

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18H03914

研究課題名(和文) 金属集合系の精密分子設計とナノ集合体の次元制御による新物質創成

研究課題名(英文) New Materials Fabricated by Nano-Scale Dimensional Integration of Finely Constructed Multinuclear Metal Systems

研究代表者

棚瀬 知明 (TANASE, Tomoaki)

奈良女子大学・その他部局等・名誉教授

研究者番号：50207156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,100,000円

研究成果の概要(和文)：構造規制された金属集合系はナノ分子素子を創成する上での機能モジュールとして重要である。本研究では、次元集積を念頭に多座ホスフィン配位子による新奇な遷移金属集合系の精密分子設計と新機能の発現を目指し、(1) PCP及びPNPユニットを含む直鎖状四座ホスフィン配位子を系統的に合成し、それらを用いて(2) Pd, Ptを含む低原子価分子性金属鎖の開発とそれらの一次元自己集合に伴う反応性の解明、(3) d10, d8閉殻金属イオンの集積と物性・反応性、(4) 銅ヒドリド多核錯体の創出と二酸化炭素の水素化やギ酸の分解反応等への触媒応用、に関する研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見出された、(1) 直鎖状四座ホスフィンに支持されたPd4核鎖の不斉認識を介した一次元自己整列によるPd8核鎖の創成、はこれまでにない新奇な次元制御された金属集合系の自己集合挙動であり、分子性金属鎖の拡張に関する重要な知見として学術的に意義がある。また、同様の直鎖状四座ホスフィンが、(2) かご状銅9核及び16核クラスターを安定化することは未開拓な学術分野の進展に貢献するだけでなく、(3) 銅2核及び4核錯体が二酸化炭素の水素化によるギ酸生成やギ酸の水素と二酸化炭素への分解を触媒するという成果はカーボンニュートラルに関する元素戦略の観点から社会的に意義深い。

研究成果の概要(英文)：Structurally constrained multinuclear metal assemblies are important functional modules for atomically precise nano-structured molecular devices. This project utilized multidentate phosphine ligands to establish fine-tunable molecular designs of dimensionally controlled multinuclear transition metal systems with new functions, and carried out (1) synthesis of systematic linear tetraphosphine ligands containing PCP and PNP units, that have been applied to the studies on (2) low-valent Pd and Pt molecular metallic chains and their reactions and property through 1D self-assembly, (3) synthesis of d10 and d8 closed-shell metal centers and their reactions and property, and (4) multinuclear copper hydride complexes and their utilization in catalytic hydrogenation of carbon dioxide and decomposition of formic acid.

研究分野：有機金属・錯体化学

キーワード：多核金属錯体 ナノ分子 遷移金属 多座ホスフィン 次元制御 分子性金属鎖 銅ヒドリドクラスター
触媒反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現代社会では、貴金属を中心とした金属や金属酸化物が、種々の工業触媒、燃料電池等の電極触媒、自動車の排ガス浄化触媒、さらには多岐にわたる電子材料として広く使用されているが、貴金属資源の有限性や埋蔵地域の偏在性から、貴金属材料の高効率化による使用量の低減や循環、さらにはそれらの卑金属による代替材料の開発は次代の循環型社会構築に向けて重要な課題である。特に近年、金属材料の超微細加工は高集積・高機能・高効率化という観点から注目を集めており、金属材料の高機能化や代替を目指す場合、金属集合系が持つ機能の本質を原子レベルで抽出し、その理解を踏まえて原子レベルでの材料設計を行うことが不可欠である。この点でボトムアップ型の分子科学的手法がもつ潜在能力は大きく、数 nm 程度のいわゆるナノオーダーで金属集合系を創成する分子科学の発展が大いに期待される所であり、さらにそれらの拡張と集積(超分子化)による戦略的な物質創成手法の開拓により、様々な形態に次元制御されたナノ集合体の精密設計が可能になるものと予想される。しかし実際には、ナノオーダーで構造規制された低原子価金属クラスター分子は一般に不安定で、その精密設計や単離・精製が合成化学的に困難であることから、多座配位子の新規開発を基盤とした新しい創意工夫が必要となり研究例は依然少ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、次元集積を念頭に置いた多座ホスフィン配位子により金属集合系(構造単位)の精密分子設計を総合的に行い、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、さらには、それら構造単位を次元制御されたナノ空間に拡張・集積(超分子化)することで新たな分子性金属ナノ材料創成の手法を開拓する。

3. 研究の方法

以下の手順に従って研究を行った、(1) 直鎖状多座ホスフィン配位子の系統的合成、(2) 直鎖状多座ホスフィン配位子に支持された Pd, Pt を中心とした低原子価分子性金属鎖の合成と、それらの動的自己集合による組織化、(3) 直鎖状多座ホスフィン配位子を用いた d^{10} , d^8 閉殻金属中心の集積に伴う物性及び反応性の開拓、(4) 直鎖状多座ホスフィン配位子に支持された銅ヒドリド多核錯体の合成と触媒反応への応用。金属集合系の分析は種々の分光分析、X線結晶構造解析、DFT 法による理論計算等により行った。

4. 研究成果

(1) 直鎖状多座ホスフィン配位子の系統的合成^[1]

金属間の相互作用が強くなるよう単原子 (C, N) で連結したビスホスフィン部位を含む直鎖状四座ホスフィン系を系統的に合成した。新規に合成した多座ホスフィン、 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ($n = 1$ (dpmppm), 2 (dmpmpe), 3 (dpmppp), 4 (dpmppb)), $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})-\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (R = Bn (dpmppmNBn), 2-Pc (dpmppmNPc)), $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{N}(4-\text{RC}_6\text{H}_4)-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (R = H (dpmppan), F (dpmppanF), Me (dpmppanMe), OMe (dpmppanOMe))、は内側の2個のリン原子上に不斉中心があるため *meso* (RS) 及び *rac* (RR/SS) の立体異性体が存在し、これらは分別結晶化法により分離した。なお、*rac*-dpmppm は環状 Pd 4 核錯体 $\{[\text{Pd}_2\text{Cl}_2((R^*, R^*)\text{-dpmppm})((R^*)\text{-Binac})_2](\text{OTf})_4\}$ の結晶化を利用して光学分割した^[2]。

(2) 直鎖状多座ホスフィン配位子に支持された低原子価分子性金属鎖の合成と動的自己集合による組織化^[3-7]

直鎖状四座ホスフィン dpmppm に支持されたパラジウム 8 核鎖^[3]：四座ホスフィン *meso*-dpmppm を用いることで直鎖状 Pd 8 核錯体 $[\text{Pd}_8(\text{meso}\text{-dpmppm})_4]^{4+}$ (11) を合成し、錯体 11 の配位不飽和末端に様々な配位子を導入することで一連の Pd 8 核錯体 $[\text{Pd}_8(\text{meso}\text{-dpmppm})_4(\text{L})_2]^{4+}$ 及び $[\text{Pd}_8(\text{meso}\text{-dpmppm})_4(\text{X})_2]^{2+}$ (L = イソシアニド (XyINC (13a) 等), MeCN (12a), dmf (12b), dmsO (12c); X = Cl (14a), CN (14b), N₃ (14c), SCN (14d)) を合成した。これら金属鎖は2つの $[\text{Pd}_4(\text{meso}\text{-dpmppm})_2]^{2+}$ ユニットが中央の Pd-Pd 電子不足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/ π 相互作用が存在する。Pd₈ 鎖は溶存状態でも安定で約 900 nm に HOMO-LUMO 遷移に帰属される特徴的な吸収を示す。HOMO は中央の二つの Pd 原子間に反結合性相互作用が存在する $d\sigma^*$ 軌道であり、LUMO は中央の Pd 間に σ 結合性相互作用が存在することから、この遷移は金属鎖内 CT と解釈される。吸収エネルギーと中央の Pd-Pd 間距離には末端配位子(中性配位子とアニオン性配位子)によって2通りの相関がみられ、さらに DFT 法により計算された HOMO-LUMO ギャップにも同様の関係が見出された。吸収強度は低温で大きく温度の上昇(60 以下)に伴って小さくなる可逆変化を示し、これは電子遷移と振動がカップルした現象と捉えることができる。さらに、温度可変 NMR の結果から、100 以上の高温では二つの $\{\text{Pd}_4(\text{meso}\text{-dpmppm})_2\}^{2+}$ ユニットに開裂するが、約 60 以下では $\{\text{Pd}_4(\text{meso}\text{-dpmppm})_2\}^{2+}$ ユニットが熱力学的に自己整列して Pd₈ 鎖 $\{\text{Pd}_8(\text{meso}\text{-dpmppm})_4\}^{4+}$ を自発的に構築することが明らかとな

った。 *rac*-dpmpm を用いた場合も同様の $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmpm})_4(\text{L})_2]^{4+}$ 及び $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmpm})_4(\text{X})_2]^{2+}$ (L = none (**21**), XyINC (**23a**), MeCN (**22a**), dmf (**22b**), dmsO (**22c**), X = Cl (**24a**) 等) が得られ, X 線結晶解析より 1 つの Pd₈鎖内では, 4 つの *rac*-dpmpm 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 C₂ 不斉はリン原子が (R,R) 体の場合 λ (M), (S,S) 体の場合 δ (P) である。このような不斉誘導は *meso*-dpmpm 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 C₂ 不斉は λ (M), S の場合には δ (P) となる。

不斉認識を介した Pd₄ ユニットの自己整列による Pd₈ 鎖の生成^[3]: $[\text{Pd}_8(\text{rac-dpmpm})_4(\text{Sol})_2]^{4+}$ (**22**) と $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmpm})_4(\text{Sol})_2]^{4+}$ (**12**) (Sol = MeCN, dmf, dmsO) の混合物を DMF 中に溶解させ 100 °C 以上に加熱すると, 3 種の立体異性体である Pd 4 核鎖ユニット $[\text{Pd}_4((R,R)\text{-dpmpm})_2]^{2+}$ 及び $[\text{Pd}_4((S,S)\text{-dpmpm})_2]^{2+}$, $[\text{Pd}_4((R,S)\text{-dpmpm})_2]^{2+}$ が生じるが, 室温に戻すと元の Pd₈ 鎖のみが生成することが温度可変 NMR より明らかとなった。これは, Pd₄ 鎖が互いに不斉認識し自己整列するという興味深い現象であるが, 中央連結部の C-H/π 相互作用と金属鎖の結合電子を通した両末端間のコミュニケーションが自己整列を誘起している。なお, DFT 法を用いた理論計算により, 2 つの Pd₄ 鎖の連結には, Pd 原子鎖内での流動的な電子移動による非同在化された共有結合性相互作用とともに, 中央の Pd 原子間の金属間親和力や配位子間の C-H/π 相互作用等の分散力に基づく非共有結合性相互作用が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

Pd₈ 鎖を連結した動的 1 次元配位高分子^[3]: Pd 8 核鎖の反応性については *meso*-dpmpm に支持された錯体を用いて研究を行った。まず, **12a** は 2 当量のイソシアニドと速やかに反応して **13** となり, さらに過剰のイソシアニドを加えると Pd 4 核錯体 $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{RNC})_2]^{2+}$ (**25**) に開裂し, さらに低温では非対称の $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{RNC})_3]^{2+}$ (**26**) となる。この反応を利用して 1 次元に剛直なビスイソシアニド (BI = 2,3,5,6-tetramethylphenyl-1,4-bis(isocyanide)) を用いると, アセトニトリル中で **12a** は配位高分子 $\{[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmpm})_4(\text{BI})](\text{BF}_4)_4\}_n$ (**27**) となり, さらに加えることにより逐次的に $\{[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{BI})](\text{BF}_4)_2\}_n$ (**28**), $\{[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{BI})_{1.5}](\text{BF}_4)_2\}_n$ (**29**) を与えることが分光分析により明らかとなった。特に, Pd₈ 鎖配位高分子 (**27**) は, DOSY NMR から求められた自己拡散係数から, Pd₈ 鎖が約 50 個 (> 100 nm) 連結した動的平均構造をとると推定され, 溶存状態における動的自己集合現象に興味を持たれる。

Pd₈ 鎖の酸化還元特性^[3]: 金属鎖の電子状態から予想されるように Pd₈ 核錯体 **12a**, **13** は非常に広い電位窓 (-0.1 ~ -1.8 V vs Fc/Fc⁺) で $\{\text{Pd}_4\}^{4+}$ から $\{\text{Pd}_4\}^0$ まで多様な酸化状態をとることがサイクリックボルタモグラム (CV) 測定等により明らかとなった。特に, 還元反応では, Pd₈ 鎖を保持したまま 2 段階 1 電子還元 ($\{\text{Pd}_8\}^{4+} \rightarrow \{\text{Pd}_8\}^{3+} \rightarrow \{\text{Pd}_8\}^{2+}$) を受け最終的に $[\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2]$ を生じる。この中で, **12a** の 2 電子還元体はコバルトセン (CoCp₂) による試薬還元でも生成し, 近赤外領域 (1201 nm) に特徴的な吸収を示す。非常に反応性が高く不安定なため単離することができなかったが, モデル化合物による DFT 法による構造最適化から, $[\text{Pd}_8(\text{meso-dpmpm})_4]^{2+}$ (**30**) の電子不足構造 (110e) を有すると推定される。これは **12a** の LUMO ($(\sigma^*\sigma^*\sigma^*)\sigma(\sigma^*\sigma^*\sigma^*)$) に収容された電子を安定化するために末端配位子が解離するものと解釈される。

Pd₈ 鎖の反応性, 電気化学的水素発生とフラーレンの取り込み^[4,5]: 理論計算より Pd₈ 鎖は中央部が電子豊富な形式酸化数が (L-Pd^IPd^{0.5}Pd^{0.5}Pd⁰-)₂ の状態が示唆されており, 実際に錯体 **12a** はテトラシアノエチレン (TCNE) や HBF₄ と速やかに反応し, Pd 4 核錯体 $[\text{Pd}_4(\eta^2\text{-tcne})(\text{MeCN})(\text{meso-dpmpm})_2]^{2+}$ (**31**), $[\text{Pd}_4(\text{H})(\text{MeCN})_2(\text{meso-dpmpm})_2]^{3+}$ (**32**) を与える。これらは Pd₈ 鎖中央部が開裂時に生じる末端 Pd⁰ 中心に求電子剤が酸化的付加した構造をもつ。また, 錯体 **32** は電気化学的に 1 電子還元を受けたのち, 2 分子間で水素を放出して Pd₈ 鎖を再生し, この機構を利用した電気化学的水素発生触媒への応用も行った^[4]。

このような Pd₈ 鎖の求核的な反応性を調べるなかで, C₆₀ や C₇₀ のフラーレン分子が金属鎖の中央に捕捉される興味深い反応を見出した。 *meso*-dpmpm を用いた錯体 **12a**, **13a** は C₆₀ あるいは C₇₀ と反応し, $[\{\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{L})\}_2(\text{C}_{60})]^{4+}$ (L = MeCN (**33**), XyINC (**34**)) 及び $[\{\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{L})\}_2(\text{C}_{70})]^{4+}$ (L = MeCN (**36**), XyINC (**37**)) を与える^[5]。この反応では, フラーレンを過剰量加えても, Pd₄ 鎖と C₆₀ の 1:1 付加体は全く生成しない。錯体 **33** は 2 つの $\{\text{Pd}_4(\text{meso-dpmpm})_2(\text{L})\}^{2+}$ フラグメントが一つの C₆₀ 分子を η²:η² 架橋構造を介して捕捉していることが明らかとなった。 Pd₈ 鎖は錯体 **31** で見られた非対称型 Pd-Pd₃ 構造を有しており, 形式的に C₆₀ 分子が Pd₈ 鎖の中央部に酸化的付加 (または挿入) した構造となっている。 *rac*-dpmpm に支持された **22a** と C₆₀ との反応からも同様に $[\{\text{Pd}_4(\text{rac-dpmpm})_2(\text{L})\}_2(\text{C}_{60})]^{4+}$ (L = MeCN (**35**)) が得られた。 また, *rac*-dpmpm の光学分割を行うことで, キラルな Pd₈ 鎖 $[\text{Pd}_8((R^*,R^*)\text{-dpmpm})_4(\text{MeCN})_2]^{4+}$ (**22_{RR}**, **22_{SS}**) の合成に成功し^[2], それらを用いることでフラーレン C₆₀ を金属鎖中央に捕捉したキラルボール $[\{\text{Pd}_4((R^*,R^*)\text{-dpmpm})_2(\text{MeCN})\}_2(\text{C}_{60})]^{4+}$ (**35_{RR}**, **35_{SS}**) を合成した。興味深いことに, キラルな錯体 **35_{RR}**, **35_{SS}** と **35** の分光データは CD 以外すべて同一であることから, 溶液中で $\{\text{Pd}_4((R,R)\text{-dpmpm})_2\}^{2+}$ と $\{\text{Pd}_4((S,S)\text{-dpmpm})_2\}^{2+}$ の錯体分子間でのスクランブルは全く起こらないことが示された。さらに, CD₃CN 中で **33** と **22a** の 1:1 混合物の ³¹P{¹H} NMR を測定したところ, **33**, **35**, **12a**, **22a** のほぼ等量混合物のスペクトルが観測され, これは溶液中で, *meso*- 及び *rac*-dpmpm に支持された Pd 8 核錯体が, C₆₀ を互いに中央の Pd

Pd 間に捕捉しては、自己集合を介して放出しもとの金属鎖を再生するという極めて興味深い平衡状態にあることを示している。

四座ホスフィン dpmppan に支持されたパラジウム・白金混合金属 4 核鎖^[6,7]：金属 4 核鎖ユニットの電子状態を調節する目的で中央部に N 原子架橋を含む直鎖状四座ホスフィン *rac*-dpmppan を新たに合成した。*rac*-dpmppan と [Pd₂(XyINC)₆](PF₆)₂ 及び Pd(dba)₂ を 2:1:2 の比で反応させることにより Pd 4 核鎖 [Pd₄(*rac*-dpmppan)₂(XyINC)₂]²⁺ (**38**) が得られる。錯体 **38** は金属-金属結合で連結した Pd₄ 鎖がやや湾曲した構造をもち、中央の Pd-Pd 間距離は両端よりも短くなっている。また、錯体 **38** に [Pt₃(XyINC)₆] (1/3 eq.) を作用させると、酸化還元反応を経た末端金属置換反応が段階的に起こり、[PtPd₃(*rac*-dpmppan)₂(XyINC)₂]²⁺ (**39**), [PtPd₂Pt(*rac*-dpmppan)₂(XyINC)₂]²⁺ (**40**) が得られる。また、*rac*-dpmppan と [Pt₂(XyINC)₆](PF₆)₂ 及び Pd(dba)₂ を反応させた場合には、Pt₂Pd₂ の金属鎖をもつ [Pt₂Pd₂(*rac*-dpmppan)₂(XyINC)₂]²⁺ (**41**) が選択的に得られ、[Pt₃(XyINC)₆] との反応により [Pt₂PdPt(*rac*-dpmppan)₂(XyINC)₂]²⁺ (**42**) に変換される。このように *rac*-dpmppan を用いた場合には、これまで dpmpm では合成できなかった Pd₄, PtPd₃, PtPd₂Pt, Pt₂Pd₂, Pt₂PdPt の組成をもつ一連の混合金属 4 核鎖が得られることが明らかとなった。このような混合金属ユニットは導入する Pt 原子の数とその位置により HOMO, LUMO 近傍の電子状態が系統的に精密制御され、金属鎖の HOMO (dσ*σσ*) LUMO (dσ*σ*σ*) 遷移に由来する特徴的な電子遷移のエネルギーが 635 nm (**38**: Pd₄), 601 nm (**39**: PtPd₃), 584 nm (**40**: PtPd₂Pt), 527 nm (**41**: Pt₂Pd₂), 510 nm (**42**: Pt₂PdPt) と変化する。これは、あたかも合金のような金属鎖を構築した珍しい例といえる。最近では、アニリンのフェニル基の 4 位にメトキシ基を導入することで *meso* 体の配位子 (*meso*-dpmppanOMe) を合成し、この場合には、Pd₄ (**43**), PtPd₃ (**44**), PtPd₂Pt (**45**) 鎖だけでなく、*rac* 体と異なった PdPt₂Pd 鎖 (**46**) が合成でき、さらに Pt₃Pd (**47**), Pt₄ 鎖 (**48**) へと変換できることを見出した。これらを構造単位とした金属鎖の拡張に期待がもたれる。

(3) 直鎖状多座ホスフィン配位子による d¹⁰, d⁸ 閉殻金属中心の集積に伴う物性及び反応性^[8-11]

本項目では、*rac*-dpmpm を用いた Cu(I), Ag(I), Pt(II) を含む多核錯体 [Cu₂(*rac*-dpmpm)(L)₂]²⁺ (**50**: L = ジイミン系配位子), [PtAg₂Pt(C₂Ph)₄(*rac*-dpmpm)₂]²⁺ (**51**) を合成し、その光物性について研究を行った。また、*meso*-dpmpm や *meso*-dpmpmNBn を用いることで Rh(I), Ir(I) を含む電子不足 2 核錯体, [M₂Cl₂(*meso*-dpmpm or dpmpmNBn)L] (**52**: M = Rh, Ir; L = CO, RNC) を合成しその反応性と触媒応用について検討した。M(II)M'(I) 異種金属 2 核中心を含む [MCl₂M'(RNC)₂(*meso*-dpmpm)]⁺ (**53**: M = Ni, Pd, Pt; M' = Rh, Ir) も合成し、ヒドロシリル化反応における触媒活性を調べた。

(4) 直鎖状多座ホスフィン配位子に支持された銅ヒドリド多核錯体の合成と触媒反応^[12-17]

銅ヒドリド多核錯体：銅ヒドリドクラスターは貴金属代替材料として水素化触媒や水素吸蔵材料の観点から近年注目を集めている^[12]。このような背景より *meso*-dpmpm を含む銅 2 核及び 4 核ヒドリド錯体 [Cu₂(μ-H)(*meso*-dpmpm)₂]⁺ (**54**), [Cu₄(μ₄-H)(μ-H)₂(*meso*-dpmpm)₂]⁺ (**55**) を以前合成した。2 核を含めて少核数の銅ヒドリド錯体で構造が明らかにされたものは極めて限られており、温和な条件で CO₂ (1 atm) と速やかに反応しホルマト錯体 [Cu₂(μ-O₂CH)(*meso*-dpmpm)₂]X (**56**), [Cu₄(μ-O₂CH)₃(*meso*-dpmpm)₂]X (**57**) を与える。さらに合成法を工夫することで *meso*-dpmpm を支持配位子とする Cu₉H₇ クラスター [Cu₉(μ-H)₇(*meso*-dpmpm)₃]²⁺ (**58**) 及び Cu₁₆H₁₄ クラスター [Cu₁₆(μ-H)₁₄(*meso*-dpmpm)₄]²⁺ (**59**) を合成しその構造を明らかにした^[13]。ヒドリドの位置は DFT 法を用いた理論計算により推定した。**58** は一頂点を欠いた超四面体構造をとり、ヒドリドはすべて Cu₃ 三角平面をキャップしている。また、**59** は二頂点を欠いた超八面体構造を有し、14 個のヒドリドのうち 2 つは 4 個の Cu を架橋し、残る 12 個は Cu₃ を面キャップしている。両者とも Cu 骨格の内部にヒドリドは存在しない。[CuH(PPh₃)₆] を用いた異なる合成法では非対称な Cu₈H₆ 錯体 [Cu₈H₆(*meso*-dpmpm)₃]²⁺ (**60**) が速度論的に生成し、さらに CuH 種と反応して **58** に変換される。錯体 **60** は CO₂ (1 atm) と速やかに反応しホルマト錯体 **57** を与える。これに対し、かご型ヒドリドクラスター **58** 及び **59** は安定で反応性に乏しい。このように *meso*-dpmpm を用いることで Cu₂H, Cu₄H₃, Cu₈H₆, Cu₉H₇, Cu₁₆H₁₄ の多様な銅ヒドリド多核構造を構築でき、それらの反応性が構造により大きく変化することを明らかにした。dpmpm に代えて、中央のメチレン鎖を長くした dpmppe (*n* = 2), dpmpm (*n* = 3), dpmppb (*n* = 4) を用いて銅ヒドリド錯体の合成を行った^[14]。一連の四座配位子に量論量の Cu^I イオンを加え NaBH₄ で還元した場合には、いずれも多核クラスターは発現せず、専ら Cu 三角平面で構成される Cu₃ 核及び 4 核ヒドリド錯体 [Cu₃H(*meso*-dpmpm)₂]²⁺ (**61**), [Cu₃H(*meso*-dpmppe)₂]²⁺ (**62**), [Cu₃H(*meso*-dpmpm)₂(XyINC)]²⁺ (**63**), [Cu₄H₂(*meso*-dpmppe)₂-(RNC)₂]²⁺ (**64**), [Cu₄H₂(*rac*-dpmppe)₂]²⁺ (**65**), [Cu₄H₂(*rac*-dpmppe)₂(RNC)₂]²⁺ (**66**), [Cu₃H(*meso*-dpmpm)(RNC)₂]₂(*meso*-dpmpm)]⁴⁺ (**67**) (R = ^tBuNC, CyNC, XyINC) が得られた^[14]。これら錯体では、ヒドリドはすべて Cu₃ を面キャップした構造をとり、ヒドリドの反応性、特に CO₂ に対する反応性は乏しく、唯一 *meso*-dpmppb を用いた錯体 **67** に二酸化炭素との可逆的な反応性が認められた。この反応は後述するギ酸の水素と二酸化炭素への分解反応を促進する触媒開発の端緒となった^[15]。四座配位子との比較を行う目的で Ph₂PCH₂PPh₂ (dpmp) 及び Ph₂PCH₂P(Ph)CH₂PPh₂ (dpmp) を用いて [Cu₈H₆(PPh₃)₆] を原料に銅ヒドリド錯体の合成を試み、

[Cu₈H₆(μ-dppm)₅]²⁺ (**68**)及び[Cu₆H₅(μ-dpmp)₃]⁺ (**70**), [Cu₈H₆(μ-dpmp)₄]²⁺ (**71**)を合成した^[16,17]。Cu₈核錯体**68**はトランス二面冠八面体構造を有し、理論計算より6個のヒドリドは銅三角平面外側にキャップした構造をとると推定されるが、温度可変²H, ³¹P NMR測定よりヒドリドはすべてdppmの分子内位置交換反応と連動して動的挙動をとることが明らかとなった。また、これらヒドリドの反応性は高く、温和な条件でCO₂と反応しCu₃核ホルマト錯体[Cu₃(μ₃-H)(μ-O₂CH)(μ-dppm)₃]⁺ (**69**)を与える。なお、**68**及び**69**はCO₂のヒドロシリル化反応において触媒活性を示した(後述)。錯体**70**は5個のヒドリドが面キャップした歪んだCu₆八面体構造をとり安定である。これに対し**71**は、2つのCu₄四面体ユニット{Cu₄(μ-H)(μ-dpmp)₂}³⁺が4個のμ₄-Hを介して連結した構造を有し、不安定で収率も非常に低い。

銅ヒドリド多核反応場により促進される触媒反応；二酸化炭素の水素化及びヒドロシリル化、ギ酸の二酸化炭素と水素への分解反応^[13,15,16]：直鎖状多座ホスフィンが多様な銅ヒドリド多核骨格を安定化し、それら構造に応じてヒドリドの反応性が大きく変化する。特に、**54**, **55**, **60**は二酸化炭素と速やかに反応しホルマト錯体を生成することから、これらを触媒前駆体を用い二酸化炭素の水素化によるギ酸生成触媒反応を検討した。その結果、DBU存在下で錯体**60**が良好な触媒前駆体であり、*meso*-dpmpmが支持する{Cu₄(*meso*-dpmpm)₂}⁴⁺が反応場として機能していることが明らかとなった。銅単核ヒドリド種に比べて活性(100 °C, TON = 201 per Cu)は劣るものの、触媒活性種は比較的安定であり、銅多核中心が促進する触媒反応としては初めての例である。一方、*meso*-dpmpbを用いた錯体**67**は、CO₂との反応性は低いものの、ギ酸のCO₂とH₂への分解反応の触媒活性が非常に高いことが見出された^[15]。条件を検討したところ、Et₃N存在下70 °Cで非対称Cu₂核種{Cu₂(*meso*-dpmp or dpmpb)}²⁺が活性種となり反応を促進していることが明らかとなった。この系においても触媒活性種は安定でTONは1.5 × 10³ per Cuまで達した。ギ酸の分解反応では銅錯体を分子触媒に用いた有効な系はこれまでに報告されておらず、銅二核中心の協同効果が重要であることが初めて見出された。一方、dppmを用いた錯体**68**, **69**はCO₂(1 atm, 45 °C in MeCN)のR₃SiH(R₃ = Ph₂Me, PhMe₂等)によるヒドロシリル化反応において触媒活性を示し、銅三核骨格{Cu₃(μ-dppm)₃}³⁺が反応場となっているものと推定される^[16]。以上のように、触媒活性は高くはないが、多座ホスフィンに支持された様々な銅多核中心が、その特性に応じた種々の触媒反応(CO₂の水素化及びヒドロシリル化、ギ酸のH₂とCO₂への分解反応)を促進することは大変興味深い。また、安価な銅を用いたこのような成果は、単核銅触媒と金属銅触媒の間を埋める数少ない重要な知見として今後の進展が期待される。

<引用文献>

- [1] T. Tanase, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima, *Coord. Chem. Rev.* 2022, 466, 214581.
- [2] T. Tanase, K. Nakamae, S. Hayashi, A. Okue, R. Otaki, T. Nishida, Y. Ura, Y. Kitagawa, T. Nakajima, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 3259–3273.
- [3] T. Tanase, K. Nakamae, H. Miyano, Y. Ura, Y. Kitagawa, S. Yada, T. Yoshimura, T. Nakajima, *Chem. Eur. J.* 2021, 27, 12078–12103.
- [4] T. Tanase, K. Nakamae, H. Miyano, Y. Fujisawa, Y. Ura, T. Nakajima, *Chem. Commun.* 2021, 57, 11264–11267.
- [5] T. Tanase, K. Nakamae, Y. Kitagawa, T. Nakajima, *Chem. Eur. J.* 2021, 27, 12953–12958.
- [6] T. Tanase, M. Tanaka, M. Hamada, Y. Morita, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima, *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 8219–8224.
- [7] T. Tanase, Y. Fujisawa, Y. Morita, Y. Ura, T. Nakajima, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022, e2022000248.
- [8] T. Tanase, R. Otaki, A. Okue, K. Nakamae, T. Nakajima, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019, 3993–4005.
- [9] T. Tanase, R. Otaki, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima, *J. Organomet. Chem.*, 2020, 925, 121488.
- [10] T. Nakajima, M. Maeda, A. Matsui, M. Nishigaki, M. Kotani, T. Tanase, *Inorg. Chem.* 2022, 61, 1102–1117.
- [11] T. Nakajima, M. Maeda, A. Matsui, M. Nishigaki, M. Kotani, T. Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023, e2022000648.
- [12] T. Nakajima, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 2211–2226.
- [13] K. Nakamae, T. Nakajima, Y. Ura, Y. Kitagawa, T. Tanase, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 2262–2267.
- [14] T. Nakajima, Y. Kamiryo, K. Hachiken, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 11005–11018.
- [15] T. Nakajima, Y. Kamiryo, M. Kishimoto, K. Imai, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 8732–8736.
- [16] K. Nakamae, M. Tanaka, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, T. Tanase, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 9457–9461.
- [17] T. Nakajima, K. Nakamae, R. Hatano, K. Imai, Y. Ura, T. Tanase, *Dalton Trans.* 2019, 48, 12050–12059.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計32件（うち査読付論文 32件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Tanase, Y. Fujisawa, Y. Morita, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 -
2. 論文標題 Tetranuclear Pd ₄ , PtnPd _{4-n} (n = 1-3), and Pt ₄ Chains Supported by rac- and meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)N(Ar)P(Ph)CH ₂ PPh ₂ Tuned by Changing N-Substituents, P-Configuration, and Terminal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 e2022000248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202200248	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Nakajima, M. Takubo, Y. Komura, Y. Maeda, M. Sato, M. Zouda, T. Tanase	4. 巻 -
2. 論文標題 Heterodinuclear M ₁ M ₂ Complexes (M ₁ = Ni, Pd, Pt; M ₂ = Rh, Ir) Supported by a Tetradentate Phosphine Ligand and Their Application for Hydrosilylation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 e2022000648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202200648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Tanase	4. 巻 79
2. 論文標題 Development of Multinuclear Metal Systems Structurally Constrained by Linear Polyphosphines	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.	6. 最初と最後の頁 25-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Tanase, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 466
2. 論文標題 Fine tunable metal assemblies constrained by multidentate phosphine ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coord. Chem. Rev.	6. 最初と最後の頁 214581(1-94)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214581	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 52
2. 論文標題 Aiming for dynamic behaviours of molecular metal chains	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 1147-1158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt03442e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Shigehiro, K. Miya, R. Shibai, Y. Kataoka, Y. Ura	4. 巻 41
2. 論文標題 Synthesis of Pd-NNP Phosphoryl Mononuclear and Phosphinous Acid-Phosphoryl-Bridged Dinuclear Complexes and Ambient Light-Promoted Oxygenation of Benzyl Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2810-2821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.2c00399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakajima, M. Maeda, A. Matsui, M. Nishigaki, M. Kotani, T. Tanase	4. 巻 61
2. 論文標題 Unsymmetric Dinuclear RhI2 and RhIRhIII Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands and Their Reactivity of Oxidative Protonation and Reductive Dechlorination	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 1102-1117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c03278	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, K. Nakamae, H. Miyano, Y. Fujisawa, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 27
2. 論文標題 Octapalladium Strings Trap C60 and C70 Fullerenes Affording Metal-Chain-Wired Bucky Balls	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 12953-12958
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, K. Nakamae, H. Miyano, Y. Fujisawa, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 57
2. 論文標題 Electrochemical hydrogen formation catalyzed by a Pd8 string	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 11264-11267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc04788d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, K. Nakamae, H. Miyano, Y. Ura, Y. Kitagawa, S. Yada, T. Yoshimura, T. Nakajima	4. 巻 27
2. 論文標題 Fine Tunable, Redox Active Octapalladium Chains Supported by Linear Tetrphosphines, Leading to Dynamically 1D Self-Assembled Coordination Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 12078-12103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202101715	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, K. Nakamae, Y. Okawa, M. Hamada, A. Matsumoto, T. Nakajima, T. Nakashima, T. Kawai	4. 巻 28
2. 論文標題 Chiral Dinuclear EuIII, TbIII, and YIII Complexes Supported by P-Stereogenic Linear Tetrphosphine Tetraoxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 202104060 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202104060	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Tanaka, S. Komori, Y. Shimizu, Y. Kataoka, Y. Ura	4. 巻 20
2. 論文標題 Synthesis of 2-hydroxytetrahydrofurans by Wacker-type oxidation of 1,1-disubstituted alkenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Org. Biomol. Chem.	6. 最初と最後の頁 570-574
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D10B02277F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Shibatani, Y. Kataoka, Y. Ura	4. 巻 10
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Aerobic α , β -Dehydrogenation of Carboxylic Acids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Asian J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 3285-3289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ajoc.202100637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Ura	4. 巻 21
2. 論文標題 Realization of Anti-Markovnikov Selectivity in Pd-Catalyzed Oxidative Acetalization and Wacker-Type Oxidation of Terminal Alkenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Rec.	6. 最初と最後の頁 3458-3469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202100090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, Y. Morita, K. Sato, R. Aoki, A. Yoshii, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 939
2. 論文標題 Tetranuclear Rh ₄ chains supported by meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (meso-dpmpm) capturing H ₂ to afford Rh ₄ H ₃ hydride complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Organomet. Chem.	6. 最初と最後の頁 121771 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2021.121771	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, R. Otaki, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 925
2. 論文標題 Tetranuclear zigzag Ag ₄ and Ag ₂ Pt ₂ complexes supported by rac-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (rac-dpmpm)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Organomet. Chem.	6. 最初と最後の頁 121488 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2020.121488	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakajima, T. Tanase	4. 巻 49
2. 論文標題 Transition Metal Clusters Structurally Constrained by Linear Tetradentate Phosphines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 386-394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200041	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakajima, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase	4. 巻 -
2. 論文標題 Multinuclear Copper Hydride Complexes Supported by Polyphosphine Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 2211-2226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000328	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, K. Nakamae, S. Hayashi, A. Okue, R. Otaki, T. Nishida, Y. Ura, Y. Kitagawa, T. Nakajima	4. 巻 60
2. 論文標題 Chiral Octapalladium Chains Supported by Enantiopure P-Stereogenic Linear Tetracosphosphines, (R,R)- and (S,S)-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 3259-3273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03684	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Oka, Y. Shigehiro, Y. Kataoka, Y. Ura	4. 巻 56
2. 論文標題 Secondary Phosphine Oxide-triggered Selective Oxygenation of a Benzyl Ligand on Palladium	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 12977-12980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC05572G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Komori, Y. Yamaguchi, Y. Murakami, Y. Kataoka, Y. Ura	4. 巻 12
2. 論文標題 Palladium/Copper catalyzed Oxidation of Aliphatic Terminal Alkenes to Aldehydes Assisted by p Benzoquinone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 3946-3955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202000472	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Ura	4. 巻 53
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Anti-Markovnikov Oxidation of Aromatic and Aliphatic Alkenes to Terminal Acetals and Aldehydes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synthesis	6. 最初と最後の頁 848-860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0040-1706570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, M. Tanaka, M. Hamada, Y. Morita, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima	4. 巻 25
2. 論文標題 Alloyed Tetranuclear Metal Chains of Pd ₄ -nPt _n (n = 0-3) Scaffolded by a New Linear Tetrakisphosphine Containing a PNP Bridge	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 8219-8224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakajima, Y. Kamiryo, M. Kishimoto, K. Imai, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase	4. 巻 141
2. 論文標題 Synergistic Cu ₂ Catalysts for Formic Acid Dehydrogenation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 8732-8736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b03532	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakajima, K. Nakamae, R. Hatano, K. Imai, Y. Ura, T. Tanase	4. 巻 48
2. 論文標題 Tetra-, hexa- and octanuclear copper hydride complexes supported by tridentate phosphine ligands.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 12050-12059
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt02467k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, R. Otaki, A. Okue, K. Nakamae, T. Nakajima	4. 巻 no volume
2. 論文標題 Dinuclear Copper Complexes Triply Bridged by a Tetrphosphine, rac-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 3993-4005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201900785	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Nakamae, T. Nakajima, Y. Ura, Y. Kitagawa, T. Tanase	4. 巻 59
2. 論文標題 Facially Dispersed Polyhydride Cu ₉ and Cu ₁₆ Clusters Comprising Apex-Truncated Supertetrahedral and Square-Face-Capped Cuboctahedral Copper Frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 2262-2267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201913533	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakajima, Y. Kamiryō, K. Hachiken, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase	4. 巻 57
2. 論文標題 Tri- and Tetranuclear Copper Hydride Complexes Supported by Tetradentate Phosphine Ligands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 11005-11018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b01628	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, M. Urabe, N. Mori, S. Hatada, S. Noda, H. Takenaka, K. Nakamae, T. Nakajima	4. 巻 879
2. 論文標題 N-Acyclic carbene complexes supported by meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (meso-dpmppm) as an asymmetric pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Organomet. Chem.	6. 最初と最後の頁 47-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2018.10.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, M. Urabe, H. Takenaka, K. Nakamae, T. Nakajima	4. 巻 883
2. 論文標題 A decanuclear Pt complex comprised of an unbridged Pt ₄ chain capped by two Pt ₃ A-frame units supported by meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Organomet. Chem.	6. 最初と最後の頁 41-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.01.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Tanase, N. Mori, K. Nakamae, T. Nakajima	4. 巻 888
2. 論文標題 Synthesis and characterization of iridium hydride complexes with meso-Ph ₂ PCH ₂ P(Ph)CH ₂ P(Ph)CH ₂ PPh ₂ (meso-dpmppm) as an unsymmetric pincer ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Organomet. Chem.	6. 最初と最後の頁 54-64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2019.03.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Komori, Y. Yamaguchi, Y. Kataoka, Y. Ura	4. 巻 84
2. 論文標題 Palladium-Catalyzed Aerobic Anti-Markovnikov Oxidation of Aliphatic Alkenes to Terminal Acetals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 3093-3099
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.8b02919	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 T. Tanase, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima
2. 発表標題 Dynamically Functional Palladium Chains Supported by Linear Tetrachosphines
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 棚瀬知明
2. 発表標題 直鎖状多座ホスフィンにより構造規制された金属集合系の創成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会 錯体化学会賞受賞講演 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Nakamae, T. Nakajima, T. Tanase
2. 発表標題 Chiral Octapalladium Chains
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(Symposium S2) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Tanase
2. 発表標題 Multinuclear Metal Centers Constrained by Linear Polyphosphines
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 棚瀬 知明
2. 発表標題 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
3. 学会等名 平成30年度近畿化学協会有機金属部会例会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Tanase
2. 発表標題 Multinuclear Metal Centers Constrained by Linear Polyphosphines, Focusing on Metal Atom Chains
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Nakajima, Y. Kamiryo, K. Hachiken, J. Makino, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, T. Tanase
2. 発表標題 Tri-, Tetra-, and Hexanuclear Copper Hydride Complexes Supported by Tetradentate Phosphine Ligands
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Tanaka, K. Nakamae, Y. Ura, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase
2. 発表標題 A Fluxional Cu ₈ H ₆ Cluster Supported by Bis(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with CO ₂
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Nakajima, Y. Kamiryu, M. Kishimoto, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase
2. 発表標題 Decomposition of Formic Acid into H ₂ and CO ₂ Catalyzed by Hexanuclear Copper Hydride Complex
3. 学会等名 65th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 棚瀬知明, 石井洋一編著	4. 発行年 2021年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 496
3. 書名 錯体化学 有機・無機複合体の分子科学	

1. 著者名 大川, 中村, 棚瀬他	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 1000
3. 書名 錯体化合物事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>棚瀬研究室ホームページ http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~tanase/TanaseGroup/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中島 隆行 (NAKAJIMA Takayuki) (80322676)	奈良女子大学・自然科学系・准教授 (14602)	
研究分担者	浦 康之 (URA Yasuyuki) (40335196)	奈良女子大学・自然科学系・准教授 (14602)	
研究分担者	中前 佳那子 (NAKAMAE Kanako) (20757231)	奈良女子大学・自然科学系・助教 (14602)	削除：2021年3月24日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関