

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03789

研究課題名(和文) サンドイッチ構造を基盤とする金属シートクラスターの創成

研究課題名(英文) Synthesis of Metal Sheet Sandwich Clusters

研究代表者

村橋 哲郎 (Murahashi, Tetsuro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40314380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、サンドイッチ型分子構造の概念を拡張し、金属シートクラスター骨格を有するサンドイッチ型錯体を開発することを目指して研究をおこなった。特に、複数の遷移金属原子を大環状不飽和炭化水素や多環式芳香族分子の間にシート状に組み込む反応を開発し、その形成メカニズムと金属集合パターンとの解明を目指した。その結果、シクロオクタテトラエンとシクロペンタジエニルおよびビニルアレン類が混合配位子型金属シートサンドイッチクラスターを形成することを見出した。また、ヘテロアレン類の遷移金属中心への配位様式についても解明した。

研究成果の概要(英文)：The sandwich structures is one of the most important molecular designs for transition metal compounds. In this project, we aimed at developing the structural concept of sandwich compounds containing metal sheet clusters. We found that an eight-membered carbocycle, cyclooctatetraene, has the ability to stabilize the metal sheet sandwich clusters with cyclopentadienyl- or vinylarene counter-ligands. Furthermore, we also elucidated the coordination behavior of hetero-arenes to transition metals.

研究分野：錯体化学、有機金属化学

キーワード：金属クラスター 錯体化学 有機金属化学

### 1. 研究開始当初の背景

サンドイッチ錯体は、平面性不飽和炭化水素配位子により金属原子(イオン)を挟み込んで形成される。サンドイッチ構造は、有機金属錯体の特徴を顕著に示し、さらに安定かつ修飾が容易な金属錯体構造を与えることから、単核金属錯体の分子設計に広く利用されている。また、ハーフサンドイッチ型錯体も、分子触媒として広く利用されている。このように、サンドイッチ構造は高い有用性をもつ重要な錯体群であるが、サンドイッチ構造内に金属クラスターを内包させてサンドイッチ型金属クラスターを構築できるかどうかについては、最近までわかっていなかった。サンドイッチ型構造を金属クラスターに適用することができれば、共役系配位子に挟み込まれた金属クラスター群を創出することになる。これは、有機金属サンドイッチ構造と金属クラスターの融合による新たな有機金属型クラスターの創出であり、金属クラスター化学、有機金属化学、さらには触媒化学を発展させるための基本原理を与えると思われる。

### 2. 研究の目的

本研究者は、2006年に、初めてサンドイッチ型金属クラスターの合成に成功し、その存在を実証した。この発見以来、本研究者は、サンドイッチ型金属クラスターの化学を発展させることに取り組んできた。これまでの研究により、金属としてPd, Ptを用い、複数の金属原子を環状不飽和炭化水素の間に組み込むことでサンドイッチ型金属クラスター構造を構築できることを実証してきた。これらのサンドイッチ型クラスターは、配位性不飽和炭化水素配位子と金属シートの間に特異的なマルチハプト配位結合を持ち、安定な分子構造を形成する。たとえば、トロピリウム-Pd<sub>3</sub>サンドイッチ分子構造は、過剰量のPPh<sub>3</sub>存在下でも分解することなく溶液中で安定に存在する。各金属原子は、不飽和炭化水素配位子の連続配位結合で支持されており、各金属原子同士間には弱い金属-金属結合が存在することが構造的な特徴である。

本研究では、金属シートを内部に有するサンドイッチ型クラスターの化学を、合成・構造・反応性の三面から発展させることを目指した。本研究を展開することにより、「有機金属サンドイッチ錯体」と「金属クラスター」を構造的に融合させた新型の有機金属クラスター群を創出し、新しい錯体化学・有機金属化学を展開することを目指した。

### 3. 研究の方法

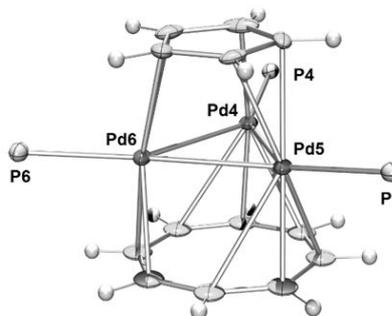
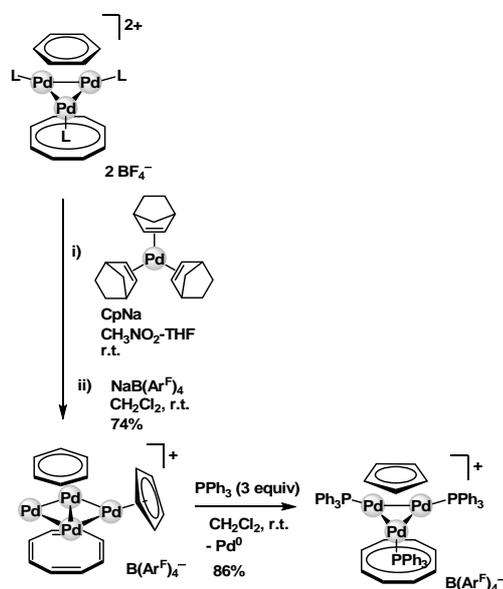
本研究では、大環状単環式芳香族配位子および多環式芳香族配位子を用いてサンドイッチ型金属クラスターを構築する手法を確立することを目指した。化合物の同定は主にNMRと元素分析によりおこない、鍵となる化

合物については、X線構造解析により構造決定をおこなった。空気に不安定な化合物を取り扱う際には窒素ガス雰囲気にしたグローブボックスを用いた。

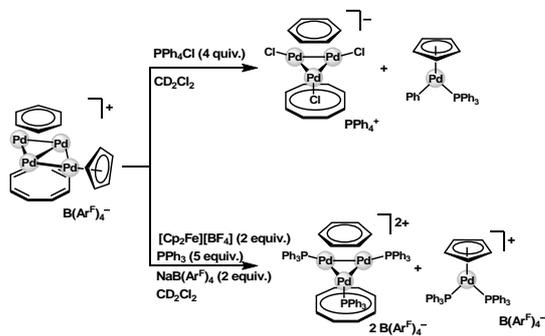
### 4. 研究成果

#### シクロオクタテトラエン3核サンドイッチクラスターの合成と反応性の解明

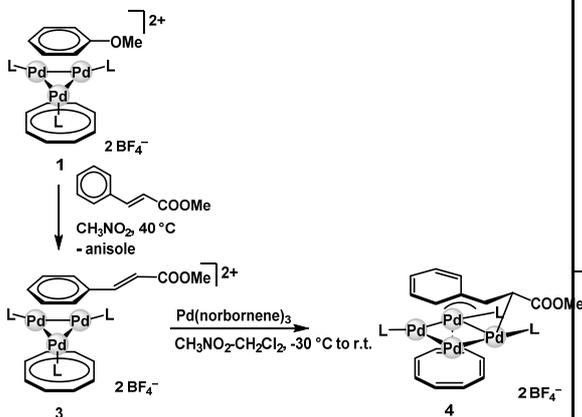
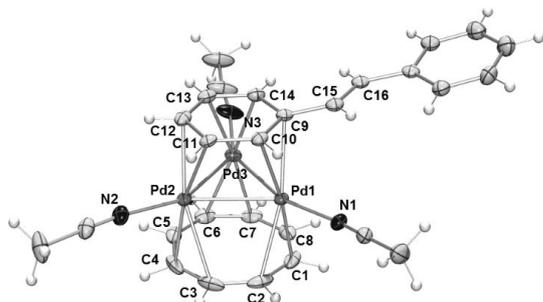
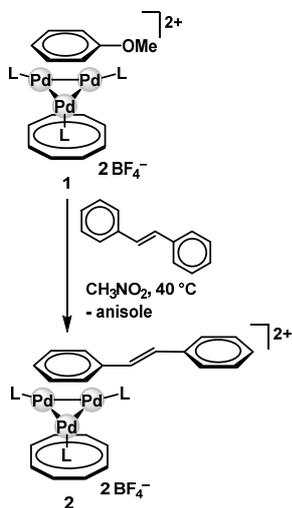
大環状不飽和炭化水素配位子として、8員環シクロオクタテトラエンを配位子として用い、サンドイッチ型クラスターの合成検討をおこなった。その結果、シクロペンタジエニル配位子とシクロオクタテトラエン配位子が正三角形状3核パラジウムを安定に挟み込むことを明らかにした。架橋ベンゼン配位子をシクロペンタジエニルにより交換することでシクロペンタジエニル-シクロオクタテトラエン3核クラスターを合成し、その構造をNMRおよびX線構造解析により決定した。



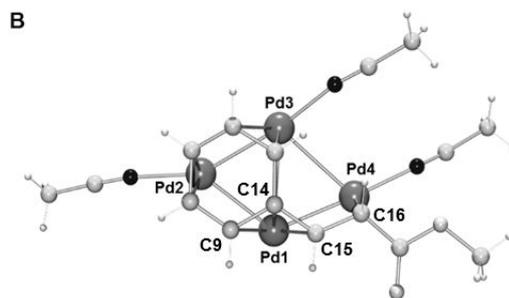
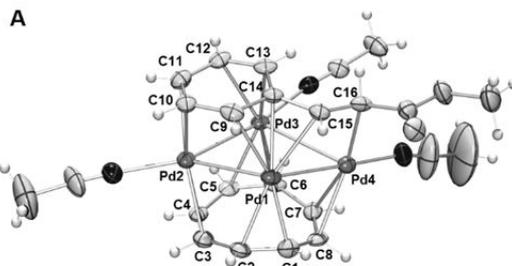
ベンゼン配位子をシクロペンタジエニル配位子に交換する反応過程で4核中間体が生じることを解明し、この4核中間体にホスフィンを添加することで、3核サンドイッチ構造に変換することを突き止めた。一方、4核中間体にクロライド配位子を添加した場合には、配位子交換が起こらないことも明らかにした。



さらに、シクロオクタテトラエンを多座架橋配位子として用いた場合に、ビニルアレン類とサンドイッチクラスター構造を形成することを明らかにした。

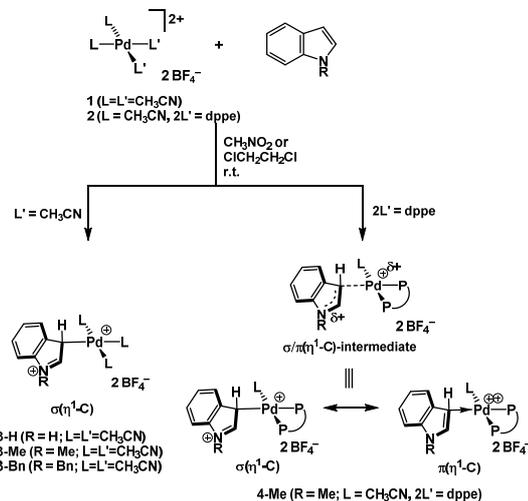


3核サンドイッチ構造は、ビニルアレン類のベンゼン環を配位部位としてサンドイッチ構造が形成される。一方、4核サンドイッチ構造は、ビニルアレンのスチレン部位を用いてサンドイッチ構造が形成されることをNMRおよびX線構造解析により解明した。ビニルアレンは、4核金属シートに対して $\eta^2:\eta^2:\eta^3:\eta^1$ 型の配位様式で結合する。



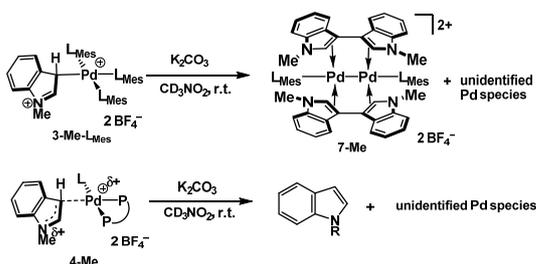
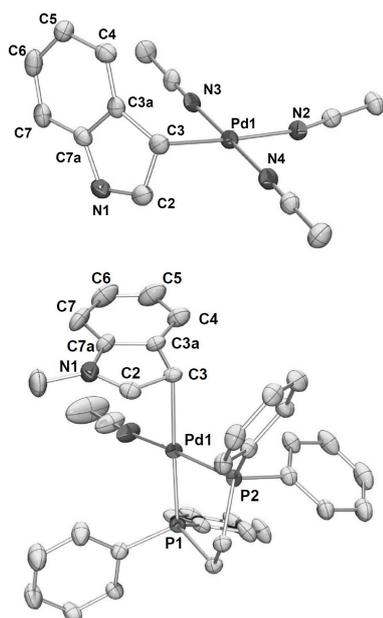
### 縮環ヘテロアレン類の配位様式の解明

本研究者は、ヘテロアレン類が多座架橋配位子として機能することに着眼し、すでに2核サンドイッチ錯体の合成を報告している。本研究では、縮環ヘテロアレン類の配位に関する基本的知見を得るために、インドールの単核パラジウム中心への配位様式を系統的に調べた。



その結果、シグマ型配位とパイ型配位の間に連続性があることを解明した。いくつかの

構造パラメータを基準物質を参照して比較解析することにより、シグマ型およびパイ型の貢献度合いを定性的に導くことができることを明らかにした。また、シグマ型錯体と、パイ型錯体同士では、反応性が異なることも見出した。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

S. Horiuchi, Y. Tachibana, M. Yamashita, K. Yamamoto, K. Masai, K. Takase, T. Matsutani, S. Kawamata, Y. Kurashige, T. Yanai, T. Murahashi, Multinuclear Metal Binding Ability of a Carotene, *Nature Commun.* 6, 5742 (2015)、査読有。

K. Yamamoto, Y. Ishikawa, S. Kimura, T. Murahashi Dinuclear Palladium(I) Sandwich Complexes of Furan and Toluene, *C. R. Chim.* 18, 785-789 (2015)、査読有。

Y. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Murahashi,  $\sigma$ -Continuum in Indole-Pd(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 5322-5326 (2016)、査読有。

K. Masai, K. Shirato, K. Yamamoto, Y. Kurashige, T. Murahashi, A Mechanistic

Insight into Metal-Cluster -Envelopment: A Dual Binding Mode Involving Bent and Planar Ligand-Conformers, *Chem. Commun.* 52, 6427-6430 (2016)、査読有。

Y. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Murahashi, Substrate Binding by a Parallel Metal Sheet Sandwich Complex: A Unique Role of an Additional Metal Atom, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 1346-1350 (2017)、査読有。

Y. Ishikawa, S. Kimura, K. Yamamoto, T. Murahashi, Bridging Coordination of Vinylarenes to Pd<sub>3</sub>- or Pd<sub>4</sub> Cluster Sites, *Chem. Eur. J.* 23, 14149-14152 (2017)、査読有。

M. Yamane, M. Yamashita, K. Yamamoto, T. Murahashi, Contiguous Multiple  $\pi$ -Coordination of  $\pi$ -Conjugated Polyenes: Bonding Nature and Charge Delocalization Behaviour of Polyene-(Palladium Chain) Sandwich Clusters, M. Yamane, M. Yamashita, K. Yamamoto, T. Murahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 4287-4296 (2018)、査読有。

〔学会発表〕(計21件)

村橋哲郎、Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks、第10回日中クラスター会議、2015、福州、中国  
村橋哲郎、Multinuclear Sandwich Complexes Containing Extended  $\pi$ -Conjugated Unsaturated Hydrocarbon Ligands、PACIFICHEM2015、2015、ホノルル、米国

村橋哲郎、拡張 共役系不飽和炭化水素を用いた金属集積、分子研研究会「金属錯体の非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質創成科学」、2016、岡崎

石川裕騎・木村誠太・山本浩二・村橋哲郎、シクロペンタジエニル配位子の三核および四核 Pd クラスターへの配位挙動、第96日本化学会春季年会、2016、東京

村橋哲郎、Metalation and Dynamic Structural Changes of Multinuclear Sandwich Frameworks、42th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016)、2016、プレスト、フランス

村橋哲郎、Chemistry of Metal Sheet Sandwich Complexes、The 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016)、2016、メルボルン、オーストラリア

石川智子・山本浩二・村橋哲郎、九員環シクロノナテトラエニル配位子を有するサンドイッチ型 Pd シートクラスターの合成と構造、2016、第66回錯体化学討論会、福岡

山本浩二・木村誠太・村橋哲郎、 $\sigma$ -Continuum in Indole-Palladium(II)

Complexes、第 66 回錯体化学討論会、2016、福岡

石川裕騎・山本浩二・村橋哲郎、COT を背面配位子として持つパラジウム三核及び四核クラスターの合成と構造、第 63 回有機金属化学討論会、2016、東京

村橋哲郎、Chemistry of Sandwich Clusters、Royal Society of Chemistry, Inorganic Chemistry Symposium、2016、東京

石川智子・山本浩二・村橋哲郎、9 員環シクロノナテトラエニル架橋配位子を持つ Pd サンドイッチクラスターの合成と構造、日本化学会第 97 回春季年会、2017、川崎

須川毅・山本浩二・村橋哲郎、三核パラジウムアレノフィルに対する縮環アレーンの配位挙動、日本化学会第 97 回春季年会、2017、川崎

山浦大滋・山本浩二・村橋哲郎、白金を含むトロピリウム三核サンドイッチ錯体の還元挙動、日本化学会第 97 回春季年会、2017、川崎

村橋哲郎、不飽和炭化水素を用いた金属集合の制御 - 1 次元から 2 次元、3 次元構造への展開、リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2017、札幌

須川毅・山本浩二・村橋哲郎、多環式アレーンのパラジウム三核クラスターへの酸化的付加型配位挙動、第 67 回錯体化学討論会、2017、札幌

石川智子・山本浩二・村橋哲郎、サンドイッチ型パラジウム四核シートクラスターへのパラジウム 0 価種付加挙動、錯体化学会第 67 回討論会、2017、札幌

村橋哲郎、Chemistry of Sandwich Clusters、第 11 回日中クラスター会議、2017、名古屋

須川毅・山本浩二・村橋哲郎、多環式アレーンのパラジウム三核クラスターへの配位挙動、第 7 回 CSJ 化学フェスタ、2017、東京

村橋哲郎、Chemistry of Sandwich Clusters、4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry、2017、宮崎

野島陽佳理・山本浩二・村橋哲郎、トロピリウムユニットを 2 つ有する架橋配位子を用いたパラジウムクラスターの合成、第 98 回日本化学会春季年会、2018、船橋

② 須川毅・山本浩二・村橋哲郎、Oxidative  $\pi$ -Addition of Polycyclic Arenes to a Pd<sub>3</sub> Cluster、International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society、2018、東京

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apc.titech.ac.jp/~tmurahashi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村橋 哲郎 (MURAHASHI TETSURO)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40314380

(2) 研究分担者

山本 浩二 (YAMAMOTO KOJI)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：70647198