリデン転位については、アルキニルホスホン酸エステル、アルキニルホスフィンオキシド、アルキニルスルフィド、アルキニルスルホンを中心に、 $[CpRu(dppe)]^+$ 、 $[CpFe(dppe)]^+$ 、 $[Cp^*IrCl(PPh_3)]^+$ 、 $[Mo(\eta^7-C_7H_7)(dppe)]^+$  との反応を検討した。反応はいずれもアルゴン雰囲気下で行い、生成物は再結晶あるいはカラムクロマトグラフィにより精製し、 $^1H$  NMR、 $^{13}C\{^1H\}$  NMR、 $^{31}P\{^1H\}$  NMR および単結晶 X 線結晶構造解析により同定を行った。また、単結晶 X 線構造解析の結果に基づいて理論化学的計算を行った。

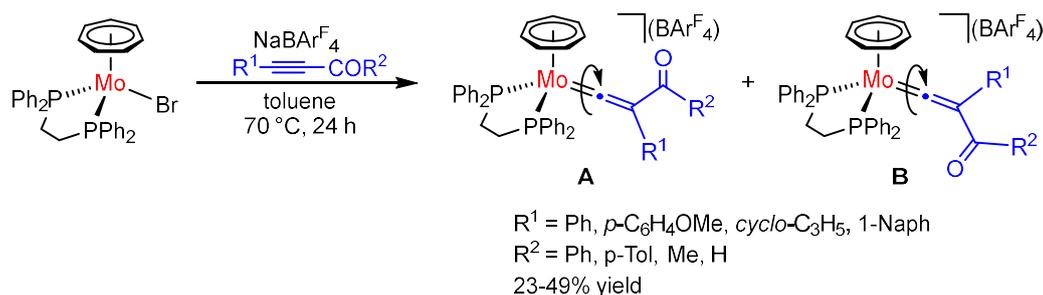
#### 4. 研究成果

研究の目的に記した2つの観点から検討した結果、それぞれ以下の(1)(2)に示す成果を得た。

##### (1) モリブデン錯体によるビニリデン転位の開発

従来は Ru(II), Ir(III) など、2~3 価の d6 錯体イオンが二置換アルキンのビニリデン転位に主に利用されてきた。ここでは同じ d6 錯体でも 0 価のモリブデン錯体を用いた二置換アルキンのビニリデン転位を開発することを目指し、 $[\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Br}(\text{dppe})]$  と各種二置換アルキンとの反応を  $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$  ( $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ) の存在下にトルエン中 70 °C で検討した。<sup>9</sup> ジアルキル及びジアリールアルキンとの反応ではビニリデン錯体の生成は認められなかったが、各種のアルキニルケトンおよびアルキニルアルデヒドの反応ではビニリデン錯体が 23~49% の単離収率で得られた (Scheme 1)。反応過程で暗紫色の中間体が生成するとみられ、現在のところこの錯体はカチオン性配位不飽和モリブデン種にカルボニル基の酸素が配位したものと考えている。その後  $\eta^2$ -アルキン錯体へ移行してからビニリデン錯体へと変換されるのであろう。

Scheme 1



単離され構造解析できた錯体は、結晶中においてビニリデン配位子のなす面が Mo-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> 配位子の軸とほぼ同一面内にある構造であり、いずれもアシル基が C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> 配位子側へ向いた配座を取っていた。Figure 1 (a) には  $[\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\{\text{C}=\text{CPh}(\text{COC}_3\text{H}_5)\}(\text{dppe})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$  の分子構造を示す。しかし、溶液中では 2 種の異性体の平衡混合物となり、2 組の <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR および <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR が観測された (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph の場合、ビニリデン α 炭素の <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: δ 371.1, 367.7)。また、その比は R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> 基によって A:B = 7:1~1:11 であった。よく知られたルテニウムのビニリデン錯体  $[\text{CpRu}(\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2)(\text{dppe})]$  では、ビニリデン配位子は Ru-Cp 配位子の軸と直交するように位置するが、本モリブデン錯体では Mo-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> 軸と同一平面となる配座を取っている。そこで、DFT 計算により軌道間の相互作用を確認したところ、モリブデン錯体では C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> 配位子およびビニリデン配位子と金属 d 軌道の結合の組み合わせがルテニウム Cp 錯体とは変わるためにビニリデン配位子の配座が変化したことが確認された (Figure 1)。このことは、上記の NMR で観測された溶液挙動とよく一致する。

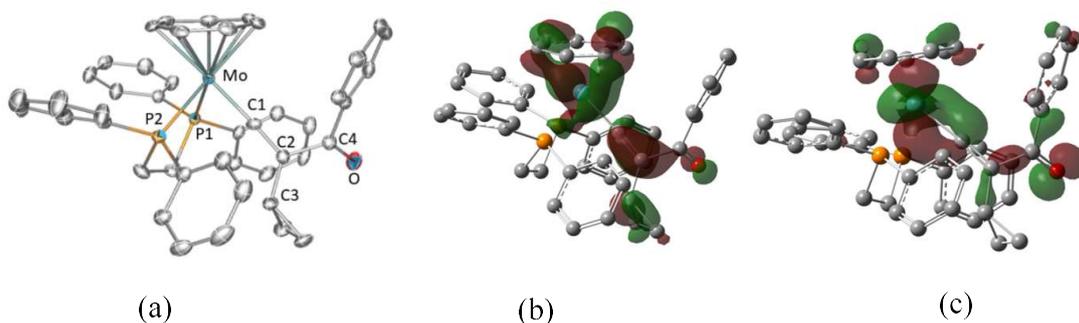


Figure 1. Structure (a), HOMO (b) and HOMO-1 (c) of the cationic part of  $[\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\{\text{C}=\text{CPh}(\text{COC}_3\text{H}_5)\}(\text{dppe})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ .

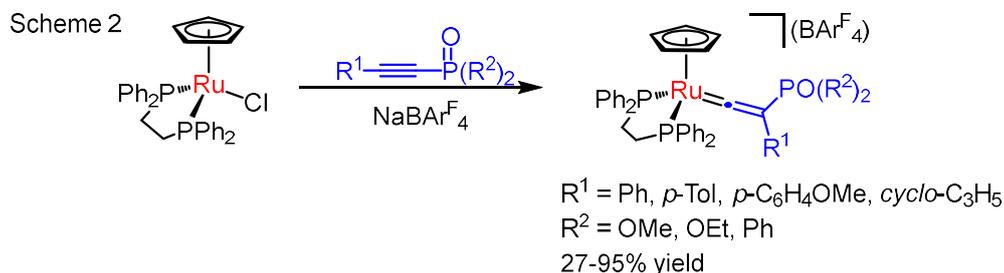
さらに、 $\text{Ph-C}\equiv^{13}\text{C-COPh}$  を用いた反応により、実際に転位している基はほぼ完全に C<sub>0</sub>Ph のみであり、Ph の転位はほとんど起きていないことが確認された。このことは、より電子供与性の高い Ph 基が β 炭素上に位置することにより β 炭素の正電荷を安定化し、そこへ C<sub>0</sub>Ph 基の転位が起こるという機構と合致する。即ち、モリブデン錯体でのビニリデン転位が求核的な反応機構により進行していることを示しており、従来のルテニウム系で見出されている反応機構<sup>3</sup>と矛盾しないことが確認できた。

##### (2) ヘテロ原子置換二置換アルキンのビニリデン転位の開発

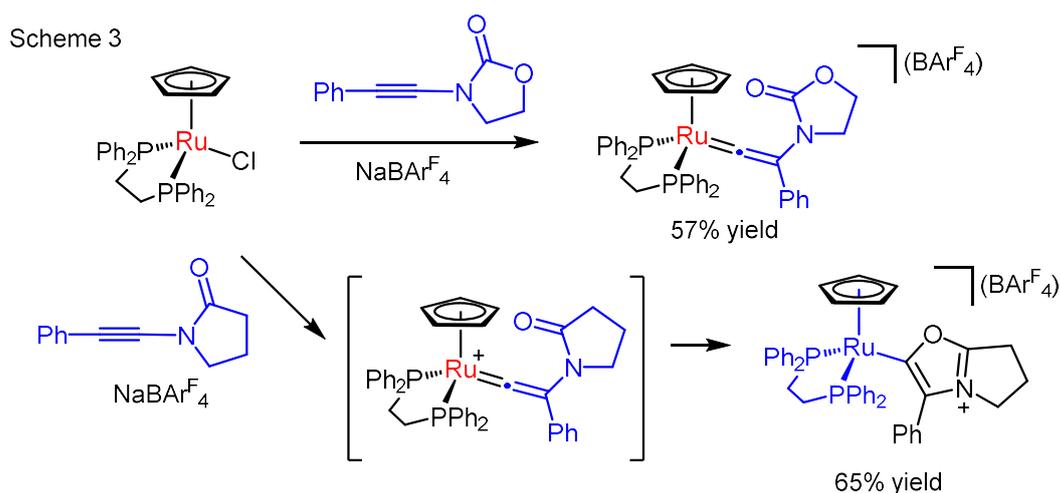
これまでビニリデン転位に関する研究が遅れていたヘテロ原子置換アルキンとして 15・16 族置換アルキンに着目し、リン置換アルキンとしてアルキニルホスホン酸エステル、アルキニルホ

スフィンオキシド、およびアルキニルホスフィン、イオウ置換アルキンとしてアルキニルスルフィド、アルキニルスルホン、窒素置換アルキンとして*N*-アルキニル- $\gamma$ -ラクタムを選び、それぞれ[CpRuCl(dppe)]/NaBAR<sup>F</sup><sub>4</sub>との反応を検討した。<sup>10</sup>

まず、リン置換基を持つアルキニルホスホン酸エステル、アルキニルホスフィンオキシドの場合には、反応はジクロロエタン中70 °C、1 hで円滑に進行し、対応するビニリデン錯体を27~95%収率で与えた(Scheme 2)。しかし、ジフェニル(フェニルエチニル)ホスフィンの場合にはホスフィンの配位のみが進行し、ビニリデン転位は観測できなかった。



一方、*N*-フェニルエチニル-2-オキサゾリジノンの反応ではビニリデン錯体が見られるのに対して、*N*-フェニルエチニル-2-ピロリジノンの場合にはビニリデン転位が進行した後、さらにカルボニル酸素がビニリデン $\alpha$ 炭素に求核付加することにより縮環オキサゾリウム配位子となった生成物のみが得られた(Scheme 3)。この反応性の差は、ピロリジノンではカルボニル基がより電子豊富で求核性に富むと考えられることと一致する。Scheme 2, 3の反応は、15族元素置換基を持つ二置換アルキンでビニリデン転位が観測された初めての例である。



イオウ置換基を持つアルキニルスルフィド、アルキニルスルホンでも同様にしてスルフィド及びスルホン置換のビニリデン錯体を33~72%収率で得ることができた。過去の研究例では2つのスルフェニル基を置換基とするアルキンでのみビニリデン転位が進行するとされていたが、<sup>8</sup>イオウ置換基1つでも問題なく転位を行うことができることが確認された。これは、ホスフィン配位子の適切な選択によるものと考えている。

さらに、<sup>13</sup>C標識したアルキンPhC $\equiv$ <sup>13</sup>CP(O)(OMe)<sub>2</sub>、PhC $\equiv$ <sup>13</sup>CSPHおよびPhC $\equiv$ <sup>13</sup>CSO<sub>2</sub>Phを用いて転位した基を確認したところ、ほぼ完全にリンおよびイオウ置換基が転位していた。これらの系では、結合エネルギーの小さいヘテロ原子置換基のほうが転位能が高いと考えることができる。一方、<sup>13</sup>C標識したアルキニルオキサゾリジノンPhC $\equiv$ <sup>13</sup>C(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)を用いた反応では、ほぼ完全にPh基が転位していた。アミド置換基はC-N結合の結合エネルギーが大きいことと、ビニリデン転位は本質的に求核転位であるため $\beta$ 位に電子供与性置換基があるほうが有利であることから、Ph基の転位が優先したものと推定している。

ヘテロ原子置換基の転位は[Cp\*IrCl(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>および[Mo( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(dppe)]<sup>+</sup>上での反応も検討し、アルキニルスルホンを用いた場合はいずれの錯体でもビニリデン転位を観測したほか、アルキニルスルフィドを用いた場合は[Cp\*IrCl(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>でのビニリデン転位の進行も確認した。加えて、ルテニウム錯体で今回合成したリンおよびイオウ置換ビニリデン錯体をPPh<sub>3</sub>と反応させたところ、逆転位が進行してアルキンと[CpRu(PPh<sub>3</sub>)(dppe)]<sup>+</sup>が生成すること、その場合にはスルフェニル基やジフェニルホスホニル基の逆転位が速く、ホスホリル基やスルホニル基は相対的に遅いことが判明した。

以上の研究の過程で、一部のビニリデン錯体に興味深い結晶二色性が見いだされた。典型的な例は[CpRu{=C=C(Ph){P(O)(OMe)<sub>2</sub>}}(dppe)][BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>]であり、同一化合物でありながら、黄色及び赤

色の2種の結晶が得られた。結晶溶媒を含まない黄色結晶の固体状態での可視紫外スペクトルは塩化メチレン溶液のスペクトルとほぼ同じ吸収極大を示すのに対して（黄色結晶： $\lambda_{\max} = 437 \text{ nm}$ 、塩化メチレン溶液： $\lambda_{\max} = 443 \text{ nm}$ ）、結晶溶媒（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ）を含む赤色結晶は明らかに異なるスペクトルパターン（ $\lambda_{\max} = 502 \text{ nm}$ ）となっていた（Figure 2）。同時に、X線結晶構造解析により、黄色結晶は一般的なルテニウムのビニリデン錯体の構造と特段の差がないが、赤色結晶はdppe配位子の $\text{CH}_2$ とビニリデン配位子の $\text{P}=\text{O}$ 基の間に $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ の分子内水素結合を形成し、それに伴ってビニリデン配位子のフェニル基の配向も異なっていることが判明した（Figure 3）。

さらに、X線解析で明らかになった構造に基づいてTD-DFT計算を行ったところ、可視紫外スペクトルを精度良く再現することができた。その他の結晶二色性を示すビニリデン錯体でも、分子内 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ 水素結合に基づく構造の変形が見られ、それによって可視紫外スペクトルの変化が引き起こされたことが分かった。これらのことから、比較的弱い相互作用によってビニリデン錯体の構造変化は誘起され得ることが明らかとなった。この点は本研究で予期せず見いだされた知見であるが、ビニリデン錯体の動的挙動を調べる上で重要な発見と考えている。

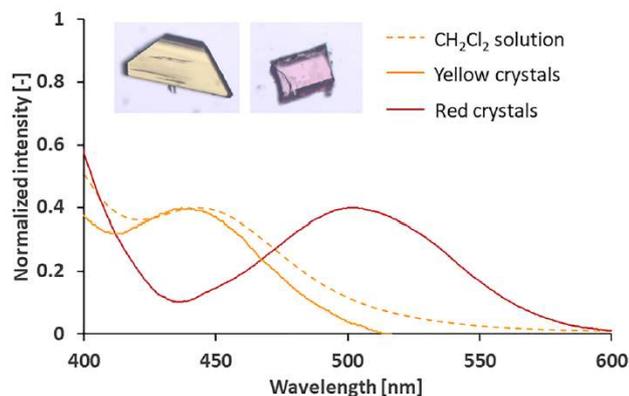


Figure 2. UV-vis absorption spectra of  $[\text{CpRu}\{\text{=C=C(Ph)}\{\text{P(O)(OMe)}_2\}\}(\text{dppe})][\text{BARF}_4]$ .

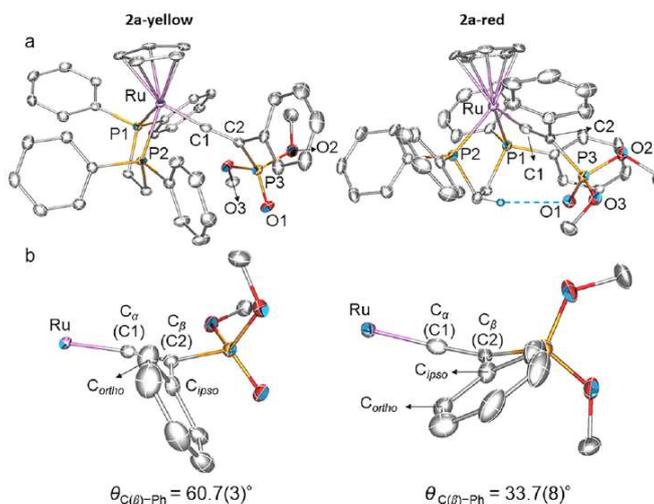


Figure 3. Structures of the cationic parts in yellow (left) and red (right) crystals of  $[\text{CpRu}\{\text{=C=C(Ph)}\{\text{P(O)(OMe)}_2\}\}(\text{dppe})][\text{BARF}_4]$ .

以上のように、本研究では転位を進行させる金属種およびアルキン置換基を幅広く展開すること、そしてそれによりビニリデン転位の一般的な性質を理解することを目的として検討を行い、モリブデン錯体における二置換アルキンのビニリデン転位の開発、並びに 15 族・16 族元素置換基を持つ二置換アルキンのビニリデン転位の開発に成功した。これらの成果は、触媒反応中間体として重要性の高まっているビニリデン種の発生方法の拡大や反応性制御のうえで重要な知見である。

参考文献：(1) Ikeda, Y.; Yamaguchi, T.; Kanao, K.; Kimura, K.; Kamimura, S.; Mutoh, Y.; Tanabe, Y.; Ishii, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16856–16857. (2) Mutoh, Y.; Ikeda, Y.; Kimura, Y.; Ishii, Y. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 534–535. (3) (a) Otsuka, M.; Tsuchida, N.; Ikeda, Y.; Kimura, Y.; Mutoh, Y.; Ishii, Y.; Takano, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17746–17756. (b) Otsuka, M.; Tsuchida, N.; Ikeda, Y.; Lambert, N.; Nakamura, R.; Mutoh, Y.; Ishii, Y.; Takano, K. *Organometallics* **2015**, *34*, 3934–3943. (4) 武藤雄一郎, 石井洋一, 斎藤慎一 有機合成化学協会誌, **2020**, *78*, 691–702. (5) Watanabe, T.; Mutoh, Y.; Saito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7749–7752. (6) (a) Ikeda, Y.; Kodama, S.; Tsuchida, N.; Ishii, Y. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17448–17452. (b) Kuwabara, T.; Takamori, S.; Kishi, S.; Watanabe, T.; Ikeda, Y.; Kodama, S.; Minami, Y.; Hiyama, T.; Ishii, Y. *Synlett* **2018**, *29*, 727–730. (7) Yoshida, K.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 338–342. (b) Li, T.; Wang, Z.; Liu, K.; Xing, S.; Zhu, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3195–3202. (8) Miller, D. C.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 79–89. (9) Kuwabara, T.; Sakajiri, K.; Oyama, Y.; Kodama, S.; Ishii, Y. *Organometallics* **2019**, *38*, 1560–1566. (10) Kuwabara, T.; Aoki, Y.; Sakajiri, K.; Deguchi, K.; Takamori, S.; Takano, K.; Houjyou, H.; Ishii, Y. *Organometallics* **2020**, *39*, 717–718.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuya Kuwabara, Yutaka Aoki, Kousuke Sakajiri, Kazuki Deguchi, Shuhei Takamori, Ai Hamano, Keiko Takano, Hirohiko Houjou and Youichi Ishii	4. 巻 39
2. 論文標題 Ruthenium Vinylidene Complexes Generated by Selective 1,2-Migration of P- and S- Substituents: Synthesis, Structures, and Dichromism Arising from an Intermolecular CH...O Hydrogen Bond	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 711-718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00856	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 T. Kuwabara, K. Sakajiri, Y. Oyama, S. Kodama, Y. Ishii	4. 巻 38
2. 論文標題 Molybdenum-Mediated Vinylidene Rearrangement of Internal Acyalkynes and Sulfonylalkynes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1560-1566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b00019	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 武藤雄一郎・石井洋一・斎藤慎一	4. 巻 78
2. 論文標題 8族金属錯体による内部アルキンの新規活性化法の開拓と有機合成への応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 有機合成化学協会誌	6. 最初と最後の頁 691-702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaisi.78.691	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 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 関口 雄平・青木 寛・桑原 拓也・石井 洋一
2. 発表標題 鉄錯体上でのスルホニルおよびチオアルキンのピニリデン転位と生成物のクロミズム挙動
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木 寛・高森 修平・桑原 拓也・石井 洋一
2. 発表標題 Ir錯体上での15,16族元素置換内部アルキンのピニリデン転位
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青木寛・坂尻浩祐・出口和樹・桑原拓也・小玉晋太郎・鷹野景子・北條博彦・石井洋一
2. 発表標題 15, 16族元素置換基を持つRu二置換ピニリデン錯体のクロミズム挙動の解明
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂尻浩祐・青木 寛・ 出口和樹・桑原拓也・北條博彦・石井洋一
2. 発表標題 15・16族元素置換基を持つルテニウム二置換ピニリデン錯体の合成とそのクロミズム挙動
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Sakajiri, Y. Oyama, T. Kuwabara, S. Kodama, Y. Ishii
2. 発表標題 Vinylidene Rearrangement of Internal Acyl- and Sulfonylalkynes in Molybdenum(0) Complexes
3. 学会等名 28th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Takamori, K. Sakajiri, K. Deguchi, S. Kodama, T. Kuwabara, Y. Ishii
2. 発表標題 Vinylidene Rearrangement of Groups 15 and 16 Element Substituted Internal Alkynes
3. 学会等名 28th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤京花・岩本貴寛・桑原拓也・石井洋一
2. 発表標題 ヘテロ元素置換基を持つルテニウムピニリデン錯体の逆ピニリデン転位
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木寛・高森修平・桑原拓也・石井洋一
2. 発表標題 Ir錯体上での15, 16族元素置換内部アルキンのピニリデン転位
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020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 分担者	桑原 拓也  (KUWABARA Takuya)  (60768654)	中央大学・理工学部・助教    (32641)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------