

3-9 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：

- 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) 水およびアミン配位子の酸化的活性化による新規酸化反応活性種の創造
- c) 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

- 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、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。
- b) 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ラジカルRu錯体の単離と構造解析に成功した。オキシラジカル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不對スピンを有し、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。
- 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

O. OHTSU and K. TANAKA, “Chemical Control of Valence Tautomerism of Nickel(II) Semiquinone and Nickel(III) Catecholate States,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6301–6303 (2004).

R. OKAMURA, T. WADA, K. AIKAWA, T. NAGATA and K. TANAKA, “A Platinum Complex Bridged by Bis(terpyridyl)xanthene,” *Inorg. Chem.* **43**, 7210–7217 (2004).

T. HINO, T. WADA, T. FUJIHARA and K. TANAKA, “Unusual Redox Behavior of Ru-Dioxolene-Ammines Complexes and Catalytic Activity toward Electrochemical Oxidation of Alcohol under Mild Conditions,” *Chem. Lett.* 1596–1597 (2004).

H. OHTSU and K. TANAKA, “Equilibrium of Low- and High-Spin States of Ni(II) Complexes Controlled by the Donor Ability of the Bidentate Ligands,” *Inorg. Chem.* **43**, 2004–2009 (2004).

T. KOIZUMI and K. TANAKA, “Synthesis and Crystal Structures of Mono- and Dinuclear Silver(I) Complexes Bearing 1,8-Naphthyridine Ligand,” *Inorg. Chim. Acta* **357**, 3666–3672 (2004).

T. FUJIHARA, T. WADA and K. TANAKA, “Acid-Base Equilibria of Various Oxidation States of Aqua-Ruthenium Complexes with 1,10-Phenanthroline-5,6-Dione in Aqueous Media,” *Dalton Trans.* 645–52 (2004).

T. FUJIHARA, T. WADA and K. TANAKA, “Syntheses and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes with 4,4'-Bipyrimidine and 4,4'-Bipyrimidinium Ligands,” *Inorg. Chim. Acta* **357**, 1205–1212 (2004).

T. WADA, T. FUJIHARA, T. MIZUNO, D. OYAMA and K. TANAKA, “Strong Interaction between Carbonyl and Dioxolene Ligands Caused by Charge Distribution of Ruthenium-Dioxolene Frameworks of Mono- and Dicarboxylruthenium Complexes,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 741–749 (2004).

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

九州大学大学院理学研究院, 2004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- 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各種の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：無機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) アリールオキシド基をもつ多座配位子の錯体化学
- b) 金属錯体による小分子活性化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アリールオキシド基をもつ多座配位子の錯体化学:これまでの研究において,3つのアリールオキシド基をオルト位でメチレン鎖により連結した鎖状アリールオキシド3量体を配位子として用いて,遷移金属との錯形成を調べてきた。この配位子を基本に,一部をアニソール基,イミダリリデン基に置換したハイブリッド型配位子,および形状を変化させた3脚型配位子を設計・合成し,金属錯体を合成した。例えば,イミダリリデン基をもつ配位子は,高原子価金属と一重項カルベンとの間に安定な結合をもつ特異な金属錯体を与え,エチレン重合に対して高い活性を示すことを明らかにした。
- b) 金属錯体による小分子活性化:上記のa)の研究で合成した錯体を用いた電子欠損型ヒドリド錯体の合成を行っている。ハード且つドナー性のアリールオキシド基,ヒドリド配位子,高原子価金属の組み合わせにより合成した金属錯体を用いて,窒素分子等の不活性小分子の分子変換反応を検討している。例えば,タンタル錯体上で一酸化炭素の6量化反応が常温常圧で進行することを見いだした。

B-1) 学術論文

M. YUKI, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "Formation of an Iron(II) Carbene Thiolato Complex via Insertion of Carbon Monoxide into Si-C Bond," *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 1404-1407 (2004).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis and Structural Characterization of Silanethiolato Complexes Having *tert*-Butyldimethylsilyl and Trimethylsilyl Groups," *Dalton Trans.* 1618-1625 (2004).

M. KONDO, Y. HAYAKAWA, M. MIYAZAWA, A. OYAMA, K. UNOURA, H. KAWAGUCHI, T. NAITO, K. MAEDA and F. UCHIDA, "A New Redox-Active Coordination Polymer with Cobalticinium Dicarboxylate," *Inorg. Chem.* **43**, 5801-5803 (2004).

M. KONDO, Y. IRIE, Y. SHIMIZU, M. MIYAZAWA, H. KAWAGUCHI, A. NAKAMURA, T. NAITO, K. MAEDA and F. UCHIDA, "Dynamic Coordination Polymers with 4,4'-Oxybis(benzoate): Reversible Transformations of Nano- and Nonporous Coordination Frameworks Responding to Present Solvents," *Inorg. Chem.* **43**, 6139-6141 (2004).

B-3) 総説、著書

T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "Tridentate Aryloxy Ligands: New Supporting Ligands in Coordination Chemistry of Early Transition Metals," *Chem. Lett.* **33**, 640-645 (2004). (Highlight Review)

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, "Aryloxy-Based Multidentate Ligands for Early Transition Metals and f-Element Metals," *J. Organomet. Chem.* **689**, 4228-4243 (2004). (special issue "40th Anniversary of "J. Organomet. Chem.")

川口博之、大木靖弘、巽 和行、「4.1項 有機バナジウム錯体」、第5版実験化学講座 21「有機遷移金属化合物、超分子錯体」、日本化学会編、丸善、pp. 83-94 (2004).

川口博之、松尾 司、「2.1.3項 5族金属錯体Nb, Ta」、第5版実験化学講座 22「金属錯体・遷移金属クラスター」、日本化学会編、丸善、pp. 25-31 (2004).

B-4) 招待講演

川口博之、「多座アリアルオキシド配位子を用いた動的金属錯体反応場の構築」、Organometallic Seminar XXX <有機金属種の科学と活用法>、名古屋、2004年6月.

B-5) 特許出願

特願2004-61676、「新規タンタル - ヒドリド錯体及びそれを用いた一酸化炭素の六量体の製造方法」、川口博之、松尾 司 (岡崎国立共同研究機構)、2004年.

特願2004-257631、「ジルコニウムジアララルキル錯体及びそれを用いたアリアルアレンの製造方法」、川口博之、松尾 司 (自然科学研究機構)、2004年.

B-7) 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員 (2002).

B-8) 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」、2004年5-6月.

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A)、「末端カルコゲニド配位子をもつモリブデンおよびタングステン錯体の合成と反応」、川口博之 (1996年).

奨励研究(A)、「金属 - カルコゲン多重結合をもつ第4-7族遷移金属錯体の合成と反応」、川口博之 (1997年-1998年).

徳山科学技術振興財団研究助成、「キューバン型金属 - 硫黄クラスターの高度集積化」、川口博之 (2001年).

若手研究(A)、「架橋型フェノキシド配位子をもつ金属錯体による小分子活性化」、川口博之 (2002年-2004年).

特定領域研究(2)、「多座フェノキシド配位子を用いた錯体反応場の構築と小分子活性化」、川口博之 (2003年).

特定領域研究(2)、「多座アリアルオキシド配位子を用いた錯体反応場の構築」、川口博之 (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの研究を通して、金属錯体の研究において中心金属の選択および配位子の設計が極めて重要であることを再認識した。金属錯体を用いた小分子活性化反応の開拓を通して、金属錯体が示す反応性を制御する要因を明らかにしていきたい。