

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13663

研究課題名(和文)異種混合多核金属クラスターの精密金属配列制御

研究課題名(英文)Control of Metal Arrangement in Mixed-Metal Multinuclear Clusters

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：異なる金属元素が直接結合することにより生じる異種混合金属クラスターは、同一種類の金属元素から構成されるクラスターとは異なる化学的性質を示すことが期待されている。しかし、一般に金属配列を制御しながら10核程度の多核異種混合金属クラスターを合成・単離することは困難であり、金属配列の相違に伴う性質を理解し、その特徴をうまく引出すことはこれまでできていない。本研究では、長鎖一次元金属鎖錯体をモデル分子として用いて、10核金属鎖内の異種混合金属配列を精密に制御するための化学的手法の開発を目指した。その結果、メタル化-脱メタル化-メタル化シーケンスを用いてこれを達成した。

研究成果の概要(英文)：The mixed-metal clusters which are formed by assembly of different metal elements have been of great interest due to the potential ability to exert improved chemical reactivities and physical properties. Although numerous efforts have been made to synthesize mixed-metal clusters, it has been difficult to construct giant mixed-metal clusters containing ten or more metal atoms in a manner that metal arrangements are controlled precisely. This causes the difficulty of understanding of the properties and function of mixed-metal clusters. In this work, we successfully developed the chemical method to control metal arrangement in a decanuclear metal chain clusters. We found that metalation-demetalation-metalation sequence is a powerful method to construct the mixed-metal chain clusters.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属クラスター 有機金属化学 錯体化学

### 1. 研究開始当初の背景

異種金属混合クラスターや合金粒子は1種類の金属からなるクラスターや粒子とは異なる触媒活性を示すことが知られており、その合成手法が古くから研究されている。しかし、金属クラスター内の異種金属の組成と配列を制御することは合成化学的に困難であり、たとえば3核クラスターのような少核数構造であっても、 $M_1M_2$ と $M_2M_1$ の組成を選択的に作り分けた例は少ない。さらに、核数が増大した多核クラスターの場合には、金属配列の相違により生じる多数の異性体を作り分けることは困難である。金属配列の相違は、異種混合金属クラスターの性質を大きく変化させると予想されるが、実際には混合物としてしか取り扱えない場合がほとんどであり、あるいは特異的にどれか1種類の異性体のみが単離できても、配列の異なる異性体を作り分けることは実現できていない。このため、多核クラスター内で異種金属が配列している特徴をうまく引き出すことは分子レベルでは難しいとされてきた。多核異種混合金属クラスター合成において、金属の組成と配列を同時に制御するための新しい化学的手法の開発が強く望まれている(図1)。

異種混合金属クラスターの金属組成と金属配列



配列制御は限定的(少数核錯体(3核程度)のみ)



多核錯体(10核程度)の金属配列制御を実現する

図1. 異種混合金属クラスターの金属組成と金属配列の制御

### 2. 研究の目的

異なる金属元素が直接結合して生じる異種混合金属クラスターは、同一種類の金属元素から構成されるクラスターとは異なる触媒反応活性や物性を示すことが期待され、異種金属クラスターの合成研究が数多く行われてきた。しかし、一般に、金属配列を制御しながら10核程度の多核異種混合金属クラスターを合成・単離することが極めて難しく、多核異種混合金属クラスターは様々な金属配列様式を有するクラスターの混合物として得るしかない状況である。従って金属配列の相違に伴う性質を理解し、その特徴をうまく引き出すことが不可能であることが発展の遅れの主な原因となっている。

本研究では、長鎖一次元金属鎖錯体をモデル分子として用いて、10核金属鎖内の異種混合金属配列を精密に制御するための化学的手法を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、一次元金属鎖構造の効率的合成を目指して研究をおこなった。化合物の同定は主にNMR、元素分析、ESI-MS分析、および単結晶X線構造解析によりおこなった。空気に不安定な化合物を取り扱う際には窒素ガス雰囲気にしたグローブボックスを用いた。

### 4. 研究成果

カロテンが多核パラジウムクラスターを捕捉する挙動を検討した結果、カロテンが10核Pd鎖に多座架橋配位したクラスターが得られることを見出し、これを精製・単離することに成功している。今回、ビス・カロテン10核Pd鎖クラスターの脱メタル化およびメタル化シーケンスにより、異種混合金属鎖構造を構築することに成功した。

ビス・カロテン10核Pd鎖からの減核により少核鎖錯体を単一の異性体として得ることに成功した。一酸化炭素雰囲気下で10核鎖クラスター1-mesoを反応させると、片側の末端から脱メタル化が進行し、不完全金属充填型7核鎖錯体3-mesoおよび5核鎖錯体2-mesoを単離することに成功した(図2)。ESI-MSによって脱メタル化反応による2-mesoの生成をモニターした結果、反応中に観測される主たる種は、原料クラスター1-mesoおよび脱メタル化最終生成物2-mesoであることをつきとめ(図3)、1-mesoからの1個目の脱メタル化段階が反応律速段階であることを示唆する結果を得た。

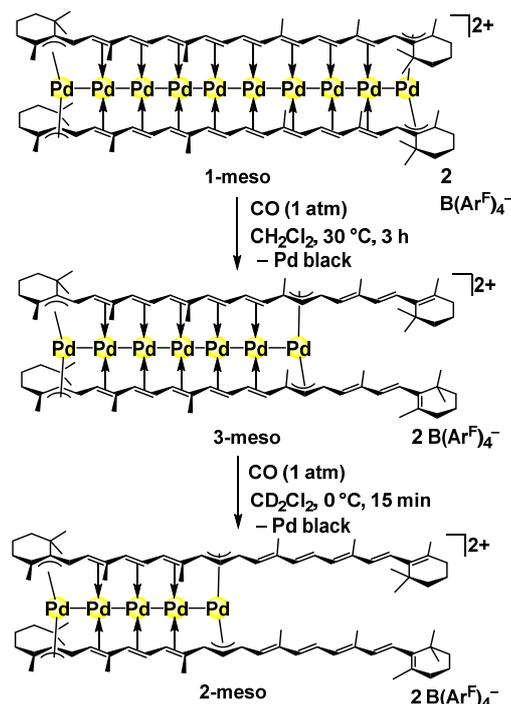


図2. Pd10核鎖クラスターの脱メタル化反応

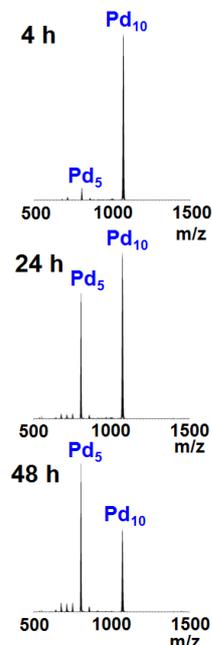


図3. Pd<sub>10</sub> 核鎖クラスターの脱メタル化反応のESI-MSによる反応追跡結果

2-meso および 3-meso の分子構造はX線構造解析より明らかにした(図4)。各クラスターにおいて、Pd鎖はPd-Pd結合を通して連結されており、カロテンサンドイッチ構造の片側に寄った配置をとっていることがわかった。明らかになったこれらの構造から、金属鎖の脱メタル化反応は一方の末端から逐次的に進行すると推定した。

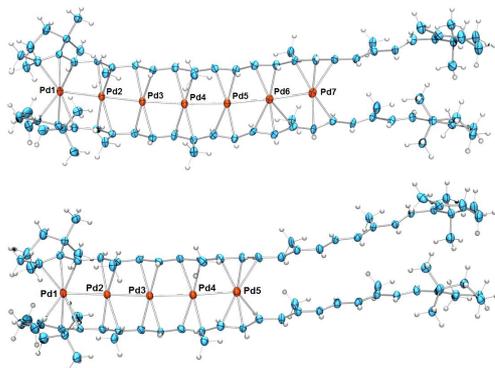


図4. 少核数金属鎖クラスターのX線結晶構造解析結果。

さらに、不完全金属充填錯体のメタル化反応について検討をおこない、金属再充填が可能であることを実証した。特に、異核金属種を用いた再充填が可能であることを明らかにし、生成した合金型異核金属混合クラスターを単離するとともに、構造決定にも成功した。すなわち、5核鎖クラスター2-mesoに対して、Pt(0)種を添加すると、メタル化反応が進行し、Pd<sub>5</sub>-Pt<sub>3</sub>鎖クラスター4-mesoが生

成した(図5)。さらに、4-mesoに対して、Pd(0)錯体を反応させると、Pd<sub>5</sub>-Pt<sub>3</sub>-Pd<sub>2</sub>交互配列鎖クラスター5-mesoが生じることも明らかにした。

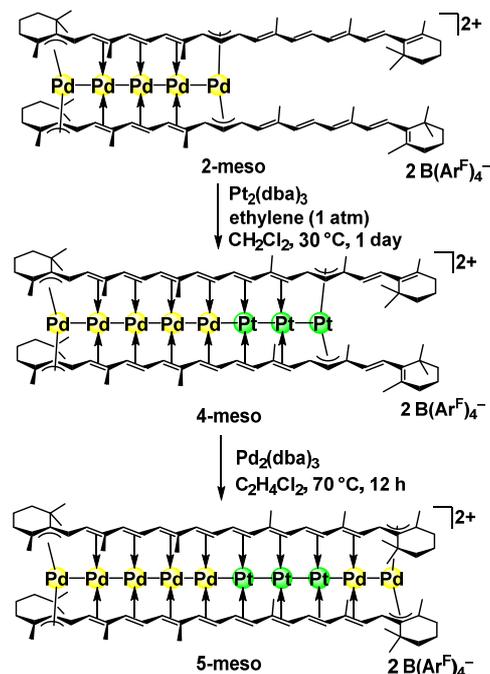


図5. 異種金属鎖クラスターの構築

4-mesoの構造は<sup>13</sup>C NMR測定およびX線結晶構造解析により決定した(図6)。2-mesoの非配位オレフィン部分にPt原子3つが取り込まれ、Pd<sub>5</sub>とPt<sub>3</sub>の間はPd-Pt異核金属結合により連結されていることを明らかにした。5-mesoの構造は、<sup>13</sup>C NMR分析およびHMQC分析により、Pt原子に直接結合したカロテン炭素を同定することにより推定した。

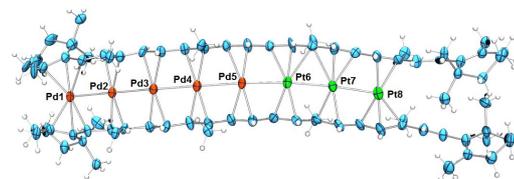


図6. 異種金属鎖クラスターのX線結晶構造解析結果。

以上の結果により、拡張 - 共役系不飽和炭化水素間に10核異核混合金属鎖を配列選択的に構築することが可能であることを実証することに成功した。メタル化 - 脱メタル化 - メタル化シーケンスを用いる方法が異種金属配列の制御に有効であることを初めて明らかにした。

## 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2件)

S. Horiuchi, Y. Tachibana, M. Yamashita, K. Yamamoto, K. Masai, K. Takase, T. Matsutani, S. Kawamata, Y. Kurashige, T. Yanai, T. Murahashi, Multinuclear Metal Binding Ability of a Carotene, *Nature Commun.*, 6, 6742, 2015, 査読有

Y. Ishikawa, K. Yamamoto, T. Murahashi, Substrate Binding by a Parallel Metal Sheet Sandwich Complex: A Unique Role of an Additional Metal Atom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 1346-1350, 2017, 査読有

[学会発表](計4件)

村橋哲郎, Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks, 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds(招待講演), 2015.10.25, 福州、中国

村橋哲郎, 拡張 - 共役系不飽和炭化水素を用いた金属集積、分子研研究会「金属錯体の非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質創成科学」(招待講演), 2016.3.5, 岡崎

村橋哲郎, Multinuclear Sandwich Compounds Containing Low-Dimensional metal Clusters and Extended  $\pi$ -Conjugated Unsaturated Hydrocarbons, International Symposium on Polymer and Related Materials (招待講演), 2016.7.4, ハルビン、中国

山下実都喜、堀内新之介、立花祐貴、山本浩二、村橋哲郎、カロテンを配位子として有するパラジウム10核鎖錯体の酸化反応、第66回錯体化学討論会, 2016.9.11, 福岡

[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