

平成 21 年 4 月 27 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18064011

研究課題名（和文）遷移金属多核錯体の高精度金属核配列制御

研究課題名（英文）Fine Control of Metal Arrangement in Transition Metal Clusters

研究代表者

村橋 哲郎（MURAHASHI TETSURO）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40314380

研究分野：有機金属化学・無機化学

科研費の分科・細目：基礎科学・無機化学

キーワード：金属錯体 クラスタ 金属核配列 - 配位 精密合成

1. 研究計画の概要

金属原子団の構造を高精度に 1 次元配列制御、2 次元配列制御することは、「ナノワイヤー」や「ナノシート」等の新機能性物質・材料への夢を実現する鍵であるが、その分子科学的配列法は未発達である。本研究では、既存の金属の自発的自己集合法では達成できない、高精度の金属の 1 次元および 2 次元の規則配列法を確立することを目指して研究を進めている。具体的には、共役 π 系不飽和炭化水素を「分子テンプレート」として利用した新しい化学的手法を開発し、分子中で金属核配列を精密に制御することを目指す。また、次元あるいは 2 次元の金属規則配列をもとにした、新しい物性、反応性、触媒作用の基礎科学へと展開し、新機能性物質・材料の概念の創出を探っていく。

2. 研究の進捗状況

これまでに得た成果のうち、主要な成果は次のとおりである。

屈曲型 1 次元金属ワイヤー分子の創製

1 次元金属ワイヤーの高精度金属核配列制御を指向して、狙った位置での金属鎖の屈曲を実現できるかどうか検討した。1,2-ビス(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ベンゼン(*o*-BPBB)を鋳型配位子として用いたところ、2箇所 30°屈曲した弓形パラジウム 4 核鎖が形成されることを明らかにした。弓形パラジウム鎖を含む *o*-BPBB サンドイッチ化合物の構造は、X 線構造解析によって決定している。この結果は、屈曲した π -共役骨格を持つ不飽和炭化水素配位子を鋳型配位子として用いることで、1 次元金属鎖を決まった角度（今回の場合は 30°）で折り曲げることが

可能であることを示している。

1 次元金属ワイヤーと 2 次元シートの間の相互変換を達成

4 核鎖パラジウム骨格を有するビスペリレンパラジウム 4 核錯体とシクロオクタテトラエンを反応させると片側のペリレンがシクロオクタテトラエンと交換し、その際に鎖状四核パラジウムが菱形状に骨格転位を起こすことを明らかにした。さらに生成したペリレン-シクロオクタテトラエン混合サンドイッチ錯体とジフェニルオクタテトラエンとの反応により、ペリレンとシクロオクタテトラエンがともにテトラエンと交換し、菱形状 4 核パラジウムは鎖状に戻ることも示した。

1 次元金属鎖サンドイッチ化合物のレドックス誘起構造変換を解明

共役ポリエン配位子がパラジウム 4 核鎖を挟み込んで生じる 1 次元金属鎖サンドイッチ錯体が 2 電子レドックスを起こし、特異な構造変換を起こすことを明らかにした。すなわち、ポリエン-パラジウム 4 核鎖錯体は、2 電子還元過程で片側のポリエン配位子がスライドし、上下のポリエン配位子が非対称型でパラジウム 4 核鎖に結合した還元型サンドイッチ錯体へと変換することを明らかにした。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

本研究では、金属原子団の構造を高精度に制御することを目指して研究を進めている。現在までに、挙げた成果のうち、主要な成果として屈曲型 1 次元鎖の合成を実現し、*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に成果を論文発表した。

また、1次元金属鎖と2次元金属シート間の相互変換を不飽和炭化水素鑄型を交換することにより実現できることを初めて実証し、この成果も *Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に論文発表した。また、1次元金属鎖サンドイッチ化合物のレドックス誘起構造変換について初めて明らかにし、*Chem. Commun.* 誌に成果を論文発表した。

いずれの成果も、金属原子団の構造を高精度に制御するための極めて重要な基礎的知見を与えるものであり、本研究は順調に進捗していると考えている。

4. 今後の研究の推進方策

今後は、これまでに得られた知見を元にして、金属原子団の構造を高精度に制御する手法の確立を目指す。特に解明に力を入れる点として、1次元金属鎖化合物のレドックス誘起構造変換を利用した金属原子団制御の可能性を探る研究をおこなう。レドックスによって精緻に金属原子団の配置を制御することができれば、新しい金属集合体の構築方法の原理につながると考えられる。また、多様な金属原子に対して、本研究で開発している方法が適用できるかどうかについても明らかにしていく予定である。

5. 代表的な研究成果

(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5件)

T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, Discrete Sandwich Compounds of Monolayer Palladium Sheets, *Science*, 313, 1104-1107, 2006、査読有

Y. Tatsumi, K. Shirato, T. Murahashi, S. Ogoshi, H. Kurosawa, Sandwich Complexes Containing Bent Palladium Chains, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 45, 5799-5803, 2006、査読有

T. Murahashi, T. Nagai, H. Nakashima, T. Tomiyasu, H. Kurosawa, Dinuclear Addition of the Pd-Pd Moieties to 1,3-Dienes, *Chem. Lett.*, 754-755, 2006、査読有

T. Murahashi, N. Kato, T. Uemura, H. Kurosawa, Rearrangement of a Pd₄ Skeleton from a 1D Chain to a 2D Sheet on the Face of Perylene or Fluoranthene Ligand Caused by Exchange of the Binder Molecule, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3509-3512, 2007、査読有

Y. Tatsumi, T. Murahashi, M. Okada, S. Ogoshi, H. Kurosawa, A Stable Zerovalent

Palladium Chain Enveloped by a π -Electron Sheath of Conjugated Polyene Ligands, *Chem. Commun.* 477-479, 2008、査読有

[学会発表](計9件)

白戸克典・辰巳泰基・村橋哲郎・黒沢英夫、1,2-ビス(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ベンゼンパラジウム四核鎖サンドイッチ錯体の異性化反応、第87春季年会、吹田、2007

村橋哲郎・加藤尚弘・上村朋史・井上亮・辰巳泰基・生越専介・黒沢英夫、不飽和炭化水素配位子上での4核パラジウムの1D鎖から2Dシートへの形状変換、第54回有機金属化学討論会、2007、広島

白戸克典・辰巳泰基・村橋哲郎・生越専介・黒沢英夫、*o*-フェニレンを含有する共役ポリエー系配位子を用いたパラジウム複核錯体の合成と構造、第57回錯体化学討論会、2007、名古屋

井上亮・加藤尚弘・上村朋史・辰巳泰基・村橋哲郎・生越専介・黒沢英夫、 μ_4 -シクロオクタテトラエン配位子を有する菱形4核パラジウム錯体の合成と構造、第57回錯体化学討論会、2007、名古屋

T. Murahashi, M. Fujimoto, Y. Hashimoto, R. Inoue, K. Chiyoda, T. Uemura, Y. Kawabata, S. Ogoshi, H. Kurosawa, Organometallic Sandwich Clusters Containing Triangular Tripalladium Cores, 第88春季年会アジア国際シンポジウム、2008、東京

T. Murahashi, Multinuclear Sandwich Complexes of Palladium, 23rd International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2008), 2008, Rennes

美野裕香里・千代田幸治・福島あづさ・村橋哲郎・生越専介・黒沢英夫、サンドイッチ型トリエンパラジウム3核鎖錯体の構造—分子間相互作用の影響、第58回錯体化学討論会、2008、金沢

T. Murahashi, Assembling and Shaping of Multiple Metal Atoms by Unsaturated Hydrocarbons, Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2008, 北京

福島あづさ・松谷晃男・白戸克典・村橋哲郎・生越専介・黒沢英夫、2つのパラジウム2核ユニットを持つサンドイッチ型錯体の合成、日本化学会第89春季年会、2009、船橋