

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601  
研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2013～2015  
課題番号：25810034  
研究課題名(和文)炭素をテンプレートとする新規貨幣金属クラスター

研究課題名(英文)Carbon-templated coinage metal clusters

## 研究代表者

宇部 仁士 (UBE, Hitoshi)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00512138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は有機化学の基本単位である炭素に着目し、炭素原子およびベンゼン環をテンプレートとする貨幣金属の配列と集積について検討した。

炭素原子を中心とするカチオン性金(I)六核クラスターにおける貨幣金属混合クラスターの形成とカルベン配位子を有する金六核クラスターを構築を達成した。次に、ホウ素との金属交換反応を用いた1,2-金(I)二置換ベンゼンの一般性の高い合成法を確立し、反応における配位子の効果を明らかとした。この方法を進展させることで、水素が全て金に置き換わった金(I)六置換ベンゼンへの展開が可能となる。さらに金(I)二置換ベンゼン上への貨幣金属のさらなる集積について検討した。

研究成果の概要(英文)：Structure regulation of metal clusters is an important issue because the functionality of the metal clusters depends on the shape and number of the metal ions. In this study, I focused on carbon, a fundamental elements in organic chemistry as templates, and I gathered coinage metals onto one carbon atom or an aromatic ring.

Firstly, I constructed a carbon-centered, dicationic cluster having six coinage metals supported by phosphine ligand via metal exchange. Also, I found the cluster can be formed with N-heterocyclic carbene ligands.

Next, a synthetic method to construct phosphine-supported 1,2-Au(I) substituted benzenes via metal exchange from a corresponding boron compound was developed. Substituents on the phosphorus atom were crucial for the construction of the 1,2-digoldbenzenes. this method would be able to apply to construction of fully metal-substituted aromatic compounds. Accumulation of coinage metal complexes on to the digold benzenes was also studied.

研究分野：錯体化学

キーワード：金錯体 クラスター 貨幣金属

## 1. 研究開始当初の背景

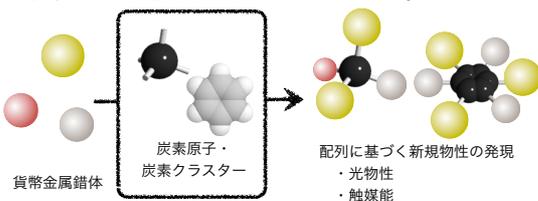
金属クラスターは構成要素の数や形によりその性質が大きく変わることが知られており、その制御方法は重要な課題である。一方、炭素は軌道の混成状態に応じ結合の長さや方向性が規定されることから、金属の配列において理想的なテンプレートとなることが期待される。

炭素原子をテンプレートとするメタンと等電子的な  $CM_4$  ( $M =$  金属イオン) 型の有機金属化合物について、典型金属ならびに遷移金属元素においていくつかの報告例が知られている一方、金(I)-ホスフィン錯体は炭素1原子に6個結合したカチオン性金クラスターが生成する。この有機金属種は炭素原子が通常と異なり、6つの Au(I)イオンで囲まれた興味深い構造を有している。このクラスターのホスフィン配位子上に別の配位部位を導入することで、金クラスターの周囲に銀や銅といった他の貨幣金属をクラスター上に導入した異種貨幣金属混合クラスターの合成が試みられていた。

一方、ベンゼンなどの芳香環の水素を金属に置き換えることができれば、金属の演習配列が可能になると考えられる。典型金属(スズ、ホウ素など)においては金属で全置換された芳香族化合物が知られているものの、遷移金属での合成は未踏であった。

## 2. 研究の目的

本研究は(1) 炭素をテンプレートとする貨幣金属クラスターにおける位置選択的な金属配列、(2) 芳香族化合物をテンプレートとする金属の配列、についてその方法論を確立し、炭素-金属クラスターの光物性をはじめとする新規物性や、特異な反応性を示す炭素求核剤の開発への展開を目指した。



## 3. 研究の方法

炭素をテンプレートとする貨幣金属クラスターでは、1) 既報の合成法に従い合成したカチオン性金属クラスターに対する、他の貨幣金属錯体の金属交換反応、2) 二、および四ホウ化炭素誘導体もしくはジアゾメタン誘導体を C1 炭素源とし、金 (I) と他の貨幣金属錯体共存化で反応を行うことで、金属種混合クラスターの合成を試みた。

また、芳香族化合物をテンプレートとする金属の配列においては、対応する典型金属化合物と金(I)錯体との金属交換反応により合成を試みた。

これらの研究について、分子モデリングソフトによる設計と有機・錯体合成を行ったのち、NMR 分光測定、X 線結晶構造解析、質

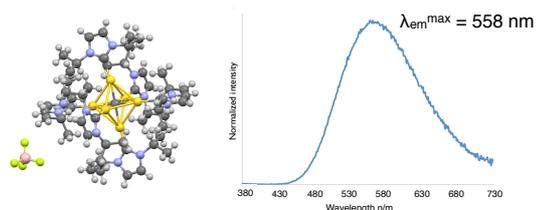
量分析装置による同定を行い、各種分光装置を用いて光学的性質を測定した。

## 4. 研究成果

(1) 炭素をテンプレートとする貨幣金属クラスターにおける位置選択的な金属配列

既知のカチオン性金(I)六核炭素クラスターに対し、銀(I)および銅(I)-ホスフィン錯体を作用させることにより金属交換反応が起こり、貨幣金属混合クラスターが生成することが、各種 NMR 測定および ESI-TOF 質量分析により示唆された。特に銀(I)混合クラスターにおいて、合成の際に銀錯体を加えることにより、銀イオンのクラスターへの導入比率が上がることを見出し、銀錯体の添加量を増やすことで最大4個の銀イオンがクラスターに導入されることが明らかとなった。銀(I)イオンの導入数が増すに従い、クラスターの安定性が低下することが NMR 測定より示唆された。銀の導入により分子全体の対称性が下がること、および貨幣金属間の相互作用が低下することが影響していると考えられる。蒸気拡散法による再結晶操作を行ったところ固体が沈殿し、得られた固体において、金が銀に一つ置換したクラスターの比率を向上することを見出した。今後さらなる条件検討を行い、貨幣金属混合クラスターの単離と単結晶構造解析による同定、および各種分光測定を行う予定である。続いて銀(I)イオンの *cis* 選択的な交換反応を目指し、*bis-monodentate* 型の銀(I)-ホスフィン二核錯体を合成し、金属交換反応を試みたが、溶液中において金(I)-銀(I)間での配位子交換が起こり、選択的な合成は困難であった。そこで、金属別に選択性の高い配位子を用いることで、選択的な貨幣金属クラスターの合成を目指した。

金(I)イオンが *N*-ヘテロサイクリックカルベンと安定な錯体を形成することが知られている。そこで、基盤となる金(I)六核クラスターについて *N*-ヘテロサイクリックカルベン-金(I)錯体より合成を試みた。窒素上の置換基に、比較的小さなイソプロピル基を導入した *LiPr* 配位子を用いた際に望みの金(I)六核クラスターが形成した。また、より嵩高い置換基を導入することで、核性を制御できることが NMR および ESI-MS 測定より明らかになった。



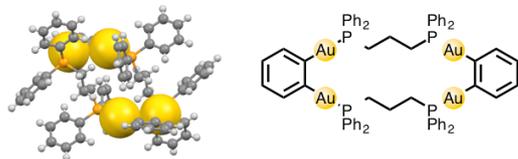
得られた六核クラスターは X 線結晶構造解析により、その構造を決定した。また、本クラスターは固体状態において黄緑色の蛍光を発した。金(I)-ホスフィンクラスターにおける蛍光と比較し約 20 nm 長波長シフトしているが、詳細な理由については検討中である。

今後は複数種の配位部位を連結した多座配位子の設計による、位置、並びに核性を制御した貨幣金属混合クラスターの合成を目指す。

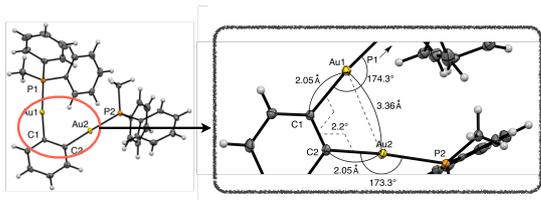
## (2)芳香族化合物をテンプレートとする金属の配列

芳香族への金(I)イオンの導入は単核錯体、および1,4-二置換型の二核錯体について、典型金属(Li, B, Snなど)との金属交換反応を用いた合成法が報告されている。本研究では金(I)多置換型ベンゼンの合成において重要となる、金(I)が1,2-二置換型の錯体について汎用性の高い合成法の開発を試みた。具体的には、用いる金属として毒性が低く比較的安定なホウ素を選択し、ホウ酸エステルの1,2-二置換ベンゼンと金(I)-ホスフィン錯体との交換反応を検討した。

はじめに一般的なトリフェニルホスフィンを配位子とする金(I)錯体を用いて交換反応を行ったところ、一段階目の交換反応は速やかに進行するものの、二段階目の交換反応が進行せず、望みの金(I)二置換体は得られなかった。そこで、分子内反応による反応促進を期待し、dppp (= 1,4-bis(diphenylphosphino)propane)をbis-monodentate配位子とする金(I)二核錯体を用いて反応を行ったところ、予想に反し分子間で配位子が架橋した、二量体環状四核錯体が得られることがX線結晶構造解析より明らかとなった。

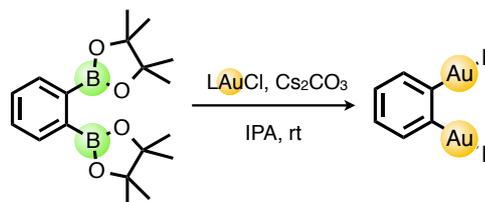


この錯体の部分構造に着目すると、配位子のリン上の置換基が二つのベンゼン環と一つのアルキル基で構成されている。そこで、ジフェニルメチルホスフィン-金(I)錯体を原料とし配位子交換を行うと、室温で反応は容易に進行し、望みの1,2-金(I)二置換ベンゼンが見出された。得られた錯体は各種NMR、ESI-TOF質量分析により同定を行い、X線結晶構造解析によりその構造を明らかとした。



結晶構造において、炭素-金-リンの角度はほぼ直線であり、リン上へのメチル基の導入により立体障害が緩和されている。この配位子を用いて、金(I)六置換ベンゼンの分子モデリングを行ったところ、構造の大きな歪みは

認められず、本反応が金(I)多置換ベンゼンの一般性の高い合成法になることが期待される。



LAuCl	yield
Ph <sub>3</sub> PAuCl	N.A.
MePh <sub>2</sub> PAuCl	72%
Me <sub>2</sub> PhPAuCl	30%
Me <sub>3</sub> PAuCl	trace
(MeO) <sub>3</sub> PAuCl	48% (NMR yield)

反応における配位子の置換基の効果について検討を行ったところ、予想に反し配位子のメチル基を増やすことにより収率の低下が観測された。原料となる金(I)クロリド錯体の溶解性が影響していると考えられる。また、より小さい配位子としてホスファイト配位子を検討したが、中程度の収率にとどまり、ジフェニルメチルホスフィンが最も適した配位子であることを明らかとした。

金属が近接した多核錯体は、他の金属種の集積において良いテンプレートとなることが期待される。本研究で開発した二つの金(I)多核錯体について貨幣金属種の集積を試みた。はじめに二量体環状四核錯体に対し、銀(I)塩、および銀(I)ホスフィン錯体を用いたところ不溶性の暗色の固体が生じ、貨幣金属の集積は認められなかった。一方、二核錯体にカチオン性のジフェニルメチルホスフィン-金(I)錯体を加えると、<sup>1</sup>H NMRで金(I)と直接結合したベンゼン環のプロトンのピークに明瞭な変化が見られ、ESI-TOF質量分析より、一つの錯体に最大で2つの金(I)錯体が集積することが示唆された。この集積体は徐々に分解するため単離が難しく、X線結晶構造解析を用いた構造同定には至っていない。今後は原料として用いる金錯体のアニオンや溶媒条件などを検討し、集積体の単離、同定、および物性評価を行っていく。

以上、本研究では金属交換反応を用いて炭素および芳香族化合物をテンプレートとする、貨幣金属クラスターの核数および位置選択的な金属配列を目指した。炭素中心金(I)クラスターでは銀(I)錯体との金属交換反応により、貨幣金属混合クラスターが生じることを見出した。またN-ヘテロサイクリックカルベンが金(I)クラスターの合成に利用可能であることを明らかとした。配位子の適切なデザインにより混合金クラスターの核数、位置選択的な合成が可能となる。さらに金(I)二置換ベンゼンの汎用性の高い合成法を確立し、さらなる貨幣金属の集積へと展開した。本研究で開発した貨幣金属の配列、集積方法により、光学的特性、反応性、触媒活性を有する金属

クラスターが構築可能となる。

#### 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 2 件)

① ZHANG, Quian; UBE, Hitoshi, SHIONOYA, Mitsuhiko, Construction of Oxygen- and Carbon-centered Gold 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 (京都府京田辺市)、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)に血艦隊の合成、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)、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.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

宇部 仁士 (UBE, Hitoshi)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：00512138