

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14602

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06407

研究課題名(和文) 分子性パラジウム鎖の伸長と単分子機能の発現

研究課題名(英文) Expansion of Molecular Palladium Chains Affording Single-Molecular Function

研究代表者

中前 佳那子 (Nakamae, Kanako)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：20757231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：直鎖型四座ホスフィンを用いて構造規制した直鎖状パラジウム8核錯体を連結し、さらなる長鎖クラスターの創製を第一の目的とした。複数の金属鎖を金属-金属結合で直接連結させることをねらってPd8核錯体を還元したところ、鎖拡張が示唆される結果が得られた。さらに、軸配位子として導入した有機連結基を介する方法からは、Pd核鎖の配位高分子を合成し、その物性を評価した。

研究成果の概要(英文)：This project intended to synthesize linear palladium-extended metal atom chains by bottom-up construction using octanuclear palladium complexes supported by linear tetraphosphines. We have got results suggesting a possibility for further aggregation of the linear palladium units by reduction of Pd8 complexes with an aim of connecting through metal-metal bonding interaction. By using organic compounds as 2-connecting ligands, we have synthesized and characterized coordination polymers consisting of palladium chains.

研究分野：無機化学

キーワード：金属クラスター 金属-金属結合 パラジウム 多座ホスフィン 単分子素子

### 1. 研究開始当初の背景

急速な発展を遂げるナノテクノロジーにおいて、特に高機能性分子を構造単位としてデバイスを構築する単一分子エレクトロニクスが次世代物質創成のブレークスルーを実現するものとして期待されている。このような背景のもと、当研究室では分子化学的ボトムアップの観点から、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た小クラスター骨格の戦略的拡張を行い、さらに付随して発現する特異な機能に関する研究を行ってきた。クラスター精密合成では自在にその幾何構造を設計できるなか、我々は二端子素子を想定した鎖状クラスターを主眼に研究を展開した。これまでに直鎖型三座ホスフィン bis(diphenylphosphino-methyl)phenylphosphine (dpmp) および四座ホスフィン *meso*-bis[(diphenylphosphino-methyl)phenylphosphino]methane (dpmppm) を支持配位子に用いることで、Pt<sub>6</sub>、Pt<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>、Pd<sub>8</sub> 等を金属骨格とする低原子価の金属鎖クラスターの合成に成功している。さらに、温度に依存して金属鎖の開裂及び整列を伴う特異な性質や酸化還元活性を利用した反応性などを見出した。このような金属鎖をもとに超分子構造へと拡張することで発現する複合的な性質や反応性には興味を持たれる。

### 2. 研究の目的

直鎖型四座ホスフィン *meso*-dpmppm を用いて構造規制した直鎖状パラジウム 8 核錯体 [Pd<sub>8</sub>(μ-dpmppm)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> の両末端が配位不飽和である特徴を活かし、2 分子の金属鎖末端間を金属-金属結合で還元的カップリングさせて Pd 16 核長鎖を有する分子性クラスターの創製を第一の目的とする。絶縁体である有機配位子で取り囲まれたこのような Pd 16 核鎖は、鎖長が約 6 nm にも達する単一の分子であるため、低原子価金属イオンが一次元に配列した現実的に利用可能なナノサイズの分子細線である。さらに、Pd 8 核鎖に軸配位子として導入した有機連結基を介する方法から超構造の構築を検討し、その特異な機能発現を目指す。

### 3. 研究の方法

まず、直鎖状 Pd 8 核錯体 {Pd<sub>8</sub>(μ-dpmppm)<sub>4</sub>}<sup>4+</sup> を還元して金属鎖骨格内の電子状態を緻密に制御することで Pd 16 核錯体への二量化をはかる。配位子として用いる dpmppm は合成の過程で優先的に得られるメソ体に加えて、メソ体の熱異性化によって単離可能なラセミ体も使用する。新たに合成した Pd 8 核錯体を原料に用い、還元的カップリングにより Pd 16 核錯体の合成を目指す。さらに、有機連結基で金属鎖を繋げることを目的にパラの位置関係に二つの配位点を有するビスイソシアニド類(=L)との反応から超構造を構築し、物性等の評価を行う。

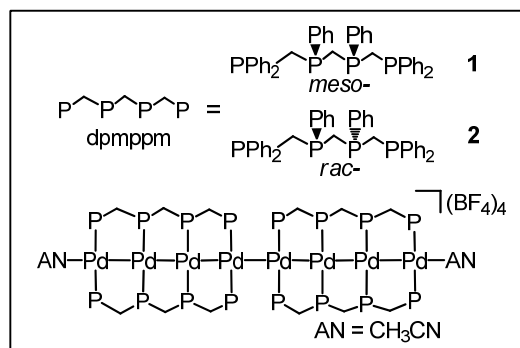


Figure 1

### 4. 研究成果

(1)メソ体の dpmppm で支持した Pd 8 核錯体を用いた鎖拡張の検討: 適正クラスター価電子数から 2 電子不足した Pd 8 核鎖の詳細な電子状態を調べる目的でこれまでに行った分子軌道計算の結果、4 個のσ結合電子が中央の 4 つの Pd 原子間で非局在化して存在していることが明らかとなり、この電子の非局在化が Pd 4 核フラグメントが二量化して Pd 8 核骨格へと自己集合した要因であると推定された。そこで、金属鎖内の電子状態を適切に調整することで Pd 4 核フラグメントを自在に連結できるものと期待される。アセトニトリル中でメソ体の dpmppm で支持した Pd 8 核錯体 [Pd<sub>8</sub>(μ-dpmppm)<sub>4</sub>](CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (1) (Fig. 1) の電気化学測定(CV)を行ったところ E<sub>1/2</sub> = -0.21, -1.26 V に酸化波と還元波が観測された。酸化の詳細を調べるために、アセトニトリル中で錯体 1 と [Cp<sub>2</sub>Fc]BF<sub>4</sub> との反応を行ったところ Pd(I) 4 核錯体 [Pd<sub>4</sub>(μ-dpmppm)<sub>4</sub>-L<sub>2</sub>(μ-L)](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (L = CH<sub>3</sub>CN) (3) が得られた。即ち、Pd 8 核錯体 1 は容易に 4 電子酸化され Pd 4 核錯体に解離することから、目的の鎖拡張とは逆の結果となった。一方で、E<sub>1/2</sub> = -1.26 V の還元波は可逆性が高く、大きな構造変化を伴わない 2 電子の授受が起こるものと推定され、鎖拡張には 2 電子以上の還元が必要であると考えられる。鎖拡張を検討する上で、電子吸収スペクトルで観測される特徴的な HOMO-LUMO 電子遷移が指標となる。Pd 8 核錯体では近赤外領域の 900 nm 付近に吸収がみられるが、鎖長が伸びると HOMO-LUMO エネルギーギャップの大きさが小さくなり対応する電子遷移はより長波長側に現れると予想される。Pd 8 核錯体 1 を

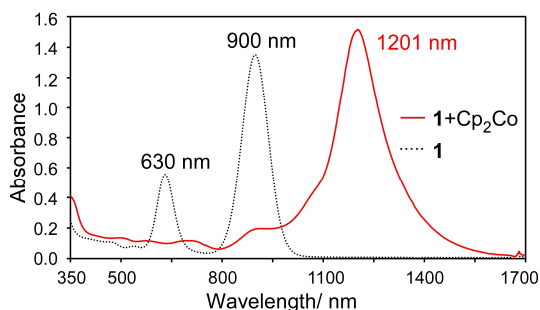


Figure 2

コバルトセンで還元し、窒素下 UV セルを用いて電子吸収を観測したところ、900 nm の吸収が消失して新たに 1201 nm に吸収がみられた (Fig. 2)。しかし、1201 nm の吸収強度は徐々に低下して安定な化合物として単離できず、今後は還元を調整する必要がある。

(2) ラセミ体の dpmpm で支持した Pd 8 核錯体を用いた鎖拡張の検討: 直鎖型四座ホスフィン dpmpm には中央の 2 つの P 上に不斉点が存在し、絶対配置が異なるメソ体が有機合成の過程で優先的に得られる。最近、メソ体の熱異性化からラセミ体を単離し、ラセミ体を用いて Pd 8 核錯体  $[\text{Pd}_8(\mu\text{-dpmpm})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_4$  (2) (Fig. 1) を合成したところ、錯体 2 はメソ体で支持した錯体 1 と異なり結晶状態で隣り合う 2 分子が非常に近い位置で直線的に並び、さらに、金属鎖に沿って配向する外側の P 上のフェニル基が容易に隣分子と相互作用して Pd 8 核鎖のカップリングを促進するものと考えられる。また、CV 測定から酸化還元挙動について比較を行うと、錯体 2 の CV では、 $E_{1/2} = -1.13 \text{ V}$  に可逆的な還元波が観測され、錯体 1 ( $E_{1/2} = -1.26 \text{ V}$ ) と比較すると 0.13 V 還元されやすく、比較的容易に還元的カップリングが進行するものと考えられる。金属鎖クラスターは鎖長が長いほど化合物の不安定性が増すことを考慮し、これまでに錯体 1 に対して行った低温スプレーイオン化質量分析 (CSI-MS) から Pd12 核や Pd16 核錯体に由来するピークが観測され、Pd 4 核ユニットがさらに連結する可能性が示された。そこでアセトニトリルに溶かした錯体 2 についても CSI-TOF MS 測定から溶存状態における化学種を確認したところ、親イオンとして観測されたピークは  $[\text{Pd}_4(\text{dpmpm})_2]^{2+}$  ( $m/z$  840.986) と  $\{[\text{Pd}_4(\text{dpmpm})_2]\text{BF}_4\}^+$  ( $m/z$  1768.976) でイオン化の過程で中央の Pd-Pd 間で開裂して得られるフラグメントイオンのみで、目的の大きな核数をもつ化合物種に由来するものは観測されなかった。また、現在のところ還元操作により複数の金属鎖を金属-金属結合で直接連結することには成功していない。今後の展開として、錯体 2 に対し電気化学的操作から金属骨格内の電子状態を戦略的に変化させることで生成する化学種を CSI-MS から調べ、適切な電位を探る予定である。

(3) 有機連結基を介した Pd 8 核鎖の連結による超分子構造の構築: 有機連結基を介して Pd 8 核鎖を繋げることを目的にパラの位置関係に二つの配位点を有するビスイソシアニド類 (=L) との反応を試みた。芳香族性の L として  $p\text{-(CN)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $p\text{-(CN)}_2\text{C}_6\text{Me}_4$ ,  $p\text{-}[(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2]_2$  を錯体 1 に対し等量反応させたところ、いずれにおいても Pd 8 核ユニットが L で 1 次元に連結することが明らかとなった。さらに過剰量の L が存在すると、Pd 4 核ユニットへと開裂して L で架橋された 1 次元ポリマー構造へと変化し、また温度を低下

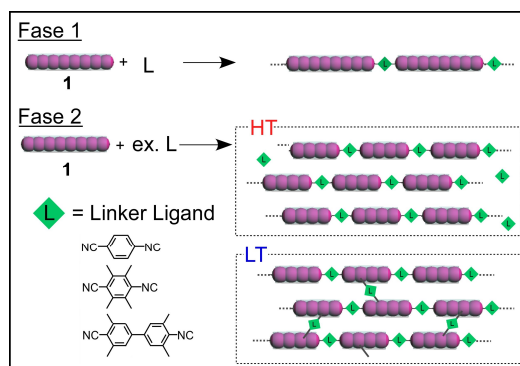


Figure 3

させると金属鎖間を連結する L により 2 次元へと拡張された構造をとっていることが温度可変 NMR 及び UV-Vis-NIR から推定された (Fig. 3)。さらに、 $L = p\text{-(CN)}_2\text{C}_6\text{Me}_4$  で連結した錯体と  $\text{H}^+$  伝導性ポリマーであるナフィオンを混合した修飾用エタノール分散液を作製してグラッシーカーボンに塗布し、Pd 鎖を電極上に固定化する検討を行った。 $-1.8 \sim +0.8$  の範囲で電位の掃引を繰り返したところ  $E_{1/2} = -1.21 \text{ V}$  (vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) に一定の酸化還元波を示す化学修飾電極 (CME) が作製できた。この還元波は Pd 8 核錯体 1 における  $E_{1/2} = -1.26 \text{ V}$  に観測された 2 電子に由来する還元波に非常に近い値を示したことから、Pd 8 核鎖由来であることを確認した。

## 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)

[雑誌論文] (計 8 件)

T. Tanase, K. Yamamoto, R. Hatano, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, T. Nakajima, Linear Triplatinum Tetrahydride Complex Supported by Triphosphine Ligands,  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-H})_2(\text{H})_2(\mu\text{-dpmp})_2](\text{BF}_4)_2$  {dpmp = bus(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine}, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, (2017) 1422-1426. (査読あり)

DOI: 20.1002/ejic.201601505

T. Tanase, K. Morita, R. Otaki, K. Yamamoto, Y. Kaneko, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Chiral Self-Recognition between Stereogenic Tetrapalladium Units Affording  $\text{Pd}_8$  Chains Supported by Homochiral Tetrakisphosphines, *Chem. Eur. J.*, 23, (2017) 524-528. (査読あり)

DOI: 20.1002/chem.201605146

T. Tanase, K. Yamamoto, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Synthesis and Structure of Trihydride Hexaplatinum Complex Supported by Triphosphine Ligands,  $[\text{Pt}_6(\mu\text{-H})(\text{H})_2(\mu\text{-dpmp})_4]\text{BH}_4$  (dpmp = bis(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphine), *J. Organomet. Chem.*, 814, (2016) 35-41. (査読あり)

DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.04.031

T. Tanase, K. Koike, M. Uegaki, S. Hatada, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, T. Nakajima, Electron-rich Linear Triplatinum Complexes Stabilized by a Spinning Tetrphosphine, Tris(diphenylphosphinomethyl)phosphine, *Dalton Trans.*, 45, (2016) 7209-7214. (査読あり)

DOI: 10.1039/c6dt00624h

T. Nakajima, S. Noda, M. Sakamoto, A. Matsui, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, T. Tanase, Oxidative Addition of Aromatic ortho C-H Bond of Tetrphosphine to Asymmetric Diiridium(I) Centers, *Dalton Trans.*, 45, (2016) 4747-4761. (査読あり)

DOI: 10.1039/c5dt04725k

T. Tanase, M. Chikanishi, K. Morita, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Gold and Silver Chains Supported by Linear Hexaphosphine Ligands, *Chem. Asian J.*, 10, (2015) 2619-2623. (査読あり)

DOI: 10.1002/asia.201500876

T. Tanase, S. Hatada, S. Noda, H. Takenaka, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Stepwise Expansion of Pd Chains from Binuclear Palladium(I) Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands, *Inorg. Chem.*, 54, (2015) 8298-8309. (査読あり)

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00950

T. Tanase, A. Yoshii, R. Otaki, K. Nakamae, Y. Mikita, B. Kure, T. Nakajima, Synthesis and Structures of Dinuclear Rh<sup>III</sup> and Ir<sup>III</sup> Complexes Supported by a Tetrphosphine, *meso-* or *rac*-Bis{[(diphenylphosphino-methyl)phenyl]phosphino}methane, *J. Organomet. Chem.*, 797, (2015) 37-45. (査読あり)

Doi: 10.1016/j.jorganchem.2015.07.033

[学会発表](計 22 件)

森菜摘, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 四座ホスフィン *meso*-dpmppm を配位とするイリジウム単核ヒドリド錯体の合成と反応性, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 18 日, 慶應義塾大学(神奈川)

秦野莉佳, 山本佳奈, 中前佳那子, 浦康之, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 三座ホスフィンにより支持された直鎖状白金三核テトラヒドリド錯体の合成と構造, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 18 日, 慶應義塾大学(神奈川)

田中美帆, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明二座ホスフィンに支持された銅ヒドリド 8 核錯体の動的挙動と CO<sub>2</sub> 及び CO との反応, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 19 日, 慶應義塾大学(神奈川)

三木田ゆみな, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 四座ホスフィン配位子とジイミン系配位子に支持された銅

(I)二核錯体の合成と発光特性, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学(神奈川)

上領美彩, 八軒可奈恵, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 浦康之, 棚瀬知明, 直鎖状四座ホスフィン *rac*-dpmppm に支持された銅( )四核ヒドリド錯体の合成, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017 年 3 月 19 日, 慶應義塾大学(神奈川)

中前佳那子, 田中美帆, 上領美彩, 久禮文章, 中島隆行, 浦康之, 棚瀬知明, 多座ホスフィンで支持した銅ヒドリドクラスタの合成と二酸化炭素との反応, 第 63 回有機金属化学討論会, 2016 年 9 月 15 日, 早稲田大学(東京)

久禮文章, 渡邊夏妃, 佐野三記江, 中前佳那子, 中島隆行, 棚瀬知明, P2S2 型ジチオラト配位子によって架橋された NiIr 二核錯体の合成とヒドロシランとの反応, 第 63 回有機金属化学討論会, 2016 年 9 月 15 日, 早稲田大学(東京)

三木田ゆみな, 大滝理紗, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 四座ホスフィン配位子 *rac*-dpmppm によって三重架橋された後周期遷移金属二核錯体の合成と性質, 第 66 回錯体化学討論会, 2016 年 9 月 10 日, 福岡大学(福岡)

小池香菜子, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 分岐型ホスフィン配位子に支持された平面状白金多核錯体の合成と性質, 第 66 回錯体化学討論会, 2016 年 9 月 11 日, 福岡大学(福岡)

上領美彩, 八軒可奈恵, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 浦康之, 棚瀬知明, 四座ホスフィンに支持された銅( )三核及び四核ヒドリド錯体, 第 66 回錯体化学討論会, 2016 年 9 月 11 日, 福岡大学(福岡)

金子由妃乃, 山本佳奈, 森田惟美, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明キラルな四座ホスフィン配位子 *rac*-dpmppm により支持された直鎖状パラジウム八核錯体の酸化還元挙動, 第 66 回錯体化学討論会, 2016 年 9 月 11 日, 福岡大学(福岡)

B. Kure, M. Sano, N. Watanabe, K. Nakamae, T. Nakajima, T. Tanase, Systematic Synthesis of Heterodinuclear Complexes with NiM( $\mu$ -SR)<sub>2</sub> (M = Rh, Ir) and Their Reactivity toward Organic Substrates, 27th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2016), 2016/7/21, Melbourne (Australia).

三木田ゆみな, 近西澗, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 六座ホスフィン配位子に支持された Au(I) 7 核錯体の合成と構造, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学(京都)

小池 香菜子, 上垣美帆, 中前佳那子, 久

禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 分岐型四座ホスフィンに支持されたイソシアニドを末端配位子とする直鎖状白金三核錯体の合成と性質, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学 (京都)

金子由妃乃, 山本佳奈, 森田惟美, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, キラルな四座ホスフィン配位子 rac-dmpmm により支持された直鎖状パラジウム八核錯体の酸化還元挙動, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学 (京都)

宮野晴香, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 吉村倫一, 棚瀬知明, ビスイソシアニドで連結した直鎖状パラジウム八核錯体ポリマーの合成と性質, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学 (京都)

K. Nakamae, Y. Kamiryo, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Syntheses and Structures of Copper Hydride Clusters Supported by Multidentate Phosphine Ligands, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学 (京都)

B. Kure, N. Watanabe, M. Sano, K. Nakamae, T. Nakajima, T. Tanase, Activation of Hydrosilanes by Novel Dithiolate-Bridged NiIr Dinuclear Complexes Supported by a P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Tetradentate Ligand, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学 (京都)

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Redox Properties of Linear Octanuclear Palladium Complexes Supported by Tetrakisphosphine Ligands, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015/12/16, Honolulu (USA).

中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, 四座ホスフィンで支持した銅 9 核および銅 16 核ヒドリドクラスターの構造と電子状態, 第 65 回錯体化学討論会, 2015 年 9 月 22 日, 奈良女子大学 (奈良)

- 21 山本佳奈, 森田惟美, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, ハロゲン末端配位子とキラルな四座ホスフィンで支持した直鎖状パラジウム八核錯体の合成と構造, 第 65 回錯体化学討論会, 2015 年 9 月 22 日, 奈良女子大学 (奈良)

- 22 宮野晴香, 中前佳那子, 久禮文章, 中島隆行, 棚瀬知明, ビスイソシアニドまたは長鎖アルキルイソシアニドが配位した直鎖状パラジウム八核錯体の合成と性質, 第 65 回錯体化学討論会, 2015 年 9 月 22 日, 奈良女子大学 (奈良)

〔その他〕

ホームページ等

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

anaseGroup/

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中前 佳那子 (NAKAMAE, Kanako)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号: 20757231