

## 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
- 化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した物質変換反応の開発

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、CO<sub>2</sub>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。
- 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、オキシルラジカル配位子の安定化に初めて成功し、末端酸素と金属が単結合で結合したオキシルラジカルRu錯体の単離と構造解析に成功した。オキシルラジカルRu錯体のEPRスペクトルから末端酸素とジオキソレン骨格に二つの対スピンを有し、3重項と1重項の電子状態が平衡系で存在することが明らかとなった。
- 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

**T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA**, “Synthesis, Structures and Fluxional Behavior of Ruthenium(II) Complexes Bearing a Bidentate 1,8-Naphthyridine Ligand,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 1969–1975 (2003).

**T. KOIZUMI, K. TSUTSUI and K. TANAKA**, “Selective Formation of Inter- and Intra-Molecular A–D–A  $\pi$ - $\pi$  Stacking: Solid State Structures of Bis(pyridiniopropyl)benzenes,” *Eur. J. Org. Chem.* 4528–4532 (2003).

**T. FUJIWARA, R. OKAMURA, T. WADA and K. TANAKA**, “Coordination Ability of 1,10-Phenanthroline-5,6-Dione: Syntheses and Redox Behavior of a Ru(II) Complex with an *o*-Quinoid Moiety and of Bridged Ru(II)-M(II) Complexes (M = Pd, Pt),” *Dalton Trans.* 3221–3226 (2003).

**K. KOBAYASHI, H. OHTSU, T. WADA, T. KATO and K. TANAKA**, “Characterization of a Stable Ruthenium Complex with Oxyl Radical,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6729–6739 (2003).

**H. SUGIMOTO, K. SIREN K., TSUKUBE and K. TANAKA**, “Mono-Dithiolene Molybdenum(IV) Complexes of *cis*-1,2-Dicyano-1,2-Ethylenedithiolate ( $\text{mnt}^{2-}$ ): New Models for Molybdenum Enzymes,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2633–2638 (2003).

**T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA**, “Terpyridine-Analogous (N,N,C)-Tridentate Ligands: Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing Tridentate Pyridinium and Pyridinylidene Ligands,” *Organometallics* **22**, 970–975 (2003).

**D. OYAMA, T. KOBAYASHI, K. SHIREN and K. TANAKA**, “Regulation of Electron Donating Ability to Metal Center: Isolation and Characterization of Ruthenium Carbonyl Complexes with N,N- and/or N,O-Donor Polypyridyl Ligands,” *J. Organomet. Chem.* **665**, 107–113 (2003).

#### B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1999).

#### B-7) 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、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992-94, 2003-).

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 (1999-2002).

NEDO技術委員 (2001-2002).

B-8) 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核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- $\eta^1$ -CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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>の多電子還元反応は、貯蔵困難な電気エネルギーから化学エネルギーへの変換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：

- シリルチオラート錯体を前駆体とした金属スルフィドクラスター化合物の合成
- 金属錯体による小分子活性化
- 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

- これまで研究例が限られているシリルチオラート錯体の合成と反応について研究を進めている。シリルチオラート錯体は反応活性なケイ素 - 硫黄結合をもつため、多様な反応性を示すと考えられる。得に金属スルフィドクラスター合成における有用な前駆体として期待されている。今回、シリルチオラート配位子のケイ素上の置換基が異なる錯体を合成し、その反応性を調べることにより、シリルチオラート配位子のケイ素上の置換基を変化させることにより、クラスターの生成過程を制御できる可能性を示した。
- 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た遷移金属錯体を設計、合成し、これら金属錯体反応場を用いた小分子(窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等)の活性化反応の開拓に取り組んでいる。現在、反応活性な遷移金属錯体へと容易に誘導できる化合物として、ヒドリド錯体の合成を進めている。これまでにない結合様式や構造をもつ錯体を合成・単離するのに成功した。例えば、3つのヒドリド配位子が3価の2つのチタン間を架橋した化合物を合成し、構造解析および各種スペクトルより、3価のチタン間に金属 - 金属結合が存在することを明らかにした。
- 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。これらの配位子をプラットフォームにし、前周期遷移金属をもちいて多核錯体の合成を行った。さらに、得られた多核錯体を用いて、エチレンの重合反応を検討した。

### B-1) 学術論文

**T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Copper and Silver Complexes Containing the  $S(\text{SiMe}_2\text{S})_2^{2-}$  Ligand: Efficient Entries into Heterometallic Sulfido Clusters," *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 465–468 (2003).

**T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Unusual Coordination Modes of Arylthiolates in  $\text{Mo}\{\eta^5\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(SiMe}_3)_2\}\{\eta^7\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,6-(SiMe}_3)_2\}$ ," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2070–2071 (2003).

**S. E. D'ARBELOFF-WILSON, P. HITCHCOCK, J. F. NIXON, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "[2+2] Cyclo-Addition Reactions of Bis-Pentamethylcyclopentadienyl Zirconium Metal Complexes Containing Terminal Chalcogenide Ligands with the Phospha-alkyne PC'Bu. Synthesis, Crystal and Molecular Structures of the Four Complexes  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SC}(\text{tBu})=\text{P}))]$ ,  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SeC}(\text{tBu})=\text{P}))]$ ,  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SC}(\text{tBu})=\text{PSe}))]$ , and  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SC}(\text{tBu})=\text{PC}(\text{Ph})=\text{N}))]$ ," *J. Organomet. Chem.* **672**, 1–10 (2003).

**Y. OHKI, N. MATSUURA, T. MARUMOTO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Heterolytic Cleavage of Dihydrogen Promoted by Sulfido-Bridged Tungsten-Ruthenium Dinuclear Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7978–7988 (2003).

**H. AIHARA, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI**, “Titanium N-Heterocyclic Carbene Complexes Incorporating an Imidazolium-linked Bis(phenol),” *Chem. Commun.* 2204–2205 (2003).

**J. FANG, L. GAN, H. KAWAGUCHI, W. -Y. SUN, K. -B. YU and W. -X. TANG**, “Reversible Anion Exchanges between the Layered Organic-Inorganic Hybridized Architectures and Structures of Manganese(II) and Copper(II) Complexes Novel Tripodal Ligands,” *Chem. Eur. J.* **9**, 3965–3973 (2003).

**K. MATSUZAKI, H. KAWAGUCHI, P. VOTH, K. NODA, S. ITOH, H. D. TAKAGI, K. KASHIWABARA and K. TATSUMI**, “Syntheses and Characterization of Titanium(IV) and Titanium(III) Complexes with (2-Dimethylphosphino)ethane-1-Thiolate and (3-Dimethylphosphino)propane-1-Thiolate as Ligands,” *Inorg. Chem.* **42**, 5320–5329 (2003).

**T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, “Coordination Chemistry of Silanedithiolato Ligands Derived from Cyclotrisilathiane: Synthesis and Structures of Complexes of Iron(II), Cobalt(II), Palladium(II), Copper(I), and Silver(I),” *Inorg. Chem.* **42**, 5340–5347 (2003).

**H. KAWAGUCHI and T. MATSUO**, “Aryl-Oxygen Bond Cleavage by a Trihydride-Bridging Ditantalum Complex,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14254–14255 (2003).

**T. MATSUO and H. KAWAGUCHI**, “Triple Hydrogen Bridged Ditanium(III) and Dizirconium(IV) Aryloxide Complexes,” *Organometallics* **22**, 5379–5381 (2003).

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が、セレン、テルルを含む化合物へ展開する。課題(b)、(c)では多核金属錯体を合成し、金属錯体反応場上での小分子(窒素分子、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。特に前周期遷移金属錯体において、窒素や一酸化炭素の特異な反応を見いだした。今後、その反応中間体の単離も含め、反応機構の解明をすすめる。