

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 23 年 3 月 31 日現在

機関番号：14602  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21605008  
 研究課題名（和文）グリーンエネルギー社会実現に向けた白金を含む貴金属材料創成の分子化学的新戦略  
 研究課題名（英文）Molecular Chemical Strategy for Rare-Metal Materials Containing Platinum Which Contribute to Create Green Energy Systems  
 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（和文）：

多座ホスフィンにより構造規制された白金及びパラジウムを含む直鎖状金属クラスターと水素イオンとの反応を試み、さらに電気化学的手法により水素イオンの還元触媒能について検討を行った。また、 $H^+$ だけでなくルイス酸である  $Hg(II)$  イオンとの反応を行いクラスター内の金属骨格の組み替えに伴う電子移動の詳細を明らかにした。貴金属代替触媒材料として、銅ヒドリドクラスターの合成を行いその構造を明らかにした。

## 研究成果の概要（英文）：

Reactions of linear Pt and Pd clusters constrained by tri- and tetraphosphines with  $H^+$  and Lewis acidic  $Hg^{2+}$  were investigated, and copper-hydride clusters were synthesized as base metallic materials by using tetraphosphine ligands.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

## 研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：金属クラスター，貴金属代替材料，元素戦略，多座ホスフィン，触媒電極，白金，パラジウム，銅

## 1. 研究開始当初の背景

近年、石油を中心とした化石炭素資源の枯渇や二酸化炭素排出による地球温暖化など人類が抱える地球規模の問題を背景に、新代替エネルギーの開発とともに環境や資源に負荷の少ない維持可能循環型物質社会の構築が強く求められている。特に、炭素化石資源が有限であることを考えれば、中長期的には、太陽光、風力、地熱、バイオマス等の再生可能な一次エネルギーを利用して発電を行い、水素を二次エネルギー源として運搬・貯蔵しオンサイトで燃料電池等により電力

や動力を得るといった社会システムの構築が不可欠であると考えられる。このようなシステムは水から水素を得てまた水に戻すという地球環境として最も負荷のない物質循環を基盤としている点で究極的価値の高いものである (J. Rigden, 'Hydrogen: The Essential Element', Harvard Univ.Press, 2002)。しかし、現在利用できる科学技術では、水の電気分解と燃料電池の両者の電極触媒において貴金属の白金が用いられている。さらに、白金は自動車の排ガス浄化触媒や石油化学工業における水素化触媒にも広く用いられている

ことから、持続可能なシステムの実現と普及には白金資源の有限性や埋蔵地域の偏在性に致命的問題があり、白金触媒の高効率化による使用量の低減や代替触媒の開発は避けて通れない重要な課題である。一般に、白金等を中心とする貴金属は種々の触媒材料や電子材料として現代社会で広く使用されており、このような希少元素の節約・再利用や代替材料の開発で化学が果たす役割は潜在的に大きいものと考えられる。特に近年、貴金属材料の超微細加工、いわゆるナノサイズ化は高集積・高機能・高効率化による省資源・省エネルギーという観点から重要な課題とされているが、本研究では、白金を中心とする遷移金属クラスターの分子設計を基盤に、金属材料特有の機能発現とその原子レベルでの理解を行い、さらに、それらを種々の界面上に組織化するというボトムアップ戦略に基づく新たな貴金属材料創成の手法を提案する。金属クラスター設計の基盤となる分子化学的手法は、精度の高い機能の発現や、特定構造とサイズの制御、さらには、多金属中心による物性や機能の原子・分子レベルでの理解に基づく代替金属材料の開発といった観点から欠くことのできない将来性豊かな合成手法であると考えられる。しかしながら、出発物質となる構造規制された低原子価金属クラスター分子が一般に不安定で、その精密設計や単離・精製が合成化学的に困難であることから、低原子価金属クラスターを基盤としたボトムアップ手法により新規金属材料を創成しようとする取り組みはこれまでにほとんどなく、未踏の研究分野であると言っても過言ではない。多面体骨格を有する金クラスター（粒子）のナノ科学への応用は現在唯一進展が顕著な例であるが(*J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8126; 2005, 127, 13464 等)、他の遷移金属元素や種々の立体幾何構造においても分子化学的ボトムアップ戦略が可能になれば、複数の金属中心の精密制御に誘起される共同効果や相乗効果による新たな物性や反応性が期待され、貴金属材料に関する一つの新元素戦略としてその発展が期待される。

## 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の精密合成を基盤とし、小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。金属-金属結合を持つ多核金属中心の強固な支持配位子としてリン原子間を一つのメチレンで架橋した三座ホスフィン(dmpm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)を用い、Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Cu など様々な骨格を有する同種・異種金属3核錯体を合成した。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3核ユニット(Pt<sub>3</sub>, Pt<sub>2</sub>Pd)を還元的に

二量化することにより直鎖状金属6核クラスター分子の合成・単離に成功し、Pt<sub>6</sub>及びPt<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>鎖を芯とする直鎖状6核クラスターの流動的な金属結合電子による金属的性質に興味を持って研究を進めている。特に、直鎖状白金6核錯体[Pt<sub>6</sub>(μ-H)(μ-dmpm)<sub>4</sub>(RNC)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>は白金分子鎖としてはこれまでに合成された最長のもので、0価金属に近い酸化状態を有し酸化還元活性であることから内外より注目を集めている。また、同様の四座ホスフィン(dmpm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)を新たに合成しd<sup>10</sup>, d<sup>8</sup>閉殻系金属イオンAu(I), Ag(I), Cu(I), Rh(I)等の4核, 6核, 8核錯体の合成に成功し、金属-金属間の弱い相互作用を利用した機能や反応性の発現を目指し研究を行っている。

本研究では、申請者がこれまでに開発した{Pt<sub>3</sub>(μ-dmpm)<sub>2</sub>}及び{Pt<sub>6</sub>(μ-H)(dmpm)<sub>4</sub>}フラグメントを持つ直鎖状白金クラスターを構造単位として用い、分子化学的手法により水素との相互作用について検討し、さらに、それらを種々の界面上に組織化することによりナノレベルで設計可能な(白金代替)貴金属材料の創成を目的とする。一般的な金属クラスター合成では、熱力学的に安定な多面体骨格を有する化合物が多く、次元性の低いもの、特に一次元の直鎖状金属クラスターの合成例は非常に限られている。Pengらはpolypyridylamido配位子を用いることによりCr(II), Ni(II), Co(II)などの3~9核の直鎖状金属鎖分子(Extended Metal Atomic Chains (EMACs))の合成に成功しているが(J. F. Berry, 'Multiple Bonds Between Metal Atoms' pp 669-706, Cotton et al. Eds, Springer 2005)、低原子価金属のEMACsに関しては例がほとんどなく、村橋・黒沢らのポリエチレンジアミン配位子を用いた直鎖状Pdクラスターの研究があるのみで(*J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 10660; *Science*, 2006, 313, 1104 etc)、Pt(0)を含む6核以上のものに関しては申請者の研究が唯一の例となっている。出発原料として用いるこれら分子性の白金クラスターは均一溶液中でその構造を安定に保持していることから、微量で様々な界面化学修飾に応用することが可能である。さらに、このような白金クラスターを構造単位とし連結基を工夫し界面上で集積することにより、1D~3Dの多様な高次構造が発現でき多岐にわたる性質を付与し得るものと考えられる。また、最近得られたdmpmを支持配位子とするCu(I)8核クラスター([Cu<sub>8</sub>X<sub>8</sub>(dmpm)<sub>2</sub>] X = Cl, Br, I)を出発原料として銅ヒドリドクラスターの合成を試み白金代替材料や水素吸蔵物質としての可能性を模索する。

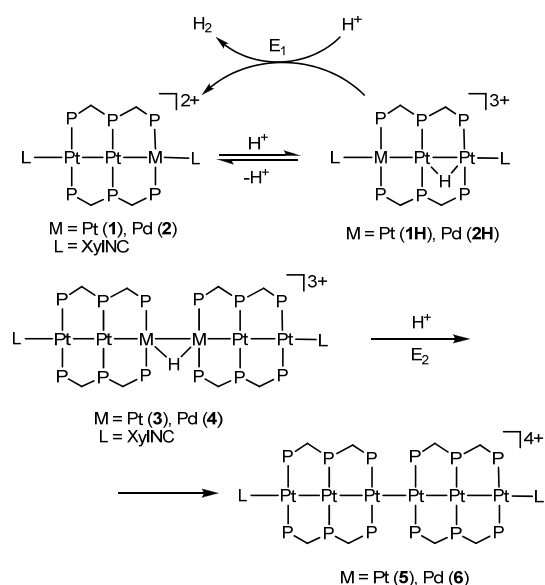
## 3. 研究の方法

具体的には、(1)水の電気分解や燃料電池の触媒電極を創成するための基盤となる、

低原子価白金・パラジウムクラスターの合成とそれらの水素イオンとの反応, さらには水素発生に関する電気化学的触媒活性について研究を行う。また, (2) 水素イオンと同様のルイス酸である Hg(II)イオンと白金・パラジウムクラスターとの反応を行い, 低原子価クラスターからルイス酸への電子移動と金属骨格変換に関する基礎的知見を得る。最後に, (3) 銅クラスターの分子設計による安価な卑金属を用いた貴金属代替触媒材料の開発と水素吸蔵システムの開発を行う。

#### 4. 研究成果

(1) 低原子価白金・パラジウムクラスターと水素イオンとの反応及び水素発生に関する電気化学的触媒能: 研究代表者がこれまでに合成した直鎖状白金・パラジウムクラスター [Pt<sub>2</sub>M(μ-dpmp)<sub>2</sub>(RNC)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (M = Pt (**1**), Pd (**2**)) 及び [Pt<sub>4</sub>M<sub>2</sub>(μ-H)(dpmp)<sub>4</sub>(RNC)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (M = Pt (**3**), Pd (**4**)) を出発物質とし, 水素イオンの反応及びそれら水素付加体の電気化学的還元による水素発生能に関し検討を行った (Scheme 1)。錯体 **1, 2** は混合原子価 Pt<sup>1</sup>Pt<sup>0</sup>M<sup>1</sup> 骨格を持ち H<sup>+</sup> と速やかに反応してヒドリド付加体 (**1H**, **2H**) を生成し, これらは電気化学的に容易に 2 電子還元されることが CV 測定により明らかとなった (E<sub>1</sub> ~1.0 V vs Ag/AgPF<sub>6</sub>)。電位 E<sub>1</sub> でのピーク電流 I<sub>p1</sub> が加えた H<sup>+</sup> 濃度に比例することから, 錯体 **1, 2** が水の電気分解における電極触媒材料の基盤物質として有望であることが示唆された。

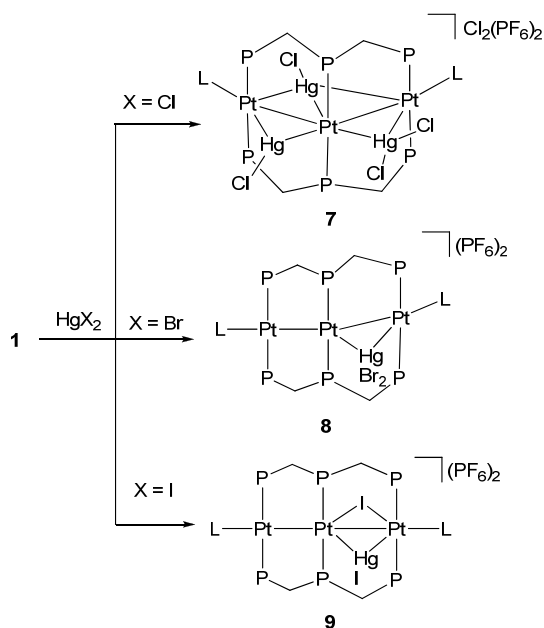


Scheme 1.

これに対し, 錯体 **3, 4** と H<sup>+</sup> との反応では, 金属クラスターの 2 電子酸化 (水素の発生は確認できなかった) が進行し錯体 **5, 6** が生成することが明らかとなった。DFT 計算の結果, 錯体 **3, 4** はそれ自身が Pt<sup>1</sup>Pt<sup>0</sup>M<sup>0</sup>M<sup>0</sup>Pt<sup>0</sup>Pt<sup>1</sup> という還元状態の高い金属鎖が H<sup>+</sup> を中央に取り込

んだ低原子価ヒドリドクラスターと見なすことができるが, 2 電子酸化された Pt<sup>1</sup>Pt<sup>0.5</sup>M<sup>0.5</sup>M<sup>0.5</sup>Pt<sup>0.5</sup>Pt<sup>1</sup> を容易に再還元することができないため (E<sub>2</sub>), 触媒的水素発生には至らなかった。

(2) Hg(II)イオンと白金・パラジウムクラスターとの反応: 錯体 **1** と HgX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) とを反応させることにより X により異なった構造の PtHg 多核錯体 [Pt<sub>3</sub>Hg<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(dpmp)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**7**), [Pt<sub>3</sub>(μ-HgBr<sub>2</sub>)(dpmp)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**8**), [Pt<sub>3</sub>(μ-HgI)(μ-I)(dpmp)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**9**) が生成することを見出した (収率: 20 % (**7**), 75 % (**8**), 47 % (**9**)) (Scheme 2)。錯体 **7** は平面五角状六核構造で, Hg に結合している Cl の数が異なり非対称構造をとることで安定化していることが X 線回折及び DFT 計算により明らかとなった (Figure 1a)。錯体 **8, 9** は一方の Pt-Pt 間に Hg フラグメントが架橋している Pt<sub>3</sub>Hg 四核構造であるが, ハロゲンの配位様式が異なるとともに Pt-Pt-Pt の角度が変化している (148.84(2)<sup>o</sup> (**8**), 174.272(15)<sup>o</sup> (**9**))。このように HgX<sub>2</sub> との反応では, ハロゲン化物イオンの電子供与性の違いにより生成する多核錯体の構造が異なることが明らかになった。



Scheme 2.

Pt<sub>2</sub>Pd 三核錯体 **2** と HgCl<sub>2</sub> との反応では, 錯体 **1** の場合とは異なり [Pt<sub>2</sub>PdHgCl<sub>2</sub>(dpmp)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**10**) が得られた (収率: 50%) (Scheme 3, Figure 1b)。錯体 **10** は Pt-Pd 結合が切断され新たに Hg-Pd 結合が生成した四核構造をとる。Hg-Pd 結合距離は 2.5830(5)Å とこれまでに報告されている化合物の中でも最も短く, 強い共有結合が存在するものと推定される。錯体 **10** の DFT 計算及び NBO 解析を行ったところ, この結合が

Hg(II)←Pd(0) 供与結合ではなく、Hg(I)–Pd(I) 共有結合の初めての例であることが明らかになった。

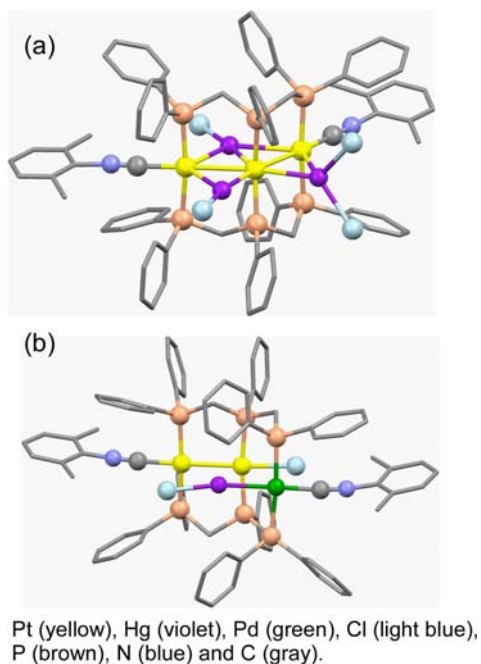
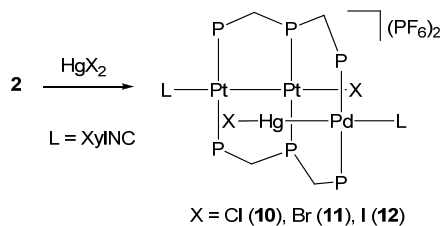


Figure 1. The X-ray structures of 7 (a) and 10 (b).



Scheme 3.

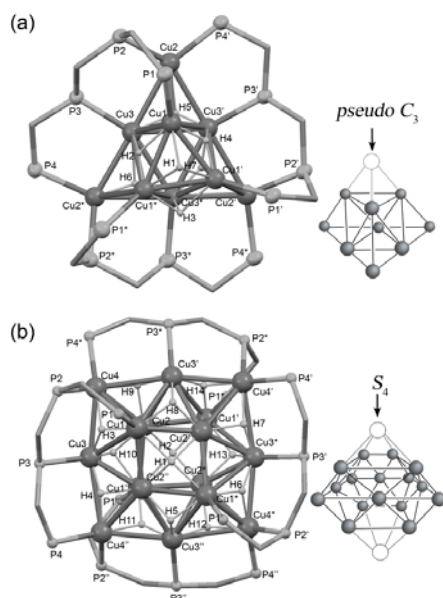
また、XPS で Hg の原子価結合エネルギーを測定したところ ( $f_{7/2} = 100.68 \text{ eV}$ ,  $f_{5/2} = 104.67 \text{ eV}$ ), Hg の酸化数は +I に近い状態であることが確認された。錯体 2 と  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br, I}$ ) とを反応させることにより 10 と同様の構造を有する  $\text{Pt}_2\text{PdHg}$  錯体  $[\text{Pt}_2\text{PdHgX}_2(\text{dpmp})_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{X} = \text{Br (11) 44\%, I (12) 17\%}$ ) を得た。錯体 10–12 の  $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$  NMR では Pd に配位する P に  $^{199}\text{Hg}$  サテライトピークが観測され、このとき  $^2J_{\text{P-Hg}}$  値は 714 Hz (10), 676 Hz (11), 658 Hz (12) で  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  の順で小さくなっていった。これは Hg に結合するハロゲンのトランス影響によるものと考えられ、電子吸収スペクトルで観測される  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  遷移のエネルギー ( $\nu_{\text{max}}$ ) の傾向とも一致する (20.37  $\text{cm}^{-1}$  (10), 20.16  $\text{cm}^{-1}$  (11), 19.68  $\text{cm}^{-1}$  (12))。これらのことからハロゲンの電気陰性度 ( $\chi_{\text{P}}$ ) と  $^2J_{\text{P-Hg}}$  値及び  $\nu_{\text{max}}$  の間には相関関係があることがわかり、錯体中の Hg–Pd 結合の強

さは  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$  の順で強くなると推定される。

次に錯体 1, 2 と  $\text{Hg}(\text{OTf})_2$  との反応を行ったところ、八核錯体  $[\{\text{Pt}_2\text{MHg}(\text{dpmp})_2\text{L}_2\}_2(\text{PF}_6)_2]^{5+}$  ( $\text{M} = \text{Pt (13) 71\%, Pd (14) 38\%}$ ) が得られた。錯体 13, 14 は Pt–M 間に Hg(II) イオンが付加した  $\text{Pt}_2\text{MHg}$  四核ユニットが 3 つの  $\text{PF}_6^-$  イオンで架橋された構造であり、特に錯体 14 では、Hg(II) イオンは Pt よりも Pd とより強く相互作用している。錯体 14 に  $\text{NH}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) を反応させると錯体 10–12 が生成した。このことから錯体 2 と  $\text{HgX}_2$  との反応では Hg(II) イオンが Pt–Pd 結合に選択的に付加し、分子内電子移動を経て Pt–Pd 結合の切断と Hg–Pd 結合の生成が起こったと推定される。また、錯体 7 は DFT 計算より電子受容性が高いと推定されるが、0 価錯体  $[\text{M}_3\text{L}_6]$  ( $\text{M} = \text{Pt, Pd}$ ) と反応させたところ  $[\text{Pt}_2\text{MHgCl}_2(\text{dpmp})_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{M} = \text{Pt (15) 47\%, Pd (10) 50\%}$ ) が生成した。錯体 15 は Pt と Pd が異なるだけで錯体 10 と同じ構造であった。以上、三座ホスフィン配位子 dpmp で支持された三核錯体 1, 2 とルイス酸性の  $d^{10}$  閉殻金属イオンとの反応を行い、様々な多核錯体を合成しその構造や電子状態を明らかにした。 $d^{10}$  金属イオンは錯体 1, 2 の Pt–M 結合に位置選択的に付加し、その後分子内骨格変換や酸化反応等へつながることが明らかとなった。特に錯体 10–12 で生成する Hg–Pd 結合は Hg(I)–Pd(I) 共有結合としては構造が明らかにされた初めての例である。

(3) 貴金属の代替となる材料開発を目指した銅ヒドリドクラスターの合成:  $\text{dpmppm}$  と  $\text{Cu(I)}$  イオンを反応させ、過剰量の  $\text{KO}^t\text{Bu}$  と  $\text{NaBH}_4$  を段階的に加えることで銅 9 核ヒドリドクラスター  $[\text{Cu}_9\text{H}_7(\text{dpmppm})_3]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl (16a), Br (16b), I (16c), PF}_6 \text{ (16d)}$ ) が得られた。錯体 16a–16d は  $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ ,  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR, ESI-MS スペクトルによって同定し、X 線結晶構造解析により詳細な構造を明らかにした (Figure 2a)。Cu9 核骨格は金属原子 10 個からなる超四面体 T3 の頂点を 1 つ欠いた構造をとり、3 つの  $\text{dpmppm}$  が Cu9 核骨格まわりに偽  $\text{C}_3$  対称を形成するよう架橋している。7 個のヒドリド水素は差フリーエ合成により決定し、各側面の中央の三角形、底面の中央を除く三角形、さらに上面の三角形の Cu に架橋していると推定される。これは  $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$  NMR においてヒドリドのピーク強度が 3:3:1 の比で現れていることと一致し、錯体 16a–16d が溶液中でも  $\text{C}_3$  対称を有する構造を保持しているものと考えられる。さらに、対イオンが  $\text{PF}_6^-$  の場合、16 個もの金属原子が集積した銅ヒドリドクラスター  $[\text{Cu}_{16}\text{H}_{14}(\text{dpmppm})_4](\text{PF}_6)(\text{OH})$  (17) が得られた (Figure 2b)。銅 4 原子で四角形を形成する二つの面の間に、1 辺が 3 個で合計 8 個の銅原子からなる四角形の面が平行に存在した立体構造を有している。この Cu16 核骨格まわりには  $\mu_3$  架橋の 12 個のヒドリド水素と  $\mu_4$

架橋の 2 個のヒドリド水素が存在することを差フリーエ合成により決定した。内部にはナノメートルスケールの空孔が存在し、ここにゲスト分子を内包したり、内部を特異な反応場として利用することも可能と考えられる非常に興味深いかご型クラスターである。今後は、これらの錯体の水素化触媒能や水素吸蔵能を詳細に検討するとともに、更なる骨格拡張を試みる予定である。



**Figure 2.** Cluster core structures of the  $\text{Cu}_9\text{H}_7$  complex **16c** (a) and  $\text{Cu}_{16}\text{H}_{14}$  complex **17**.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

- (1) T. Nakajima, S. Kurai, S. Noda, M. Zouda, B. Kure, and T. Tanase, *Organometallics*, **2012**, in press. Cyclic Trinuclear  $\text{Rh}_2\text{M}$  Complexes (M = Rh, Pt, Pd, Ni) Supported by *meso*-1,3-Bis-((diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino)propane. (査読あり) (DOI:10.1021/om300278k)
- (2) Y. Abe, Y. Takagi, M. Nakamura, T. Takeuchi, T. Tanase, M. Yokokawa, H. Mukai, T. Megumi, A. Hachisuga, and K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, in press. Structural, Photophysical, and Mesomorphic Properties of Luminescent Platinum(II)-salen Schiff Base Complexes. (査読あり) (DOI: 10.1016/j.ica.2012.02.041)
- (3) A. Yoshii, H. Takenaka, H. Nagata, S. Noda, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, and T. Tanase, *Organometallics*, **2012**, *31*, 133-143. Heterotrinnuclear Complexes with Pd, Rh, and Ir Ions Assembled by Conformational Switch of a Tetraphosphine Ligand around Pd Center. (査読あり) (DOI: 10.1021/om2006744)
- (4) M. Tanabe, N. Ishikawa, M. Chiba, T. Ide, K. Osakada, and T. Tanase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18598-18601. Tetrapalladium Complex with Bridging Germylene Ligands. Structural Change

of the Planar  $\text{Pd}_4\text{Ge}_3$  Core. (査読あり) (DOI: 10.1021/ja208565q)

(5) A. Hosokawa, B. Kure, T. Nakajima, K. Nakamae, and T. Tanase, *Organometallics*, **2011**, *30*, 6063-6066. Intramolecular Metal-Metal Bond Rearrangement in a  $\text{Pt}_2\text{PdHg}$  Heterometallic Cluster Forming a  $\text{Hg}^{\text{I}}\text{-Pd}^{\text{I}}$  Covalent Bond. (査読あり) (DOI: 10.1021/om2008524)

(6) Y. Takemura, Y. Okui, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, M. Mikuriya, and M. Takahashi, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *379*, 100-108. Octanuclear Iron(III) Complexes Supported by Kemp's Tricarboxylate Ligands. (査読あり) (DOI: 10.1016/j.ica.2011.09.028)

(7) Y. Okui, F. A. Catusanu, R. Kubota, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, T. Kajiwara, M. Mikuriya, H. Miyasaka, and M. Yamashita, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4325-4330. Systematic Expansion of Supercubane Cores in Manganese Oxo Clusters with Tricarboxylate Ligands. (査読あり) (DOI: 10.1002/ejic.201100781)

(8) Y. Takemura, T. Nishida, B. Kure, T. Nakajima, M. Iida, and T. Tanase, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10528-10532. Stepwise Construction of  $\text{Au}_4\text{Ag}_2\text{Cu}_2$  Coinage Rings Supported by Tetraphosphine Ligands. (査読あり) (DOI: 10.1002/chem.201101232)

(9) T. Tanase, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* (Account) **2010**, *55*, 52-70. Development of Molecular Metal Chains Supported by Multidentate Phosphines. (査読あり) (DOI: 10.4019/bjssc.55.52)

(10) 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) (DOI: 10.1002/anie.200806012)

(11) 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) (DOI: 10.1002/anie.200804728)

(12) 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  $\text{N}_6$ -donor Ligands. (査読あり) (DOI: 10.1039/b817237d)

(13) A. S. Kumar, T. Tanase, and J. -M. Zen, *Langmuir*, **2009**, *25*, 10231-10243, Chemically Modified Electrode with a Film of Nano Ruthenium Oxides Stabilizing High Valent  $\text{RuO}_4^-$  Species and Its Redox-Selective Sequential Transformation to Polynuclear Ruthenium

Oxide-Metallocyanates. (査読あり) (DOI: 10.1021/la902228h)

(14) Y. Takemura, T. Nakajima, and T. Tanase, *Dalton Trans.*, **2009**, 10231-10243, Interconversion between Ladder-type Octanuclear and Linear Tetranuclear Copper(I) Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands. (査読あり) (DOI: 10.1039/b909252h)

(15) Y. Takemura, T. Nakajima, and T. Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4820-4829, Synthesis and Characterization of Linear Tetranuclear Silver(I) Complexes Bridged by Tetrphosphine Ligands. (査読あり) (DOI: 10.1002/ejic.200900652)

[学会発表] (計 13 件)

(1) 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬 知明, 『ニトリル類を軸配位子とした直鎖状パラジウム八核錯体の合成と構造』, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 28 日, 横浜

(2) 大滝理紗, 中前佳那子, 西田智子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬 知明, 『四座ホスフィン配位子 *rac*-dpmpm により支持されたパラジウム二核錯体の合成』, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 横浜

(3) 望月彩花, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬 知明, 『電子求引性置換基を有する新規四座ホスフィン配位子により支持された直鎖状パラジウム多核錯体の合成と構造』, 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 25 日, 横浜

(4) Y. Takemura, T. Nishida, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, and T. Tanase, 'Multinuclear Transition Metal Complexes Supported by Linear Tetrphosphines', International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011, Nara on December 4-8, 2011. (invited lecture IL27)

(5) 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬 知明, 『アセトニトリルを軸配位子とした直鎖状パラジウム八核錯体』, 錯体化学会第 61 回討論会, 2011 年 9 月 18 日, 岡山

(6) 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬 知明, 'Nona- and Hexadecanuclear Copper Hydride Clusters Supported by Tetrphosphine Ligands', 第 58 回有機金属化学討論会, 2011 年 9 月 7 日, 名古屋

(7) 中島隆行, 野田紗世, 倉井佐知, 造田真希, 久禮文章, 棚瀬 知明, 'Multinucleation of Late Transition Metals with New Tetrphosphine Ligands', 第 58 回有機金属化学討論会, 2011 年 9 月 7 日, 名古屋

(8) 細川彩, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬 知明, 『三座ホスフィンによって支持された白金・パラジウム三核錯体と水銀塩との反応』, 第 60 回錯体化学討論会, 2010.9.27-30, 大阪

(9) 西田智子, 竹村幸恵, 久禮文章, 中島隆

行, 棚瀬 知明, 『直鎖型四座ホスフィン配位子によって支持された 11 族金属イオンを含む直鎖状及び環状多核錯体の合成と構造及び性質』, 第 60 回錯体化学討論会, 2010.9.27-30, 大阪

(10) 中前佳那子, 細川彩, 竹村幸恵, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬 知明, 『四座ホスフィン配位子により構造規制された金属-金属結合を有する直鎖状パラジウム八核錯体』, 第 60 回錯体化学討論会, 2010 年, 2010.9.27-30, 大阪

(11) 野田沙世, 倉井佐知, 久禮文章, 中島隆, 棚瀬 知明, 'Syntheses, Structures, and Reactivities of Cyclic Trinuclear Complexes with Group 9 and 10 Metals Supported by a Tetrphosphine Ligand', S. Noda, S. Kurai, B. Kure, T. Nakajima, and T. Tanase, 第 57 回有機金属化学討論会, 2010.9.16-18, 東京

(12) A. Hosokawa, B. Kure, T. Nakajima, and T. Tanase, 'Reactions of Trinuclear Platinum Complexes Supported by Tridentate Phosphine Ligands with Mercury Salts', XXIV International Conference on Organometallic Chemistry, Taipei, Taiwan 2010.7.18-23.

(13) K. Nakamae, T. Takemura, B. Kure, T. Nakajima, and T. Tanase, 'Linear Octanuclear Palladium Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands', XXIV International Conference on Organometallic Chemistry, Taipei, Taiwan 2010.7.18-23.

[図書] (計 1 件)

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe 著, 巽, 西原, 穂田, 酒井監訳, 棚瀬 (2, 3, 6 章分担翻訳), 「ハウスクロフト 無機化学 (上)」東京化学同人(東京), 2012 年 3 月 30 日, 総ページ 561 頁 (担当 28-82, 140-171 頁) (ISBN: 978-4-8079-0777-9)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~tanase/TanaseGroup/>

## 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