

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (B) 一般  
 研究期間：2006-2008  
 課題番号：18350030  
 研究課題名 (和文) 直鎖型四座ホスフィンを用いた多金属中心協同システムの精密設計と量子ユニットの創製  
 研究課題名 (英文) Design of Multimetal Synergistic Systems with Linear Tetrphosphines and Their Use to Create Quantum Units  
 研究代表者  
 棚瀬 知明 (TANASE TOMOAKI)  
 奈良女子大学・理学部・教授  
 研究者番号：50207156

## 研究成果の概要：

直鎖状に供与原子が配列した四座ホスフィンを合成し、それらを用いて種々の低原子価金属種との反応により 1~2 nm の大きさを持つ様々な形状の遷移金属クラスターの合成を行い、詳細な構造や物性を明らかにするとともに、多金属中心の協同効果に基づく現象の発現や量子ユニット創製のための端緒を得るべく基礎的研究を行った。特に、白金やパラジウムでは直鎖状クラスター(Pt<sub>6</sub>, Pd<sub>8</sub>)を、また、金、銀、銅の貨幣金属を用いた場合には環状クラスター(Au<sub>6</sub>, Au<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>, Au<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>, Au<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>)を構築することができ、分子レベルでの構造や物性を明らかにするとともに、これらを構造単位としたナノ構造構築を目指し研究を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2007 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属クラスター、有機金属錯体、合成化学、ナノ分子化学、単分子素子、多座配位子、ホスフィン、遷移金属

## 1. 研究開始当初の背景

近年、自然環境やエネルギー資源に負荷の少ない安全な人工物質の開発が強く求められているが、それらを可能にする一つの有望な方法として微細加工科学技術、いわゆるナノテクノロジーがある。数~数十 nm のオーダーで人工物質を合成し、それらが互いに効率よく機能するシステムを構築できれば、省資源・省エネルギー・省スペースといった観点から持続可能な共生循環型社会の構築に有効であるだけでなく、新しい学問分野ゆえに、これまでに観測できなかった新たな性質

や機能の発見にもつながるものと考えられる。特に、種々の電子材料や固体触媒として広く使用されている金属や金属酸化物のナノサイズ化は重要な課題であり、精度の高い機能の発現には特定構造とサイズがそろったボトムアップ型合成手法の開発が重要である。

低原子価遷移金属を用い金属-金属結合を分子生成の基本要素とする有機金属クラスターの化学は、カルボニルクラスターを利用した有機工業化学 (いわゆる C-1 化学等) を契機に約 20 年前に大きな飛躍があり現

在に至っている。金属—金属結合を持つクラスター化合物は、金属、金属酸化物等不均一系触媒のモデル化合物として、また、新たな不均一系触媒として注目を集めているばかりでなく、その特異な電子構造から機能性分子材料としても可能性のある化合物である。特に、異種金属を含むクラスター分子の化学は、二種の元素が協同して単核金属中心では起こり得ない新しい反応を促進する可能性、また、二種の異なった機能・性質が融合されて新しい物性を生ずる可能性を持つことから非常に将来性の大きい分野である。しかしながら、これまで合成された多くのクラスターは熱力学的に安定な多面体骨格を有するものが中心で、既存構造からの脱却が難しく、新たな金属骨格をもつ巨大分子を設計・構築するという観点からは多座配位子の設計を基盤とした新しい創意工夫が必要である。特に、多数の金属—金属結合が共役した電子構造（いわゆるバンド構造に近い状態）に起因した金属的な性質を有する巨大分子の開発に関しては一般的に有効な手法がなく、多くの化学者が独自の系を基盤に挑戦を続けている現状である。中でも、直鎖状に金属原子が配列したクラスター分子は EMAC (Extended Metal Atomic Chain) と称され、金属的分子を開発するための最も基本的なモチーフとして重要視されている。このようなことから直鎖状低原子価金属クラスターの開発は一つの重要な課題であり、本研究では、新規多座ホスフィンを用いた低原子価金属クラスターの創製とそれらのボトムアップ手法によるナノ構造の構築を目指した。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまでに、金属—金属結合を有する遷移金属クラスター化合物の精密合成を基盤とし、クラスター骨格の戦略的拡張によるナノオーダーの分子構築に関する研究を進めてきた。特に最近では、多核金属中心の強固な支持配位子となりうる3座ホスフィンを用い、様々な骨格を有する同種・異種金属三核白金錯体を合成し、さらに、三座ホスフィンにより直鎖状に構造規制された金属三核ユニット( $Pt_3$ ,  $Pt_2Pd$ )を独自の手法で連結することにより直鎖状金属6核クラスター分子の合成に成功した。低原子価の  $Pt_6$  及び  $Pt_2Pd_2Pt_2$  鎖を芯とする直鎖状6核クラスターは広範囲な電位窓において多様な酸化還元挙動を示し、いくつかの電気化学プロセスでは直鎖構造を保持したまま、金属—金属間距離（電子構造）がダイナミックに変化する。さらに、これら金属6核クラスターの両末端部を活性化することにより、金属六核鎖あるいは金属3核鎖を単位とした戦略的拡張がある程度可能であるが、分子サイズの拡大に伴って不安定となり取扱いにおける技術的

難易度が極度に上がる。この一因は、直鎖状金属3核ユニットの両端の金属が中央の金属との相互作用を通じて強く影響を及ぼしあっていること、言い換えれば、一方の金属末端に変化がある場合非対称構造をとって安定化する傾向強く、両端を同時に活性化することが難しいという性質にあるものと考えられる。

そこで本研究では、直鎖型の四座ホスフィン配位子を新たに合成し、これらを用いて直鎖状金属4核鎖の精密合成を行うと共に、金属4核鎖を単位ユニットとした骨格拡張を行うという着想に至った。一般に、多金属中心が協同する機構を考えた場合、2核中心(AB)ではAとBの直接的な相互作用が互いの性質を大きく変化させる特徴があり、また、三核中心(ABC)の場合、中央の金属Bの軌道を介してAとCが影響を及ぼしあう。この時、中央の金属Bの電子状態や構造の変化によりA-C間の相互作用を調整することができるが、A-C間にトランス影響が発生することからエネルギー的に縮退した構造をとりにくい傾向がある。これに対し、4核中心(ABCD)では中央の金属B-C間の相互作用をBCの電子状態、配位環境、立体構造等を変化させることによりダイナミックにかつ精巧に調整することにより、A-D間の影響を様々な形で制御することが原理的に可能となる。このような考え方に基づいた多金属中心協同システムの精密設計はこれまでになく斬新な発想で、一般的に広く応用可能なシステムが構築できれば、基礎化学的にも興味深い微細現象を見いだせるものと考えられる。さらに、4核内部の金属B-C間の相互作用を強くすればA-D間の影響を小さくすることが可能で、この場合、両端の金属A,Dを同時に活性化し直鎖構造を拡張することが容易になるものと推定される。このようにして金属4核鎖をユニットとして連結した直鎖構造では、常に金属—金属相互作用の強弱が単位モジュールと整合して生ずるため、直鎖構造の拡張に伴う不安定化を軽減することが見込まれる。

本研究は、以上のような発想に基づく直鎖型四座ホスフィンを用いた多金属中心協同システムの精密設計を目指し、モジュール内の電子移動、情報伝達、反応性の制御、反応場のスイッチなど協同効果に関する基礎化学的解明を行う。さらに、四座ホスフィンで支持された直鎖状多核金属ユニットを連結拡張することによりいわゆる量子ユニットと考えられうるナノ有機金属クラスター分子の戦略的創製を目指した。

## 3. 研究の方法

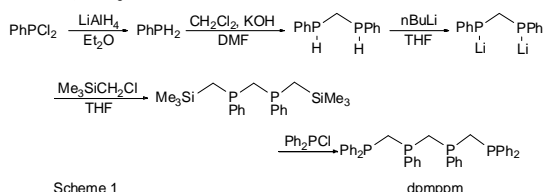
次の7項目に示された手法を中心に研究を行った。

(1) 4個以上の金属中心が金属—金属相互作用を介して協同効果を発現するのに適した直鎖型四座ホスフィン配位子を合成する。

(2) 直鎖型四座ホスフィンを用いた同種・異種金属クラスターの精密合成を金属骨格の段階的拡張手法により行う(金属として Pt, Pd, Ir, Rh 等の白金族元素を用いる)。(3) 直鎖状白金族4核クラスター (Pt, Pd, Rh) を単位モジュールとした分子ワイヤーの創製を行う。(4) 平面白金・パラジウム三核クラスターの積層分子を基盤とした量子ユニット(分子メモリー)の創製を行う。(5) 柔軟な11族4核クラスター(Au(I), Ag(I), Cu(I))を単位構造に用いた量子ユニット(ループ, ワイヤ, ドット等)の創製を行う。(6) 量子ユニットの基盤上での構造制御と単分子物性・反応性に関する検討を行う。(7) 四座ホスフィン以外に N 供与原子等を含む直鎖型多座配位子を用いた金属クラスターの開発を行う。

#### 4. 研究成果

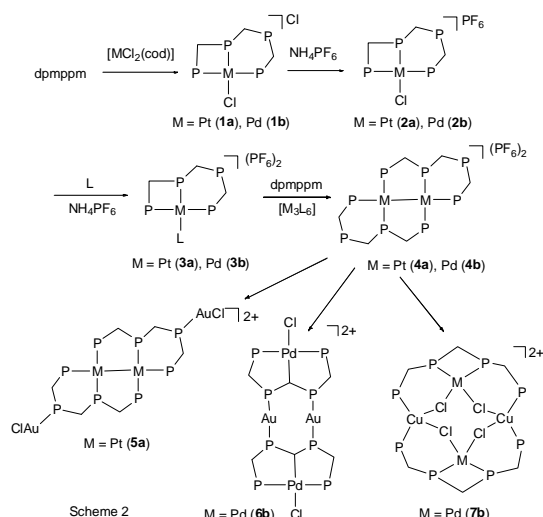
(1) 直鎖型四座ホスフィンの合成 4個のリン原子が各1つのメチレンを介して連結した新奇な直鎖型四座ホスフィン dpmpm (bis{(diphenylphosphino)methyl}phenylphosphino)methane) を Scheme 1 に示す方法で合成した。mesolrac 混合物を acetone から結晶化することにより meso 体を純粋な固体として単離し、主として meso 体を用い多核金属中心の構築を試みた。



Scheme 1

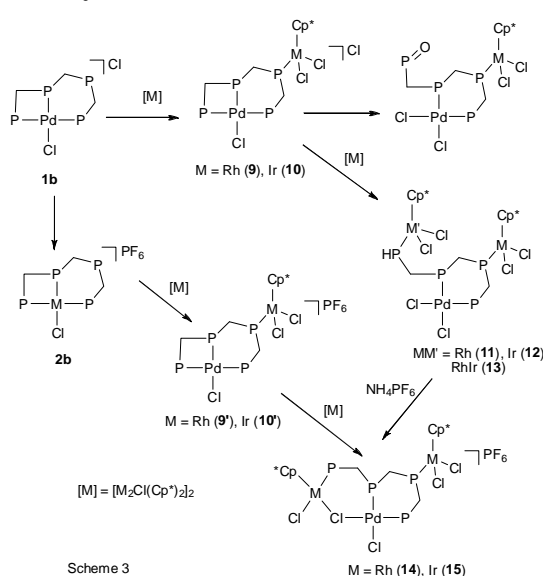
(2) 白金族同種・異種金属錯体の逐次的精密合成 直鎖型四座ホスフィンを用い Pt, Pd, Ir, Rh を中心に単核錯体から2-4核錯体へと逐次的に同種・異種金属骨格を拡張する手法について検討を行った(Scheme 1,2)。Pd(II), Pt(II)を用いた場合  $[MCl_2(cod)]$  と dpmpm との反応から  $[M(dpmpm)Cl]X$  ( $X = Cl$  (1),  $PF_6$  (2)) が得られた。2 はイソニトリルとの反応を利用することにより金属—金属結合を持つ  $[M_2(dpmpm)_2](PF_6)_2$  ( $M = Pt$  (4a),  $Pd$  (4b)) に変換することができる。さらに、4a と  $AuCl(PPh_3)$  の反応から  $Pt_2Au_2$  4核錯体 5a が、また、4b と  $AuCl(PPh_3)$  との反応から C-H 結合の開裂を伴い 5a とは異なった構造の  $Pd_2Au_4$  核錯体 6b が得られた。さらに、4b と  $CuCl$  との反応では  $Pd_2Cu_2$  錯体 7b が得られその詳細な構造を明らかにした。

一方、1b と Ag(I) 塩あるいは  $[M_2Cl(Cp^*)_2]_2$  ( $M = Rh, Ir$ ) との反応から PdAg, PdRh, PdIr 異種金属複核錯体 8, 9, 10 が得られた。



Scheme 2

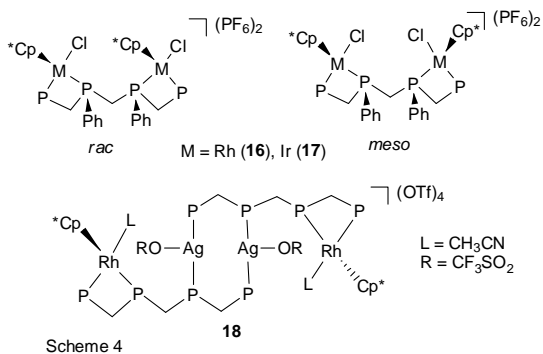
錯体 9, 10 は不安定で4員環キレートが容易に開裂し非配位のリンが酸化されるが、Rh, Ir 存在下では非配位のリンが  $\{Cp^*MCl_2\}$  フラグメントに結合した  $PdMM'$  異種金属3核錯体を与える( $MM' = Rh$  (11),  $Ir$  (12),  $RhIr$  (13))。錯体 2b を原料にした場合、PdRh, PdIr 錯体を安定に単離することができ、さらに  $PdM_2$  3核錯体へ導くことができる( $M = Rh$  (14),  $Ir$  (15))。錯体 14, 15 は  $Pd(\mu-Cl)M$  構造を持つことから異種金属2核中心( $PdM$ )の協同効果と単核中心( $M$ )の複合的な機能を持つ反応場への応用が期待される。実際に錯体 14 は、9 や 2b よりかなり容易に多電子還元を受け、金属間の相互作用による酸化還元特性の変化が認められた。



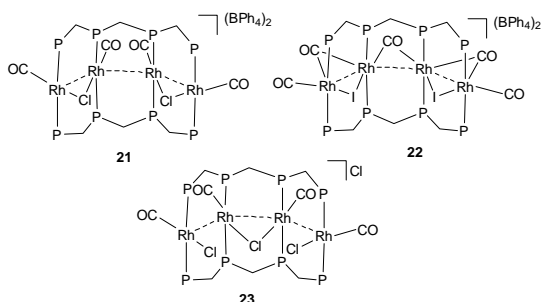
Scheme 3

四座ホスフィン dpmpm は1当量の  $[MCl_2(Cp^*)]_2/NH_4PF_6$  と容易に反応し、2核錯体  $[(Cp^*MCl_2)(dpmpm)](PF_6)_2$  ( $M = Rh$  (16),  $Ir$  (17)) (Scheme 4)。これら錯体の2つの金属中心は不斉であり、結晶として単離されたのはラセミ体であることが確認された。興味深いことに、17 は溶液中でメソ体ほとんど変化しないが、16 では dmf や dmsO などの極性溶

媒を用いた場合、メソ体への異性化が速やかに進行することが確認された。また、**16** と AgOTf との反応により Rh<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> 4 核錯体(**18**)が得られた。



(3) 直鎖状白金族 4 核クラスター (Pt, Pd, Rh) を単位モジュールとした分子ワイヤーの創製 (3-1) Rh 四核錯体の合成: [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> に dpmpm を反応させた後、種々のアニオン交換を行うことにより Rh(I) 4 核錯体 [Rh<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**21**), [Rh<sub>4</sub>I<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**22**), [Rh<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(CO)<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>Cl] (**23**) を合成した。**21** の Rh 4 核骨格は、外側と内側のロジウムがそれぞれ Cl<sup>-</sup> に架橋されることにより湾曲している (Rh—Rh—Rh = ca.157°)。 **22** の 4 核骨格は、3 つのカルボニルが各ロジウム間を架橋し、さらに 2 つのカルボニルが両端のロジウムに配位しており、外側と内側のロジウム中心が I<sup>-</sup> によって架橋されることにより湾曲した構造をとる (Rh—Rh—Rh = 164°)。 Rh—Rh 間距離は 2.8603(8), 2.9002(2) Å であり、**21** より若干短くなっていた。錯体 **23** は予備的な X 線結晶構造解析より、**21**, **22** 同様湾曲した Rh 4 核構造を持つが、中央に塩素架橋を持つ構造であった。このように Rh(I) 4 核骨格はハロゲンや対イオンの種類によりその構造や電子状態が柔軟に変化しうることが明らかとなった。



(3-2) Pt 4 核及び 6 核クラスターの合成: 現在のところ、四座ホスフィン dpmpm を用いた Pt 4 核錯体の合成には成功していない。三座ホスフィン dpmp を用いた系に関しては [Pt<sub>6</sub>(μ-H)(dpmpm)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (n = 3, L = RNC (**31**), CO (**32**); n = 1, L = I (**33**), H (**34**)), [Pt<sub>6</sub>(dpmp)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (n = 4, L = RNC (**35**); n = 2, L = I (**36**)),

[Pt<sub>6</sub>(μ-H)(dpmp)<sub>4</sub>] (**37**) の直鎖状クラスターを系統的に合成し、詳細な構造及び物性について検討を行った。特に、**35**, **36** では温度により Pt—Pt 結合の性質が変化しそれがサーモクロミズム現象として観測された。また、**37** は末端が配位不飽和となっており直鎖構造拡張の良い構造単位と考えられる。

(3-3) Pd 8 核クラスターの合成: [Pd(dba)<sub>2</sub>] と dpmpm との反応では、ある種の酸化剤を適量存在させた場合、おそらく [Pd<sub>8</sub>(dpmpm)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**41**) 中間体を經由して直鎖状 Pd 8 核クラスター [Pd<sub>8</sub>(dpmpm)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (**42**) を合成することに成功した(Figure. 1)。

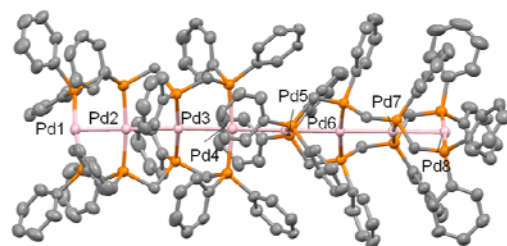


Figure 1 ORTEP plot of complex **42**

**42** は構造解析された白金、パラジウム直鎖状分子としては世界最長 (約 2nm) のもので、Pd—Pd 間距離は 2.63—2.77 Å と金属—金属間に結合相互作用があり、Pd の酸化状態は平均 +0.5 で金属鎖に沿って金属に類似した性質を内在すると思われる。さらに、末端 Pd は 14e と配位不飽和で、金属鎖末端への様々な有機機能ユニットの導入や、末端間を Pd—Pd 結合で直接連結できる可能性を持つ興味深い新奇なクラスターであり、今後の発展が期待される。

(4) 平面白金・パラジウム三核クラスターの積層分子を基盤とした量子ユニット (分子メモリー) の創製 本項目に関しては [M{Pd(dmpe)}<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-SiPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (M = Pd (**51**), Pt (**52**)) の合成と電子状態の解明、さらには多座ホスフィンによる構造の集積を中心に研究を行った。

(5) 柔軟な 11 族 4 核クラスター (Au(I), Ag(I), Cu(I)) を単位構造に用いた量子ユニット (ループ, ワイヤー, ドット等) の創製 [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] と dpmpm/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> との反応により [Au<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (**61**) が得られた。**61** は柔軟にやや湾曲した Au 4 核骨格を持ち、湾曲部に弱い双極子相互作用により PF<sub>6</sub><sup>-</sup> イオンを取り込んでいる。**61** は 510 nm, 440 nm 付近に <sup>3</sup>[d<sub>σ\*σ\*σ\*</sub>p<sub>σσσ</sub>] 及び <sup>3</sup>[d<sub>σ\*σ\*σ\*</sub>p<sub>σσ\*σ\*</sub>] の励起状態からと帰属されるの強い発光を示す。**61** は KCl と容易に反応し、Cl<sup>-</sup> を湾曲部に取り込んだ [Au<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>Cl](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (**62**) を与える。**62** では Au 4 核骨格の湾曲が強くなり塩化物イオンと比較的強い静電的相互作用が見られその結果 **61** で観測された発光が大きく消光されている。KI との反応では [Au<sub>8</sub>I<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (**63**) の Au 8 核錯体を、また、

NaAuCl<sub>4</sub> との反応からは[Au<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> (X = PF<sub>6</sub> (**64**), Cl (**65**))の組成を持つ Au(I)環状 6 核クラスターが得られた。このように、dpmpm で支持された Au 4 核ユニットは対イオンによって構造が柔軟に変化するだけでなく、さらに骨格拡張するための良い原料となることが明らかとなった(Figure 2)。

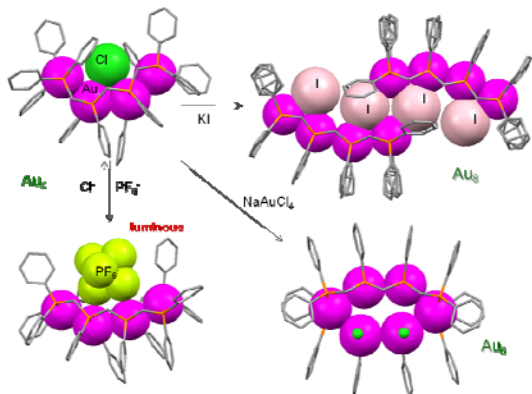


Figure 2 Au<sub>4</sub>, Au<sub>5</sub>, and Au<sub>6</sub> clusters with dpmpm.

Au(I)と同様に Ag(I)を用いた場合には、[Ag<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>骨格を持つ Ag 4 核錯体(**66**)が得られる。この場合、二つの dpmpm が *syn* に配置した湾曲構造だけでなく、*anti* 配置をとる直鎖構造も見出され、いずれも溶媒や種々の有機物と容易に反応する多核金属反応場を形成する。Cu(I)を用い CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で反応をおこなった場合には、[Cu<sub>8</sub>(μ-X)<sub>8</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>] (**67**: X = Cl, Br, I)の組成を持つ梯子状 8 核錯体が生成するが、dmf や dmsO 等の溶媒を用いると 4 核錯体[Cu<sub>4</sub>(μ-X)<sub>3</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**68**: L = dmsO, dmf, CH<sub>3</sub>CN, RNC)が得られる。これらはある種の条件で相互変換可能で、これらの知見をもとに Cu(0)中心を持つ多核クラスターの精密合成を試みている。

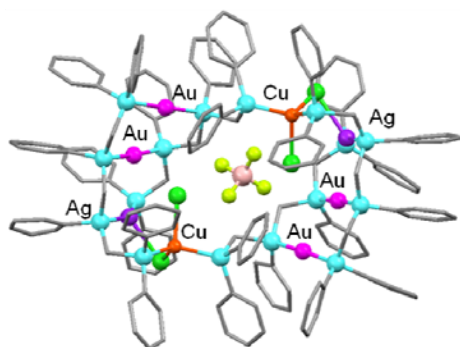


Figure 3 Structure of **71**.

また、[Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>] 2 核錯体と CuX 及び AgX (X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>)との反応により Au<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> 環状 8 核構造を持つ[Au<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dpmpm)<sub>4</sub>]X<sub>4</sub> (X = BF<sub>4</sub> (**71**), PF<sub>6</sub> (**72**))が得られた。貨幣金属 Au, Ag, Cu をすべて含む分子性の金属クラスターは大変珍しく、その反応性や物性に興味を持たれる。また、この 8 核錯体は環内に対イオンである BF<sub>4</sub>を取り込んでおり、約 1 nm の直径の金属ループを利用し

た分子認識等への応用が期待される。Au(I) 2 核錯体と CuX のみを反応させた場合には、Au<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>, Au<sub>5</sub>Cu<sub>3</sub>, Au<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub> の環状 8 核構造を持つクラスター [Au<sub>4</sub>(Au/Cu)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(dpmpm)<sub>4</sub>] (PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (**73**)が生成した。現在これらクラスターの生成機構や機能付与に関し検討を行っている。

(6) 量子ユニットの基盤上での構造制御 Au 基板表面への直鎖状クラスターのビスイソニトリル SAM を利用した担持について、Pt 6 核クラスターを中心に予備的研究を行ったが、今後、他の金属クラスターにも応用する予定である。

(7) 四座ホスフィン以外に N 供与原子等を含む直鎖型多座配位子を用いた金属クラスターの開発 本項目では 6 個の N 供与原子が整列した剛直な配位子 H<sub>2</sub>panapy を用い直鎖状 Cu(II) 5 核錯体を合成し、その動的構造変化と磁性との関連に関し研究を進めた。

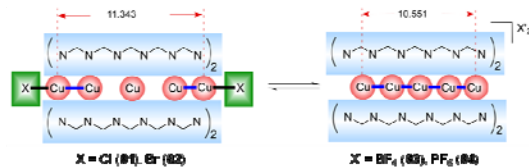


Figure 4 Structural changes of Cu<sub>5</sub> linear complexes with panapy.

[Cu<sub>5</sub>(panapy)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>] (X = Cl (**81**), Br (**82**))は 4 つの panapy 配位子に取り囲まれた C<sub>4</sub> helical な空洞内に 5 つの Cu(II)イオンが直鎖状に保持され両末端はハロゲン化物イオンでキャプされている。錯体 **81**, **82** の末端配位子を取り除いた[Cu<sub>5</sub>(panapy)<sub>4</sub>]X'<sub>2</sub> (X' = BF<sub>4</sub> (**83**), PF<sub>6</sub> (**84**))では Cu 5 核鎖の再配列が起こり、金属鎖が著しく短縮される。このような構造変化は磁性の変化に現れ、前者で観測された強い分子内反強磁性相互作用が后者では大きく緩和されている。これらは外部刺激に応答する分子スイッチという観点から興味深い。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- (1) Y. Takemura, H. Takenaka, T. Nakajima, and T. Tanase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2157-2161, 2009, Hexa- and Octagold Chains from Flexible Tetragold Molecular Units Supported by Linear Tetraphosphine Ligand (査読あり)
- (2) T. Yamada, A. Mawatari, M. Tanabe, K. Osakada, and T. Tanase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 568-571, Planar Tetranuclear and Dumbbell-shaped Octanuclear Pd Complexes with Bridging Silylene Ligands (査読あり)
- (3) Y. Takemura, T. Nakajima, T. Tanase, M. Usuki, H. Takenaka, E. Goto, and M. Mikuriya, *Chem. Commun.*, **2009**, 1664-1666, Dynamic Structural Changes of

- Pentacopper(II) Chains Supported by N<sub>6</sub>-donor Ligands (査読あり)
- (4) Y. Abe, A. Iyoda, K. Seto, A. Moriguchi, T. Tanase, H. Yokoyama, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2148-2157, Synthesis, Structures, and Ion-association Properties of a Series of Schiff Base Oxovanadium(V) Complexes with 4-Substituted Long Alkoxy Chains (査読あり)
- (5) T. Tanase, H. Takenaka, and E. Goto, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 175-183, Dinuclear Rh(I) Complex with 2,7-Bis(diphenylphosphino)-1,8-naphthyridine: Synthesis, Structure, and Dynamic Property (査読あり)
- (6) A. S. Kumar, T. Tanase, and M. Iida, *Langmuir* **2007**, 23, 391-394, In Situ Nanostructure Formation of (μ-Hydroxo)bis(μ-carboxylato) Diruthenium Units in Nafion Membrane and Its Utilization for Selective Reduction of Nitrosonium Ion in Aqueous Medium (査読あり)
- (7) A. K. Sah, T. Tanase, and M. Mikuriya, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2083-2092, Tri- and Tetranuclear Copper(II) Complexes Consisting of Mononuclear Cu(II) Chiral Building Blocks with a Sugar-derived Schiff's Base Ligand (査読あり)
- (8) M. Kato, T. Tanase, and M. Mikuriya, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2925-2941, Dinuclear Copper(II) Complexes with {Cu<sub>2</sub>(μ-hydroxo)bis(μ-carboxylato)}<sup>+</sup> Cores and Their Reactions with Sugar Phosphate Esters: A Substrate Binding Model of Fructose-1,6-bisphosphatase (査読あり)
- (9) M. Kato, A. K. Sah, T. Tanase, and M. Mikuriya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2504-2513, Transformation of Tetranuclear Copper(II) Complex Bridged by Sugar Phosphates into Nucleotide Containing Cu<sub>4</sub> Aggregations (査読あり)
- (10) Y. Abe, H. Akao, Y. Yoshida, H. Takashima, T. Tanase, H. Mukai, and K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3147-3155, Syntheses, Structures, and Mesomorphism of a Series of Ni(II) Salen Complexes with 4-Substituted Long Alkoxy Chains (査読あり)
- (11) Y. Abe, K. Nakabayashi, N. Matsukawa, H. Takashima, M. Iida, T. Tanase, M. Sugibayashi, H. Mukai, and K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 3934-3946, Syntheses, Structures, and Mesomorphic Properties of Two Series of Oxovanadium-(IV) Salen and Salpn Complexes with 4-Substituted Long Alkoxy Chains (査読あり)
- (12) A. K. Sah and T. Tanase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 3742-3751, Amine Mediated Proton Transfer Reaction and C-Cl Bond Activation of Solvent Chloroform by Trinuclear Copper(II) Complex of a Glucopyranosylamine Derived Ligand (査読あり)
- (13) M. Kato, A. K. Sah, T. Tanase, and M. Mikuriya, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6646-6660, Tetranuclear Copper(II) Complexes Bridged by α-D-Glucose-1-Phosphate and Incorporation of Sugar Acids through the Cu<sub>4</sub> Core Structural Changes (査読あり)
- [学会発表] (計 21 件)
- (1) 『四座ホスフィン配位子によって構造規制した Au<sup>1</sup>Ag<sup>1</sup>Cu<sup>2</sup> 環状八核錯体』竹村幸恵、中島隆行、棚瀬知明、日本化学会第 89 春季年会、千葉、2009 年 3 月 28 日
- (2) 『直鎖状四座ホスフィン配位子によって支持された {Cp\*M} フラグメント(M = Rh, Ir)を有する遷移金属高錯体の合成と構造』吉井朗子、長田浩子、中島隆行、棚瀬知明、第 55 有機金属化学討論会、大阪、2008 年 9 月 30 日
- (3) “Linear Tetranuclear Copper(I) and Silver(I) Complexes with Terminal Isocyanides” Yukie Takemura, Takayuki Nakajima, and Tomoaki Tanase, XXIII International Conference on Organometallic Chemistry, Rennes (France), 2008 年 7 月 14 日
- (4) 『四座ホスフィン配位子を用いた 11 族金属イオンからなる鎖状多核錯体の合成と反応性』竹村幸恵、中島隆行、棚瀬知明、第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008 年 9 月 20 日
- (5) “Dynamic Structural Change of Linear Pentacopper(II) Strings Supported by N<sub>6</sub>-Donor Ligands” Yukie Takemura, Takayuki Nakajima, and Tomoaki Tanase, 1st Asian Conference on Coordination Chemistry, Okazaki, 2007 年 7 月 30 日
- (6) 『四座ホスフィン配位子によって支持されたイソニトリルを有する銅(I)及び銀(I)多核錯体』竹村幸恵、中島隆行、棚瀬知明、第 54 回有機金属化学討論会、広島、2007 年 10 月 27 日
- [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] なし
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
棚瀬 知明 (TANASE TOMOAKI)  
奈良女子大学・理学部・教授  
研究者番号：50207156
- (2) 研究分担者  
中島 隆行 (NAKAJIMA TAKAYUKI)

奈良女子大学・理学部・准教授  
研究者番号：80322676