

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) 新規不斉触媒の開発
- b) 錯体触媒の固定化と新機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近数年間で確立しつつある両親媒性高分子担持遷移金属錯体による水中触媒反応をさらに展開し、ロジウム触媒ヒドロホルミル化、ロジウム触媒アルキン環化三量化、ロジウム触媒ボロン酸マイケル付加、パラジウム触媒ヘック反応、High-Throughput 鈴木 - 宮浦反応、パラジウム触媒菌頭反応などの完全水系メディア中での実施に成功した。
- b) 独自に見いだした有効な新規キラル素子である pyrrolo[1,2-c]imidazolone 骨格を母核とした光学活性ホスフィン配位子を開発してきた。同配位子パラジウム錯体触媒による不斉環状アリルエステル置換反応において、炭素求核剤、窒素求核剤、酸素求核剤の高立体選択的置換を確立した。
- c) 両親媒性ゲル内に遷移金属ナノ粒子を分散固定化し、その触媒機能を探索した。パラジウムナノ粒子触媒を利用した水中でのアルコール類酸素酸化を実現した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, “Polymer-Supported 2,2'-Bis(oxazol-2-yl)-1,1'-binaphthyls (boxax): Immobilized Chiral Ligands for Asymmetric Wacker-Type Cyclization,” *Synlett* 2049–2053 (2002).

Y. UOZUMI and T. KIMURA, “Heck Reaction in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” *Synlett* 2045–2048 (2002).

K. SHIBATOMI and Y. UOZUMI, “New Homochiral Phosphine Ligands Having a Hexahydro-1*H*-pyrrolo[1,2-*c*]imidazolone Backbone: Preparation and Use for Palladium-Catalyzed Asymmetric Alkylation of Cycloalkenyl Carbonates,” *Tetrahedron: Asymmetry* **13**, 1769 (2002).

Y. UOZUMI and Y. NAKAI, “An Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst for High-Throughput Cross-Coupling in Water,” *Org. Lett.* **4**, 2997–3000 (2002).

Y. UOZUMI and M. NAKAZONO, “Amphiphilic Resin-Supported Rhodium-Phosphine Catalysts for C–C Bond Forming Reactions in Water,” *Adv. Synth. Catal.* **344**, 274–277 (2002).

S. NAGAI, S. TAKEMOTO, T. UEDA, K. MIZUTANI, Y. UOZUMI and H. TOKUDA, “Studies on the Chemical Transformations of Rotenoids. 6 Synthesis and Antitumor-Promoting Activity of [1]Benzofuro[2,3-*d*]pyridazines Fused with 1,2,4-Triazole, 1,2,4-Triazine and 1,2,4-Triazepine,” *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 1097–1101 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” in *Polymers and Organic Chemistry*, Division of polymer chemistry, inc. (American Chemical Society) and International Union of Pure and Applied Chemistry, La Jolla CA USA: UCSD, Abs No.11 (2002).

B-3) 総説、著書

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water: Design, Preparation, and Use of Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complexes,” *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **60**, 1063–1068 (2002).

魚住泰広, 「有機合成手法へのコンビナトリアル・アプローチ: 触媒開発研究を中心に」, *有機合成化学* **60**, 434–441 (2002).

Y. UOZUMI, “Palladium Catalysis in Water,” in *My Favorite Organic Synthesis* The Society of Synthetic Organic Chemistry; Japan, 242–243 (2002).

Y. UOZUMI, M. KAWATSURA and T. HAYASHI, “(R)-2-DIPHENYLPHOSPHINO-2'-METHOXY-1,1'-BINAPHTHYL,” *WILEY ORGANIC SYNTHESSES* **78**, 1–13 (2002).

魚住泰広, 「固相担持遷移金属錯体を利用した水系メディア中でのファインプロセス」, *RITE NOW* (財) 地球環境産業技術研究機構, **43**, 13 (2002).

魚住泰広, 「有機合成手法へのコンビナトリアル・アプローチ: 触媒開発を中心に」, *有機合成化学* **60**, 434–441 (2002).

魚住泰広, 「ハイスループット合成を目指したパラジウム触媒固相合成」, *コンビナトリアルサイエンスの新展開* **5**, 55–72 (2002).

Y. UOZUMI and T. HAYASHI, “Solid-phase Palladium Catalysis for High-throughput Organic Synthesis,” in *Combinatorial Chemistry-A Practical Handbook*, R. Hanco, P. Göllitz, K. C. Nicolaou, Eds., Wiley-VCH; Weinheim, Germany (2002).

B-4) 招待講演

魚住泰広「水中でのパラジウム触媒反応」(社)有機合成化学会 有機化学合成化学協会東海支部総合講演会,長野, 2002年9月.

魚住泰広「新機能触媒へのコンビナトリアル・アプローチ 水中機能性不斉触媒を目指して」日本化学会・触媒学会 第90回触媒討論会,浜松 2002年9月.

魚住泰広「水中機能性固定化不斉触媒へのコンビナトリアル・アプローチ」日本化学会 第82秋季年会,大阪 2002年9月.

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境産業技術研究機構(RITE)技術評価分科会委員(2002-).

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事(1998-).

有機合成化学協会支部幹事(1998-).

学会の組織委員

名古屋メダル実行委員(2000-).

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(1998-).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員(2002-).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員(2001-2002).

SYNLETT誌アジア地区編集主幹(2002-).

*Tetrahedron Asymmetry*誌アドバイザリーボード(2002-).

B-7) 他大学での講義、客員

京都大学教授,兼任.

北海道大学理学部特別講義.

静岡大学,非常勤講師.

C) 研究活動の課題と展望

水中錯体触媒は極めて順調に展開しつつあり,完成度を高める段階にある。立体選択的触媒の開発では新規キラル素子であるpyrrolo[1,2-c]imidazolone骨格の新たな利用として同骨格を配位部位とするPincer型錯体の創製に取り組みつつある。ナノ粒子触媒の開発研究はまだその緒に就いたばかりの段階だが,順調なスタートを切れた。さらに各種の遷移金属への同概念の適用および複合金属粒子創製への展開が課題となる。研究費の獲得も順調であり,また大学院生および博士研究員も順調に加入・転出しその回転や風通しは良い。研究に直結しない(間接的にはつながる)雑用の多さによって平均的作業時間が16時間/日であり体力的に対応できうる限界であることが大きな問題である。

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：

- 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- 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
- 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

- 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、CO₂由来の金属 - CO錯体と求電子試薬との反応が可能となった。その結果、アルキル化剤存在下でのCO₂還元では触媒的にケトンが生成することを見出した。
- プロトン濃度に依存したアコ - ヒドロキソ - オキソ - 金属錯体の酸 - 塩基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、オキシルラジカルを配位子とする金属錯体の生成に成功した。また、錯体の酸化還元が溶液のプロトン濃度変化で制御しうることから、イオン交換膜で仕切った二つの溶液のプロトン濃度を制御することで酸化体と還元体を形成させ、外部回路を通じて金属錯体の酸化還元反応をおこすことで、中和反応で発生する自由エネルギー (中和熱) を直接、電流として取り出すことに初めて成功した。
- 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

K. KOBAYASHI, H. OHTSU, T. WADA and K. TANAKA, "Ruthenium Pxy1 Radical Complex Containing o-Quinone Ligand Detected by ESR Measurements of Spin Trapping Technique," *Chem. Lett.* 868–869 (2002).

K. SHIREN and K. TANAKA, "Acid-Base Equilibrium of Aqua-Chromium-Dioxolene Complexes Aimed at Formation of Oxo-Chromium Complexes," *Inorg. Chem.* **41**, 5912–5917 (2002).

K. TANAKA and D. OYAMA, "Multi-Electron Reduction of CO₂ via Ru-CO₂, -C(O)OH, -CO, -CHO and -CH₂OH Species," *Coord. Chem. Rev.* **226**, 211–218 (2002).

T. NAGATA and K. TANAKA, "Synthesis of a 6-(2-Pyrrolyl)-2,2'-bipyridine Derivative and Its Ruthenium Complex," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 2469 (2002).

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、学術振興会等の役割等

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).

社団法人近畿化学協会評議員 (1999-2000).

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, 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.

名古屋大学工学研究科, 2001年.

静岡大学理学研究科, 2002年.

C) 研究活動の課題と展望

遷移金属上での一酸化炭素と求電子試薬との反応は有機合成の最も重要な素反応の一つである。二酸化炭素は金属- η^1 -CO₂錯体を形成させると速やかに金属-CO錯体に変換可能であるが、二酸化炭素還元条件下では金属-CO結合の還元的開裂が起こりCOが発生する。したがって、二酸化炭素を有機合成のC1源とするためにはCO₂由来の金属-CO結合を開裂させることなく求電子試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子をCO₂還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属-CO結合に架橋させることで金属-CO結合の還元的開裂の抑制とカルボニル基の還元的活性化が可能となる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CO₂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CO₂の多電子還元反応は、貯蔵困難な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オキソラジカル配位子を有する金属錯体の生成が可能となる。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ならびに酸化型オキソ金属錯体を触媒とする有機化合物の酸化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:キレート型の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。シリルチオーラト錯体は反応性の高いケイ素 - 硫黄結合を持つために、熱的に不安定等の問題があり取扱いが非常に困難であった。配位子のキレート効果によるシリルチオーラト錯体の安定化を目的にキレート型シリルチオーラト配位子を開発し、遷移金属錯体を合成した。得られたキレート型シリルチオーラト錯体は単座型シリルチオーラト錯体よりも熱的な安定性が向上しており、取り扱いが容易であることを明らかにした。現在、これらキレート型シリルチオーラト錯体を用いた混合金属カルコゲニドクラスターの合成を検討している。
- b) 金属錯体による小分子活性化:フェノールおよびチオフェノールを骨格にもつ多座配位子を補助配位子として用いて、前周期遷移金属を中心に錯体合成を行い、小分子との反応を検討した。特に、低原子価ニオブ錯体が窒素分子と反応し、ニトリド錯体が生成することを前年度に見い出したので、その中間体の単離に取り組んだ。その結果、3価から5価までのニオブ錯体を合成することに成功した。これらの化合物はニオブ錯体を用いた窒素分子活性化の反応機構を理解する上で重要な化合物である。また、高いチオフェノールを配位子に用いて、配位不飽和なチオラート金属錯体の合成を行い、特異な構造をもつ金属錯体の単離に成功した。これらの化合物の反応性に興味を持たれる。
- c) 多核金属錯体の合成と反応性に関する研究:フェニレン基をスペーサーに用いた多座フェノキシド配位子および *trans*-1,2-シクロヘキシル基をスペーサーに用いたビス(アミジナート)配位子を用いて金属錯体を合成した。前者の多座フェノキシド配位子を用いた金属錯体では、中心金属の酸化数および金属に配位する分子により、生成する多核錯体に含まれる金属の数、分子の形状が大きく変化することを明らかにした。一方、ビス(アミジナート)配位子は2核錯体を与える。配位子は *trans*-1,2-シクロヘキシル骨格をもつが、中心金属と配位子の組み合わせにより、ラセミ体および光学活性体の合成が可能であることを見い出した。

B-1) 学術論文

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, "Binuclear Iron(II) Complex from a Linked-bis(amidinate) Ligand: Synthesis and its Reaction with Carbon Monoxide," *Chem. Commun.* 958–959 (2002).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Palladium Dimethylsilanedithiolato Complex: a Precursor for Ti–Pd and Ti–Pd₂ Heterometallic Complexes," *Chem. Commun.* 988–989 (2002).

T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and M. SAKAI, "Synthesis and Structures of Ti(III) and Ti(IV) Complexes Supported by a Tridentate Aryloxy Ligand," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2536–2540 (2002).

J. -P. LANG, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Reactions of Tetrathiotungstate and Tetrathiomolybdate with Substituted Haloalkanes," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2573–2580 (2002).

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, "Dinitrogen-Bond Cleavage in a Niobium Complex Supported by a Tridentate Aryloxy Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed.* **41**, 2792–2794 (2002).

Y. ARIKAWA, H. KAWAGUCHI, K. KASHIWABARA and K. TATSUMI, "Trithiotungsten(VI) Complexes Having Phosphine-Thiolate Hybrid Ligands: Synthesis and Cluster Forming Reactions with CuBr, FeCl₂, and [Fe(CH₃CN)₆](ClO₄)₂," *Inorg. Chem.* **41**, 513–520 (2002).

M. HONG, R. CAO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis and Reactions of Group 6 Metal Half-Sandwich Complexes of 2,2-Dicyanoethylene-1,1-dichalcogenolates [(Cp*)M{E₂C=C(CN)₂}₂]⁻ (M = Mo, W; E = S, Se)," *Inorg. Chem.* **41**, 4824–4833 (2002).

T. KOMURO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis and Reactions of Triphenylsilanethiolato Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II)," *Inorg. Chem.* **41**, 5083–5090 (2002).

T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "Synthesis and Structures of Niobium(V) Complexes Stabilized by Linear-Linked Aryloxy Trimers," *Inorg. Chem.* **41**, 6090–6098 (2002).

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-).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院工学研究科, 「配位化学」, 2002年5月, 6月.

C) 研究活動の課題と展望

課題(a)では金属カルコゲニドクラスター化合物の合理的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。現在, 硫黄 - ケイ素結合をもつ金属錯体の合成を中心に研究を進めている。今後, 他のカルコゲンであるセレン, テルルを含む化合物への展開を考えている。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いたい。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。現在, 前周期遷移金属を用いているが, 後周期遷移金属へと対象を広げていく予定である。