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せることにより，オキシル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ルラジカル 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不対スピンを有し，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。

c) アンミン錯体由来のアミノラジカル錯体の安定化ならびに，アミノラジカル錯体活性種とするアルコール酸化反応を見出した。

d) 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

R. OKAMURA, T. WADA and K. TANAKA, “Novel Platinum-Ruthenium Dinuclear Complex Bridged by 2-Aminoethanethiol,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1535–1540 (2006).

T. WADA, Y. MIYAZATO and K. TANAKA, “Experimental and Theoretical Evaluation of the Charge Distribution over the Ruthenium and Dioxolene Framework of [Ru(OAc)(dioxolene)(terpy)] (terpy = 2,2’:6’,2’’-terpyridine) Depending on the Substituents,” *Inorg. Chem.* **45**, 8887–8894 (2006).

Y. MIYAZATO, T. WADA and K. TANAKA, “Redox Behavior and Catalytic Oxidation Reactions of Alcohols by a New Ruthenium(III)-Dioxolene-Amine Complex of Bis(2-pyridylmethyl)-2-Aminoethylamine,” *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **79**, 745–747 (2006).

J. CHO, H. FURUTACHI, S. FUJINAMI, T.TOSHA, H. OHTSU, K. TANAKA, T. KITAGAWA and M. SUZUKI, “Sequential Reaction Intermediates in Aliphatic C–H Bond Functionalization Initiated by a Bis(μ-oxo)dinickel(III) Complex,” *Inorg. Chem.* **45**, 2873–2885 (2006).

R. OKAMURA, T. FUJIHARA, T. WADA and K. TANAKA, “Comparison of Basicity of the Diimine and Quinoid Group of 1,10-Phenanthroline-5,6-Dione Ligated on Pt(II),” *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **79**, 106–112 (2006).

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).

日本学術会議連携会員 (2006-).

日本化学会錯体・有機金属ディビジョン主査 (2006-).

B-8) 他大学での講義、客員

熊本大学大学院理学研究科, 2006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－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。

アコおよびアミノ金属錯体からのプロトン解離で生じる負電荷を用いて配位子の還元反応を引き起こさせると，オキシルおよびアミニルラジカルを有する金属錯体の生成が可能となる。それらの金属錯体を触媒とする有機化合物の酸化反応を行うことで，化学エネルギーから電気エネルギーへのエネルギー変換を目指している。

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) 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錯体のカチオン種を触媒前駆体として用いることにより，ヒドロシランを用いた二酸化炭素のメタンへの還元反応が均一系，常温常圧で進行することを見出した。二酸化炭素の酸素はシロキサンへと変換されており，新しいシリコーン合成法としても注目に値する。

b) ２座フェノキシド配位子のメチレン架橋部位における C–H 結合活性化反応を利用することにより，カルベン－フェノキシド混合型配位子を合成した。タンタル－アルキル錯体に導入にした２座フェノキシド配位子のメチレン架橋部位からプロトンおよびヒドリドを順次引き抜くことにより，カルベン架橋配位子へと変換した。得られた錯体はカチオン性の一重項カルベン配位子をもつ d^0 金属錯体としても極めて興味深い。

B-1) 学術論文

T. WATANABE, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, “A Tantalum(V) Carbene Complex: Formation of a Carbene-Bis(phenoxide) Ligand by Sequential Proton and Hydride Abstraction,” *Inorg. Chem*. **45**, 6580–6582 (2006).

T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, “From Carbon Dioxide to Methane: Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes,” *J. Am. Chem. Soc*. **128**, 12362–12363 (2006).

S. SENDA, Y OHKI, T. HIRAYAMA, D. TODA, J. -L. CHEN, T. MATSUMOTO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, “Mono{hydrotris(mercaptoimidazolyl)borato} Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Halides,” *Inorg. Chem*. **45**, 9914–9925 (2006).

W. -L. MENG, Z. -H. ZHANG, Y. LV, H. KAWAGUCHI and W. -Y. SUN, “Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of a Two-Dimensional Herringbone-Like Network with Praseodymium(III) Nitrate and 1-Bromo-3,5-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene(bib),” *Appl. Organomet. Chem*. **20**, 399–403 (2006).

B-4) 招待講演

川口博之,「多座フェノキシド配位子をもつ前周期遷移金属錯体の化学：合成と反応性」, 第39回有機金属若手の回夏の学校, 京都, 2006年 7月.

川口博之,「4および5族遷移金属フェノキシド錯体による小分子活性化」, 第98回触媒討論会, 富山, 2006年 9月.

H. KAWAGUCHI, “Early Transition Metal Complexes Supported by Multidentate Phenoxide Ligands,” The Sixth China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (CJSMCC-2006), Huangshan (China), October 2006.

H. KAWAGUCHI, “Early Transition Metal Complexes Bearing Phenoxide Multidentate Ligands,” 2006 Workshop on Organometallic Chemistry, Uji (Japan), November 2006.

B-10)外部獲得資金

奨励研究(A),「金属ー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,「キュバン型金属ー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).

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).

基盤研究(B),「電子欠損型ヒドリド錯体の合成と機能」, 川口博之 (2006年-2008年).

特定領域研究,「前周期遷移金属相乗系錯体の創製と小分子活性化」, 川口博之 (2006年-2009年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに，フェノキシド部位を骨格に組み込んだ多座配位子を補助配位子としてもつ金属錯体の配位化学を中心に研究を進めてきており，特異な構造や反応性の開拓に焦点を当て研究を展開している。特に，窒素分子，一酸化炭素，二酸化炭素等の反応性の乏しい無機小分子の新しい変換反応を見出すことができた。今後，配位子の設計を通して，金属錯体の特性に及ぼすその効果に関して理解を深めていきたい。