

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。