

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ート配位子をもつ遷移金属錯体の合成を行った。シリルチオーラー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ート錯体の安定化を目的にキレート型シリルチオーラート配位子を開発し、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ート錯体は単座型シリルチオーラー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ー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、嵩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。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。