

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2013～2015
課題番号：25620039
研究課題名(和文)炭素およびケイ素のパーメタレーション

研究課題名(英文)Permetallation of Carbon and Silicon

研究代表者

塩谷 光彦(Shionoya, Mitsuhiko)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60187333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、炭素やケイ素を鋳型とし、パーメタレーションにより金属多核クラスターを構築することを目指した。具体的には、炭素一原子を鋳型とする金属クラスター合成、およびベンゼン環をコアとする金(I)多核錯体合成を行った。その結果、N-ヘテロ環状カルベンを外部配位子とする炭素中心型金(I)6核錯体の合成法、およびジフェニルメチルホスフィン配位子とするベンゼン環の隣合う二つの炭素に金(I)イオンが結合した2核錯体の合成法を確立した。前者の合成研究において、6個の金(I)のうちいくつかは銀(I)や銅(I)イオンと交換し、ヘテロ金属クラスターを与えることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：This study aimed at constructing multi-metallic clusters by permetalation of a carbon or a silicon atom. Specifically, we examined the syntheses of metallo-clusters using a carbon atom as a template, and of multinuclear gold(I) complexes using a benzene framework as a template. As the results, we have established the synthetic routes for a carbon-centered hexad gold(I) complex with N-hetelocyclic carbenes as the external ligands, and for metallization of two neighboring carbons of benzene with gold(I) ions having an external diphenylmethyl phosphine ligand. In the former experiment, it was also found that some of the six gold(I) ions can be replaced by silver(I) and/or copper(I) ions to form hetelometallic clusters.

研究分野：超分子化学

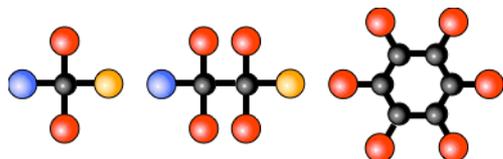
キーワード：金属クラスター 有機金属錯体 貨幣金属 パーメタレーション

1. 研究開始当初の背景

多核金属錯体は、構成する金属の種類や配列構造に特異的な物性を示すため、機能性物質構築のための重要な物質群である。金属イオンの種類、数、相対位置(配列)を精密に制御するためには、配列情報を有する鋳型分子や空間が必要である。先に我々は、金属イオンの精密配列法として、金属錯体型人工DNAや自己集合型金属錯体カプセルを用いた金属イオン配列を報告した。本研究では、水素元素を金属元素に置き換える、という基本設計に基づいて、元素あるいは芳香族炭化水素骨格を鋳型とする金属配列に着目した。

最近、窒素固定に関わる金属酵素中の鉄硫黄クラスター構造内に、 CFe_6 という6個の鉄イオンが中心炭素に結合する非常にユニークな構造が報告され、その生合成や役割に関する議論が盛んである。元素中心の金属クラスターは、関わる元素の種類や組成に特異的な物性を示す新しい物質群として期待される。

下図：炭素(黒)、金属(赤・青・黄)



2. 研究の目的

炭素やケイ素などの14族元素は、軌道の混成状態に応じ結合の長さや方向性が規定されることから、複数の金属イオンを配列するための鋳型になりうる元素である。本研究は、炭素やケイ素のパラメタレーションにより金属多核クラスターを構築することを目指した。特に、金(I)、銀(I)、銅(I)のような貨幣金属によるパラメタレーションの方法論を確立し、新規な物性や特異な反応性を示す貨幣金属クラスターの開発を目指した。

また、様々な構造を有する芳香族炭化水素上の水素原子のすべてを金属イオンに交換することによる、金属-炭素クラスターの構築法の確立を行う。

3. 研究の方法

ホウ酸エステルが炭素に置換した tetrakis(dimethoxyboryl)methane およびそのケイ素類縁体、あるいはジアゾメタン型 C1 ユニットを出発原料とし、金(I)錯体と反応させることにより、炭素およびケイ素原子を鋳型とする C1 中心型金(I)クラスターの合成を検討した。また、これらの錯体の金属交換により、ヘテロ金属クラスターの合成を試みた。

さらに、ベンゼンの水素原子を貨幣金属イオンに置換した、C6 中心型金(I)クラスターの合成を目指した。Hexalithiobenzene を鍵中間体とするリチウム-金属置換法と、ホウ素 2 置換アセチレンの三量化法を経由したホウ

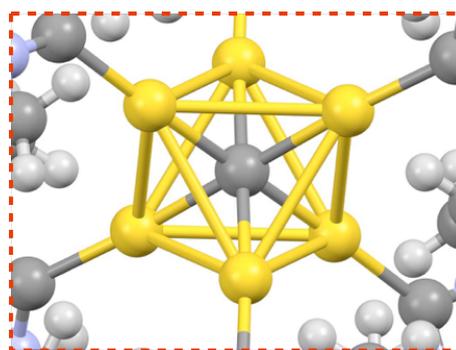
素-金属置換法を検討した。

以上の研究では、分子構造シミュレーション、有機・錯体合成、各種 NMR 測定、X 線結晶構造解析、UV-vis 吸収測定、および蛍光測定を用いて進めた。

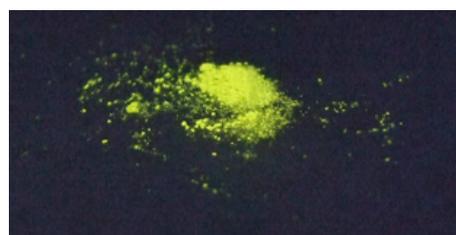
4. 研究成果

【炭素一原子を鋳型とする金属クラスター合成】

デザイン性の高い中性の *N*-ヘテロ環状カルベン配位子の金(I)錯体を用いて、炭素中心の金(I)多核錯体の合成を検討した。その結果、カルベン配位子の嵩高さにより、金(I) 6 核、5 核、4 核錯体を作り分けられることが明らかになった。それぞれについて、各種 NMR 測定および質量分析を行い、さらに 6 核錯体については X 線構造解析により分子構造を決定した。結晶構造においては、中心炭素の周りに 6 個の金(I)イオンが正八面体の頂点の位置になるように結合し、金(I)-金(I)間相互作用も観測された。それぞれの金(I)イオンには外側からイソプロピル基を有する *N*-ヘテロ環状カルベン配位子の炭素ドナー原子が配位している。NMR や質量分析により、本錯体は溶液中でも同様の構造をとることが示された。さらに嵩高い置換基を有するカルベン配位子を用いると、金(I) 5 核や 4 核錯体が得られることがわかった。金(I)の数が少なくなると、金(I)-金(I)間の距離が大きくなり、相互作用が著しく小さくなると考えられる。



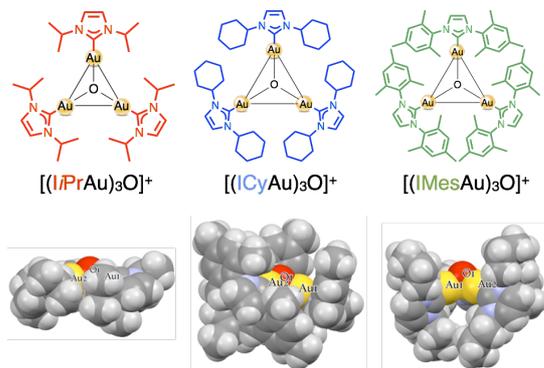
金(I) 6 核錯体は溶液状態と固体状態において、黄緑色の蛍光を発する。この性質は、金(I)間の弱い相互作用に由来すると考えられるが、詳細なメカニズムは検討中である。



また、6核錯体の合成する条件下で、銀(I)および銅(I)によるパーメタレーションを試みたが、金(I)錯体に比べて化学的安定性が低く単離には至らなかった。さらに、金(I)6核錯体の溶液に対して、銀(I)あるいは銅(I)イオンを加えて、金属交換による合成を検討した。その結果、1個から4個の金(I)イオンが交換されることが質量分析により明らかになった。加える金属イオンの当量数を変化させ選択的合成を試みたが、生成物は複雑な混合物を与え、特定の錯体を単離することは困難であった。

【酸素一原子を鋳型とする金属クラスター合成】

上記の炭素中心金属クラスターの合成において、当初は*N*-ヘテロ環状カルベン配位子の金(I)クロリド錯体を金(I)イオンの原料として用いていたが、反応性の向上を検討した結果、様々な*N*-ヘテロ環状カルベン配位子を有する酸素中心型金(I)3核錯体を合成することに成功した。この錯体の構造は、各種NMR測定、ESI-TOF質量分析、X線結晶構造解析により決定した。 Au_3O 四面体構造の結晶構造パラメータは、配位子の置換基の高さに著しい影響を受けており、これらの反応性が大きく異なることが予想される。今後、これらの金(I)3核錯体の触媒活性を検討する予定である。



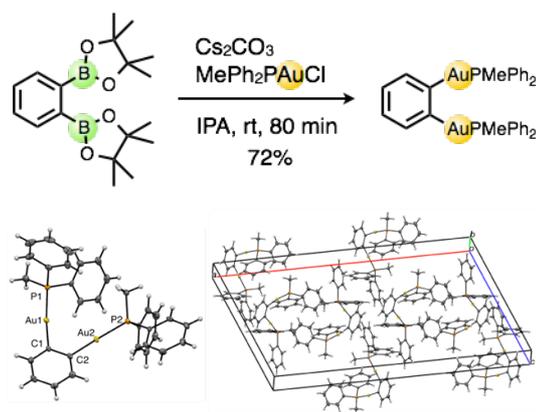
【ケイ素一原子を鋳型とする金属クラスター合成】

炭素中心錯体と同様の合成戦略により研究を進めたが、高い毒性が知られている合成中間体を経由する必要があることが判明したため、現在合成は中断し、別の合成ルートを検討中である。

【ベンゼン環を鋳型骨格とする金(I)多核錯体合成の試み】

最初に、ベンゼン環の隣り合う二つの水素原子をホウ素誘導体に置き換えた2置換ベンゼンから金(I)2核錯体への合成を検討した。当初は、最もよく用いられるトリフェニルホスフィン金(I)クロリドを用いて合成を行ったが、ホスフィン上のフェニル基がやや嵩高かったために、目的の反応が進行しなかった。そこで、分子構造シミュレーションに基づき、嵩がやや小さいジフェニルメチルホスフィ

ン金(I)クロリドを用いた結果、目的の金(I)2核錯体が安定にかなり高収率で生成することが明らかになり、結晶として単離することにも成功した。この錯体の構造は、 1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR測定、ESI-TOF質量分析、X線結晶構造解析により決定した。その結晶構造において、外部配位子のジフェニルメチルホスフィン配位子は、隣接する同配位子との立体障害が最小となる立体配座をとっており、そのため二つの金(I)中心はベンゼン環平面上にあり、歪みはほとんど見られなかった。すなわち、この外部配位子は金(I)イオンがベンゼン環の周りに6個配列した場合でも、大きな立体障害がないことが推察された。



また、予想外の結果として、上記の二核錯体にさらに金(I)イオンを加えていくと、金(I)3核および4核錯体が生成することが質量分析により明らかになった。ベンゼン環平面上に並ぶ二つの金(I)中心を架橋する位置に3個目と4個目の金(I)イオンが結合したと考えられる。現在、ホウ素6置換ベンゼンを経由する金(I)6核錯体の合成を検討中であるが、上記の結果から、金(I)18核錯体の合成も可能性が出てきた。

以上のように、本研究により炭素、酸素および芳香族炭化水素を鋳型とする、いくつかの有用な金属配列法を確立した。本研究の成果は、他の元素や炭化水素骨格を鋳型とする金属配列のためのより一般性の高い合成法の発展につながることを期待される。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

- ① ZHANG, Qian; UBE, Hitoshi; SHIONOYA, Mitsuhiro, Construction of Oxygen- and Carbon-centered Gold(I) Clusters Supported by *N*-Heterocyclic Carbene Ligands, 日本化学会第96春季年会 同志社大学 京田辺キャンパス 2016年3月26日 ポスター発表
- ② 福井聡, 宇部仁士, 塩谷光彦, ホスフィン配位子を有するベンゼンオルト金(I)二置換体の合成, 日本化学会第96春季年会 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016年3月26日 ポスター発表

[その他]
ホームページ等
<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/bioinorg/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩谷 光彦 (SHIONOYA, Mitsuhiko)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：60187333