

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25104010

研究課題名(和文) 柔らかな連続多点配位性を持つ有機多核金属複合体の創成

研究課題名(英文) Organo-transition Metal Clusters: Synthesis and Elucidation of Dynamic Structures

研究代表者

村橋 哲郎 (Murahashi, Tetsuro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40314380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 46,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、 π -共役系不飽和炭化水素類と金属クラスターの間形成される分子内界面型の多点連続 π -配位結合に焦点を当て、その精密構築方法の開発と、結合組み替え挙動の解明をおこなった。その結果、長鎖 π -共役系ポリエン類と十核金属鎖を多点連続 π -配位結合を介して連結することに成功した。また、二次元性連続 π -配位結合の形成と結合組み替え性質について解明を進めた結果、金属シートに芳香族配位子を結合させることに成功するとともに、芳香族配位子の交換反応機構を明らかにした。さらに、多点連続 π -配位結合の結合性を実験・理論両面から解明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機化合物である不飽和炭化水素と金属原子の集合体である金属クラスターの間形成される特異な化学結合について解明をおこなった。その結果、この化学結合は柔軟に結合組み替えを起こす性質をもつことが明らかになった。今回の成果は、機能性材料の開発や触媒の分子設計をおこなうための重要な知見を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this project, we focused on the contiguous π -coordination bonds which are formed at the molecular interface between the π -conjugated unsaturated hydrocarbons and the metal assemblies. We developed a synthetic method to construct the extended contiguous π -coordination bonds, that enabled construction of one-dimensional metal chain sandwich compounds having ten metal atoms. We also studied the two-dimensional contiguous multiple π -coordination bonds. Several aromatic ligands were successfully introduced on a trinuclear cluster face, and the ligand substitution mechanism was elucidated. Furthermore, we elucidated the bonding nature of the contiguous π -coordination bonds through experimental and theoretical analyses.

研究分野：錯体化学・有機金属化学

キーワード：合成化学 錯体化学 超分子化学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生体系において、タンパク質は基質のバインドなどの外部刺激にตอบสนองして柔軟にその3次元構造を変化させる性質を持つ。この構造柔軟性は、異種のタンパク質分子同士が協同作用を起こす際に極めて重要な役割を果たしている。この複合分子システムの仕組みをいかにして人工系の物質化学に取り入れ、機能性物質へと導くかが、今後の化学研究における重要な課題のひとつとなっている。現在までに、人工系の物質に構造柔軟性を持たせるための手法を開発する研究が精力的におこなわれてきているがこれらの研究の多くは、主鎖の共有単結合の回転に基づくコンフォメーション変化を利用している。しかしながら、人工系では主鎖の共有単結合コンフォメーション変化以外に多様な結合様式を利用できることから、天然系では難しい柔軟構造物質、例えば構造柔軟性を持ち、かつ構造変化に伴い電子状態が大きく変化する物質系を創成できると期待される。

2. 研究の目的

必要に応じて柔軟に構造変化を起こす分子システムを構築することは、生体関連分子系の化学のみならず、人工分子系の合成化学においても重要な課題のひとつである。共役系不飽和炭化水素類と金属集合体の組み合わせにより生じる p 電子系 d 電子系複合体は、物質創成の観点から大きな興味を持たれている。構造柔軟性に乏しい共役系不飽和炭化水素類を金属集合体と組み合わせ、それらの連結点に結合組み替え能を付与できれば、構造柔軟性を持つ新しいタイプの人工系分子システムを創成できる可能性がある。本研究では、共役系不飽和炭化水素類と金属クラスターとの間に形成される連続多点配位結合に焦点をあて、この特異な配位結合の形成段階および結合組み替え様式の解明をおこなった。また、この結合を利用した構造柔軟性を持つ新物質の創成を目指して研究を推進した。

3. 研究の方法

本研究では、p 共役系からなる sp²炭素骨格と d-d 相互作用を持つ金属クラスターを多点連続配位結合を介して複合させ、連結点となる配位結合の柔軟な組み替え性質を活用して構造柔軟性を持つ物質系を創出することを目指した。sp²炭素骨格は、その共役電子構造に基づいて半導体特性や金属伝導特性を発現するほか、発光などの光機能材料としても利用されており、人工系機能分子の代表格である。もし、sp²炭素骨格を金属の配位を介して連結させることができれば、p 電子系と d 電子系が強く相関した電子状態を持つ構造を構築できる。さらに、連結部位(配位結合部位)に対して結合組み替え性質を付与できれば、外部刺激に応じて電子状態をスイッチする p-d 複合電子系物質を創出できると期待される。ただし、配位結合は一般に弱く、連結部位を含む構造全体を安定化させるための分子設計を行う必要がある。

4. 研究成果

a) 鎖状共役オレフィンと金属鎖の間に形成される連続配位結合の組み替え挙動の解明

本研究では、共役系不飽和炭化水素類と金属クラスターの間に形成される分子内界面型の連続配位結合に焦点を当て、その結合組み替え挙動の解明を進めた。カロテンを多座架橋配位子として用いて μ_{10} 拡張型連続配位結合を構築し10核鎖サンドイッチ錯体とした後、一酸化炭素を作用させることにより、数個の金属原子が脱離させることが可能であることを明らかにした。この金属原子脱離において、カロテンサンドイッチ構造は保持されることを単結晶X線構造解析を用いて明らかにした。適切な温度および時間で反応をおこなうことにより、脱離する核数を5つまたは3つに限定することが可能であることもわかった。次に、金属欠損型5核鎖サンドイッチ錯体に対して、パラジウムまたは白金の0価錯体を添加するとメタル付加反応が進行することを明らかにした。白金0価の付加は30、1日間の条件では8核パラジウム-白金混合金属鎖クラスターが主生成物となる。ここにパラジウム0価錯体を添加すると10核パラジウム-白金-パラジウム混合金属鎖が得られる。これらの結果は、拡張型連続配位結合により連結された金属クラスターが配位結合の切断と形成を介して金属原子を可逆的に放出できることを示す(図1)。本成果は、サンドイッチ錯体の複数の金属原子を出し入れすることができることを初めて実証するものでもある。

さらに、共役オレフィンと芳香族部位を有する共役系不飽和炭化水素が4核パラジウム鎖に架橋配位結合する機構を調べた結果、連続配位結合の形成が段階的に構築されることを解明した。その際、不飽和炭化水素配位子は、4核パラジウム上で連続配位結合の結合組み替えを伴う面反転およびスライドを起こすことを明らかにした(図2)。sp²-炭素配位子はまず金属鎖を bent 型で包囲型配位し、その後、加熱条件下または可視光照射条件下で planar 型サンドイッチ配位形式へと異性化する。

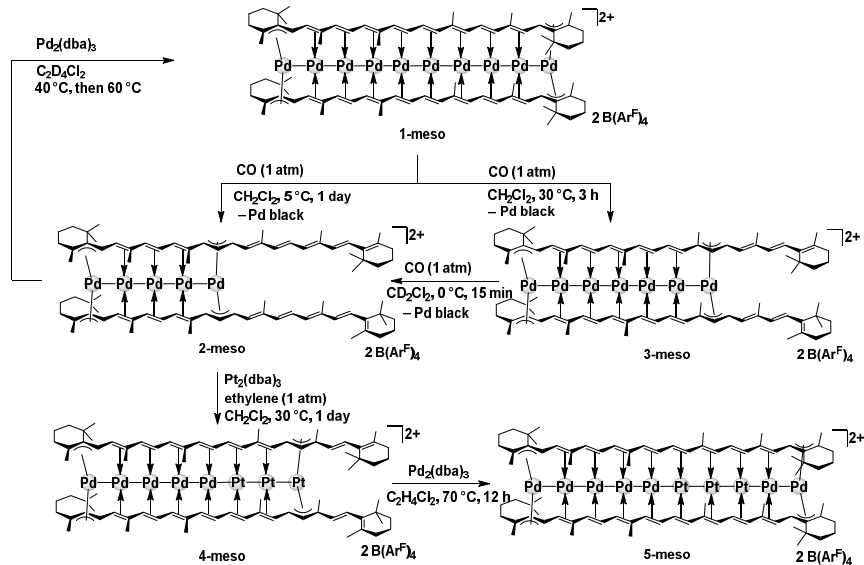


図 1 . 拡張型連続 - 配位結合の部分的な開裂・形成による複数金属原子の可逆的脱離・付加

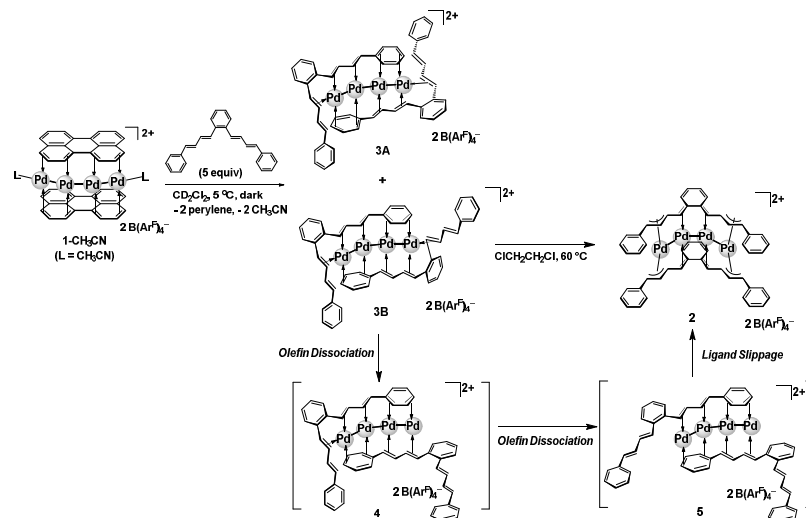


図 2 . 4 核パラジウム鎖上での不飽和炭化水素配位子の結合組み替え挙動

連続 配位結合の結合性について、実験・理論両面から解明することに成功した。 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}(\eta^2\text{:})\eta^2\text{-}$ 配位は corner-sharing 型の Pd 金属鎖として理解できるのに対し、 $\mu\text{-}\eta^3\text{:}(\eta^2\text{:})\eta^3\text{-}$ 配位は edge-sharing 型と corner-sharing 型の混合状態とみなせることを明らかにした (図 3) さらに、 ^{13}C NMR ケミカルシフトの鎖長依存性を解析することにより、多点連続 - 配位結合を介して電荷非局在化が効率的に起こることを明らかにした。

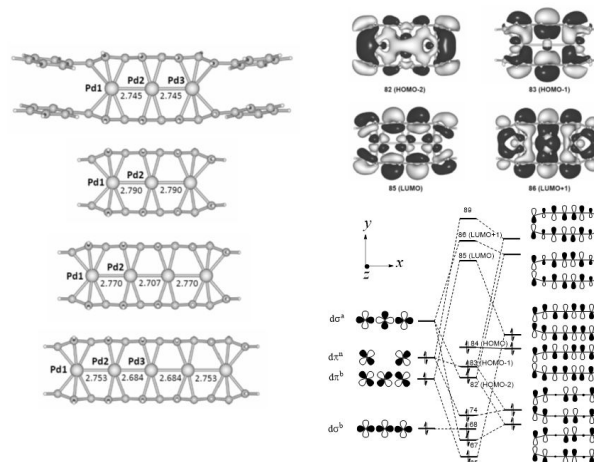


図 3 . 金属鎖サンドイッチ錯体の計算による最適化構造と分子軌道解析

b) 環状 共役オレフィンと金属面への架橋 配位挙動の解明

本研究では、環状オレフィン類の金属シートへの連続 配位結合の形成とその動的挙動について検討を進めた。その結果、8員環オレフィンであるシクロオクタテトラエンが3核パラジウムシートをバインドする結合様式を解明した。また、溶液中において、8員環オレフィンは、3核パラジウムシート上でフラクショナルな動的挙動を起こすことも明らかにした(図4)

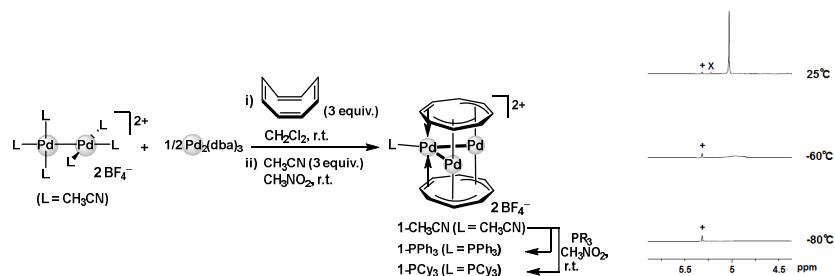


図4 . ビスシクロオクタテトラエン錯体の合成と構造、および VT-¹H NMR スペクトル .

続いて、三核サンドイッチシート上にベンゼンが μ_3 型で架橋した錯体が生成することを見出した。三核クラスターの背面配位子としてシクロオクタテトラエンを用いると、ベンゼン架橋パラジウムクラスターが安定化する。この特異なベンゼンクラスター錯体の結合性について分子軌道法を用いて解析した結果、背面シクロオクタテトラエン配位子およびベンゼン配位子から合わせて14電子がパラジウム三核クラスタージカチオンに供与されることでクラスター構造が安定化されることを明らかにした。

このように合成したベンゼン三核パラジウムクラスターのベンゼン配位子は、金属原子の付加・脱離をとまなうユニークな機構を経てシクロペンタジエニル配位子に交換されることを明らかにした。すなわち、三核金属シートのエッジ部分に金属原子(ad-metal atom)が付加すると、付加した金属原子上には広い配位サイトが形成される。この ad-metal 配位サイトにシクロペンタジエニルが結合し、次いでシクロペンタジエニル配位子が3核架橋配位座に移動するとともに、ベンゼン配位子が解離する。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計11件)

Tetsuro Murahashi, Kohei Takase, Kentaro Usui, Seita Kimura, Mayu Fujimoto, Tomohito Uemura, Sensuke Ogoshi, Koji Yamamoto, Trinuclear Palladium Addition to Unsaturated Carbocycles, *Dalton Trans.*, 42(29), 10626-10632 (2013)、査読有。

Tetsuro Murahashi, Seita Kimura, Kohei Takase, Tomohito Uemura, Sensuke Ogoshi, Koji Yamamoto, Bis-cyclooctatetraene Tripalladium Sandwich Complexes, *Chem. Commun.*, 50(7), 820-822 (2014)、査読有。

Koji Yamamoto, Yuki Ishikawa, Seita Kimura, and Tetsuro Murahashi, Dinuclear Palladium(I) Sandwich Complexes of Furan and Toluene, *C. R. Chim.*, 18(7), 785-789 (2015)、査読有。

Shinnosuke Horiuchi, Yuki Tachibana, Mitsuki Yamashita, Koji Yamamoto, Kohei Masai, Teruo Matsutani, Shiori Kawamata, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, and Tetsuro Murahashi, Multinuclear Metal Binding Ability of a Carotene, *Nature Commun.* 6, 6742 (2015)、査読有。

Yuki Ishikawa, Seita Kimura, Kohei Takase, Koji Yamamoto, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Tetsuro Murahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2482-2486 (2015)、査読有。

Koji Yamamoto, Seita Kimura, Tetsuro Murahashi, σ - π Continuum in Indole-Pd^{II} Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55(17), 5322-5326 (2016)、査読有。

Kohei Masai, Katsunori Shirato, Koji Yamamoto, Yuki Kurashige, and Tetsuro Murahashi, A mechanistic insight into metal-cluster π -environment: a dual binding mode involving bent and planar ligand-conformers, *Chem. Commun.*, 52 (38), 6427-6430 (2016)、査読有。

Yuki Ishikawa, Koji Yamamoto, and Tetsuro Murahashi, Substrate binding by a parallel metal sheet sandwich complex: a unique role of an additional metal atom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (5), 1346-1350 (2017)、査読有。

Mariko Yamane, Mitsuki Yamashita, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, Contiguous Multiple π -Coordination of π -Conjugated Polyenes: Bonding Nature and Charge Delocalization Behaviour of Polyene-(Palladium Chain) Sandwich Clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 4287-4296 (2018)、査読有。

Masahiro Teramoto, Kosuke Iwata, Hiroshige Yamaura, Kenta Kurashima, Koshi Miyazawa, Yuki Kurashige, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* 140, 12682-12686 (2018)、査読有。

Tsuyoshi Sugawa, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, *Chem. Commun.* 54, 5875-5878 (2018)、査読有。

〔学会発表〕(計44件)

Seita Kimura, Kohei Takase, Sensuke Ogoshi, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, Dinuclear Palladium Sandwich Complexes of Arenes and Azoles, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 2013、札幌

Tetsuro Murahashi, Chemistry of Metal Chain Sandwich Complexes, The 2nd Japan-Canada Joint Symposium for Coordination Chemistry, 2013、那覇

Tetsuro Murahashi, Dynamic Structural Changes in Multinuclear Sandwich Complexes, The International Symposium at the 63th Japan Society of Coordination Chemistry, Japan, 2013、沖縄

Koji Yamamoto, Seita Kimura, Sensuke Ogoshi, Tetsuro Murahashi, Coordination Behavior of Azoles to Dicationic Palladium Complexes, The 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013、Jeju, 韓国

Seita Kimura, Kohei Takase, Sensuke Ogoshi, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, Synthesis of Trinuclear Cyclooctatetraene Palladium Clusters, The 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013、Jeju, 韓国

Kohei Masai, Katsunori Shirato, Azusa Fukushima, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, Isomerization of Tetranuclear Pd Chain Sandwich Complexes, The 4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013、Jeju, 韓国

木村誠太・高瀬皓平・生越専介・山本浩二・村橋哲郎、ベンゼン3核パラジウムクラスターの合成と性状、第60回有機金属化学討論会、2013、東京

堀内新之介・村橋哲郎、長鎖共役ポリエンを配位子とする金属錯体の創製、新学術領域「柔らかな分子系」第2回ワークショップ、2014、名古屋

T. Murahashi, The 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), JOM Symposium, Chemistry of Dimensionally Extended Sandwich Complexes, 2014、シンガポール

K. Yamamoto, S. Kimura, K. Takase, M. Oka, S. Ogoshi, T. Murahashi, Coordination Behavior of Arenes and Heteroarenes to Dicationic Pd^I-Pd^I Complexes, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)、2014、札幌

S. Horiuchi, K. Masai, K. Shirato, A. Fukushima, K. Yamamoto, T. Murahashi, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)、2014、札幌

S. Kimura, K. Takase, Y. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Murahashi, Synthesis of Trinuclear Cyclooctatetraene Palladium Clusters, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)、2014、札幌

Tetsuro Murahashi, Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks, 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2015、Fuzhou、中国

Tetsuro Murahashi, Multinuclear Sandwich Complexes Containing Extended π -Conjugated Unsaturated Hydrocarbon Ligands, PACIFICHEM、2015、Honolulu、アメリカ

Tetsuro Murahashi, Metalation and Dynamic Structural Changes of Multinuclear Sandwich Frameworks, The 42nd International Conference on Coordination Chemistry, 2016、Brest、フランス

Tetsuro Murahashi, Multinuclear Sandwich Compounds Containing Low-Dimensional Metal Clusters and Extended π -Conjugated Unsaturated Hydrocarbons, International Symposium on Polymer and Related Materials, 2016、Harbin、中国

Tetsuro Murahashi, Chemistry of Metal Sheet Sandwich Complexes, The 27th International Conference on Organometallic Chemistry, 2016、Melbourne、オーストラリア

Tetsuro Murahashi, Chemistry of Sandwich Clusters, Royal Society of Chemistry, Inorganic Chemistry Symposium, 2016、東京

村橋哲郎、有機金属クラスターの構造次元性制御、分子研研究会、2017、岡崎

倉重佑輝・村橋哲郎、日本化学会第97回春季年会特別講演、拡張共役系不飽和炭化水素と金属クラスターのハイブリッド化に向けた実験・理論アプローチ、2017、川崎

⑲ 山下実都喜・山本浩二・村橋哲郎、日本化学会第97春季年会、長鎖 π -ジアリールオクタエン配位子間での金属核数制御、2017、川崎

⑳ 村橋哲郎、不飽和炭化水素を用いた金属集合の制御 - 1次元から2次元、3次元構造への展開、リング・チューブ超分子研究会シンポジウム、2017、札幌

㉑ Mitsuki Yamashita, Shinnosuke Horiuchi, Yuki Tachibana, Koji Yamamoto and Tetsuro Murahashi, Metalation and Demetalation of One-Dimensional Sandwich Chain Complexes, International Symposium on Pure and Applied Chemistry, 2017、Ho Chi Minh、ベトナム

㉒ Hiroshige Yamaura, Kentaro Usui, Yasuhiro Hashimoto, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, Reductive Coupling of Tropylium Trinuclear Sandwich Complexes, EuCheMS International Organometallic Conference XXII (EuCOMC2017)、2017、Amsterdam、オランダ

㉓ Mitsuki Yamashita, Shinnosuke Horiuchi, Yuki Tachibana, Koji Yamamoto and Tetsuro

Murahashi, Synthesis and Structures of Bis-carotene Metal Chain Clusters, 第 64 回有機金属討論会、2017、仙台

②⑥ 須川毅・山本浩二・村橋哲郎、多環式アレーンのパラジウム三核クラスターへの酸化的付加型配位挙動、第 67 回錯体化学討論会、2017、札幌

②⑦ 正井航平・福島あづさ・山本浩二・村橋哲郎、2 つの Pd₂ ユニットの有するサンドイッチ型クラスターのメタル化反応、第 67 回錯体化学討論会、2017、札幌

②⑧ 石川智子・山本浩二・村橋哲郎、サンドイッチ型パラジウム四核シートクラスターへのパラジウム 0 価種付加挙動、第 67 回錯体化学討論会、2017、札幌

②⑨ 岩田晃輔・倉島健汰・寺本昌弘・山本浩二・村橋哲郎、シクロヘプタトリエニル配位子を持つ多核パラジウムクラスターの合成、第 67 回錯体化学討論会、2017、札幌

③⑩ Tetsuro Murahashi, Chemistry of Sandwich Clusters, 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2017、名古屋

③⑪ 野島陽佳理・山本浩二・村橋哲郎、サンドイッチ型テトラエン三核パラジウム錯体の光・熱異性化における配位子立体効果、第 7 回 CSJ 化学フェスタ、2017、東京

③⑫ 川角優奈・山下実都喜・山本浩二・村橋哲郎、鎖状共役ポリエニル配位子を有するパラジウムクラスターの合成と性質解明、第 7 回 CSJ 化学フェスタ、2017、東京

③⑬ 須川毅・山本浩二・村橋哲郎、多環式アレーンのパラジウム三核クラスターへの配位挙動、第 7 回 CSJ 化学フェスタ、2017、東京

③⑭ Tetsuro Murahashi, Chemistry of Sandwich Clusters, 4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2017、宮崎

③⑮ Tetsuro Murahashi, Chemistry of Sandwich Clusters, International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society, 2018、東京

③⑯ Tsuyoshi Sugawa, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, Oxidative π -Addition of Polycyclic Arenes to a Pd₃ Cluster, International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society, 2018、東京

③⑰ Mitsuki Yamashita, Shinnosuke Horiuchi, Koji Yamamoto and Tetsuro Murahashi, Synthesis and Structures of Bis-carotene Metal Chain Clusters, International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society, 2018、東京

③⑱ 山下実都喜、堀内新之介、山本浩二、村橋哲郎、ビスカロテンパラジウム 7 核鎖クラスターの光異性化反応、日本化学会第 98 春季年会、2018、船橋

③⑲ 野島陽佳理・山本浩二・村橋哲郎、トロピリウムユニットを 2 つ有する架橋配位子を用いたパラジウムクラスターの合成、第 98 回日本化学会春季年会、2018、船橋

④⑩ 川角優奈・山下実都喜・山本浩二・村橋哲郎、鎖状共役テトラエニル配位子を有するパラジウム 4 核鎖錯体の合成と構造、第 98 回日本化学会春季年会、2018、船橋

④⑪ 須川毅・山本浩二・村橋哲郎、多環式アレーンの三核パラジウムクラスターへの酸化的付加型配位、第 68 回錯体化学討論会、2018、仙台

④⑫ 野島陽佳理・山本浩二・村橋哲郎、トロピリウムユニットを 2 つ有する架橋配位子を用いたパラジウムクラスターの合成と構造、第 68 回錯体化学討論会、2018、仙台

④⑬ 川角優奈・山下実都喜・山本浩二・村橋哲郎、鎖状共役テトラエニル配位子を有するパラジウム 4 核鎖錯体の合成と性質、第 68 回錯体化学討論会、2018、仙台

④⑭ Mitsuki Yamashita, Shinnosuke Horiuchi, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi, Synthesis and Structures of Bis-carotene Metal Chain Clusters, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018、仙台

〔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〕

ホームページ等

<http://www.apc.titech.ac.jp/~tmurahashi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

山本 浩二 (YAMAMOTO KOJI)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：70647198

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。