

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01993

研究課題名(和文) サンドイッチおよびライスボール構造を基盤とする遷移金属クラスターの創成

研究課題名(英文) Synthesis of Sandwich and Rice-Ball Transition Metal 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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、サンドイッチ型分子構造の概念を拡張し、金属クラスターを内包するサンドイッチクラスターおよびライスボールクラスターを創成することを目指し研究を遂行した。シクロオクタテトラエンを背面架橋配位子としてもつ反応活性な3核クラスターを用いて、多環式芳香族類やヘテロアレン類を3核架橋配位座に導入しその結合構造を明らかにした。大環状シクロノナテトラエニル配位子をもつサンドイッチ型クラスターのエッジサイトに金属種が付加することを見出した。シクロヘプタトリエニル配位子を用いてライスボール型13核パラジウムクラスターを合成することに成功し、その分子構造を初めて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

サンドイッチ構造は、遷移金属錯体における最も重要な分子構造概念のひとつである。本研究では、このサンドイッチ構造の概念を発展させることを目指した。複数の金属原子をサンドイッチ構造内に組み込むことにより、サンドイッチクラスター及びライスボールクラスターの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aimed at developing the chemistry of molecular sandwich clusters and rice-ball clusters. We found that polycyclic aromatic compounds or hetero-arenes can be introduced at a cluster-site of a cycloheptatriene-supported metal cluster. We also found that a metal-metal edge bonds in a cyclononatetraenyl sandwich cluster provide a ligand-unsupported docking site for extra metal moieties. Furthermore, we successfully isolated and characterized the rice-ball Pd<sub>13</sub> clusters by using cycloheptatrienyl ligands.

研究分野：錯体化学、有機金属化学

キーワード：金属クラスター 有機金属錯体 環状不飽和炭化水素配位子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

サンドイッチ構造は、平面性配位子が金属原子(イオン)を挟み込むことで形成される分子構造であり、最も重要な錯体構造のひとつである。サンドイッチ錯体は、有機金属錯体の特徴を顕著に示し、安定かつ修飾が容易な金属錯体構造を与えることから、単核金属錯体の分子設計に広く利用されている。また、ハーフサンドイッチ型錯体も、後周期遷移金属の分子触媒として広く利用されている。このように、サンドイッチ構造は高い有用性があるが、「サンドイッチ錯体」と「金属クラスター」を構造的に融合させることにより生じる「サンドイッチクラスター」を構築できるかどうかについては、最近までわかっていなかった。さらに、これを3次元的に拡張した「ライスボールクラスター」については、化学合成・単離に誰も成功しておらず、安定な分子として存在するかどうかわかっていなかった。

本研究者のグループは、2006年に、「サンドイッチクラスター」の合成に初めて成功し、その存在を実証した。この発見以来、本研究グループは、サンドイッチクラスターの化学を発展させることに取り組んできた。これまでの研究により、金属としてPd, Ptを用い、複数の金属原子を拡張不飽和炭化水素の間に組み込むことでサンドイッチクラスター構造を構築できることを実証してきた。これらのサンドイッチ型クラスターは、 $\pi$ -配位子と金属シートの間に特異なマルチハプト配位結合を持ち、安定な分子構造を形成する。各金属原子は、配位子の連続配位結合で支持されており、金属原子同士間には弱い金属-金属結合が存在することが構造的な特徴である。しかし、サンドイッチクラスターの性質や反応性についてはまだ十分に解明されていない。

「ライスボールクラスター」は、サンドイッチクラスター構造を3次元に拡張した構造とみなせる新しいクラスター群である。ライスボールクラスターが存在する可能性は、1999年に茅ら(慶応大)により提案された。即ち、気相反応において $[M_x(\text{benzene})_y]^+$ 種( $x > y$ )が質量分析により検出され、この組成のみに基づいて、塊状に集合した金属原子を少数のベンゼンが取り囲んだライスボール構造が提案された。しかし、ライスボールクラスターの化学合成にはこれまで誰も成功しておらず、単離できる化合物なのかどうかわかっていない。さらに、少数の環状不飽和炭化水素の内部にどのように金属がパックされているのか、その分子構造も全く不明である。新しい3次元金属クラスターであるライスボールクラスターの化学を展開するためには、ライスボールクラスターの化学合成を世界で初めて達成し、その分子構造を明らかにする必要がある。もしこれを達成できれば、新たな物質群を創出することになり、金属クラスターに対する基幹的構造をもたらすことが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、上記の背景のもと、「サンドイッチクラスター」および「ライスボールクラスター」の開発をおこなうことを目的として研究をおこなった。サンドイッチクラスターについては、配位子置換活性サンドイッチクラスターを活用して、その反応性の解明をおこなった。ライスボールクラスターについては、その化学合成を初めて達成して分子構造を解明することを目指した。さらに、基本的性質(レドックス挙動等)を解明することも目指した。

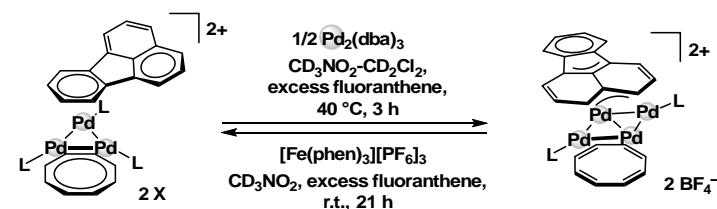
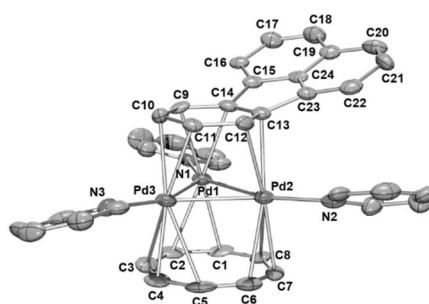
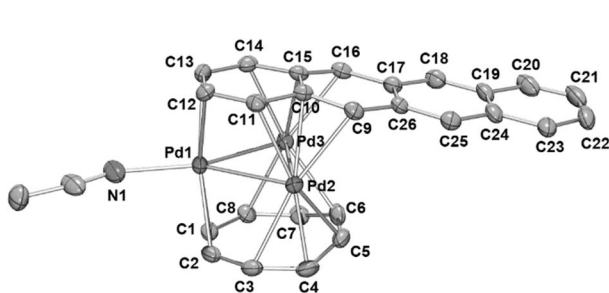
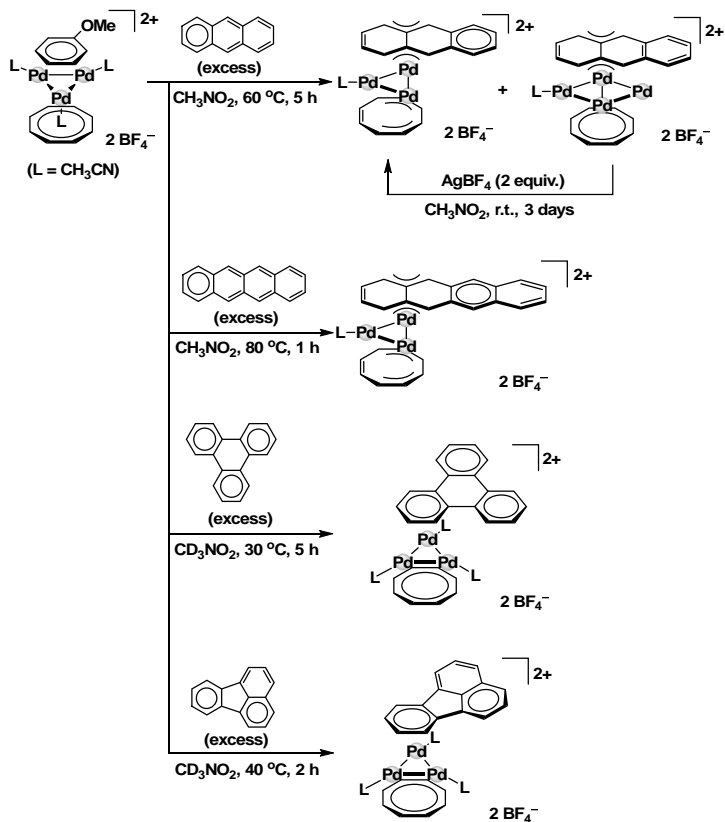
### 3. 研究の方法

化合物の同定は主にNMRと元素分析によりおこない、鍵となる化合物については、X線構造解析により構造決定をおこなった。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

#### **Pd<sub>3</sub>クラスターサイトへの多環式芳香族及びヘテロアレーンの導入と架橋配位様式の解明**

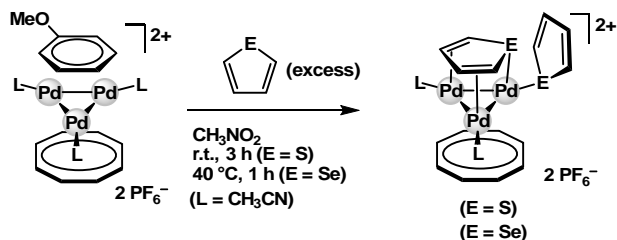
本研究者のグループは、最近、8員環シクロオクタテトラエンを背面配位子としてもつ3核パラジウムクラスターが高いアレノフィリック性をもつことを見出している。この性質を利用して、3核クラスターサイトへの多環式芳香族の導入を試みた。その結果、アントラセンやテトラセンは、そのオルトキノジメタノイド部位を用いて3核サイトに架橋配位することを見出した。一方、トリフェニレンやフルオランテンはベンゼノイド部位を用いてクラスター配位座に導入されることも見出した。多環式アレーン3核クラスターの構造は、NMR及びX線構造解析により決定した。これらの結果から、3核クラスターサイトにおいて、多環式芳香族はその構造に依存して、酸化的-付加型または-配位型の2通りの配位様式をとりうることを明らかにした。また、フルオランテンについては、3核クラスターから4核クラスターに増核すると、その配位部位をベンゼノイド部位からナフタレノイド部位へと変化させるユニークな配位挙動も明らかにした。

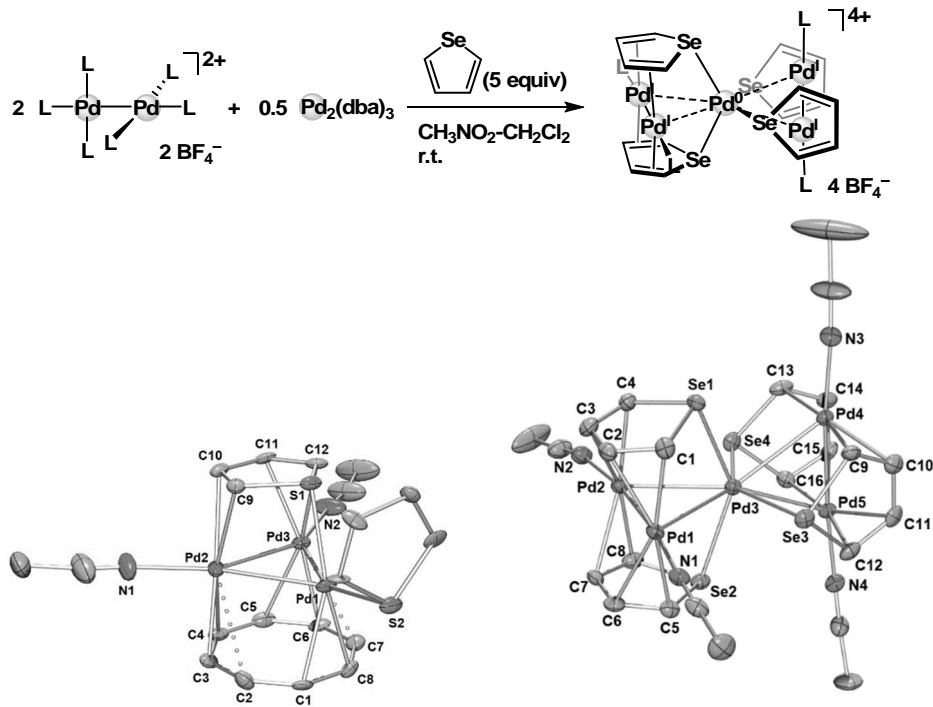


(X =  $\text{BF}_4^-$ )

(X = a mixture of  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{PF}_6^-$ )

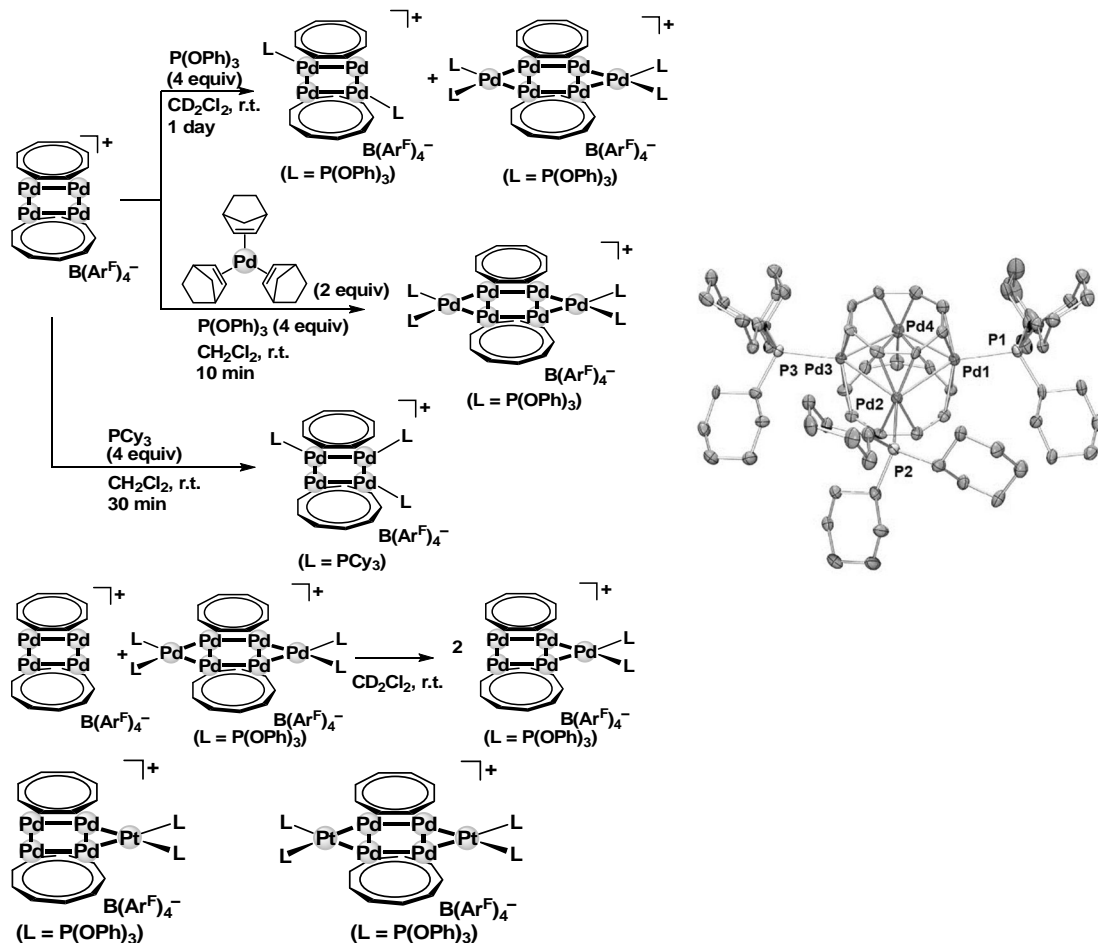
さらに、ヘテロアレーンの導入も検討し、チオフェンやセレノフェンが $\mu_3$ 型でクラスターサイトに架橋配位することを初めて明らかにした。一方、セレノフェンについては、架橋配位に伴い、特異なスピロ型5核クラスターを形成することも明らかにした。

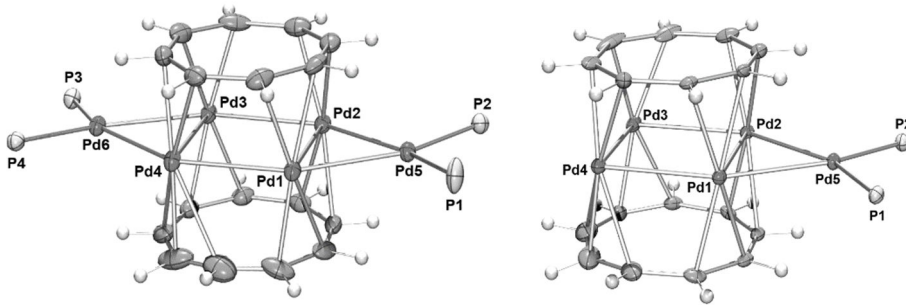




### Pd<sub>4</sub> サンドイッチクラスターのエッジサイトへの金属付加挙動の解明

本研究者のグループは、9員環シクロノナテトラエンと8員環シクロオクタテトラエンで正方形4核金属シートを挟み込んだサンドイッチクラスターを初めて報告している。このサンドイッチクラスターが、そのエッジ部位に最大3つまでホスフィン配位子を受容する性質をもち、高い配位不飽和性をもつことを明らかにした。続いて、この配位不飽和なサンドイッチクラスターが、Pd(0)種やPt(0)種をそのPd-Pdエッジ部位で受容することを明らかにした。付加するPd(0)種やPt(0)種は、9員環配位子や8員環配位子の配位を受けることなく、金属-金属結合のみでサンドイッチクラスターと結合する。生成物の構造は、NMR 及び X 線構造解析により決定した。

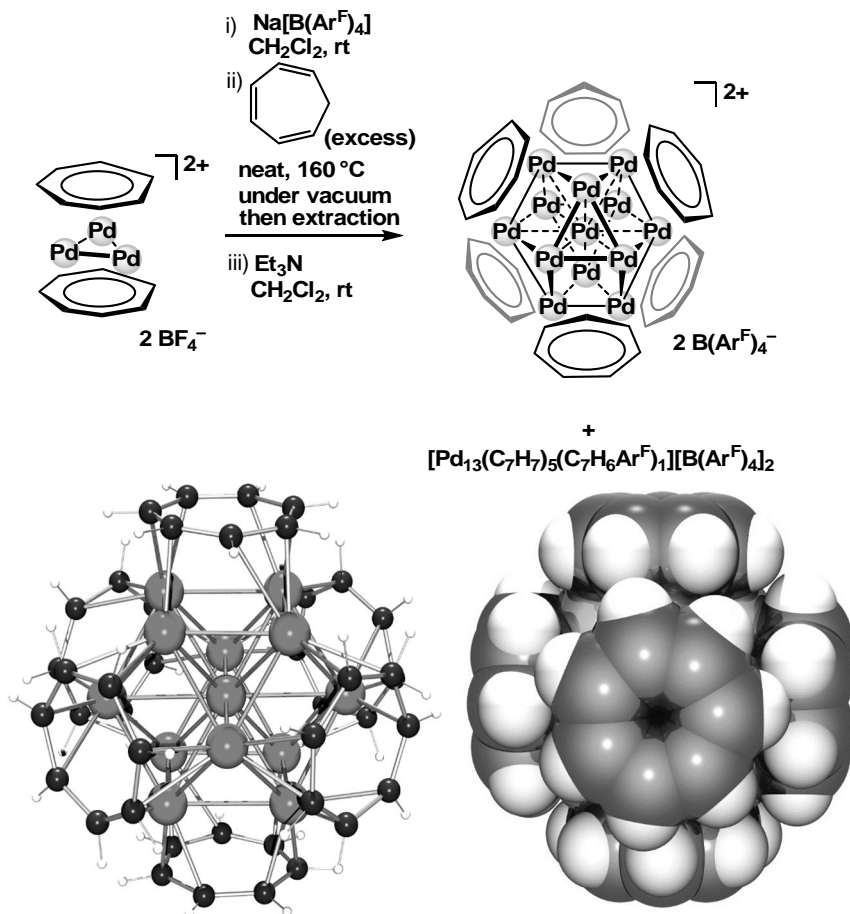




## シクロヘプタトリエニル配位子を用いたライスボールクラスターの初めての化学合成と構造決定

ビスシクロヘプタトリエニル 3 核パラジウムクラスターをテトラアリールボレート存在下、neat 条件で加熱することにより、最密充填型 13 核パラジウムナノクラスターが生成することを見出した。シクロヘプタトリエンを共存させることで、無置換シクロヘプタトリエニル配位子をもつ 13 核クラスターが選択的に生成する。13 核ナノクラスターの構造は、単結晶 X 線構造解析により決定した。驚くべきことに、最密充填パッキング (fcc 型) された 13 核パラジウムコアを 6 つのシクロヘプタトリエニル配位子が  $\mu_4$ -型で架橋して配位していることを明らかにした。この 13 核ナノクラスターは、六方から平面型配位子が取り囲んだユニークなサイコロ型形状をもつ分子である。この 13 核ナノクラスターの電気化学測定をおこなった結果、多電子レドックス特性を示すことを明らかにした。1 電子酸化体であるトリカチオンクラスターは、常磁性化合物として単離可能であることが判明し、単結晶 X 線構造解析により、その構造がジカチオン体と類似していることもわかった。

本成果は、10 個以上の金属原子を包含したライスボール型ナノクラスターの化学合成を初めて達成したものであり、錯体化学、有機金属化学、金属クラスター化学の観点からみて、重要な意義をもつと考えている。今後、本成果を基点として、ライスボール型ナノクラスターの化学が展開していくと期待される。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sugawa Tsuyoshi, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 54
2. 論文標題 Bimodal coordination of fused arenes to a Pd3 cluster site	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5875 ~ 5878
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC02880J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Teramoto Masahiro, Iwata Kosuke, Yamaura Hiroshige, Kurashima Kenta, Miyazawa Koshi, Kurashige Yuki, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 140
2. 論文標題 Three-Dimensional Sandwich Nanocubes Composed of 13-Atom Palladium Core and Hexakis-Carbo cycle Shell	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12682 ~ 12686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b07430	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamashita Mitsuki, Kawasumi Yuna, Tachibana Yuki, Horiuchi Shinnosuke, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 25
2. 論文標題 Extended Open Chain Polyenides as Versatile Delocalized Anion Ligands for Metal Chain Clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 1212-1216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805800	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamashita Mitsuki, Horiuchi Shinnosuke, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 48
2. 論文標題 Photo-induced translocation of a Pdn moiety (n = 2, 7) on a conjugated polyene ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13149 ~ 13153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT03073E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishikawa Tomoko, Kawamura Akino, Sugawa Tsuyoshi, Moridaira Risako, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 58
2. 論文標題 Exceeding Metal Capacity in Sandwich Complexes: Ligand Unsupported Docking of Extra Metal Moieties at Edges of a Metal Sheet Sandwich Complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 15318 ~ 15323
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201908850	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Koji, Sawada Junya, Murahashi Tetsuro	4. 巻 26
2. 論文標題 Thiophene and Selenophene Binding at a Pd <sub>3</sub> Cluster Site	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 8388 ~ 8392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202001796	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kudo Eiji, Sasaki Kota, Kawamata Shiori, Yamamoto Koji, Murahashi Tetsuro	4. 巻 12
2. 論文標題 Selective E to Z isomerization of 1,3-Dienes Enabled by A Dinuclear Mechanism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21720-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Tetsuro Murahashi
2. 発表標題 Organopalladium Clusters: Reactive Dinuclear Complexes and Higher-order Sandwich Compounds
3. 学会等名 Japan-Spanish Post-Symposium in Organic Synthesis in Tokyo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsuyoshi Sugawa・Koji Yamamoto・Tetsuro Murahashi
2. 発表標題 Oxidative -addition of Polycyclic Arenes to a Trinuclear Palladium Cluster
3. 学会等名 28th International Conference on Organometallic Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 須川毅・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第68回錯体化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yamaura Hiroshige, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi
2. 発表標題 Reductive Coupling of Tropylium Mixed-Metal Trinuclear Sandwich Complexes
3. 学会等名 Yamaura Hiroshige, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤田純也・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 チオフェン及びセレノフェンのパラジウム複核種への架橋配位挙動
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 村橋哲郎
2. 発表標題 金属ナノクラスター分子の開発
3. 学会等名 豊田工業大学研究談話会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森平梨紗子・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 シクロノナテトラエニルパラジウム錯体の合成と配位挙動
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森平梨紗子・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 9員環シクロノナテトラエニル配位子を有する単核および三核パラジウム錯体の合成と構造
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤田純也・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 チオフェン及びセレノフェンのパラジウム複核種に対する架橋配位挙動
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮澤孝矢・岩田晃輔・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 シクロヘプタトリエニル配位子を有する多核Pdクラスターの配位子交換反応
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米田壮汰・工藤英二・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 トロポンPd三核サンドイッチ錯体の合成およびその還元挙動
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須川毅・高瀬皓平・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 拡張アセン化合物のパラジウムクラスターへの配位挙動
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村橋哲郎
2. 発表標題 有機パラジウムクラスターの化学
3. 学会等名 東北大学無機分析コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須川毅・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 多環式アレーン類のPd三核クラスターへの架橋配位挙動
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺本昌弘・岩田晃輔・宮澤孝矢・山浦大滋・倉島健汰・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 シクロヘプタトリエニル配位子を有する13核パラジウムクラスターの合成と構造
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 澤田純也・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 チオフェン及びセレノフェンのパラジウム複核種に対する架橋配位挙動
3. 学会等名 第69回錯体化学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森平梨紗子・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 9員環シクロノナテトラエニル配位子を有する単核および三核パラジウム錯体の合成と構造
3. 学会等名 第69回錯体化学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米田壮汰・工藤瑛士・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 トロポンPd三核サンドイッチ錯体の合成およびその還元挙動
3. 学会等名 第69回錯体化学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村橋哲郎
2. 発表標題 有機金属サンドイッチ錯体の構造次元性拡張
3. 学会等名 触媒学会オルガノメタリックセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsuyoshi Sugawa, Koji Yamamoto, Tetsuro Murahashi
2. 発表標題 Bimodal Coordination of Polycyclic Arenes to a Pd <sub>3</sub> Cluster
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuro Murahashi
2. 発表標題 Dimensionally Extended Sandwich Clusters
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河村明希乃・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 サンドイッチ型パラジウム四核シート錯体への白金0価種の付加挙動
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 波多野彩花・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 フェニルトロピリウム配位子を有するパラジウム13核錯体の合成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tetsuro Murahashi
2. 発表標題 Dimensionally Extended Sandwich Clusters
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河村 明希乃・藤本 麻由・山本 浩二・村橋 哲郎
2. 発表標題 Pd-Pt混合金属シートサンドイッチ型錯体の合成と性質
3. 学会等名 第70回錯体化学会討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須川毅・波多野彩花・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 Synthesis of Multinuclear Pd Clusters Having [2.2]Paracyclophane Ligands
3. 学会等名 第101日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上伊織・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 サンドイッチ型単核ロジウム錯体の合成とその増核挙動
3. 学会等名 第101日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野篤輝・宮澤孝矢・岩田晃輔・倉島健汰・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 シクロヘプタトリエニル配位子を有する多核Pdクラスターの反応性調査
3. 学会等名 第101日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------