

## 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反応
- b) 高立体選択的触媒
- c) 高分子ゲルに担持した新触媒

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 以前より展開してきた両親媒性高分子を利用した遷移金属錯体触媒による水中有機変換工程の開発研究を進展させ、パラジウム、ロジウム錯体触媒の水系メディア中での高度な触媒機能を実現した。特にパラジウム触媒ではb)項に述べる立体選択的触媒工程に大きな成果をあげている。ロジウム錯体触媒工程ではアルケン類のヒドロホルミル化、アルキン類の環化3量化、不飽和カルボニル基へのマイケル型付加反応の水中触媒化を達成した。
- b) 橋頭位にキラル窒素有する光学活性ピシクロアミンライブラリーのコンビナトリアル調製と、それを利用した新規不斉アミンユニット探索からpyrrolo[1,2-c]imidazolone骨格を有効な不斉アミンとして見いだしている(前年度レポートに報告)。本骨格を母核としホスフィノ基を導入したimidazoindolephosphineを独自の不斉錯体触媒の配位子として開発した。このアミノホスフィンのパラジウム錯体触媒はアリルエステル類のパラジウム触媒不斉置換反応を極めて高い立体選択性を持って触媒し、アルリ位のアミノ化、アルキル化において最高で99.5/0.5以上の選択性を

達成した。これは従来実現が容易ではなかった環状鎖状両方のアリルエステルに有効な汎用性に富む不斉錯体触媒である。さらに、同錯体触媒を両親媒性高分子ゲルに担持することで、水中での不均一系触媒という次世代型触媒プロセスの理想的反応系を構築しつつ世界に先駆けて99%以上の立体選択性過剰率を達成した。

- c) 現在、高分子ゲルマトリクス内に金属錯体を精密に構築後、さらにその錯体を分解することで高分子ゲルに分散したナノ金属粒子の創製と触媒機能について検討しつつある。

#### B-1) 学術論文

S. -I. NAGAI, T. MIYACHI, T. NAKANE, T. UEDA and Y. UOZUMI, "Synthesis and Potential Central Nervous System Stimulant Activity of 5,8-Methanoquinazolines and Bornano[1,2,4]triazines Fused with Imidazole and Pyrimidine," *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 379 (2001).

Y. UOZUMI, T. ARII and T. WATANABE, "Double Carbonylation of Aryl Iodides with Primary Amines under Atmospheric Pressure Conditions Using Pd/PPh<sub>3</sub>/DABCO/THF System," *J. Org. Chem.* **66**, 5272 (2001).

T. HAYASHI, J. W. HAN, A. TAKEDA, J. TANG, K. NOHMI, K. MUKAIDE, H. TSUJI and Y. UOZUMI, "Modification of Chiral Monodentate Phosphine Ligands (MOP) for Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Cyclic 1,3-Dienes," *Adv. Synth. Catal.* **343**, 279 (2001).

T. HAYASHI, S. HIRATE, K. KITAYAMA, H. TSUJI, A. TORII and Y. UOZUMI, "Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes Catalyzed by Palladium-MOP Complexes: Ligand Modification and Mechanistic Studies," *J. Org. Chem.* **66**, 1441 (2001).

Y. UOZUMI and K. SHIBATOMI, "Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P*, *N*-Chelating Palladium Complex," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2919 (2001).

Y. UOZUMI, K. YASOSHIMA, T. MIYACHI and S. -I. NAGAI, "Enantioselective desymmetrization of *meso*-cyclic anhydrides catalyzed by hexahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolones," *Tetrahedron Lett.* **42**, 411 (2001).

Y. UOZUMI, K. MIZUTANI and S. -I. NAGAI, "A parallel preparation of a bicyclic *N*-chiral amine library and its use for chiral catalyst screening," *Tetrahedron Lett.* **42**, 407 (2001).

#### B-2) 総説、著書

魚住泰広, 「完全水系メディア中でのパラジウム触媒反応」, *化学と工業* **75**, 540-545 (2001).

魚住泰広, 「分子性触媒開発へのコンビナトリアル・アプローチ」, *触媒* **43**, 316-320 (2001).

魚住泰広, 「多元的反応圏での分子の能動的挙動に立脚した反応駆動・制御」, *有機合成化学* **59**, 434-435 (2001).

#### B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, "Palladium Catalysis in Water," Okazaki COE Conference, Okazaki (Japan), October 2001.

魚住泰広, 「完全水系メディア中での有機変換を実現する高分子担持遷移金属触媒の開発」, 有機合成化学協会夏期セミナー, 大阪, 2001年9月.

魚住泰広, 「多様化・集積化に立脚した新機能触媒開発: 水中機能性錯体触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」, 日本化学会 第15回精密重合フォーラム討論会, 東京, 2001年1月.

魚住泰広, 「多様化・集積化に立脚した新機能触媒開発: 水中機能性錯体触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」, 第5回

創薬ゲノム自動化展, 東京, 2001年2月.

魚住泰広, 「完全水系メディア中での遷移金属触媒反応」, 科学技術振興事業団 単一分子・原子レベルの反応制御シンポジウム 錯体から『触媒』へ, 京都, 2001年10月.

Y. UOZUMI, “Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P*, *N*-Chelating Palladium Complex,” SICCC-II, Singapore, 2001年12月.

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

有機合成化学協会評議員.

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事.

学会の組織委員

名古屋メダル選考委員.

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第116委員会委員.

学会誌編集委員

日本化学会速報誌委員.

#### B-7) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科特別講義.

北海道大学理学部特別講義.

#### C) 研究活動の課題と展望

研究活動は順調である。現在その緒に就いたばかりである研究課題(c項)ではヘテロバイメタリックなナノ金属粒子の自在な調製が可能か否かが大きな課題であるが、問題点としての課題ではなく、大きな展望と考えている。特に来年度は分子科学研究所の「ナノ元年」ともいえる重要な時期であると認識し、我々のナノ金属触媒の第1報を早急に完成させるべく注力している。

研究を支える重要な要素に人材、経済、時間、設備などがあるが、大学院生、博士研究員の人材確保は普遍的な課題である。また研究の進捗に伴い実験研究以外の活動に費やす時間が増しており、来年度も減る見込みが無いことは大きな問題である。それ以外に大きな問題は無い。

## 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) 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- b) プロトン濃度勾配を駆動力とする酸化反応活性種の創造
- c) 物質変換を利用した電気エネルギーの蓄積と放出

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、 $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}$  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  $\text{CO}_2$  還元が可能となり、1 段階の還元反応で  $\text{CO}_2$  をケトンに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、オキシ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) 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シ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

**T. NAGATA and K. TANAKA**, "Pentadentate Terpyridine-Catechol Linked Ligands and Their Cobalt(II) Complexes," *Inorg. Chem.* **39**, 3515 (2000).

**E. FUJITA, M. CHOU and K. TANAKA**, "Characterization of  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{COO})$  prepared by  $\text{CO}_2$  addition to  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})$  in acetonitrile," *Appl. Organomet. Chem.* **14**, 844 (2000).

**T. WADA, K. TSUGE and K. TANAKA**, "Synthesis and Redox Properties of Bis(ruthenium-hydroxo)complexes with Quinone and Bipyridine Ligand as a Water-Oxidation Catalysts," *Inorg. Chem.* **40**, 329 (2001).

**H. SUGIMOTO and K. TANAKA**, "Ruthenium Terpyridine Complexes with Mono- and Bidentate Dithiolene Ligands," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 57 (2001).

**T. TOMON, D. OYAMA, T. WADA, K. SHIREN and K. TANAKA**, "A Ru-carbene Complex with a metallacycle involving a 1,8-naphthyldiene framework," *Chem. Commun.* 1100 (2001).

**K. ITO, T. NAGATA and K. TANAKA**, "Synthesis and Electrochemical Properties of Transition Metal Complexes of 2,2':6',2''-Terpyridine 1,1''-Dioxide," *Inorg. Chem.* **40**, 6331 (2001).

#### B-4) 招待講演

**K. TANAKA**, "Metal-Carbon Bond Characters of Reaction Intermediates in Multi-electron Reduction of CO<sub>2</sub> Catalyzed by Ruthenium Complexes," The 6th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Colorado (U. S. A. ), September 2001.

**K. TANAKA**, "Oxidative Activation of Water on Dinuclear Ru Complex," The 5th China-Japan Joint Symposium on Metal-Cluster and Organometallic Chemistry, Fuzhou, Fujian (China), October 2001.

#### B-5) 受賞、表彰

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).

文部科学省、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, 2001-).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員(1997).

NEDO技術委員(2001-).

#### 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連携併任教授, 1999年-2002年.

理化学研究所客員主任研究員, 1999年-2002年.

University of Strasbourg, France, Visiting Professor, 1999年.

#### 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-η<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>錯体は容易に金属-CO錯体に変換可能である。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。さらにCO<sub>2</sub>の多電子還元反応の開発は電気エネルギーの貯蔵手段としても大きな期待がかけられる。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) 金属錯体による小分子活性化
- c) 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:ケイ素 - 硫黄結合をもつシリルチオエーラト配位子をもつ遷移金属錯体の合成を行った。前年度の研究では、フェニル基をケイ素上にもつシリルチオエーラト錯体の合成したが、フェニル基の電子的および立体的効果によりケイ素 - 硫黄結合が安定化しており、期待した反応性は見られなかった。本年はケイ素上の置換基としてアルキル基のみをもつシリルチオエーラト錯体の合成を行い、得られたアルキル置換シリルチオエーラト錯体はフェニル基をケイ素上にもつシリルチオエーラト錯体よりも高い反応性を示し、温和な条件下でケイ素 - 硫黄結合の切断がおきることを見出した。
- b) 金属錯体による小分子活性化:反応過程での配位子の不均化の防止 配位不飽和種の創出および分子認識能の付与を目指し、新規配位子としてメチレン鎖架橋のフェノール3量体(L)を設計・合成し、錯体合成を行った。その結果、配位子Lは多様な酸化状態の金属中心を安定化できることを明らかにした。また、配位子Lをもつニオブ錯体とヒドリド試薬を窒素雰囲気下で反応させると、室温、常圧で窒素 - 窒素3重結合の切断が起こり、ニトリド錯体が生成することを見出した。これは従来に無いタイプの窒素固定反応であり、温和な条件下での金属錯体を用いた窒素固定反応への展開が期待できる。
- c) 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)配位子および多座フェノキシド配位子とそれらの金属錯体を合成した。前者に関しては*trans*-ジアミノシクロヘキサンから誘導したビス(アミジナート)配位子を用いたときに2種類の異性体の生成が考えられるが、配位子の自己認識により、1つの異性体のみが選択的に生成することを見出した。一方、多座フェノキシド配位子としてはフェニレン基をスペーサーとして用いた多座配位子を設計・合成し、チタン(IV)錯体の合成を行った。その結果、2核、5核、6核錯体を得ることに成功した。

### B-1) 学術論文

H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis of a Cp\* Complex of Tungsten with Three Different Chalcogenido (O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, and Se<sup>2-</sup>) Ligands," *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 1266 (2001).

Y. SUNADA, Y. HAYASHI, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Alkynethiolato and Alkyneselenolato Ruthenium Half-Sandwich Complexes: Synthesis, Structures, and Reactions with ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zr," *Inorg. Chem.* **40**, 7072 (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議委員(2001- )

C) 研究活動の課題と展望

我々のグループではA-2に挙げた3つの課題を中心に研究を進めている。課題a)では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目指し、その原料化合物となるシリルカルコゲノレート錯体の合成を行っている。今後は反応活性なケイ素-カルコゲン結合を利用することにより、設計どおりの組成や構造を有するクラスター骨格を構築する合理的な合成法の開発へと繋げたい。課題b) c)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(窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等)の活性化を目指し研究を進める。