

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620049

研究課題名(和文)酸化増核シーケンスに基づく一次元金属鎖分子の構築

研究課題名(英文) Synthesis of One-Dimensional Metal Chain Complexes through Oxidation-Metalation Sequence

研究代表者

村橋 哲郎 (Murahashi, Tetsuro)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・教授

研究者番号：40314380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：一次元金属鎖錯体は、その低次元金属構造に基づく興味深い物性を発現することが期待されることから、大きな興味を持たれ続けている。近年、一次元金属鎖を均一系で「分子」として取り扱う化学技術が大きく進歩しつつある。しかし、長鎖一次元金属鎖を大量かつ簡便に得ることが困難であり、一次元金属鎖分子の有用な性質を十分に引き出せていない。本研究では、合成面での課題を克服する新しい合成指針として「酸化増核シーケンス」を実証することを目指して研究を遂行した。その結果、共役系不飽和炭化水素を配位子として4核金属鎖を構築し、2電子酸化をおこなったのちに、増核することによって7核クラスターを構築することに成功した。

研究成果の概要(英文)：One-dimensional metal chain complexes have attracted much attention because of their potential applications in molecular materials stemming from the low-dimensional structures. Recently, several reliable methods to construct one-dimensional metal chain structure has developed, but current synthetic methods still suffer from the low efficiency in construction of long metal chain structures. In this project, we successfully developed a new methodology to construct a metal chain compounds. By using the oxidation-metalation sequence, we synthesized the heptanuclear metal clusters from the tetranuclear metal clusters.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属クラスター

1. 研究開始当初の背景

一次元金属鎖錯体は、その低次元金属構造に基づく興味深い物性を発現することが期待されることから、大きな興味を持たれ続けている。90年代までは、扱うことのできる一次元金属鎖物質は固体状態で形成される無限金属鎖のみであったが、近年、一次元金属鎖を持つ分子を安定に構築する合成手法がいくつか開発され、一次元金属鎖を均一系で「分子」として取り扱う化学技術が大きく進歩しつつある。この大きな前進は、多座架橋配位子を精緻に設計することで安定な一次元金属鎖分子を構築できることが発見されたことによりもたらされた。これまでに、有効な多座配位子が2種類開発されている。そのひとつは、窒素ドナー型およびリンドナー型多座架橋配位子であり、配位型一次元金属鎖分子を構築できる。もうひとつは、本研究者が開発している有機金属型配位子であり、共役ポリエン類が一次元金属鎖に対する優れた配位型多座架橋配位子として機能することを発見している(図1)。これらの発展を受けて、現在、一次元金属鎖分子の有用な性質を十分に引き出すことが強く望まれている。

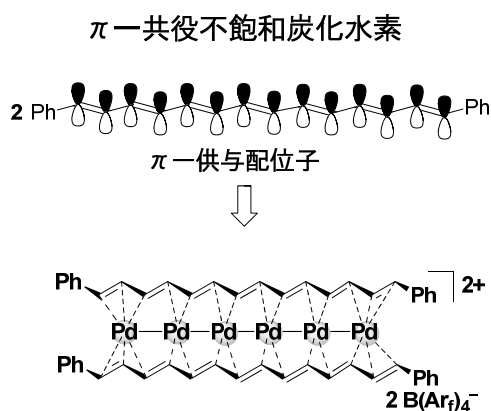


図1. 共役系不飽和炭化水素を有する一次元金属鎖錯体の例。

2. 研究の目的

一次元金属鎖分子の有用な性質を引き出すためには、合成面での課題を克服する必要がある。すなわち、現在の合成技術では長鎖一次元金属鎖を大量かつ簡便に得ることが困難である。異方性の高い分子構造に基づく一次元金属鎖の物性を調べるためには、長鎖一次元金属鎖分子を簡便かつ大量に合成する手法の開発が望まれる。しかし、従来の合成手法では低収率にとどまり、物性評価や修飾反応の検討を広範囲に展開できない。本研究では、「酸化増核シーケンス」に基づく新たな一次元金属鎖構築概念を導入し、長鎖一次元金属鎖分子を簡便かつ大量に合成する手法の開発を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、一次元金属鎖構造の効率的合

成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

本研究では、共役系不飽和炭化水素配位子として、1,2-ビスフェニルプタジエニルベンゼン配位子を用いて、酸化増核シーケンスの有効性について検討をおこなった。まず、我々のグループが既に報告している方法を用いて、1,2-ジフェニルプタジエニルベンゼン配位子の間に、ジカチオン性パラジウム4核鎖を導入し、[Pd₄(bpbba)₂]²⁺錯体1を合成した。(図2) ジカチオン状態でレドックス縮合を起こすと4つまでパラジウム原子が導入されるが、過剰量の Pd(0)錯体を添加しても、4核以上の核数への増核は起こらないことを確認した。このことは、ジカチオン状態では、組み入れることのできる最大パラジウム数は4つまでであることを示している。

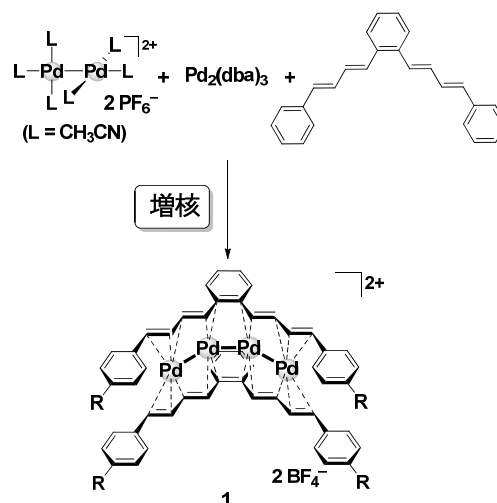


図2. bpbba 配位子を用いたジカチオン性4核パラジウム錯体の合成。

続いて、4核鎖錯体1を2電子酸化して、テトラカチオン錯体2を合成した(図3)。この2電子酸化過程では、内部の4核金属鎖が2つの2核金属ユニットに分裂することがわかっている。この酸化的金属クラスター分裂も、我々のグループが最近報告した新現象である。酸化的分裂に伴い、2つの2核金属ユニットが配位子の外側に転置するため、bpbba 配位子の中央アレーン環が非配位の状態になる。このテトラカチオン性錯体2は、ジカチオン性錯体1よりも高い求電子性を持つことが予想され、低原子価金属に対して高い反応性を有する可能性がある。

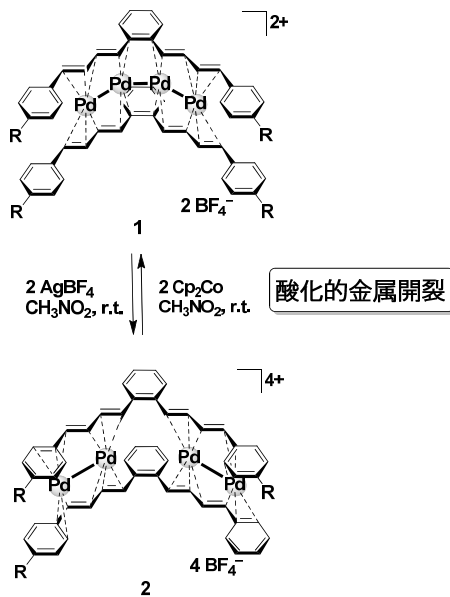


図3. ジカチオン性 bpbb 4核錯体の2電子酸化によるテトラカチオン性4核パラジウム錯体の合成。

そこで、テトラカチオン性4核錯体2と過剰量の $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 錯体との反応を検討した結果、ジカチオン状態では進行しなかった4核種からの増核がテトラカチオン状態では進行し、7核パラジウム錯体3を与えることがわかった(図4)。錯体3の組成は、元素分析およびESI-MS分析により明らかにした(図5)。

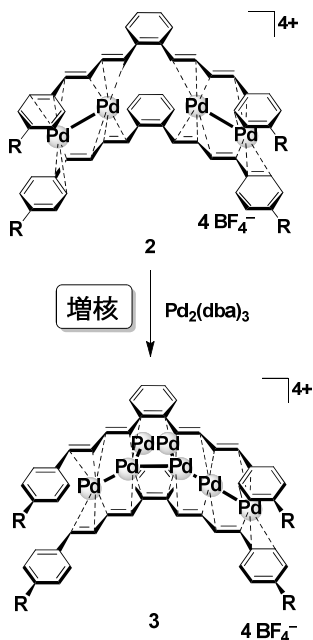


図4. テトラカチオン性 bpbb 4核錯体からの増核反応。

7核パラジウム錯体3において、bpbb配位子の中央アレーン環が配位に参与していることは、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR解析により推定

した。すなわち、bpbb配位子の中央アレーン環の炭素は、錯体2の場合では $\delta = 133\text{--}131\text{ ppm}$ に現れるが、錯体3では、 $103\text{--}71\text{ ppm}$ に現れた。この $30\text{ ppm} \sim 60\text{ ppm}$ におよぶ大きな高磁場シフトは、錯体3において中央アレーン環が直接パラジウムに結合していることを示している。すなわち、増核により生成した7核パラジウム種は、bpbb配位子の中央芳香環を含む共役骨格によって支持されている。

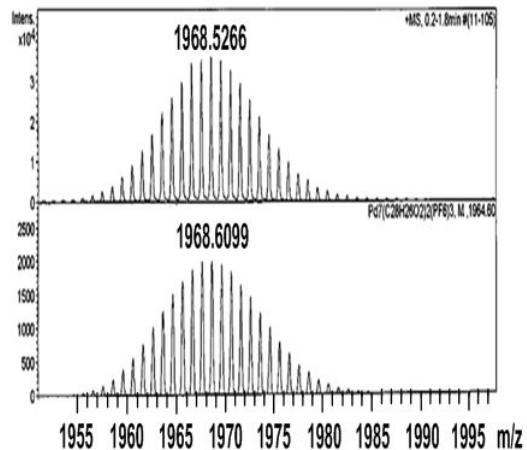


図5. テトラカチオン性 bpbb 7核錯体のESI-MSスペクトル(上:観測したスペクトル、下:シミュレーションしたスペクトル)。

酸化後の増核反応の可逆性も調べた。その結果、テトラカチオン性7核錯体の溶液にCO(1 atm)を添加すると、3つのPd(0)原子が解離し、元のテトラカチオン性4核錯体が生成することがわかった。一方、テトラカチオン性7核錯体の溶液にアセトニトリルを添加すると、Pd(II)1原子とPd(0)2原子が解離することにより生じるジカチオン性4核錯体が生成した(図6)。

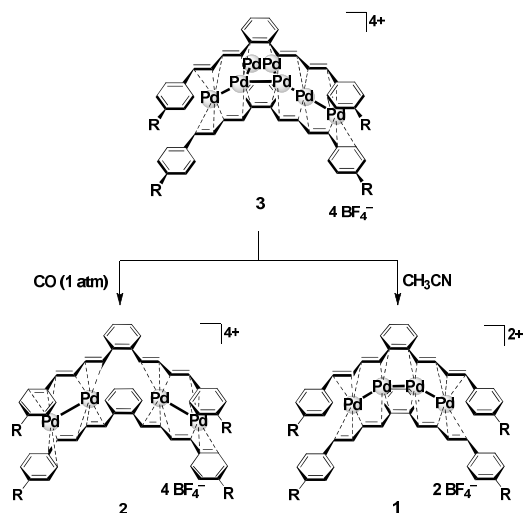


図6. テトラカチオン性 bpbb 7核錯体からの減核反応。

本研究により、酸化 増核シーケンスが、一次元金属鎖錯体の構築において有効であることが明らかになった。低原子価金属原子を組み入れる方法で組み上げた一次元金属鎖は、鎖が伸張するに従って低原子価金属原子との反応性が低下すると考えられるが、本研究で開発した方法を用いて段階的に酸化増核を繰り返すことにより、効率的に一次元金属鎖構造を構築できると期待される。また、本方法は一次元金属鎖に限らず、二次元金属シートや3次元金属クラスターの構築の際にも原理的に適用可能である。

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)

[学会発表](計5件)

村橋哲郎、Chemistry of Multinuclear Sandwich Complexes, Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON 2015)(招待講演), 2015.1.22, バンコク, タイ

正井航平、白戸克典、山本浩二、村橋哲郎、パラジウム4核鎖に対する 共役ポリエン配位子の配位挙動の解明、第4回 CSJ 化学フェスタ、2014.10.16, タワーホール船堀、東京都

村橋哲郎、Dynamic Structural Changes in Multinuclear Sandwich Complexes、第63回錯体化学討論会国際シンポジウム(招待講演)、2013.11.2, 琉球大学、沖縄県

村橋哲郎、Chemistry of Metal Chain Sandwich Complexes、Japan-Canada Joint Symposium for Coordination Chemistry(招待講演)、2013.11.1, 沖縄ホテル日航那覇、那覇、沖縄県

村橋哲郎、Dynamic Structural Changes of Multinuclear Sandwich Complexes(招待講演) Japan-China Joint Symposium for Coordination Nanomaterials, 2013.6.14, 分子科学研究所, 岡崎, 愛知県

[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)

分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・教授