

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685016

研究課題名(和文) 後周期遷移金属を用いたメタロセノイドクラスターの創製と反応解明

研究課題名(英文) Synthesis and Reactivity of Metallocenoid Clusters Using Late-Transition Metals

研究代表者

村橋 哲郎 (Murahashi, Tetsuro)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40314380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：後周期遷移金属の優れた触媒機能を引き出すためには、触媒構造の分子設計が重要である。本研究では、「メタロセン型構造」を後周期遷移金属触媒に適用するための新たな分子構造原理の確立と基礎化学の発展を目指して研究をおこなった。その結果、ベンゼン、シクロオクタテトラエン、ナフタレンなどを用いて3核または4核メタロセノイドクラスターを合成できることを明らかにした。また、サンドイッチ型メタロセノイドクラスターからハーフサンドイッチ3核構造の変換反応が進行することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The elaborate design of the molecular structures of late transition-metal catalysts may give desired catalytic functions. In this project, we focused on the development of the structural principle of "metallocenoid" structures for late-transition metal catalysts. We found that tri- or tetranuclear metallocenoid clusters are obtained by using unsaturated carbocycle binders such as benzene, cyclooctatetraene, or naphthalene. Furthermore, we also revealed the formation of half-sandwich type trinuclear sandwich structures from the metallocenoid clusters.

研究分野：錯体化学、有機金属化学

キーワード：金属クラスター 有機金属錯体 サンドイッチ化合物

1. 研究開始当初の背景

後周期遷移金属の優れた触媒機能を引き出すためには、触媒構造の分子設計が重要である。従来型の後周期遷移金属触媒は、触媒前駆体(たとえば、Pd触媒においては、PdCl₂、Pd(OAc)₂、Pd₂(dba)₃等)にP、N、O等のヘテロ原子ドナー配位子を添加して触媒活性種を発生させる手法がとられる。この従来法で発生する触媒は、構造安定性が低いために金属ブラックなどの生成による触媒失活が起こりやすい問題を抱えている。この触媒構造の分解は、P、N、Oドナー配位子の解離や変換が主原因となる。配位子の解離や変換は、反応選択性を低下させる要因にもなる。この問題に対して、pincer型配位子などの3座配位子を用いて後周期遷移金属触媒の構造を安定化しようとする工夫も行われているが、従来型のP、N、Oドナー配位子を用いる戦略には限界があり、新たな設計指針が必要である。触媒分子構造の分解(金属ブラック生成)に対する耐性が高く、かつ高い設計性(配位子の官能基修飾が容易)を実現できるような概念的に新しい後周期遷移金属触媒の開発が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、前周期遷移金属触媒において威力を発揮してきた「メタロセン型構造」に着眼し、これを後周期遷移金属触媒に適用するための新たな分子構造原理の確立と基礎化学の発展を目指す。単核メタロセン構造は、後周期遷移金属に対しては18電子則の制約が足かせとなり、原理的に触媒構造に適用できないと考えられてきた。しかし、もしメタロセン型構造を後周期遷移金属に適用するための新しい分子構造原理を発展させることができれば、芳香族性配位子の高い安定性と強い配位力に基づく触媒設計が後周期遷移金属触媒においても可能となり、次世代を担う後周期遷移金属触媒の構造設計をもたらすことができると期待される。

3. 研究の方法

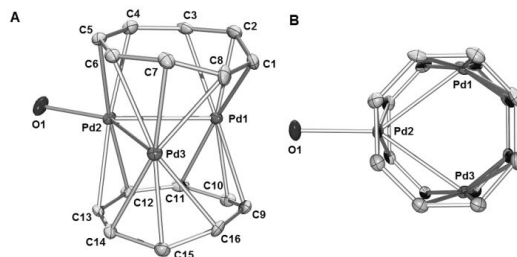
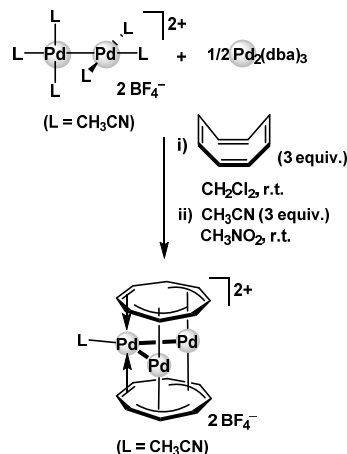
本研究では、後周期遷移金属を用いて3核、4核メタロセノイドクラスターを合成する手法の開発をおこなった。配位子としては、6員環アレーン、7員環トロピリウム、8員環シクロオクタテトラエンに加えて、ヘテロ芳香環を用いた。化合物の同定は主にNMRと元素分析によりおこない、鍵となる化合物については、X線構造解析により構造決定をおこなった。空気に不安定な化合物を取り扱う際には窒素ガス雰囲気にしたグローブボックスを用いた。

4. 研究成果

シクロオクタテトラエンを用いた3核メタロセノイドクラスターの創製

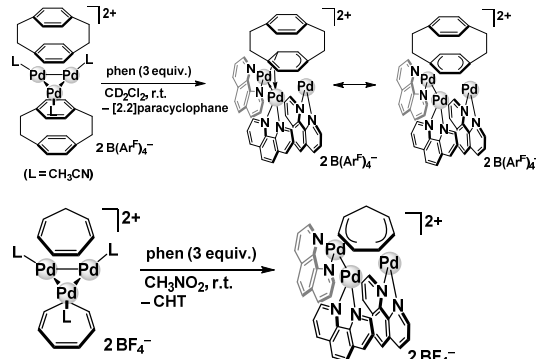
8員環シクロオクタテトラエンを用いてサンドイッチ型3核メタロセノイドクラス

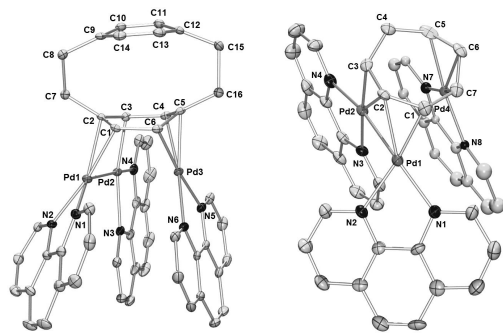
ターを合成することに初めて成功した。[Pd₂(CH₃CN)₆][BF₄]₂とPd₂(dba)₃(0.5当量)をシクロオクタテトラエン存在下で反応させることにより、[Pd₃(μ₃-COT)₂(CH₃CN)][BF₄]₂を得た。生成物は、NMRおよび元素分析によって構造を推定した。また、アセトニトリル配位子をアクア配位子に交換した[Pd₃(μ₃-COT)₂(H₂O)][BF₄]₂のX線構造解析をおこない、そのビス-シクロオクタテトラエン3核サンドイッチ構造を決定した。



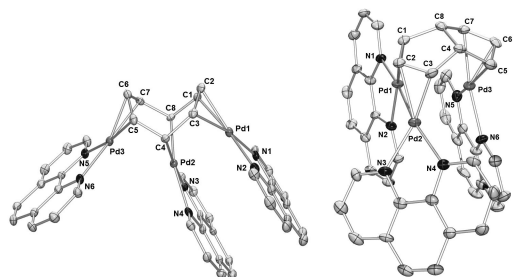
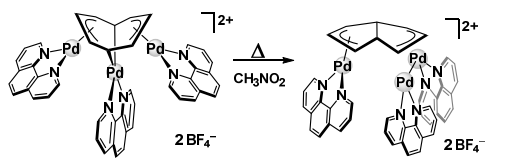
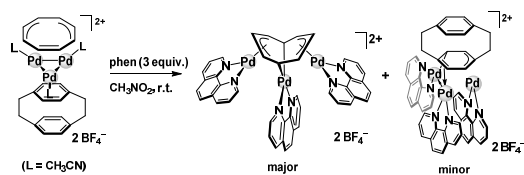
3核メタロセノイドクラスターからハーフサンドイッチ3核構造への変換挙動の解明

中性架橋-配位子を持つ3核メタロセノイドクラスターがハーフサンドイッチ型クラスターに変換することを明らかにした。その際、3核クラスターが-配位子に対して付加することを見出した。[2.2]パラシクロファンおよびシクロヘプタトリエンを用いて検討をおこない、その3核付加反応様式(μ₃-η³:η³-配位)をNMRおよびX線構造解析により明らかにすることに成功した。



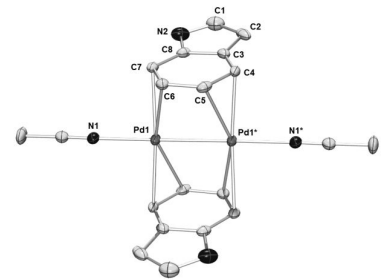
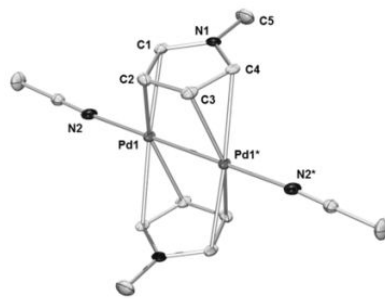
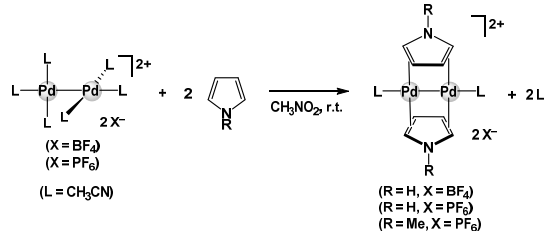


8員環シクロオクタテトラエンを用いた場合には、 $\mu_3-\eta^3:\eta^1:\eta^1:\eta^3$ -配位型ハーブサンドイッチ型3核付加体が生成することを明らかにし、さらにこの3核付加体は、分子内還元的C-Cカップリングを経て、ジヒドロペンタレンジルへと骨格転位を起こすことを見出した。



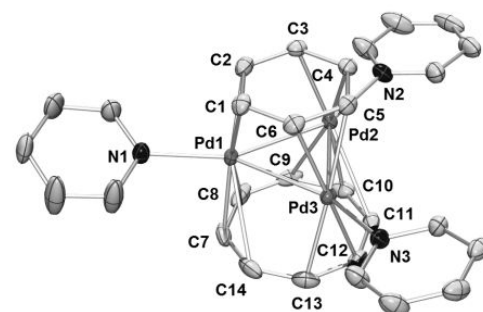
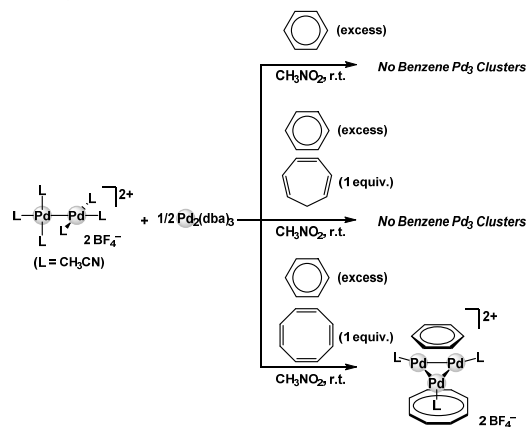
アゾール類の架橋配位能の解明

複素芳香環を用いたサンドイッチ型複核錯体の合成に成功した。含窒素芳香環および含酸素芳香環を用いて、二核サンドイッチ錯体を合成し、その構造をX線構造解析によって明らかにすることに成功した。

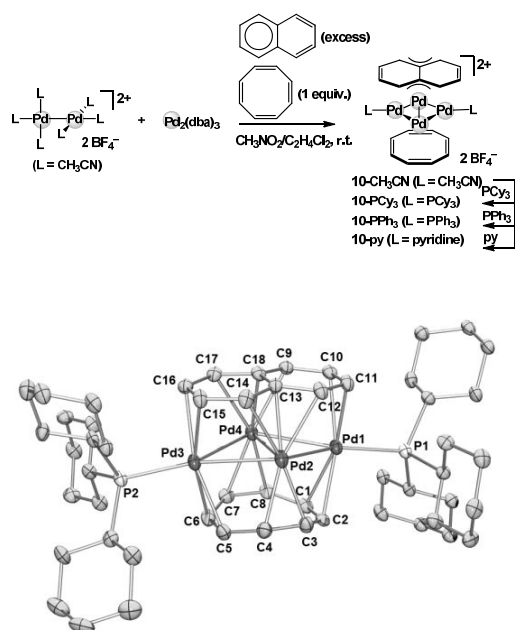


ベンゼン-シクロオクタテトラエン3核メタロセノイドクラスターの創製

ベンゼンとシクロオクタテトラエンが3核金属シートを挟み込んで安定なメタロセノイドクラスターを形成することを初めて明らかにした。ベンゼンはパラジウムに対しては溶液中で安定に配位しないと考えられてきたが、3核パラジウムクラスターの背面配位子を適切に選択することにより、溶液中でも安定に存在するベンゼン-パラジウム錯体が生じることを発見した。ベンゼン-シクロオクタテトラエン3核メタロセノイドクラスター [Pd₃(μ₃-benzene)(μ₃-COT)L₃]²⁺の構造は、NMR および X線構造解析により決定した。



また、ナフタレンとシクロオクタテトラエンを架橋 - 配位子として持つ 4 核シートメタロセノイドクラスター $[\text{Pd}_4(\mu_4\text{-naphthalene})(\mu_4\text{-COT})\text{L}_3]^{2+}$ を合成することにも成功した。



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 6 件)

T. Murahashi, S. Kimura, K. Takase, S. Ogoshi, K. Yamamoto, Bridging π -Coordination of Pyrrole and Indole over a Pd^I-Pd^I Bond, *Chem. Commun.* 49, 4310-4312 (2013)、査読有。

T. Murahashi, K. Takase, K. Usui, S. Kimura, M. Fujimoto, T. Uemura, S. Ogoshi, K. Yamamoto, Trinuclear Palladium Addition to Unsaturated Carbocycles, *Dalton Trans.* 42, 10626-10632 (2013)、査読有

T. Murahashi, S. Kimura, K. Takase, T. Uemura, S. Ogoshi, K. Yamamoto, Bis-cyclooctatetraene Tripalladium Sandwich Complexes, *Chem. Commun.* 50, 820-822 (2014)、査読有

K. Yamamoto, M. Teramoto, K. Usui, T. Murahashi, *Anti*-dinuclear adducts of cycloheptatriene and cycloheptatrienyl ligands: *Anti*-[Pd₂(μ -C₇H₈)(PPh₃)₄][BF₄]₂ and *anti*-[M₂(μ -C₇H₇)(PPh₃)₄][BF₄] (M = Pd, Pt), *J. Organomet. Chem.* 784, 97-102 (2015)、査読有

Y. Ishikawa, S. Kimura, K. Takase, K. Yamamoto, Y. Kurashige, T. Yanai, T. Murahashi, Modulation of Benzene or

Naphthalene Binding to Palladium Cluster Sites by the Backside-Ligand Effect, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2482-2486 (2015)、査読有

K. Yamamoto, Y. Ishikawa, S. Kimura, T. Murahashi, Dinuclear Palladium(I) Sandwich Complexes of Furan and Toluene, *C. R. Chim.* 18, 785-789 (2015)。査読有

[学会発表](計 16 件)

村橋哲郎, Redox-Switchable Metal Assembling and Ligand Coupling in Tetranuclear Palladium Sandwich Frameworks、第 9 回日中クラスター会議、2012、福岡

村橋哲郎, シクロオクタテトラエンおよびシクロノナテトラエニルを配位子として持つサンドイッチ型パラジウムクラスターの合成と構造、第 59 回有機金属化学討論会、2012、大阪

村橋哲郎, サンドイッチ化合物の構造次元性拡張、中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2012、名古屋

村橋哲郎, 金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製、シンポジウム「メゾスコピックアーキテクチャーの化学」、2013、東京

木村誠太・高瀬皓平・生越専介・山本浩二・村橋哲郎、ベンゼン 3 核パラジウムクラスターの合成と性状、第 60 回有機金属化学討論会、2013、東京

山本浩二・木村誠太・生越専介・村橋哲郎、パラジウム単核および二核錯体に対するアゾール類の配位挙動、第 60 回有機金属化学討論会、2013、東京

木村誠太・高瀬皓平・生越専介・山本浩二・村橋哲郎、ベンゼン 3 核パラジウムクラスターの合成と性状、第 63 回錯体化学討論会、2013、沖縄

山本浩二・木村誠太・生越専介・村橋哲郎、アゾール類の単核および二核パラジウム中心への配位挙動、第 63 回錯体化学討論会、2013、沖縄

S. Kimura, K. Takase, S. Ogoshi, K. Yamamoto, T. Murahashi, Synthesis of Trinuclear Cyclooctatetraene Palladium Clusters, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4)、2013、Jeju, Korea

K. Yamamoto, S. Kimura, K. Takase, M. Oka, S. Ogoshi, T. Murahashi, Coordination Behavior of Arenes and Heteroarenes to Dicationic Pd^I-Pd^I Complexes, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)、2014、北海道

S. Kimura, K. Takase, Y. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Murahashi, Synthesis of Trinuclear Cyclooctatetraene Palladium

Clusters, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014、北海道

石川裕騎・木村誠太・山本浩二・村橋哲郎、ナフタレン Pd₄ 核クラスターの合成と性状、第 64 回錯体化学討論会、2014、東京

石川裕騎・木村誠太・山本浩二・村橋哲郎、ナフタレン 4 核パラジウムクラスターの合成と性状、第 4 回 CSJ 化学フェスタ、2014、東京

石川裕騎・木村誠太・山本浩二・村橋哲郎、三核パラジウムクラスターへのアレーン配位挙動、第 95 日本化学会春季年会、2015、千葉

寺本昌弘・臼井謙太郎・山本浩二・村橋哲郎、7 員環不飽和炭化水素を配位子とするパラジウムおよび白金アンチ型二核錯体の合成と構造、第 95 日本化学会春季年会、2015、千葉

T. Murahashi, Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks, 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2015、福州、中国

〔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.apc.titech.ac.jp/~tmurahashi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村橋 哲郎 (MURAHASHI TETSURO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40314380