

### 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) (1990年3月16日着任)

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反応系の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2電子1プロトンの酸化還元反応で触媒的な有機ヒドリド供給体の開発、その結果ケトン、アルデヒドを電気化学的に還元することが可能となった。
- 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。またオキシラジカル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) アンミン錯体由来のアミノラジカル錯体を活性種とするアルコール酸化反応を見出した。
- d) 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ソ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

**H. SUGIMOTO, Y. FURUKAWA, M. TARUMIZU, H. MIYAKE, K. TANAKA and H. TSUKUBE**, “Synthesis and Crystal Structures of  $[W(3,6\text{-dichloro-1,2-benzenedithiolate})_3]^{n-}$  ( $n = 1, 2$ ) and  $[Mo(3,6\text{-dichloro-1,2-benzenedithiolate})_3]^{2-}$ : Dependence of the Coordination Geometry on the Oxidation Number and Counter-Cation in Trigonal-Prismatic and Octahedral Structures,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3088–3092 (2005).

**T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA**, “Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Ruthenium (II) Complexes Bearing Bidentate 1,8-Naphthyridine and Terpyridine Analogous (N,N,C)-Tridentate Ligands,” *J. Organomet. Chem.* **690**, 4272–4279 (2005).

**H. SUGIMOTO, M. HARIHARA, M. SHIRO, K. SUGIMOTO, K. TANAKA, H. MIYAKE and H. TSUKUBE**, “Dioxo-Molybdenum(VI) and Mono-oxo-Molybdenum(IV) Complexes Supported by New Aliphatic Dithiolene Ligands: New Models with Weakened Mo:O Bond Characters for the Arsenite Oxidase Active Site,” *Inorg. Chem.* **44**, 6386–6392 (2005).

**H. OHTSU and K. TANAKA**, “Electronic Structural Changes between Nickel(II)-Semiquinonato and Nickel(III)-Catecholato States Driven by Chemical and Physical Perturbation,” *Chem. Eur. J.* **11**, 3420–3426 (2005).

**T. TOMON, T. KOIZUMI and K. TANAKA**, “Electrochemical Hydrogenation of  $[Ru(bpy)_2(napy-\kappa N)(CO)]^{2+}$ : Inhibition of Reductive Ru–CO Bond Cleavage by a Ruthenacycle,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 2229–2232 (2005).

**T. KOIZUMI and K. TANAKA**, “Synthesis, Chemical- and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing 2,6-Bis(2-naphthyridyl)pyridine,” *Inorg. Chim. Acta* **358**, 1999–2004 (2005).

**T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA**, “Synthesis and Electrochemical Properties of Bis(bipyridine)ruthenium(II) Complexes Bearing Pyridinyl- and Pyridinylidene Ligands Induced by Cyclometalation of N'-Methylated Bipyridinium Analogs,” *J. Organomet. Chem.* **690**, 1258–1264 (2005).

**T. TOMON, T. KOIZUMI and K. TANAKA**, “Stabilization and Destabilization of the Ru–CO Bond during the 2,2'-Bipyridin-6-Onato (bpyO)-Localized Redox Reaction of  $[Ru(terpy)(bpyO)(CO)](PF_6)$ ,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 285–293 (2005).

**H. SUGIMOTO, M. HARIHARA, M. SHIRO, K. SUGIMOTO, K. TANAKA, H. MIYAKE and H. TSUKUBE**, “Dioxo-Molybdenum(VI) and Mono-oxo-Molybdenum(IV) Complexes Supported by New Aliphatic Dithiolene Ligands: New Models with Weakened Mo:O Bond Characters for the Arsenite Oxidase Active Site,” *Inorg. Chem.* **44**, 6386–92 (2005).

**T. WADA and K. TANAKA**, “Reversible Bond Formation and Cleavage of the Oxo Bridge of  $[Ru_2(\mu-O)(dioxolene)_2(btpyxa)]^{3+}$  [ $btpyxa = 2,7\text{-Di-tert-butyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,2':6',2''-terpyrid-4'-yl)xanthene}$ ] Driven by a Three-Electron Redox Reaction,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3832–3839 (2005).

**T. FUJIWARA, R. OKAMURA and K. TANAKA**, “Structural Characterization of Ruthenium-Dioxolene Complexes with  $Ru^{II}\text{-SQ}$  and  $Ru^{II}\text{-Cat}$  Frameworks,” *Chem. Lett.* 1562–1563 (2005).

**H. SUGIMOTO, M. TARUMIZU, K. TANAKA, H. MIYAKE and H. TSUKUBE**, “A New Series of Molybdenum-(IV), -(V), and -(VI) Dithiolate Compounds as Active Site Models of Molybdoenzymes: Preparation, Crystal Structures, Spectroscopic/Electrochemical Properties and Reactivity in Oxygen Atom Transfer,” *Dalton Trans.* **21**, 3558–3565 (2005).

**T. KOIZUMI and K. TANAKA**, “Reversible Hydride Generation and Release from the Ligand of  $[Ru(pbn)(bpy)_2](PF_6)_2$  Driven by a Pbn-Localized Redox Reaction,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 5891–5894 (2005).

H. SUGIMOTO, T. SAKURAI, H. MIYAKE, K. TANAKA and H. TSUKUBE, "Mononuclear Five-Coordinate Molybdenum(IV) and -(V) Monosulfide Complexes Coordinated with Dithiolene Ligands: Reversible Redox of Mo(V)/Mo(IV) and Irreversible Dimerization of  $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{S}]^-$  Cores to a Dinuclear  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$  Core," *Inorg. Chem.* **44**, 6927–6929 (2005).

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 (2000-2005).

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

東京大学大学院理学研究科, 2005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 -  $\eta^1$  -  $\text{CO}_2$ 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 $\text{CO}_2$ 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 $\text{CO}_2$ 還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属 - CO結合へのヒドリドの供給により、金属 - CO結合の還元を目指している。さらに $\text{CO}_2$ の多電子還元反応は、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 ) ( 2000 年 5 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：無機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) 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) 3つのフェノキシド基を3脚型に配置した配位子を金属に導入する手法を開拓した。3脚型配位子をもつ金属錯体が特異なカゴ型構造をもつこと、そのカゴ内部で直線状 agostic 相互作用が安定化されること等を見出した。
- b) アニソール-フェノキシド混合型配位子をもつジルコニウムのベンジル錯体を反応場として、水素分子と一酸化炭素をアレーンへと変換する合成サイクルを構築した。この合成サイクルは、水素分子の活性化、一酸化炭素の水素化およびC-O結合切断、C-C結合形成、オキソ配位子の活性化反応から形成されている。

B-1) 学術論文

**T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI**, "Synthesis of a Vanadium(III) Tris(aryliothiolato) Complex and Its Reactions with Azide and Azo Compounds; Formation of a Sulfenamide Complex *via* Cleavage of an Azo N=N Bond," *Inorg. Chem.* **44**, 175–177 (2005).

**W. ZHAO, J. FAN, Y. SONG, H. KAWAGUCHI, T. OKAMURA, W. -Y. SUN and N. UEYAMA**, "Synthesis, Crystal Structures and Properties of Novel Copper(II) Complexes Obtained by Reactions of Copper(II) Sulfate Pentahydrate with Tripodal Ligands," *Dalton Trans.* 1509–1517 (2005).

**H. KAWAGUCHI and T. MATSUO**, "Complexes of Tantalum with Triaryloxides: Ligand and Solvent Effects on Formation of Hydride Derivatives," *J. Organomet. Chem.* **690**, 5333–5345 (2005). (special issue "Organometallic Chemistry—The Next Generation")

**L. -Y. KONG, Z. -H. ZHANG, H. -F. ZHU, H. KAWAGUCHI, T. OKAMURA, M. DOI, Q. CHU, W. -Y. SUN and N. UEYAMA**, "Copper(II) and Zinc(II) Complexes Can Fix Atmospheric Carbon Dioxide," *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 4352–4355 (2005).

**F. AKAGI, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI**, "Titanium and Zirconium Complexes of Preorganized Tripodal Triaryloxy Ligands," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11936–11937 (2005).

**Z. -H. ZHANG, T. OKAMURA, Y. HASEGAWA, H. KAWAGUCHI, L. -Y. KONG, W. -Y. SUN and N. UEYAMA**, "Syntheses, Structures, and Luminescent and Magnetic Properties of Novel Three-Dimensional Lanthanide Complexes with 1,3,5-Benzenetriacetate," *Inorg. Chem.* **44**, 6219–6227 (2005).

**T. MATSUO and H. KAWAGUCHI**, "A Synthetic Cycle for H<sub>2</sub>/CO Activation and Allene Synthesis Using Recyclable Zirconium Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17198–17199 (2005).

#### B-4) 招待講演

**H. KAWAGUCHI**, “Activation of Dinitrogen and Carbon Monoxide by Transition Metal Aryloxy Complexes,” International Symposium on Frontier in Materials Design, Synthesis and Measurements, Hyogo (Japan), March 2005.

**H. KAWAGUCHI**, “Electron Deficient Metal Hydride Complexes Supported by Phenoxide-based Multidentate Ligands,” First International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki (Japan), November 2005.

川口博之, 「前周期遷移金属ヒドリド錯体反応場による分子変換反応の開拓」, 分子研研究会「未来型分子触媒の創製」, 岡崎, 2005年12月.

**H. KAWAGUCHI and T. MATSUO**, “Activation of Dinitrogen and Carbon Monoxide by Early Transition Metal Complexes Bearing the Triaryloxy Ligands,” Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

#### 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), 「多座アリーロ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).

特定領域研究, 「多座配位子による配位空間制御に基づく反応活性高分子錯体の設計と機能化」, 川口博之 (2005年).

#### C) 研究活動の課題と展望

これまでに、我々が独自に合成した金属錯体を基盤に、小分子(窒素分子、一酸化炭素、水素分子)の新しい変換反応を見出した。今後、小分子の活性化反応を試金石に、金属中心および配位子が金属錯体の特性に及ぼす効果を精査する。