

## 3-8 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門(錯体合成)より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、錯体触媒研究部門での、主として後周期遷移金属を利用した次世代型有機分子変換に有効な新機能触媒の開発を推進している。従来の不斉錯体触媒開発に加え、遷移金属錯体上へ両親媒性を付与する新手法を確立することで、「水中機能性錯体触媒」「高立体選択的錯体触媒」「分子性触媒の固定化」を鍵機能とした錯体触媒を開発している。また、遷移金属錯体に特有の反応性に立脚し、遷移金属ナノ粒子の新しい調製法の開発、調製されたナノ金属の触媒反応特性の探索を実施しつつある。錯体物性研究部門では、プロトン濃度勾配を利用した水の酸化的活性化による新規酸化反応活性種の創造ならびに金属錯体による二酸化炭素の活性化を行っている。熱力学的に有利な反応から不利な反応へのエネルギー供給を目指して酸化反応と還元反応を組み合わせによるエネルギー変換の開発も行っている。また、窒素、硫黄、セレン等と金属の間に結合をもつ無機金属化合物の合成と多核集積化を行い、錯体上での新しい分子変換反応の開発を目指し研究を進めている。客員部門として配位結合研究部門があり、超分子化学と金属クラスターの化学を研究している。これらの現在の研究体制に将来新たに専任部門などを加えてさらに完成した錯体研究の世界的拠点となるべく計画を進めている。

### 錯体合成研究部門

西田 雄三(教授)\*)

A-1) 専門分野：生体無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体によるDNA切断反応に対する新しい機構
- b) 神経性疾患に関与する金属錯体の挙動とその化学的解明

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) DNA切断反応はこれまで鉄 - ブレオマイシンに関する研究を中心にされてきているが、そこで提案されている機構は、他の酸素添加酵素に提案されている機構をそのまま取り入れている。酸素添加酵素の機構に疑問が持たれている現在、それらも含めて抜本的な再検討が必要である。本著者は、これまでの酸素添加酵素の機構に代わりうる新しい機構を提案してきているが、今回の研究で、DNA切断機構も、私たちの新しい機構でなければ説明できないことが明らかにされた。切断機構がまったく新しい機構で論じられるということは、今後DNA、RNAを化学的に取り扱う上で、これまでと違った観点からの新化合物の合成を可能にした点で注目される。
- b) 現在、ヨーロッパでは人々は狂牛病の恐怖で恐れおののいている。このためにまた、何万頭ともいう牛が殺害されねばいけない。それも人間が牛肉を食べるからであるが、牛のためにも、人間のためにも、早く狂牛病の発現過程を化学的に明らかにしなければいけない。この研究は、医学的な視点からではいけないことは、すでに日本での水俣病での経験が示すとうりである。我々は、今回の研究で脳における神経性疾患の主たる要因は、銅イオンと過酸化水素で

あることを実験室系でのモデル錯体で明らかにきた。この結果は、最近になってフランスのグループによって、実際のプリオン蛋白でまったく同じことが再現できることが発表され、われわれの説の正しさが支持された。このように狂牛病の発現過程に過酸化水素が重要な役割を果たしているとするれば、あとの予防、治療法も近い将来可能であろうと思っている。われわれも、予防、治療に画期的な化合物の合成を検討している。

#### B-1) 学術論文

**S. NISHINO, Y. ISHIKAWA and Y. NISHIDA**, “Interaction between a copper(II) compound and protein investigated in terms of the capillary electrophoresis method,” *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 438 (1999).

**Y. NISHIDA and S. NISHINO**, “Contribution of a metal-peroxide adduct to neurodegeneration is due to its oxidase activity,” *J. Bioscience* **54C**, 1107 (1999).

**Y. NISHIDA, S. NISHINO, L.L. GUO, M. KUNITA, H. MATSUSHIMA and T. TOKII**, “DNA promotes the activation of oxygen molecule by binuclear cobalt(II) compounds,” *Inorg. Chem. Commun.* **2**, 609 (1999).

**S. NISHINO, M. KUNITA, Y. KANI, S. OHBA, H. MATSUSHIMA, T. TOKII and Y. NISHIDA**. “Cleavage of C-N bond of Peptide Group by Copper(II)-peroxide Adduct with  $\eta^1$ -Coordination Mode.” *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 145 (2000).

**Y. NISHIDA**, “Important role of Proton in Activation of Oxygen Molecule in Heme-Containing Oxygenases,” *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 310 (2000).

**T. KOBAYASHI, S. NISHINO, H. MASUDA, H. EINAGA and Y. NISHIDA**, “Detection of complex formation between binuclear iron(III)-peroxide adduct and oligonucleotide by electrospray mass spectrometry,” *Inorg. Chem. Commun.* **3**, 608 (2000).

#### C) 研究活動の課題と展望

金属錯体による酸素分子の活性化について、従来の定説には納得ができず、新しい機構の提案に精力を傾けてきた。自分とすれば、私の新しい機構での解釈のほうが、これまでの実験事実、特に生体中での活性酸素を議論するときには有効で、従来の考えは全部捨てたほうが良いと思っている。この新しい考えのもとで、神経性疾患などへの新薬の合成を行いつつある。

\* 2000年4月1日山形大学理学部教授

## 海老原 昌 弘 ( 助教授 ) \* )

### A-1) 専門領域 : 錯体化学

### A-2) 研究課題 :

- a) ランタン型複核錯体をビルディングブロックとする相互作用系の構築
- b) 新奇ランタン型複核錯体の合成に関する研究

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属原子間に多重結合を持つクラスター錯体の最も基本的な骨格の1つであるランタン型複核錯体をビルディングブロックとして、架橋配位子や軸配位子に他のユニットと結合出来るものを選択することにより、1次元から3次元の相互作用系を構築していくことを目的に研究を行っている。この内、ロジウム複核錯体カチオンラジカルとNaX (X = Cl, Br, I) の反応によりロジウム複核錯体で初めてハロゲン架橋1次元鎖状構造を持つ化合物を得ることに成功した。また、共役系架橋配位子を持つロジウム複核錯体カチオンラジカルで金属原子間型軌道と配位子の軌道との相互作用により配位子上に広がった不対電子の相互作用により、3次元的に結晶全体に広がった相互作用系が構築されることを見いだした。
- b) 報告例の非常に少ないランタン型イリジウム複核錯体の合成法を開発し、その物性を明らかにすべく研究を行ってきた。容易な合成法を見出した酢酸架橋イリジウム複核錯体を原料として架橋配位子を置換することにより、共役系架橋配位子を持つ錯体を合成することに成功した。

### B-1) 学術論文

**T. KAWAMURA, H. KACHI, H. FUJII, C. KACHI-TERAJIMA, Y. KAWAMURA, N. KANEMATSU, M. EBIHARA, K. SUGIMOTO, T. KURODA-SOWA and M. MUNAKATA,** “ $\delta_{MM}^*-\pi_L$  Odd Electron Delocalization onto Aromatic Bridging Ligands in a Paramagnetic Dirhodium Complex and Intermolecular p-Stack Interaction in Crystal,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 657 (2000).

**Z. YANG, M. EBIHARA and T. KAWAMURA,** “Homogeneous hydrogenation of olefins catalyzed by a novel tetrarhodium(II) complex as precursor in aqueous solution,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **158**, 509 (2000).

**Z. YANG, T. FUJINAMI, M. EBIHARA, K. NAKAJIMA, H. KITAGAWA and T. KAWAMURA,** “Halide-Bridged Zigzag Chain of Tetrakis(acetoamidato)dirhodium Cationic Radical Assisted by Hydrogen Bond,” *Chem. Lett.* 1006 (2000).

### C) 研究活動の課題と展望

近年、金属クラスター骨格を用いた新たな3次元ネットワーク系の構築が盛んに行われている。このような系を構築していく基本単位としてランタン型複核錯体は適したものの1つと考えられる。ランタン型骨格は金属原子間に結合を持つ化合物の最も基本的なものであり、金属-金属間の結合の電子状態は3dや4dの金属原子についてはよくわかっており、架橋配位子や軸配位子の選択により様々な相互作用系の構築が期待される。一方で、金属原子間、金属原子-配位子間の結合は周期表下位の原子同士で強くなることが期待でき、5d金属を用いればさらに強い相互作用系を構築できると期待される。しかし、ランタン型イリジウム複核錯体は同族のロジウム複核錯体と比べて合成例が極めて少ない。この点から、まず現在はまだ確

立されていない合成法を開発することが必要で、第1段階としての複核錯体ユニットの合成に成功しているので、これをさらに発展させ多くのイリジウム複核錯体を合成し、新たなイリジウム錯体の化学を展開させて行きたい。

\* 2000年4月1日岐阜大学工学部助教授

## 錯体触媒研究部門

魚住 泰広 (教授)\*)

A-1) 専門領域：有機合成化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 完全水系メディア中での触媒的有機変換反応
- b) 新規不斉錯体触媒の開発と触媒的不斉合成反応
- c) 固定化高機能錯体触媒の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 触媒的有機変換反応の中でも高い効率性と汎用性を示す遷移金属錯体触媒反応の完全水系メディア中での実施を試みた。特に基礎化学的研究対象としても工業的応用面でも重要なパラジウム触媒、ロジウム触媒に関して検討した。その結果、両親媒性高分子であるポリエチレングリコール上に担持されたこれら金属錯体は水中での有機変換を円滑に触媒することを確立した。具体的には、後周期遷移金属種に対する最も一般的な配位子であるトリアリールホスフィンをポリエチレングリコール上に共有結合で接続し、同ホスフィンとパラジウム、ロジウムとの配位結合を経る錯体形成に基づき高分子担持錯体を調製した。パラジウム錯体は、パラジウム固有の代表的触媒反応であるアリル位置換反応、挿入反応、交差カップリング反応に関して水中で十分な触媒機能を示した。ロジウム錯体はアルキン類の3量化によるベンゼン環形成反応、アルケン類のヒドロホルミル化反応を水中で触媒した。
- b) 新しい不斉配位子の設計・合成と同配位子と遷移金属種との錯体形成による不斉触媒創製を検討した。不斉配位子の設計においては、既存のキラル素子の利用範囲を越えるべく、全く新しいキラル素子の探索から研究を開始した。シンコナルカロイド類は種々の不斉有機合成上有効なキラル素子である。その構造的特徴を範として、橋頭位にキラル中心窒素を有するピシクロアミンのコンビナトリアル合成法を確立した。調製された光学活性ピシクロアミンライブラリーを用いた幾つかのスクリーニング実施によりピロロ[1,2-c]イミダゾロン骨格が不斉誘起能力の高いユニットとして特定された。同骨格を基本ユニットとする新しいキレート型不斉配位子を合成し、その遷移金属錯体触媒不斉反応への適用を検討しつつある。
- c) 以上に述べたa)、b)の成果は全てポリスチレン高分子ビーズ上への固定化が実施され、不均一系での高機能触媒へと展開されている。これにより簡便に回収再利用が可能な実用性に富む触媒となっている。

B-1) 学術論文

**T. HAYASHI, S. HIRATE, K. KITAYAMA, H. TSUJI, A. TORII and Y. UOZUMI**, "Modification of Chiral Monodentate Phosphine (MOP) Ligands for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes," *Chem. Lett.* 1272 (2000).

**M. KAWATSURA, Y. UOZUMI, M. OGASAWARA and T. HAYASHI**, "Palladium-Catalyzed Asymmetric Reduction of Racemic Allylic Esters with Formic Acid: Effects of Phosphine Ligands on Isomerization of  $\pi$ -Allylpalladium Intermediates and Enantioselectivity," *Tetrahedron* **56**, 2247 (2000).

**K. SHIBATOMI, T. NAKAHASHI and Y. UOZUMI**, "Michael Reactions in Water Using Amphiphilic Resin-Supported Quaternary Ammonium Hydroxides," *Synlett* **11**, 1643 (2000).

### B-3) 総説、著書

- 魚住泰広,「両親媒性固相担持パラジウム錯体触媒」, *和光純薬時報* **68**, 6-8 (2000).
- 魚住泰広,「均一系触媒開発におけるコンビナトリアルケミストリーの展開」, *化学工業* **51**, 59-65 (2000).
- 魚住泰広, 青木一真, 新開一郎, 福山透,「創薬に活躍する有機金属」, *ファルマシア* **36**, 597-602 (2000).
- 魚住泰広, 水野哲孝,「コンビケム手法の触媒開発への応用」, *化学工学* **64**, 279-280 (2000).

### B-4) 招待講演

- 魚住泰広,「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, TAKASAGO SYMPOSIUM 2000年, 東京, 2000年5月.
- 魚住泰広,「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, Banyu 85th Anniversary Symposium, 仙台, 2000年6月.
- 魚住泰広, “Water-Based Catalyses by Using of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes” 「固相合成を利用した遷移金属触媒創製への新しいアプローチ」, 大阪工研協会有機合成セミナー, 大阪, 2000年10月.
- 魚住泰広,「非有機溶媒中の高効率触媒的不斉合成」, 新化学発展協会先端化学技術部会講演会, 東京, 2000年11月.
- Y. UOZUMI**, “Palladium-catalyzed organic reactions in water by use of PEG-PS resin-supported palladium-phosphine complexes,” *Pacificchem 2000, Hawaii (U. S. A.)*, December 2000.
- Y. UOZUMI**, “Novel immobilized palladium-phosphine complexes for asymmetric catalysis in water: Identified and optimized from parallel synthetic libraries, *Pacificchem 2000, Hawaii (U. S. A.)*, December 2000.

### B-6) 学会および社会的活動

- 日本学術振興会第116委員会委員(2000).
- 有機合成化学協会評議員(2000).
- 化学技術戦略推進機構分科会委員(2000).
- コンビナトリアル・ケミストリー代表幹事(2000).

### B-7) 他大学での講義、客員

- 北海道教育大学, 2000年4月 - 9月.
- 名古屋市立大学薬学部, 2000年4月 - 9月.
- 東京工業大学理工学部, 2000年12月 - 2001年3月.
- 名古屋大学工学部, 2000年4月 - 5月.

### C) 研究活動の課題と展望

現在遂行中の研究課題は「研究活動の概略」項にて述べた通り順調に推進されておりネガティブな問題点は皆無である。特に水中での有機変換工程を実施する一般的手法として、両親媒性高分子担体の利用を提案、実施し、その高機能性を示したことは、今後の完全水系メディア中での有機分子変換研究の基本手法となりえる。生体内有機分子変換は完全水系でなされるものの、それら分子変換現象を分子レベルで理解し、利用する試みは極めて稀である。我々の手法により有機変換は「試験管内での純化学的手法」で水中実施が可能となる。例えば疎水性相互作用により駆動し制御される有機変換工程の理解、設計、実施を試み、次世代における有機反応制御の新概念へと繋ぎたい。

錯体触媒を利用した有機変換工程としては種々の酸化反応を試みる。酸化反応は有機変換の根幹を形成する大きな変換

形式であるにも関わらず、未だに工業的利用が可能な有用な手法はほとんど存在しない。有機合成反応開発の命題ともいえるこの課題の解決は基礎化学的なブレークスルー無しには達成できないだろう。我々はすでに錯体触媒反応の水中実施を進めつつあり、例えば過酸化水素水を利用するなど、水中反応実施の基本手法、基本概念を自家薬籠中のものとする我々にこそ試行可能な標的反応である。

従来の有機変換の枠組みを越えた反応系である水中有機分子変換の波及効果は計り知れない。

\* 2000年4月1日着任

## 錯体物性研究部門

### 田 中 晃 二 (教授)

#### A-1) 専門領域：錯体化学

#### A-2) 研究課題：

- a) 二酸化炭素由来の金属-CO結合の還元的活性化を利用した反応系の開発
- b) プロトン濃度勾配からの自由エネルギー変換反応の開発
- c) 金属錯体の酸化還元反応を利用した物質・エネルギー返還

#### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二酸化炭素由来の金属-カルボニル結合を切断(一酸化炭素発生)させることなく、還元的に活性化させる方法論の確立により、CO<sub>2</sub>とCOを同一条件下での活性化が可能となった。その結果、適当なアルキル化試薬存在下でのCO<sub>2</sub>還元が可能となり、1段階の反応でCO<sub>2</sub>をケトンに返還する反応を確立させた。
- b) プロトン濃度変化に依存して金属錯体上でアコ、ヒドロキソ、オキソ基の平衡反応を起こさせ、その平衡反応に配位子の酸化還元反応を共役させることにより、金属錯体の酸化還元反応を溶液のプロトン濃度変化のみで制御しうる反応系を構築させた。その結果、中和反応で放出される自由エネルギー(中和熱)の90%以上を電流として反応系外に取り出すことに成功した。この研究は酸塩基の中和反応で発生する自由エネルギーを熱を経由させることなく電気エネルギーに変換した初めて反応である。
- c) プロトン濃度に依存したアコ金属錯体とヒドロキソ金属錯体との可逆反応にチオレン配位子の酸化還元反応を共役させるとチオレン配位子のイオウ上に電子が蓄積され、酸素付加が起こることを見出した。この反応は物質の酸素酸化に対して基本的な概念を提供することが期待される。一方、近接した2つの金属錯体上でアコ、ヒドロキソおよびオキソ基の変換を行うと極めて良好な水の4電子酸化反応の触媒となることを見出した。

#### B-1) 学術論文

**K. TANAKA and T. MIZUKAWA**, "Selective Formation of Ketones by Electrochemical Reduciton of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Ruthenium Complexes," *App. Organometallic Chem.* **14**, 863 (2000).

**T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA**, "Oxidation of Hydrocarbons by Mono- and Dinuclear Ruthenium Quinone Complexes via Hydrogen Atom Abstraction," *Chem. Lett.* 910 (2000).

**T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA**, "Electrochemical Water-Oxidation to Dioxygen Catalyzed by Oxidized Form of Bis(ruthenium-hydroxo) Complex in H<sub>2</sub>O," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**, 1479 (2000).

**K. TSUGE, M. KURIHARA and K. TANAKA**, "Energy Conversion from Proton Gradient to Electricity Based on Characteristic Redox Behavior of an Aqua Ruthenium Complex with a Quinone Ligand," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 607 (2000).

**K. TANAKA**, "Electrochemical Activation of CO<sub>2</sub>," *Electrochemistry* **68**, 1101 (2000).



#### B-4) 招待講演

**K. TANAKA**, "Activation of Carbon Dioxide on Metal Complexes—Three Carbon–Carbon Bonds Formation in One-Step Reduction," New Horizons of Coordination Chemistry towards the 21st Century, Kusatsu (Japan), September 2000.

**K. TANAKA**, "Selective Formation of Ketones in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>," Pacificchem 2000, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### B-5) 受賞、表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞(1999).

#### B-6) 学会および社会的活動

##### 学協会役員・委員

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員(1990-93).

錯体化学研究会事務局長(1990-).

科学技術振興事業団・戦略的基礎研究「分子複合系の構築と機能」の研究代表者(2000-).

##### 学会の組織委員

第30回錯体化学国際会議事務局長(1990-94).

第8回生物無機化学国際会議組織委員(1995-97).

##### 文部省・学振等の委員会委員

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992-94).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長(1992-94).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1996-97).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員(1997).

#### B-7) 他大学での講義、客員

北海道大学大学院理学研究科, 「二酸化炭素還元とエネルギー変換」, 2000年6月.

京都大学大学院理学研究科併任教授(1999-).

理化学研究所客員主任研究員(1999-).

University of Strasbourg, France, Visiting Professor (1999).

#### C) 研究活動の課題と展望

二酸化炭素は配位的不飽和な低原子価金属錯体と速やかに反応して付加体を形成する。特に、金属- $\eta^1$ -CO<sub>2</sub>錯体は容易に金属-CO錯体に変換可能であることから、二酸化炭素をC1源とする化学の発展は金属-CO錯体の還元的活性化の方法論の開発にかかっている。金属-CO錯体の金属中心を還元してカルボニル基の活性化を行うと金属-CO結合の還元的開裂(CO発生)が起こるが、還元型の配位子を直接CO基に結合させてカルボニル基の活性化を行うと金属-CO結合が開裂されずないことが明らかとなった。このような反応系では金属-COのカルボニル炭素に求電子試薬が付加し、1段のCO<sub>2</sub>還元反応で複数個の炭素-炭素結合生成が可能である。また、アコ金属錯体からのプロトン解離平衡に配位子の酸化還元反応を共役させると溶液のプロトン濃度で金属錯体の電子状態の制御が可能となる。その結果、プロトン濃度勾配から電気エネルギーへのエネルギー変換素子の開発、ならびにオキソ金属錯体を触媒とする各種の物質変換反応への応用が期待される。

## 川 口 博 之 ( 助 教 授 ) \* )

### A-1) 専門領域：錯体化学

### A-2) 研究課題：

- a) シリルカルコゲノラート錯体を前駆体としたカルコゲニド化合物の合成
- b) 多核金属錯体の合成と反応性に関する研究

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) シリルカルコゲノラート錯体を前駆体としたカルコゲニド化合物の合成:カルコゲニドクラスター化合物の新しい構築手法として、シリルカルコゲノラート錯体を前駆体とした合成法の開発を計画した。ケイ素-カルコゲン結合は温和な条件で切断することが可能であり、シリルカルコゲノラート錯体はカルコゲニド化合物の合成において有用な前駆体になると期待できるが、シリルカルコゲノラート錯体の合成例は非常に限られている。シリルカルコゲノラート錯体の合成を行い、種々の遷移金属錯体の合成に成功した。
- b) 多核金属錯体の合成と反応性に関する研究:多核金属錯体を構築する新しい配位子としてビス(アミジナート)配位子を用いて錯体合成を行った。その結果、ビス(アミジナート)配位子は単核および2核錯体を選択的に合成できる興味深い配位子であることを明らかにした。

### B-1) 学術論文

**Y. ARIKAWA, H. KAWAGUCHI, K. KASHIWABARA and K. TATSUMI**, "Synthesis of Bis{(2-dimethylphosphino)ethane-1-thiolato}bis(t-butylthiolato)Molybdenum(IV) and Its Cluster Forming Reactions with FeCl<sub>2</sub> and CuBr," *Inorg. Chem.* **38**, 4549 (1999).

**T. NAGASAWA, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Isolation of Pentamethylcyclopentadienyl tris(tert-Butylthiolato) complexes of Tungsten(IV) and Carbon-Sulfur Bond Activation," *J. Organomet. Chem.* **592**, 46 (1999).

**J. LANG, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Synthesis and Structures of a Triply-Fused Incomplete Cluster [ $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{WS}_3\}_3\text{Cu}_7(\text{MeCN})_9(\text{PF}_6)_4$  and a 2D Polymer [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WS}_3\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{MeCN})(\text{pz})\text{PF}_6$  (pz = pyrazine)," *Chem. Commun.* 2315 (1999).

**Y. YAMAMOTO, H. KITAHARA, R. OGAWA, H. KAWAGUCHI, K. TATSUMI and K. ITOH**, "Ru(II)-Catalyzed Cycloadditions of 1,6-Heptadiynes with Alkenes: New Synthetic Potential of Ruthenacyclopentatrienes as Biscarbenoids in Tandem Cyclopropanation of Bicycloalkenes and Heteroatom-Assisted Cyclocotrimerization of 1,6-Heptadiynes with Heterocyclic Alkenes," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4310 (2000).

**H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Synthesis and Structures of Half-sandwich W(VI) Tri(selenido) and W(II) Selenolato Complexes," *Chem. Commun.* 1299 (2000).

### B-4) 招待講演

**H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Assembly of Mo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Cubane Units," Pacificchem 2000, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

B-6) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

「化学と工業」トピックス委員.

C) 研究活動の課題と展望

我々のグループでは現在、A-2)に挙げた2つの課題を中心に研究を進めている。カルコゲンを配位子とする多核金属錯体は興味深い物性や反応性を示すため、多くの研究が行われている。しかし、金属カルコゲニドクラスター化合物を設計し、目的とする化合物を合理的に、効率よく合成する手法は十分に確立しているとは言い難い。課題a)ではシリルカルコゲノラート錯体を前駆体として用いた、合理的な金属カルコゲニドクラスター化合物の新規合成法の開発を行う。課題b)では多核金属錯体を合成し、クラスター上での分子変換反応の開拓を行っていききたい。特に、小分子活性化を目指し研究を進める。

\* 2000年5月1日着任