

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-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。