

平成 21 年 5 月 11 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750078

研究課題名（和文）メタロセン型パラジウムクラスター分子の創製および反応性

研究課題名（英文）Synthesis and Reactivity of Metallocenoid Palladium 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

研究成果の概要：本研究者は、最近、金属シートが炭素シートに挟み込まれた構造を持つサンドイッチ化合物を初めて合成することに成功している（*Science*, 2006, 313, 1104）。この新型のサンドイッチ化合物は、構造的観点からみてこれまでにない分子触媒や分子材料として応用できる可能性を秘めており、その基本的な化学的性質に大きな興味もたれる。本研究では、三角形三核金属構造をもつメタロセン型パラジウムクラスター分子の創製と反応性について研究をおこなった。その結果、シクロヘプタトリエニルに加えて、アレーンやシクロヘプタトリエンを配位子として用いることにより三角形三核サンドイッチ錯体を安定に単離できることを初めて明らかにした。また、反応性について解明を進めた結果、これらの錯体が還元的二量化反応を起こし、金属間結合を形成しながらカップリングすることを見出した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	570,000	3,870,000

研究分野：化学

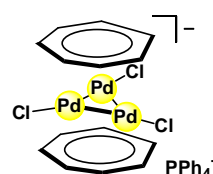
科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：有機金属触媒・有機金属化合物

1. 研究開始当初の背景

金属シートと炭素シートを、層状に積み重ねた「炭素-金属」積層構造は、グラファイト層間化合物などの重要な材料内に形成されると考えられている。しかし、既存の化学合成法を用いてこのような積層構造を分子内に構築することは困難であった。本研究者は、最近、金属シートが炭素シートに挟み込まれた構造を持つサンドイッチ化合物を初めて合成することに成功している（*Science*,

2006, 313, 1104）。



2. 研究の目的

本研究では、本研究者が 2006 年に発表した金属シートサンドイッチ化合物の基礎的反応性を解明しようとするものである。特に、本研究では、パラジウム三核クラスターサンドイッチ化合物に焦点を絞って、素反応性を明らかにしていくことを目的とした。

3. 研究の方法

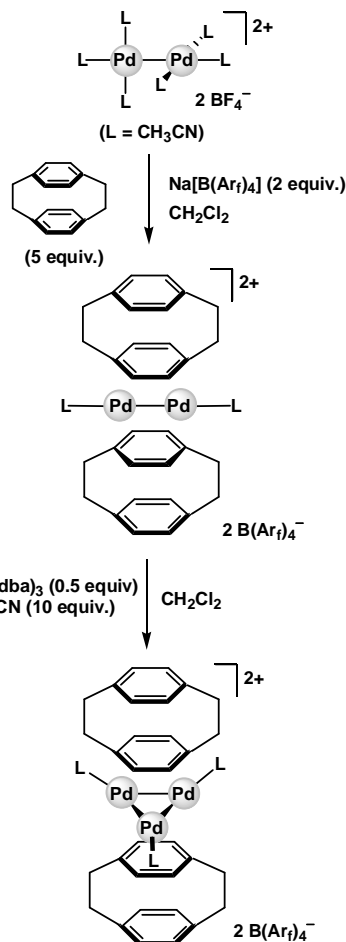
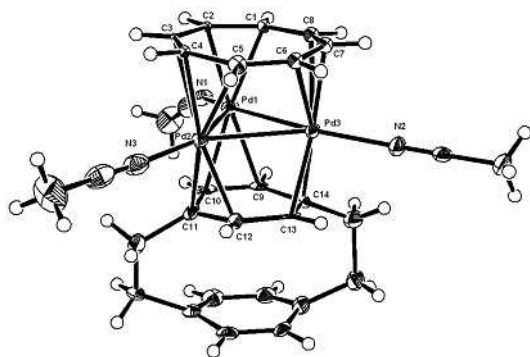
本研究では、新規なサンドイッチ化合物の合成および反応性を目指して研究をおこなった。化合物の同定は主に NMR と元素分析によりおこない、鍵となる化合物については、X線構造解析により構造決定をおこなった。空気に不安定な化合物を取り扱う際には窒素ガス雰囲気にしたグローブボックスを用いた。

4. 研究成果

三角形三核アレーンサンドイッチ錯体の創製

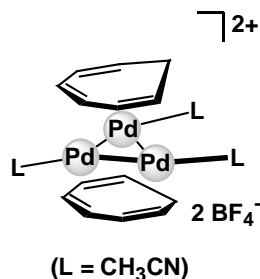
シクロヘプタトリエニルに加えて、アレーンが三角形パラジウムを挟み込んだ 3 核サンドイッチ錯体を与えることを初めて明らかにした。[2.2]パラシクロファンを用いて、まず $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ との反応により 2 核サンドイッチ錯体を合成できることを明らかにした。次いで、そこに Pd(0) を加えることでビス[2.2]パラシクロファン 3 核パラジウム錯体が生成することを見出した。生成物は NMR および元素分析によって構造を推定している。

また、片側のシクロファン配位子をシクロオクタテトラエンに置き換えた混合型サンドイッチ錯体を合成し、その構造を X 線構造解析により決定した。



三角形三核シクロヘプタトリエンサンドイッチ錯体の創製

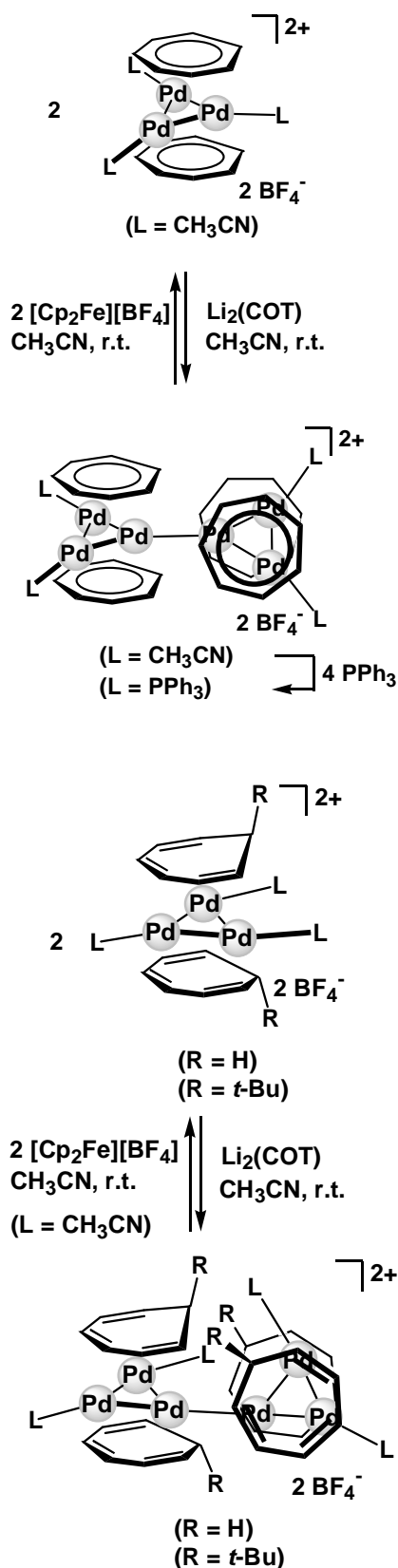
シクロヘプタトリエンは、非芳香族型 6π 供与性配位子である。シクロヘプタトリエンが三角形三核金属構造をサンドイッチした構造を持つ錯体を安定な錯体として合成できることが明らかになった。その分子構造は各種 NMR 測定および X 線構造解析により決定した。



三角形三核サンドイッチ錯体の還元二量化

新型の 3 核サンドイッチ型錯体の反応性研究をおこなった結果、シクロヘプタトリエニル、およびシクロヘプタトリエンパラジウム 3 核錯体を 1 電子還元すると、Pd-Pd 結合を生じることにより 2 分子の Pd₃ 骨格がカップリングし、新たにピトライアングル型 6 核クラスターが生じることを明らかにした。生

成したテトラキスシクロヘプタトリエニル
6核錯体およびテトラキスシクロヘプタ
トリエン6核錯体は、各種NMR分析、元素分
析、およびX線構造解析により決定した。



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3件)

T. Murahashi, Y. Hashimoto, K. Chiyoda,
M. Fujimoto, T. Uemura, R. Inoue, S.
Ogoshi, H. Kurosawa, Reductive
Coupling of Metal Triangles in
Sandwich Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*
130, 8586-8587, 2008、査読有

T. Murahashi, N. Kato, S. Ogoshi, H.
Kurosawa, Synthesis and Structure of
Dipalladium Complexes Containing
Cyclooctatetraene and
Bicyclooctatrienyl Ligands、*J.*
Organomet. Chem.、693, 894-898, 2008、
査読有

T. Murahashi, M. Fujimoto, Y. Kawabata,
R. Inoue, S. Ogoshi, H. Kurosawa,
Discrete Triangular Tripalladium
Sandwich Complexes of Arenes, *Angew.*
Chem. Int. Ed.、46, 5440-5443, 2007、
査読有

[学会発表](計8件)

T. Murahashi, M. Fujimoto, Y.
Hashimoto, R. Inoue, K. Chiyoda, S.
Ogoshi, H. Kurosawa, Triangular
Tripalladium Sandwich Complexes、第
55回有機金属化学討論会、2008、堺

井上亮・橋本健宏・藤本麻由・村橋哲郎・
生越専介・黒沢英夫、サンドイッチ型シ
クロヘプタトリエニル三核パラジウム
錯体の合成および還元的二量化、第 58
回錯体化学討論会、2008、金沢

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

千代田幸治・上村朋史・藤本麻由・村橋
哲郎・生越専介・黒沢英夫、シクロヘブ
タトリエン類を配位子とするパラジウム
3核サンドイッチ錯体の合成と構造、
日本化学会第 88 春季年会、2008、東京

T. Murahashi, M. Fujimoto, Y.
Hashimoto, R. Inoue, K. Chiyoda, T.
Uemura, Y. Kawabata, S. Ogoshi, H.
Kurosawa, 日本化学会第 88 春季年会ア

ジア国際シンポジウム、2008、東京

村橋哲郎、サンドイッチ型パラジウムクラスタの創製、第4回有機元素化学セミナー、2007、宇治

白戸克典、辰巳泰基、村橋哲郎、生越専介、黒澤英夫、o-フェニレンを含有する共役ポリエン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

村橋哲郎、多核サンドイッチ錯体の創製、第57回錯体化学討論会、2007、名古屋

〔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.chem.eng.osaka-u.ac.jp/murahashi/>

6. 研究組織

(1) 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