

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ーラト錯体はフェニル基をケイ素上にもつシリルチオ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^{2-} , S^{2-} , and Se^{2-}) 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 $(\eta^5-C_5H_5)_2Zr$," *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ラ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。