

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：14602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13966

研究課題名(和文) 分子性金属鎖を被覆したカーボンナノチューブ複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of Carbon Nanotube Composite Materials Covered with Extended Metal Atom Chains

研究代表者

棚瀬 知明 (TANASE, Tomoaki)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：50207156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では最終的な目標として、直鎖状多座ホスフィンで支持されたパラジウム等の分子性金属鎖(EMACs)で被覆されたカーボンナノチューブ(CNT)複合材料の開発を目指し、その基礎研究として、meso/rac-dpmpm (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPH<sub>2</sub>)で支持されたPd<sub>4</sub>核及びPd<sub>8</sub>核鎖の溶液中での自己不斉認識を介した自己整列挙動や、直鎖型ビスイソシアニド連結配位子を用いたEMAC配位高分子に関する研究を行った。また、グラッシーカーボン等を基板材料としてPd<sub>8</sub>核錯体配位高分子をナフイオン(Nafion)で担持した化学修飾電極を作製し、その酸化還元応答について研究を行った。

研究成果の概要(英文)：This project intended to develop multifunctional nano-scale materials containing carbon nanotube (CNT) covered with extended metal atom chains (EMACs), with an aim of establishing new synthetic methodology of molecular devices as final goal. In the period of this project, we have found a self-chiral recognition between Pd<sub>4</sub> chains supported by meso/rac-dpmpm (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPH<sub>2</sub>), forming Pd<sub>8</sub> chains as chiral sorting compounds. The Pd<sub>8</sub> chains with meso-dpmpm were connected by linear bisisocyanides to afford EMACs coordination polymers containing Pd<sub>4</sub> and Pd<sub>8</sub> units, the solution behaviors of which were analyzed by variable temperature NMR and UV-vis spectra. Chemically modified glassy carbon electrodes were also prepared by using the coordination polymers of Pd<sub>8</sub> units coated with Nafion film. These results could be useful fundamental information to establish Pd<sub>8</sub>-EMAC/CNT multifunctional materials.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体化学 ナノ分子化学 分子性金属鎖 カーボンナノチューブ パラジウム 多座ホスフィン  
配位高分子 化学修飾電極

## 1. 研究開始当初の背景

環境に調和した資源・エネルギーの利用を目指すことは人類の重要な共通目標であるが、この点を踏まえた物質創製戦略の一つに高効率と高集積を目指したナノ科学技術がある。特に、種々の電気・電子材料として広く使用されている金属・金属酸化物やその他典型元素バルク材料のナノサイズ化は重要な課題であり、トップダウンの微細加工技術を駆使して既に数 10 nm オーダーでの物質開発が行われている。この中で、1 次元ナノ構造を持つカーボンナノチューブ(CNT)は、低次元構造に由来した様々な電子物性(金属及び半導体性)やチューブの内部・外部・末端を利用した多岐にわたる修飾手法により、様々な目的で電子材料への応用が精力的になされている(*Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105 等)。一方、筆者は金属-金属結合を有する遷移金属クラスターの精密合成を基盤に、クラスター骨格の拡張によるナノオーダーの分子性金属鎖(Extended Metal Atom Chains (EMACs))に関する研究を進めてきた。最近では、多核金属中心の支持配位子として直鎖状の四座ホスフィン (dpmpm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)を新たに合成し、[Pd<sub>8</sub>(μ-dpmpm)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>の組成を持つ直鎖状 Pd 8 核クラスターが得られることを見出した。この Pd 8 核錯体は低原子価金属鎖としては世界でも最長に近く、末端への機能ユニットの導入や末端間での Pd-Pd 結合生成による金属鎖の拡張など、様々な発展が見込まれる EMACs である。さらにこのような研究に関連して、一連の多座ホスフィンが単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と複合体を形成し n 型の熱電変換素子となることを見出した。これは、多座ホスフィンのフェニル基と SWCNT が π-π や CH-π 相互作用等により効率的に複合体を形成することと、CNT の伝導帯にホスフィンの非共有電子対から熱励起による電子注入が起こることを示している。本課題では、このような 2 つの研究を融合することにより、EMACs で被覆された CNT 複合材料の開発を目指すとともに、その基礎研究として、Pd 4 核及び 8 核鎖の自己集合や配位高分子に関する研究、さらには、グラッシーカーボンやグラファイトを基板材料として Pd 8 核錯体を表面に担持した化学修飾電極の創製を行った。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまでに、メチレン基 1 つでリン原子が直鎖状に連結された三座ホスフィン(dpmp = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)や四座ホスフィン(dpmpm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)を合成し、ソフトで σ 供与性の高い配位子の特徴を生かし低原子価の白金やパラジウム直鎖状金属クラスターに関する研究を行ってきた。このような研究を背景に、直鎖状多座ホスフィン配位子による遷移金属集合系のナノ分子設計を基盤に、金属原子間の

協同効果に基づく新機能の発現とその原子レベルでの解明を進め、さらに、それらを種々の形態に拡張組織化するというボトムアップ戦略に基づく新たな金属ナノ材料創成の手法を開拓する。特に、申請者がこれまでに開発した Pd 8 核鎖を中心とする直鎖状低原子価金属クラスターを用い、それらを溶液中で CNT にドープし金属鎖で被覆された CNT 複合材料の創製とともに、EMACs と CNT の両面から物性や反応性について研究を行う。特に、金属鎖の熱、光、プロトン、酸化還元に対する鋭敏な応答を取り入れた複合的な低次元電子物性を利用した化学修飾電極や電子素子の開発を目指す。また、このような研究の基礎的知見を得るために、Pd 8 核及び Pd 4 核鎖の自己集合やビスイソニトリル等で連結した配位高分子に関する研究を行う。さらにはそれらを用いた化学修飾電極に関する研究を展開し、CNT 複合材料創製のための基盤を確立する。

## 3. 研究の方法

直鎖状に連結され立体異性体が純粋に単離できた *meso/rac*-dpmpm を用いて Pd 8 核鎖の溶存状態に関する挙動を解明し、さらにこれらをビスイソシアニドで連結した配位高分子の溶存挙動について、温度可変各種分光法を用いて解明した。また、得られた Pd 8 核鎖配位高分子をグラッシーカーボンやグラファイトに担持することにより化学修飾電極を作製し、その電気化学応答に関する基礎的研究を行った。このような基礎的知見に基づき、Pd 8 核鎖で被覆された CNT 材料の合成を行い、TEM や STM 観察によりその可能性の端緒を得る。

## 4. 研究成果

(1) 低原子価 Pd 8 核鎖を構造単位とする配位高分子の創製と溶存挙動

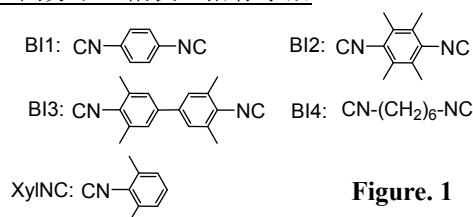
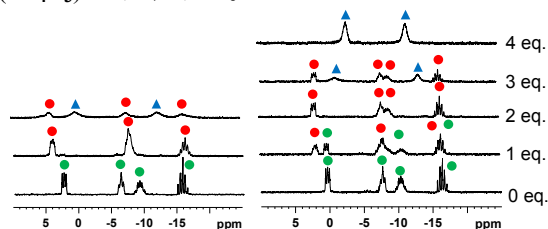


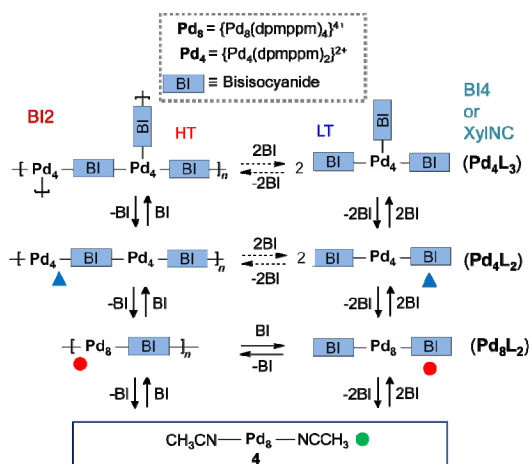
Figure. 1

窒素気流下ジクロロメタン中で、錯体 **1** [Pd<sub>8</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> に 1 当量の芳香族ビスイソシアニド(**Fig. 1**)を反応させたところ沈殿が生じ、ろ過することにより {[Pd<sub>8</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>}<sub>n</sub> (L = *p*-(CN)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**), *p*-(CN)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Me<sub>4</sub> (**3**), *p*-[(CN)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**4**)) が高収率で得られた。脂肪族ビスイソシアニド CN(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NC (**4**) を用いても {[Pd<sub>8</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>4</sub>(**4**)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>}<sub>n</sub> (**5**) の沈殿が生じた。溶液中の挙動を調べるため、錯体 **1** に対する **BI2** の滴定実験を行い、XylINC を滴定した場合のスペクトルと比較した。錯体 **1** と XylINC との反応は NMR 及び UV-Vis-NIR 測定より既に明ら

かにしており、2 当量の XylINC を加えると両末端に XylINC が配位した  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmpm})_4(\text{XylINC})_2](\text{BF}_4)_4$  ( $\text{Pd}_8\text{L}_2$ ) が生じ、さらに過剰に加えるとパラジウム 8 核鎖が中央で切断したパラジウム 4 核錯体の両末端に XylINC が配位した  $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{XylINC})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Pd}_4\text{L}_2$ ) が生成し、これらは  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR で追跡することが可能である。また  $\text{Pd}_4\text{L}_2$  は過剰の XylINC 存在下低温で、3 つ目の XylINC が架橋した  $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{XylINC})_3](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Pd}_4\text{L}_3$ ) に変化する。



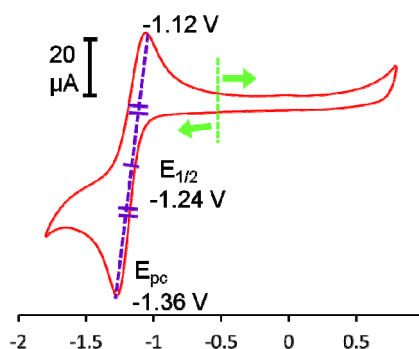
**Figure 2.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of **1** (●) with variable amounts of *p*-(CN)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>Me<sub>4</sub> (BI2) (left), and CN(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NC (BI4) (right), in CD<sub>3</sub>CN at r.t. ▲: Pd<sub>8</sub>L<sub>2</sub>, ▲: Pd<sub>4</sub>L<sub>2</sub>.



**Figure 3.** Reactions of **1** with variable amounts of bisisocyanides.

これに対し、ビスイソシアニド (BI2) を用いた場合、1 当量では  $[\text{Pd}_8(\text{dpmpm})_4(\text{BI2})](\text{BF}_4)_4$  ( $\text{Pd}_8\text{L}_2$ ) が選択的に得られ、2 当量では  $[\text{Pd}_8(\text{dpmpm})_4(\text{BI2})](\text{BF}_4)_4$  ( $\text{Pd}_8\text{L}_2$ ) と  $[\text{Pd}_4(\text{dpmpm})_2(\text{BI2})](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{Pd}_4\text{L}_2$ ) が混在し、XylINC を 4 当量用いたスペクトルと類似していた。しかし、3 当量以降はブロード化しており XylINC を過剰に加えた場合のスペクトルとは全く異なっていた (**Fig. 2 left**)。さらに詳細に検討するため、電子吸収スペクトルを測定したところ、過剰量の BI2 存在下では、XylINC の場合では低温のみで観測される構造である架橋型の  $\text{Pd}_4\text{L}_3$  が室温で観測されることが明らかとなった (**Fig. 3**)。これに対し、錯体 **1** と脂肪族ビスイソシアニド BI4 との反応では、XylINC を用いた場合と類似しており (**Fig. 2 right**)、BI4 が連結基となった

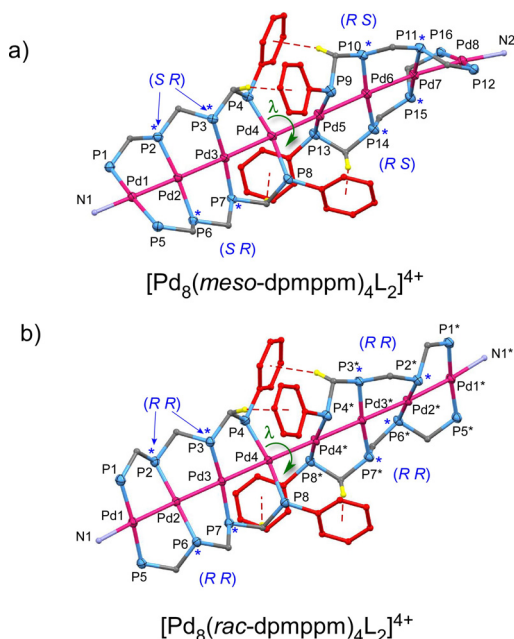
配位高分子よりも BI4 が Pd8 核両末端にキャップした単量体に平衡が偏り、溶液状態では  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmpm})_4(\text{BI4})_2](\text{BF}_4)_4$  及び  $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{BI4})_2](\text{BF}_4)_2$  が順次生成すると推定され、芳香族ビスイソシアニドとは反応性に違いが見られた (**Fig. 3**)。これは芳香族 BI に比べ脂肪族 BI はメチレン鎖が柔軟であることから配位高分子構造が不安定になることに起因すると考えられる。溶存状態における芳香族ビスイソシアニドを用いた  $\text{Pd}_8\text{L}_2$  型集積構造については、放射光を用いた X 線小角散乱等により分析を進めている。(2) Pd8 核鎖を構造単位とする配位高分子を用いた化学修飾電極(CME)の作製 Pd8 核錯体 **1** は適正クラスター価電子数 (CVE) 114 から 2 電子不足した状態で、電子が非局在化しており酸化還元活性である。また、様々なイソシアニドが配位することで Pd8 核骨格の電子状態が変化することが期待できる。そこで、錯体 **3** (L = BI2) と H<sup>+</sup> 伝導を示すポリマーであるナフィオン(Nafion)を混合した修飾用エタノール分散液を作製してグラスシーカーボンに塗布し、錯体 **3** を電極上に固定化することを試みた。-1.8 — +0.8 の範囲で電位の掃引を繰り返したところ、 $E_{1/2} = -1.21$  V (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) に一定の酸化還元波を示す化学修飾電極が作製できた (**Fig. 4**)。この還元波は錯体 **1** における  $E_{1/2} = -1.26$  V に観測された 2 電子還元波に非常に近い値を示したことから、Pd8 核錯体由来であると考えられる。この CME を用いてプロトンによる電気化学的還元反応 (水素発生) についての検討を行った。なお、Pd8 核配位高分子 **3** ではなく、錯体 **1** やその XylINC 錯体を用いた CME 電極では、明確な酸化還元応答は観測されなかった。



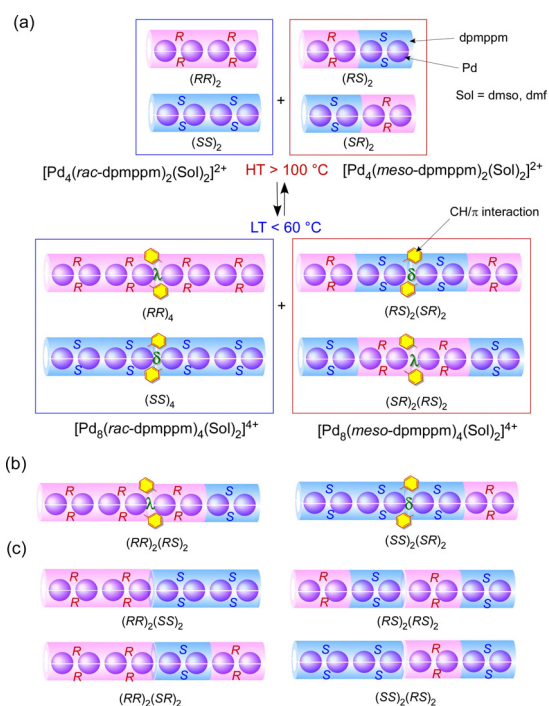
**Figure 4.** CV of GCE/Nf- $[\text{Pd}_8(\text{dpmpm})_4(\text{p}-(\text{CN})_2\text{C}_6\text{Me}_4)](\text{BF}_4)_4$  CME at a scan rate of 100 mV/s.

(3) 直鎖状 Pd4 核鎖の自己不斉認識による Pd 8 核鎖の自発的自己整列 四座ホスフィン *meso-dpmpm* を用いた直鎖状 Pd 8 核錯体  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmpm})_4]^{4+}$  は末端が配位不飽和であることから様々な有機基を導入することができ、イソニトリル(XylINC 等), CH<sub>3</sub>CN (**1**), dmf, dmsO などを組み入れた一連の Pd 8 核鎖を合成できる。これら金属鎖は 2 個の  $\{\text{M}_4(\text{meso-dpmpm})_2\}^{2+}$  ユニットが中央の

Pd-Pd 結合で自己組織化した分子と考えられ、また、これを補強するようにユニット間に4組のフェニル基とメチレン水素との C-H/ $\pi$  相互作用が存在する。これら Pd 8 核鎖は溶存状態でも安定で約 900nm に HOMO-LUMO 遷移に帰属される特徴的な吸収を示し、さらにそれらの可逆的な温度変化から、溶液中約 60°C 以下では  $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmppm})_2]^{2+}$  ユニットが熱力学的に自己整列して Pd 8 核鎖  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmppm})_4]^{4+}$  を自発的に構築することが明らかとなっていた (Fig. 5a)。rac-dpmppm を用いた場合も同様の Pd 8 核鎖  $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmppm})_4\text{L}](\text{BF}_4)_4$  (L = none, XylNC, CH<sub>3</sub>CN, dmf, dmsO) が得られ、X 線結晶解析 (Figure 5b) より 1 つの Pd 8 核鎖内では、4 つの rac-dpmppm はホモキラルであることが明らかとなった。Pd 4 核ユニットの接合部で生じる中央の C<sub>2</sub> 不斉はリン原子が RR 体の場合  $\lambda$ , SS 体の場合  $\delta$  である (Fig. 5)。このような不斉誘導は meso-dpmppm を用いた場合にも見られ、4 つのホスフィンの中央寄りのリン原子の不斉が R の場合には C<sub>2</sub> 不斉は  $\lambda$ , S の場合には  $\delta$  となる。  $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmppm})_4]^{4+}$  と  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmppm})_4]^{4+}$  を dmf 中に溶解し 140°C に加熱すると 3 種の立体異性体である Pd 4 核ユニット  $[\text{Pd}_4(\text{rac-R,R-dpmppm})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}_4(\text{rac-S,S-dpmppm})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}_4(\text{meso-R,S-dpmppm})_2]^{2+}$  が生じるが、室温に戻すと元の Pd 8 核鎖のみが生成することが明らかとなった。これは Pd 4 核鎖が互いに不斉認識を通じて自己集合すること (Chiral Sorting) を示しており大変興味深い (Fig. 6)。得られた Pd 8 核鎖の電気化学的挙動や水素イオンの電気化学的還元反応による水素発生についても研究を行っている。



**Figure 5.** X-ray crystal structures of (a)  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmppm})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$  and (b)  $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmppm})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ , both showing  $\lambda$  configuration of the central C<sub>2</sub> chiral structures constructed by the two Pd<sub>4</sub> units.



**Figure 6.** (a) Self-chiral recognition between  $[\text{Pd}_4(\text{rac-dpmppm})_2(\text{dmf})_2]^{2+}$  with  $(\text{RR})_2$  and  $(\text{SS})_2$  isomers and  $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmppm})_2(\text{dmf})_2]^{2+}$  with  $(\text{RS})_2$  isomer, to afford  $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmppm})_4(\text{dmf})_2]^{4+}$  with  $(\text{RR})_4$  and  $(\text{SS})_4$  isomers and  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmppm})_4(\text{dmf})_2]^{4+}$  with  $(\text{RS})_2(\text{SR})_2$  and  $(\text{SR})_2(\text{RS})_2$  isomers. (b) The stereoisomers not formed:  $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmppm})_2(\text{meso-dpmppm})_2(\text{dmf})_2]^{4+}$  with  $(\text{RR})_2(\text{RS})_2$  and  $(\text{SS})_2(\text{SR})_2$  forms. (c) The stereoisomers not formed:  $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmppm})_4(\text{dmf})_2]^{4+}$  with  $(\text{RR})_2(\text{SS})_2$  isomer and  $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmppm})_4(\text{dmf})_2]^{4+}$  with  $(\text{RS})_2(\text{RS})_2$  isomer, and  $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmppm})_2(\text{meso-dpmppm})_2(\text{dmf})_2]^{4+}$  with  $(\text{RR})_2(\text{SR})_2$  and  $(\text{SS})_2(\text{RS})_2$  forms

(4) 単層・多層 CNT 表面への Pd8 核鎖等の担持 SW/MW CNT 表面への Pd8 核鎖の担持を目的に、電子顕微鏡 (TEM) 観察を併用した条件探索を開始したが、現在のところ有効な TEM 像を得るには至っていない。今後も研究を続けると同時に、SW CNT 内部に金属鎖が挿入される可能性についても探索を続ける予定である。

## 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 11 件)

① K. Nakamae, M. Tanaka, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, and T. Tanase, A Fluxional C<sub>8</sub>H<sub>6</sub> Cluster Supported by Bis(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with CO<sub>2</sub>, *Chem. Eur. J.* 23 (2017), 23, 9457-9461. (査読あり)

DOI: 20.1002/chem.201702071

② B. Kure, M. Sano, N. Watanabe, T. Nakajima, and T. Tanase, Synthesis and Reactivity of

Thiolate-bridged  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{M}^{\text{I}}$  Heterodinuclear Complexes (M = Rh, Ir) with an S-Bidentate  $\text{NiP}_2\text{S}_2$  Metalloligand, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017) 4097-4109. DOI: 20.1002/chem.201701437, (査読あり)

③ T. Tanase, K. Yamamoto, R. Hatano, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, and T. Nakajima, Linear Triplatinum Tetrahydride Complex Supported by Triphosphine Ligands,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-H})_2(\text{H})_2(\mu\text{-dpmp})_2](\text{BF}_4)_2$  {dpmp = bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine}, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017), 1422-1426. (査読あり) DOI: 20.1002/ejic.201601505

④ M. Tanabe, R. Yumoto, T. Yamada, T. Fukuta, T. Hoshino, K. Osakada, and T. Tanase, Planar  $\text{PtPd}_3$  Complexes Stabilized by Three Bridging Silylene Ligands, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 1386-1392. DOI: 20.1002/chem.201604502 (査読あり)

⑤ T. Tanase, K. Morita, R. Otaki, K. Yamamoto, Y. Kaneko, K. Nakamae, B. Kure, and T. Nakajima, Chiral Self-Recognition between Stereogenic Tetrapalladium Units Affording  $\text{Pd}_8$  Chains Supported by Homochiral Tetrachosphines, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 524-528. DOI: 20.1002/chem.201605146 (査読あり)

⑥ 中島, 棚瀬, 分子性金属鎖の化学—分子デバイスのための金属ワイヤーを目指して—, *化学* 72 (2017) 66-67. (査読なし)

⑦ T. Tanase, K. Yamamoto, K. Nakamae, B. Kure, and T. Nakajima, Synthesis and Structure of Trihydride Hexaplatinum Complex Supported by Triphosphine Ligands,  $[\text{Pt}_6(\mu\text{-H})(\text{H})_2(\mu\text{-dpmp})_4]\text{-BH}_4$  (dpmp = bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine), *J. Organomet. Chem.*, 814, (2016) 35-41. (査読あり)

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.04.031

⑧ T. Nakajima, Y. Kawasaki, B. Kure, and T. Tanase, Homo- and Heterodinuclear Rh and Ir Complexes Supported by  $\text{SN}_n$  Mixed-Donor Ligands ( $n = 2-4$ ): Stereochemistry and Coordination-Site-Exchange Reactions of  $\text{Cp}^*\text{M}$  (M = Rh, Ir), *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 4701-4710. (査読あり)

DOI: 10.1002/ejic.201600722

⑨ T. Nakajima, C. Yamashiro, M. Taya, B. Kure, and T. Tanase, Systematic Synthesis of Di-, Tri-, and Tetranuclear Homo- and Heterometal Complexes Using a Mononuclear Copper Synthone with a Tetradentate Amino Alcohol Ligand, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 2764-2773. (査読あり)

DOI: 10.1002/ejic.201600142

⑩ T. Tanase, K. Koike, M. Uegaki, S. Hatada, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, and T. Nakajima, Electron-rich Linear Triplatinum Complexes Stabilized by a Spinning Tetrachosphine, Tris(diphenylphosphinomethyl)phosphine, *Dalton Trans.* 45 (2016) 7209-7214. (査読あり)

DOI: 10.1039/c6dt00624h

⑪ T. Nakajima, S. Noda, M. Sakamoto, A.

Matsui, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, and T. Tanase, Oxidative Addition of Aromatic *ortho* C-H Bond of Tetrachosphine to Asymmetric Diiridium(I) Centers, *Dalton Trans.* 45 (2016) 4747-4761. (査読あり) DOI: 10.1039/c5dt04725k

[学会発表] (計6件)

① T. Tanase, 'Self-Alignment of Low-Valent Palladium Chains with *meso/rac*-tetrachosphine, Self-Chiral Recognition of  $\text{Pd}_4$  Units', 4th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, 2017/12/12, Hong Kong, China. (招待講演)

② T. Tanase, 'Self-Alignment of Low-Valent Palladium Chains with *meso/rac*-tetrachosphine, Self-Chiral Recognition of  $\text{Pd}_4$  Units', 4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2017/11/29, Fukuoka-Miyazaki, Japan. (招待講演)

③ T. Tanase, 'Multinuclear Metal Centers Constrained by Linear Polyphosphines', 11<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2017/0/10, Nagoya, Japan. (招待講演)

④ 棚瀬 知明, 直鎖状多座ホスフィンにより構造規制された遷移金属クラスター—分子性金属鎖の化学を中心に—, 第50回有機金属若手の会夏の学校, 2017/8/8, 札幌. 招待講演)

⑤ T. Tanase, 'Multinuclear Metal Centers Constrained by Linear Polyphosphine, The 3<sup>rd</sup> Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, 2016/8/4, Taipei (Taiwan). (招待講演)

⑥ B. Kure, M. Sano, N. Watanabe, K. Nakamae, T. Nakajima, and T. Tanase, Systematic Synthesis of Heterodinuclear Complexes with  $\text{NiM}(\mu\text{-SR})_2$  (M = Rh, Ir) and Their Reactivity toward Organic Substrates, 27th International Conference on Organometallic Chemistry, 2016/7/21, Melbourne (Australia).

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~tanase/>

TanaseGroup/

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

棚瀬 知明 (TANASE, Tomoaki)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号: 50207156