

平成22年4月16日現在

研究種目：基盤研究（A）  
研究期間：2007～2010  
課題番号：19205008  
研究課題名（和文）パラジウム、白金平面四核錯体をベースとする遷移金属多核錯体の構築と二次元機能制御  
研究課題名（英文）Construction of Multinuclear Transition Metal Complexes Base on Tetranuclear Palladium and Platinum Complexes and Control of their Two-dimensional Functions  
研究代表者 小坂田耕太郎（OSAKADA KOHTARO）  
東京工業大学・資源化学研究所・教授  
研究者番号：00152455

研究代表者の専門分野：錯体・有機金属化学  
科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学  
キーワード：パラジウム、白金、多核錯体、金属間結合、小分子活性化

### 1. 研究計画の概要

- (1) 10族遷移金属であるパラジウム、白金と有機ケイ素、ゲルマニウム配位子とからなる平面四核錯体の生成反応を確立し、反応機構や適応範囲を明らかにした。
- (2) 上記四核錯体の種々の誘導体を合成した。その過程で、鎖状四核、六核構造を有する新規錯体や、これらの錯体への小分子の付加した錯体など新規構造をもつ多数の錯体を得た。
- (3) 合成した錯体の結合や構造について、X線結晶解析やDFT計算を用いて検討し、金属-シリレン（ゲルミレン）結合、金属間結合などによって多核構造が安定化されていることを明らかにした。

### 2. 研究の進捗状況

- (1) パラジウム、白金とシリレン、ゲルミレンからなるPd<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>、Pd<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>、Pd<sub>3</sub>PtSi<sub>3</sub>などの基本骨格をもつ化合物の合成反応を開発、確立した。特に、ケイ素錯体では、可逆な結合活性化形成過程の繰り返しによる熱力学支配に基づく合成反応であることを解明し、反応の原料比の調整によって高収率の合成を可能にした。一般的な合成経路を開発するとともに、多核錯体の新しい反応化学を確立した。
- (2) ヨウ化銅、ヨウ化銀などのルイス酸と上記四核錯体の反応では、金属間結合にルイス酸が付加した異種金属五核錯体が生成することを明らかにし、ブレンステッド酸との反応では、プロトンの付加と骨格変換が相次いでおこり、全く新規の多核錯体が生じることを明らかにした。
- (3) X線結晶構造解析、DFT計算の結果か

ら、四核の中心金属とケイ素、ゲルマニウムとの間に強い二重結合があり、周辺の金属と配位子との結合、金属間結合などがすべて関与して平面四核構造を安定化していることを解明した。

このような結合、構造は全く例がないうえ、上記の結果は、電子供与性の配位子、d軌道が飽和している電子豊富な金属、だけからなる多核錯体が安定に存在することを明確にしたものである。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

本研究の対象とする平面四核パラジウム、白金錯体は、申請者が独自に合成したものであるが、本研究計画時には、その生成反応、構造安定化の要因、固有の反応性、のすべてが不明確であり、本研究によって二次元機能を得られる可能性も低かった。

しかし、3年の研究期間を経た段階で、これらの化合物の生成や構造が解明され、平面四核錯体が新規性と一般性とを兼ね備えた、錯体化学分野で極めて重要性の高い物質群であることがわかった。さらに、四核平面上をルイス酸が高速度で運動する挙動など、二次元機能を明確に有していることも明らかになった。これらの点は当初の計画以上に本研究が進捗していることを示す結果である。さらに、これらの錯体の化学反応性、特に可逆な骨格変換が外部刺激で制御可能な点はこの錯体を機能材料に応用できる可能性を強く示唆するものであり、今後のこの分野の研究の重要性も認識されることとなった。

#### 4. 今後の研究の推進方策

新しい物質群であるパラジウム、白金平面四核錯体が種々の新規構造、性質を持っていることが本研究で明らかになった。今後はこれらの成果の一般性をさらに高めるために、各種の後期遷移金属を用いた錯体合成、活性化されやすい小分子の反応など、へと研究を展開する。一方では、刺激応答性を示し、その鎖状、環状構造変化を制御できる四核錯体については、その集合体を作成して、応答出力の方向性をもつ材料へと応用を図る。

#### 5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 27 件)

① Tetsuyuki Yamada, Akane Mawatari, Makoto Tanabe, Kohtaro Osakada, Tomoaki Tanase. “Planar Tetranuclear and Dumbbell-shaped Octanuclear Pd Complexes with Bridging Silylene Ligands” *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 568-571. 査読有

② Makoto Tanabe, Masaya Hanzawa, Naoko Ishikawa, Kohtaro Osakada, “Formation and Ring Expansion of Germaplatinacycles via Dehydrogenative Ge-Ge and Ge-Pt Bond-Forming Reactions” *Organometallics* **2009**, 28, 6014-6019. 査読有

③ Makoto Tanabe, Daisuke Ito, Kohtaro Osakada, “Ligand Exchange of Diplatinum Complexes with Bridging Silyl Ligands Involving Si-H Bond Cleavage and Formation” *Organometallics* **2008** 27, 2258-2267. 査読有

④ Makoto Tanabe, Akane Mawatari, Kohtaro Osakada, “Dipalladium Complex with Bridging Silylene Ligands,  $[\{Pd(dmpe)\}_2(\mu-SiPh_2)_2]$ , Formed via Dimerization of Bis(silyl)palladium Complex” *Organometallics* **2007**, 26, 2937-2940. 査読有

〔学会発表〕(計 39 件)

Kohtaro Osakada, Makoto Tanabe, “Tetrapalladium Complexes with Bridging Silylene Ligands. New Structures and Properties” 43<sup>rd</sup> Silicon Symposium (invited), 2010. 5. 22, St Louis (USA).

