

川 口 博 之 (助 教 授)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- シリルチオラート錯体を前駆体とした金属スルフィドクラスター化合物の合成
- 金属錯体による小分子活性化
- 多核金属錯体の合成と反応性に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- これまで研究例が限られているシリルチオラート錯体の合成と反応について研究を進めている。シリルチオラート錯体は反応活性なケイ素 - 硫黄結合をもつため、多様な反応性を示すと考えられる。得に金属スルフィドクラスター合成における有用な前駆体として期待されている。今回、シリルチオラート配位子のケイ素上の置換基が異なる錯体を合成し、その反応性を調べることにより、シリルチオラート配位子のケイ素上の置換基を変化させることにより、クラスターの生成過程を制御できる可能性を示した。
- フェノールおよびチオフェノールを骨格にもつ多座配位子を補助配位子とした遷移金属錯体を設計、合成し、これら金属錯体反応場を用いた小分子(窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等)の活性化反応の開拓に取り組んでいる。現在、反応活性な遷移金属錯体へと容易に誘導できる化合物として、ヒドリド錯体の合成を進めている。これまでにない結合様式や構造をもつ錯体を合成・単離するのに成功した。例えば、3つのヒドリド配位子が3価の2つのチタン間を架橋した化合物を合成し、構造解析および各種スペクトルより、3価のチタン間に金属 - 金属結合が存在することを明らかにした。
- フェニレン基をスペーサーに用いた多座フェノキシド配位子およびtrans-1,2-シクロヘキシル基をスペーサーに用いたビス(アミジナート)配位子を用いて金属錯体を合成した。これらの配位子をプラットフォームにし、前周期遷移金属をもちいて多核錯体の合成を行った。さらに、得られた多核錯体を用いて、エチレンの重合反応を検討した。

B-1) 学術論文

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Copper and Silver Complexes Containing the $S(SiMe_2S)_2^{2-}$ Ligand: Efficient Entries into Heterometallic Sulfido Clusters," *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 465–468 (2003).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Unusual Coordination Modes of Arylthiolates in $Mo\{\eta^5-SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}\{\eta^7-SC_6H_3-2,6-(SiMe_3)_2\}$," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2070–2071 (2003).

S. E. D'ARBELOFF-WILSON, P. HITCHCOCK, J. F. NIXON, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "[2+2] Cyclo-Addition Reactions of Bis-Pentamethylcyclopentadienyl Zirconium Metal Complexes Containing Terminal Chalcogenide Ligands with the Phospha-alkyne PC^tBu . Synthesis, Crystal and Molecular Structures of the Four Complexes $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SC(^tBu)=P))]$, $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SeC(^tBu)=P))]$, $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SC(^tBu)=PSe))]$, and $[Zr(\eta^5-(C_5Me_5)_2(SC(^tBu)=PC(Ph)=N))]$," *J. Organomet. Chem.* **672**, 1–10 (2003).

Y. OHKI, N. MATSUURA, T. MARUMOTO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Heterolytic Cleavage of Dihydrogen Promoted by Sulfido-Bridged Tungsten-Ruthenium Dinuclear Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7978–7988 (2003).

H. AIHARA, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, “Titanium N-Heterocyclic Carbene Complexes Incorporating an Imidazolium-linked Bis(phenol),” *Chem. Commun.* 2204–2205 (2003).

J. FANG, L. GAN, H. KAWAGUCHI, W. -Y. SUN, K. -B. YU and W. -X. TANG, “Reversible Anion Exchanges between the Layered Organic-Inorganic Hybridized Architectures and Structures of Manganese(II) and Copper(II) Complexes Novel Tripodal Ligands,” *Chem. Eur. J.* **9**, 3965–3973 (2003).

K. MATSUZAKI, H. KAWAGUCHI, P. VOTH, K. NODA, S. ITOH, H. D. TAKAGI, K. KASHIWABARA and K. TATSUMI, “Syntheses and Characterization of Titanium(IV) and Titanium(III) Complexes with (2-Dimethylphosphino)ethane-1-Thiolate and (3-Dimethylphosphino)propane-1-Thiolate as Ligands,” *Inorg. Chem.* **42**, 5320–5329 (2003).

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, “Coordination Chemistry of Silanedithiolato Ligands Derived from Cyclotrisilathiane: Synthesis and Structures of Complexes of Iron(II), Cobalt(II), Palladium(II), Copper(I), and Silver(I),” *Inorg. Chem.* **42**, 5340–5347 (2003).

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, “Aryl-Oxygen Bond Cleavage by a Trihydride-Bridging Ditantalum Complex,” *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14254–14255 (2003).

T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, “Triple Hydrogen Bridged Dititanium(III) and Dizirconium(IV) Aryloxide Complexes,” *Organometallics* **22**, 5379–5381 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

課題(a)では金属カルコゲニドクラスター化合物の合理的合成法の開発を目指し、その原料化合物となるシリルカルコゲノラート錯体の合成を行っている。現在、硫黄-ケイ素結合をもつ金属錯体の合成を中心に研究を進めているが、セレン、テルルを含む化合物へ展開する。課題(b)、(c)では多核金属錯体を合成し、金属錯体反応場上での小分子(窒素分子、二酸化炭素、一酸化炭素等)の活性化を目指し研究を進める。特に前周期遷移金属錯体において、窒素や一酸化炭素の特異な反応を見いだした。今後、その反応中間体の単離も含め、反応機構の解明をすすめる。