

平成23年5月31日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064011

研究課題名（和文） 遷移金属多核錯体の高精度金属核配列制御

研究課題名（英文） Fine Control of Metal Arrangement in Transition Metal Clusters

研究代表者

村橋 哲郎 (MURAHASHI TETSURO)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40314380

研究成果の概要（和文）：

本特定領域研究では、金属原子団を1次元および2次元に配列制御するための分子科学的配列法を開発することを目的として研究を行った。その結果、共役π系不飽和炭化水素を「分子テンプレート」として利用する化学的手法を発展させることに成功し、分子中で金属核配列を精密に制御するための手法の確立に向けた実質的進展を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

The one-dimensional metal wires or two-dimensional metal sheets are the attractive class of metal assemblies for catalysis and materials science. However, it has been difficult to construct such low-dimensional metal frameworks in a discrete molecule, because the synthetic method to build-up the low-dimensional metal assembly in a size- and shape-selective manner has not developed. In this project, we successfully developed an efficient method to construct low-dimensional metal assemblies by means of an organometallic approach.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,100,000	0	5,100,000
2007年度	6,800,000	0	6,800,000
2008年度	6,800,000	0	6,800,000
2009年度	6,800,000	0	6,800,000
年度			
総計	25,500,000	0	25,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：

キーワード：金属クラスター、構造制御、金属-金属間結合、金属錯体

1. 研究開始当初の背景

金属原子団の構造を高精度に1次元配列制御、2次元配列制御することは、「ナノワイヤー」や「ナノシート」等の新機能性物質・材料への夢を実現する鍵であるが、その分子科学的配列法は未発達である。このため、金属

原子を分子中で自在に配置・集合させるための化学的手法の開発が強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、既存の金属の自発的自己集合法では達成できない、高精度の金属の1次元

および2次元の規則配列法を確立することを目指し、独自に見出している π -共役系不飽和炭化水素類を鑄型配位子として用いる手法に関する研究を進めた。

3. 研究の方法

π -共役系不飽和炭化水素を「分子テンプレート」として利用した新しい化学的手法を開発し、分子中で金属核配列を精密に制御することを目指した。具体的には、炭素-炭素二重結合が一次元的に連結された共役ポリエン系不飽和炭化水素を用いて一次元金属鎖を精密に構築する手法の開発をおこなった。また、環状不飽和炭化水素（単環式・多環式）を鑄型配位子として用いた二次元金属シートの精密構築を目指して研究をおこなった。

4. 研究成果

屈曲型1次元金属ワイヤー分子の創製

1次元金属ワイヤーの高精度金属核配列制御を指向して、狙った位置での金属鎖の屈曲を実現できるかどうか検討した。我々は、*all-trans-s-trans* 型 α,ω -ジフェニルポリエンがパラジウム原子を一直線状に配列させるための鑄型として機能することを見出していた。たとえば、1,10-ジフェニル-1,3,5,7,9-デカペンタエン (DPOT) を鑄型配位子として用いた場合に、直線型 Pd₄ 核鎖が効率よく形成される。一方、ポリエン共役骨格鎖内にフェニレンユニットを挿入することで、 π -共役骨格は折れ曲がった幾何構造を持つことになる。*o*-BPBB 配位子は、共役ペンタエン骨格の中心に位置する炭素-炭素二重結合が *cis*-構造に固定されており、中心位置で屈曲した構造を持つ。このような屈曲型共役構造を持つ不飽和炭化水素が鑄型配位子として働くとき、その屈曲型共役構造に沿って金属原子が配列することで、屈曲型金属鎖が形成される可能性が考えられる。

ビスペリレンパラジウム4核鎖錯体のペリレン配位子は、共役ポリエン配位子と容易に配位子交換されることをすでに明らかにしている。配位子交換の間、4核鎖構造は分解することなく保持される。そこで、ビスペリレン錯体を原料として用いて *o*-BPBB との反応によるビス-*o*-BPBB パラジウム4核錯体の合成を検討した。

その結果、*o*-BPBB 配位子とペリレン配位子の交換が進行し、対応する *o*-BPBB サンドイッチ錯体が生成することを明らかにした。錯体の構造は X 線構造解析によって明らかにした。*o*-BPBB 配位子によって挟み込まれた Pd₄ 核鎖は弓型状に湾曲していることがわかった。Pd-Pd-Pd 角は 149.9°であり、*o*-BPBB 配位子の π -共役骨格が持つ屈曲角度 (150°) に一致する。この結果は、屈曲した π -共役

骨格を持つ不飽和炭化水素配位子を鑄型配位子として用いることで、1次元金属鎖を決まった角度 (今回の場合は 150°) で折り曲げることが可能であることを示している。また、Pd-Pd 距離は 2.701(1) Å, 2.584(1) Å であり、通常の Pd-Pd 結合距離範囲内にある。*o*-BPBB 配位子内の -CH(*o*-C₆H₄)CH- ユニットは *o*-キノジメタン構造とみなすこともできる興味深い構造をとっていることも特徴のひとつである。

我々は、既に、*o*-BPBB 配位子と密接に関連した構造を持つ *p*-BPBB 配位子を用いた場合に、*p*-BPBB サンドイッチ Pd₅ 鎖錯体が生成することを明らかにしている。この錯体における Pd₅ 鎖は中心の Pd 原子で 120° 屈曲しており、これは、*p*-フェニレン部分で 120° 屈曲した π -共役骨格を持つ *p*-BPBB 配位子が鑄型効果を発揮して Pd₅ 鎖が屈曲した結果である。すなわち、今回の *o*-BPBB 配位子を用いて得られた結果と合わせると、不飽和炭化水素類の π -共役構造をデザインしこれを鑄型配位子として用いることで、少なくとも 150°、および 120° の 2 つの角度で金属鎖を屈曲させることが可能となった。

1次元金属ワイヤーと2次元シートの間の相互変換を達成

環状不飽和炭化水素であるシクロオクタテトラエンの構造は、鎖状四核パラジウムの μ_4 -配位サイトの幾何構造とは合致しない。しかし、驚くべきことに、4核鎖パラジウム骨格を有するビスペリレンパラジウム4核錯体とシクロオクタテトラエンを反応させると片側のペリレンがシクロオクタテトラエンと交換し、その際に鎖状四核パラジウムが菱形状に骨格転位を起こすことが判明した。混合サンドイッチ錯体の構造は X 線構造解析により決定した。原料の四核鎖錯体において鎖状であった四核パラジウムは菱形シート状に骨格変換を起こしていることがわかった。元々ペリレン配位子の *arm-chair* エッジ部分に結合していた4つのパラジウムは、残ったペリレン配位子上を移動してナフタレンサブ構造部分に結合している。これに伴い、ペリレンの配位様式も $\mu_4-\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -型であったものが、 $\mu_4-\eta^2:\eta^3:\eta^3:\eta^3$ -型に変化している。シクロオクタテトラエンは四核パラジウムに対して $\mu_4-\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -型で配位している。ペリレンおよびシクロオクタテトラエンが四核金属種に *face-cap* 型で配位した例はこれまで知られておらず、どちらの配位様式も今回の構造決定で初めて明らかになった。菱形四核パラジウムのエッジ Pd-Pd 距離は 2.711(1) Å, 2.715(1) Å, 2.749(1) Å, 2.757(1) Å であり、通常の Pd-Pd 結合距離範囲内にある。一方、対角 Pd-Pd 距離は、2.874(1) Å と 4.619(1) Å であり、一方の対角距離は

Pd-Pd 結合の距離範囲外である。

さらに生成したペリレン-シクロオクタテトラエン混合サンドイッチ錯体とジフェニルオクタテトラエンとの反応により、ペリレンとシクロオクタテトラエンがともにテトラエンと交換し、菱形状4核パラジウムは鎖状に戻ることも示した。同様の鎖状からシート状への四核パラジウムの骨格変換は、ペリレンのみならず、フルオランテンを用いた場合にも観測された。

この結果は、多環式芳香族鑄型上で金属集合体が自在に構造を変化させることを分子レベルで初めて示すものである。

シクロノナテトラエニルを配位子とする正方形型4核パラジウムシートサンドイッチ錯体の合成

シクロオクタテトラエン-ペリレン混合サンドイッチ型四核錯体が9員環芳香族アニオンであるシクロノナテトラエニルと反応し、シクロオクタテトラエン-シクロノナテトラエニル混合サンドイッチ型四核錯体が生じることを明らかにした。アセトニトリルキャップ型錯体とリチウムシクロノナテトラエニルの反応により、ペリレン配位子がシクロノナテトラエニルと交換されアセトニトリル配位子が解離してカチオン性混合サンドイッチ型四核錯体を与える。錯体の構造はX線結晶構造解析により決定した。結晶中では、錯体はダイマー構造をとっており、比較的長いPd-Pd距離(2.907(2)Å)でPd₄コア同士が近接している。モノマーユニットの四核パラジウムはほぼ正方形構造をとっている(Pd-Pd = 2.724(1)Å, 2.700(1)Å, 2.713(1)Å, 2.728(1)Å)。錯体は、正方形型四核金属構造を持つ初めてのサンドイッチ型錯体である。シクロノナテトラエニル配位子は、正方形四核パラジウムに対して $\mu_4-\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2$ 型で配位しており、9つの炭素のうちの一つが2つのパラジウムに架橋している。一方、シクロオクタテトラエン配位子は、 $\mu_4-\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2$ 型で配位している。

今回得られた錯体は、原料錯体からアセトニトリル2分子の解離を伴って生成する。しかし、錯体の総電子数は56eであり、原料錯体の60eよりも4電子分少ないことから、錯体が配位不飽和性を持つかどうかに興味を持たれる。CH₂Cl₂溶液に対してPPh₃の添加をおこなった結果、PPh₃が1分子および2分子配位した錯体の生成を観測した。

シクロノナテトラエニルは、10 π ヒュッケル芳香族アニオンであるが、遷移金属錯体における配位子としてこれまで利用されてこなかった。このことは、同じC₉H₉組成を持つヒュッケル芳香族アニオンであるシクロペンタジエニルが単核遷移金属錯体の配位子として汎用されてきていることと対照的で

ある。シクロノナテトラエニルの利用がこれまで困難であるとされてきた原因のひとつとして、シクロノナテトラエニルは単核金属中心に結合すると容易に骨格転位を起こしてジヒドロインデニルへと異性化することが挙げられる。実際に、Pd(II)錯体である[PdBr₂(PPh₃)]₂とリチウムシクロノナテトラエニルとの反応を検討した結果、反応初期にシクロノナテトラエニル単核錯体が生じたあと、ジヒドロインデニル錯体へ容易に異性化することを確認した。一方、錯体において正方形型四核シートに結合したシクロノナテトラエニル配位子はジヒドロインデニルへ異性化することなく安定な配位子として機能する。

1次元金属鎖サンドイッチ化合物のレドックス誘起構造変換を解明

共役ポリエン配位子がパラジウム4核鎖を挟み込んで生じる1次元金属鎖サンドイッチ錯体が2電子レドックスを起こし、特異な構造変換を起こすことを明らかにした。1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエン四核パラジウム鎖錯体が2電子還元によってサンドイッチ構造を保持した中性のテトラエン四核パラジウム鎖錯体に変換することを明らかにした。無置換の1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエンを配位子として用いた場合、コバルトセンで2電子還元すると還元生成物が有機溶媒に不溶の沈殿として生じた。元素分析により、生成物の組成は[Pd₄(tetraene)]であることを確かめている。一方、3,5-ジ-*tert*-ブチルフェニル基を持つ共役テトラエンを配位子として用いた場合にも還元生成物が得られ、この生成物はベンゼンやTHFに溶解し、溶液中で95°Cに加熱しても安定に存在することがわかった。錯体の構造は、X線構造解析により決定した。2電子還元後においても四核パラジウム鎖構造は保持されており、Pd-Pd距離(2.6272(8)Å, 2.6048(7)Å)は還元前よりも短くなっていることが判明した(還元前のPd-Pd距離=2.7580(2)Å, 2.7448(2)Å)。また、興味深いことに、還元生成物では、上下のテトラエン配位子が互いに異なる配位様式で四核パラジウム鎖に結合していることがわかった。すなわち、片側のテトラエン配位子は $\mu_4-\eta^3:\eta^2:\eta^2:\eta^3$ -型、もう一方は $\mu_4-\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -型で配位している。還元の前後で、2つのピリジン配位子が解離するとともに、片側のテトラエン配位子がスライドして配位炭素数を2つ増大させている。その結果、形式総価電子数は還元後でも58eに保たれていることが大きな特徴である。

還元後の生成物である中性錯体の各パラジウム原子は形式的に0価とみることができ、バルクPdにおける金属結合距離(2.76Å)

よりも短い Pd-Pd 距離を持つ鎖状 Pd⁰ クラスターはこれまでに知られておらず、中性錯体の結合性に大きな興味を持たれる。モデル化合物[Pd₄(C₈H₁₀)(C₁₀H₁₂)]について、MP2 レベルで理論計算を行った。構造最適化計算の結果は錯体の構造を良く再現した (Pd-Pd 距離 = 2.65 Å, 2.59 Å)。Natural Charge 解析法を用いて分子内の電荷分布を調べた結果、四核パラジウム鎖上にかなりの正電荷 (+1.68) が分布していることがわかった。このことは、四核パラジウム鎖からテトラエン配位子への強い逆供与相互作用が働いていることを示唆している。分子軌道解析からも、逆供与相互作用の存在が明らかになった。この結果により、共役ポリエン類が柔軟に配位様式を変化させるとともに電荷を収容することにより、異なる酸化状態にある 1 次元金属鎖を安定にバインドすることが明らかとなった。

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)

- ① T. Murahashi, K. Usui, R. Inoue, S. Ogoshi, H. Kurosawa, Metallocenoids of Platinum: Syntheses and Structures of Triangular Triplatinum Sandwich Complexes of Cycloheptatrienyl, *Chem. Sci.* 2, 117, 2011, 査読有
- ② T. Murahashi, R. Inoue, K. Usui, S. Ogoshi, Square Tetrapalladium Sheet Sandwich Complexes: Cyclononatetraenyl as a Versatile Face-Capping Ligand, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 9888, 2009, 査読有
- ③ T. Murahashi, Y. Mino, K. Chiyoda, S. Ogoshi, H. Kurosawa, Structures of Two Haptotropic Isomers Generated by the Sliding of 1,3,5-Triene Ligands on a Pd-Pd-Pd Chain, *Chem. Commun.* 4061-4063, 2008, 査読有
- ④ Y. Tatsumi, T. Murahashi, M. Okada, S. Ogoshi, H. Kurosawa, A Stable Zerovalent Palladium Chain Enveloped by a π -Electron Sheath of Conjugated Polyene Ligands, *Chem. Commun.* 477-479, 2008, 査読有
- ⑤ T. Murahashi, N. Kato, T. Uemura, H. Kurosawa, Rearrangement of a Pd₄ Skeleton from a 1D Chain to a 2D Sheet on the Face of Perylene or Fluoranthene Ligand Caused by Exchange of the Binder Molecule, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3509-3512, 2007, 査読有
- ⑥ T. Murahashi, T. Nagai, H. Nakashima, T. Tomiyasu, H. Kurosawa, Dinuclear Addition of the Pd-Pd Moieties to 1,3-Dienes, *Chem. Lett.*, 754-755, 2006, 査読有
- ⑦ Y. Tatsumi, K. Shirato, T. Murahashi, S. Ogoshi, H. Kurosawa, Sandwich Complexes

Containing Bent Palladium Chains, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 45, 5799-5803, 2006, 査読有

- ⑧ T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, Discrete Sandwich Compounds of Monolayer Palladium Sheets, *Science*, 313, 1104-1107, 2006, 査読有

[学会発表] (計 18 件)

- ① 白井謙太郎、村橋哲郎、生越専介、アリアル配位子を持つシクロヘプタトリエンル白金 3 核サンドイッチ錯体の合成と構造、日本化学会第 90 春季年会、2010.3.26、大阪
- ② Tetsuro Murahashi, Ryou Inoue, Kentaro Usui, Sensuke Ogoshi, Square Tetrapalladium Sheet Sandwich Complexes, 特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第 5 回公開シンポジウム、2010.3.8、札幌
- ③ Tetsuro Murahashi, Ryou Inoue, Kentaro Usui, Sensuke Ogoshi, Square Tetrapalladium Sheet Sandwich Complexes, 9th Tateshina Conference on Organic Chemistry, 2009.11.14、蓼科
- ④ Tetsuro Murahashi, Ryou Inoue, Kentaro Usui, Sensuke Ogoshi, Square Tetrapalladium Sheet Sandwich Complexes, 5th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium, 2009.11.7、大阪
- ⑤ 白井謙太郎・井上亮・村橋哲郎・生越専介、シクロノナテトラエンル配位子を有するパラジウムクラスターの合成と構造、第 59 回錯体化学討論会、2009.9.25、長崎
- ⑥ Tetsuro Murahashi, Chemistry of Metal Sheet Sandwich Complexes, 4th International Workshop on Molecular Technology of the Future, Delft, Netherland, 2009.9.15
- ⑦ 白井謙太郎・井上亮・村橋哲郎・生越専介・黒澤英夫、シクロヘプタトリエンル白金 3 核サンドイッチ錯体の合成と構造、第 56 回有機金属化学討論会、2009.9.10、田辺
- ⑧ Tetsuro Murahashi, Discrete Multinuclear Sandwich Complexes of Palladium and Platinum, Japan-Canada Coordination Space Symposium 2009, Banff, Canada, 2009.7.9
- ⑨ 白井謙太郎・井上亮・村橋哲郎・生越専介・黒澤英夫、シクロヘプタトリエンルを配位子とするサンドイッチ型白金 3 核錯体の合成と構造、2009.3.30、船橋
- ⑩ 福島あづさ・松谷晃男・白戸克典・村橋哲郎・生越専介・黒澤英夫、2 つのパラジウム 2 核ユニットを持つサンドイッチ型錯体の合成、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.28、船橋
- ⑪ T. Murahashi, Assembling and Shaping of Multiple Metal Atoms by Unsaturated

Hydrocarbons, Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures、2008.12.20、北京

⑫ 美野裕香里・千代田幸治・福島あづさ・村橋哲郎・生越専介・黒沢英夫、サンドイッチ型トリエンパラジウム3核鎖錯体の構造—分子間相互作用の影響、第58回錯体化学討論会、2008.9.21、金沢

⑬ T. Murahashi、Multinuclear Sandwich Complexes of Palladium、23rd International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2008)、2008.7.14、Rennes

⑭ T. Murahashi, M. Fujimoto, Y. Hashimoto, R. Inoue, K. Chiyoda, T. Uemura, Y. Kawabata, S. Ogoshi, H. Kurosawa、Organometallic Sandwich Clusters Containing Triangular Tripalladium Cores、第88春季年会アジア国際シンポジウム、2008.3.28、東京

⑮ 井上亮・加藤尚弘・上村朋史・辰巳泰基・村橋哲郎・生越専介・黒澤英夫、 μ_4 -シクロオクタテトラエン配位子を有する菱形4核パラジウム錯体の合成と構造、第57回錯体化学討論会、2007.10.27、名古屋

⑯ 白戸克典・辰巳泰基・村橋哲郎・生越専介・黒澤英夫、*o*-フェニレンを含有する共役ポリエン系配位子を用いたパラジウム複核錯体の合成と構造、第57回錯体化学討論会、2007.9.26、名古屋

⑰ 村橋哲郎・加藤尚弘・上村朋史・井上亮・辰巳泰基・生越専介・黒沢英夫、不飽和炭化水素配位子上での4核パラジウムの1D鎖から2Dシートへの形状変換、第54回有機金属化学討論会、2007.10.27、広島

⑱ 白戸克典・辰巳泰基・村橋哲郎・黒沢英夫、1,2-ビス(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ベンゼンパラジウム四核鎖サンドイッチ錯体の異性化反応、第87春季年会、吹田、2007.3.25

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村橋 哲郎 (MURAHASHI TETSURO)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40314380