

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655051

研究課題名（和文）メタロセン型異種混合金属クラスタの創製

研究課題名（英文）Synthesis of Mixed-Metal Metallocenoid Clusters

研究代表者

村橋 哲郎（MURAHASHI TETSURO）

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・教授

研究者番号：40314380

研究成果の概要（和文）：本研究では、異種混合金属クラスタに対する新しい分子設計指針として「異種混合金属メタロセン型クラスタ錯体」を新しく創出し、均一系異種金属クラスタの化学の発展に貢献することを目指して研究を遂行した。その結果、白金もしくはパラジウムを用いて単核中間体を発生させ、ここに別の金属を添加して混合金属 Pd<sub>2</sub>Pt および PdPt<sub>2</sub> サンドイッチ錯体を合成することに成功した。混合金属サンドイッチ錯体の同定は <sup>31</sup>P NMR を用いておこなった。

研究成果の概要（英文）：The mixed metal clusters have attracted great attention because a synergetic effect of different transition metal elements which are directly connected with each other via metal-metal bonds may give an advantage in physical properties or reactivity of metal clusters. Although much efforts have been made to incorporate different metals in a metal cluster framework, there remains a difficulty to attain a selective and efficient synthesis of tri- or higher nuclear mixed-metal clusters having a planned composition, in which the ligand environment around each metal is quasi-equivalent. The difficulty of controlling the metal stoichiometry, i.e., M<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>M, MM<sub>2</sub>, and M<sub>3</sub>, may arise not only from the thermodynamic but the kinetic factor: The incorporation rate of M to the triangular trimetal core is inherently different from that of M, due to the different strength and reactivity of M-M, M-M, and M-M bonds. Furthermore, the ease of M-L and M-L dissociation/association which might also be involved in the formation of trimetallic core can affect the selectivity of the mixed-metal core formations. Thus, a well-planned synthetic strategy is needed for the selective construction of M<sub>2</sub>M and MM<sub>2</sub> cores. In this project, we realized selective construction of the triangular PdPt<sub>2</sub> and Pd<sub>2</sub>Pt cores in a common sandwich framework, where a key is to use different carbocyclic ligands for the different composite sandwich; i.e., cycloheptatrienyl for PdPt<sub>2</sub>, and cycloheptatriene for Pd<sub>2</sub>Pt. After construction of the Pd<sub>2</sub>Pt core, the cycloheptatriene ligands can be converted to cycloheptatrienyl ligands where a (carbocyclic ligand)-(metal triangle)-(carbocyclic ligand) sandwich structure was retained.

交付決定額

（金額単位：円）

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体・クラスター

### 1. 研究開始当初の背景

不均一系異種金属混合粒子（合金粒子）は1種類の金属からなる粒子とは異なる触媒活性を示すことが良く知られており、均一系においても異種金属クラスターの合成が古くから研究されている。しかし、金属種の解離を伴うフラグメンテーションを起こしにくいように分子構造を安定化することが難しい。また、異種金属が等価な配位環境下に配置されていないために、実際に反応活性点となるのはどちらか一方の金属種のみで、もう一方はスペクターとして働くのみであることがほとんどである。従って、分子内に導入された金属種がどちらも反応に与りうる構造を持つクラスターは少ない。このため、異種金属が混合している特徴をつまき引き出すことは分子レベルでは難しいとされてきた。安定クラスター骨格構造を持ち、かつ2種類以上の金属中心がどちらも反応に与りうる可能性がある異種混合金属クラスターの合成が望まれていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、メタロセン骨格内に異種金属混合シート構造を構築することを目的として研究をおこなった。従来型のメタロセン錯体は、シクロペンタジエニル配位子の間に金属原子をひとつ挟み込んだ構造を持ち、主に前周期遷移金属の触媒デザインとして広く利用されている。これに対して、「メタロセン型クラスター錯体」は、2枚の不飽和炭化水素配位子の間に金属シートを組み入れた初めてのサンドイッチ型有機金属クラスターであり、本申請者が2006年に初めて合成に成功している。メタロセン型クラスター錯体の発見は、「安定で有用なサンドイッチ化合物＝単核メタロセン錯体」という従来の概念を打ち破り、2次元金属シートを持つサンドイッチ化合物が安定に存在することを初めて実証するものである（図1）。これまでに合成してきたメタロセン型クラスター錯体は、同一の金属（PdあるいはPt）により構成された金属シートを持っている。一方、もし、2種類以上の金属種が混合したメタロセン型異種金属クラスター錯体を選択的に構築することができれば、フラグメンテーションに対して安定で、かつ異なる金属種がどちらも反応点になり得る異種金属クラスターを構築することができると期待される（図1）。

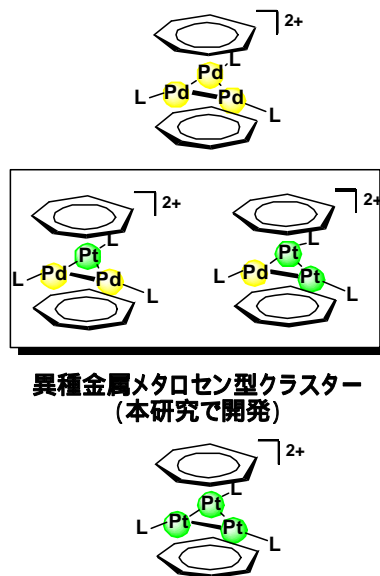


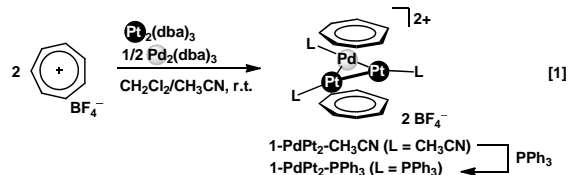
図1. シクロヘプタトリエニル3核錯体

### 3. 研究の方法

本研究では、新規な異種混合金属サンドイッチ化合物の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

まず、異種混合金属 PdPt<sub>2</sub> サンドイッチ錯体がトロピリウム塩と Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>（モル比 2:1）との反応によって選択的に生じることを明らかにした（式1）。一方、Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>のモル比を1:2にしても、Pd<sub>2</sub>Pt サンドイッチ錯体は選択的に得られないことも判明した。このことは、図2に示した機構によって理解することができると判明した。実際に、単核中間体がNMRによって観測できることを明らかにした。



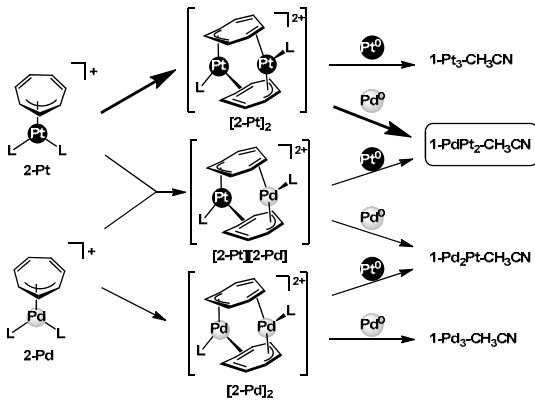


図2. 同核、および異種混合核シクロヘプタトリエニル3核錯体の推定生成機構.

異種混合3核 Pd<sub>2</sub>Pt サンドイッチ錯体は、別の合成ルートを使って構築可能であることを明らかにした。即ち、式2に従って、PtCl<sub>2</sub>(styrene)と Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> をシクロヘプタトリエン存在下で反応させ、ついで AgBF<sub>4</sub> を用いてクロライド引き抜きを起こすことで、シクロヘプタトリエン配位子間に Pd<sub>2</sub>Pt コアを選択的に構築できることがわかった。生成物は、X線結晶構造解析により構造決定し、共役トリエンの中心二重結合部分に Pt が結合していることを明らかにした。Pd<sub>2</sub>Pt 骨格は、二等辺三角形構造をしており、Pd-Pt 結合距離は 2.7161(7) Å、Pd-Pd 結合距離は 2.8974(9) Å であった。

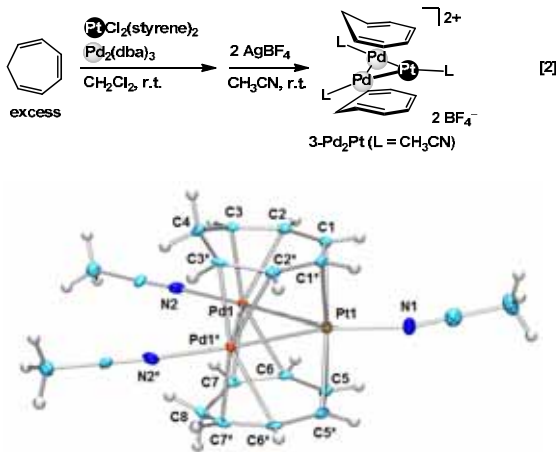
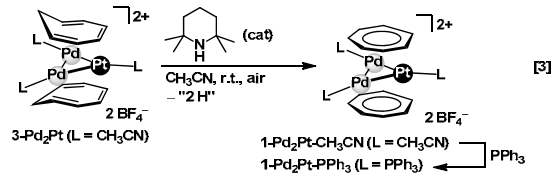


図3. Pd<sub>2</sub>Pt サンドイッチ錯体のX線構造.

このシクロヘプタトリエン Pd<sub>2</sub>Pt サンドイッチ錯体を空气中でアミン(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)と反応し、形式的に脱水素を経てシクロヘプタトリエニル Pd<sub>2</sub>Pt サンドイッチ錯体へと返還することも明らかにした(式3)。



シクロヘプタトリエニル配位子間に Pd<sub>2</sub>Pt コア、または PdPt<sub>2</sub> コアが選択的に構築されていることは、トリストリフェニルホスフィン錯体へ誘導後に <sup>31</sup>P NMR 測定をおこなうことによって一義的に決定できることを明らかにした。すなわち、Pt 中心に直接配位結合したトリフェニルホスフィン配位子のリン核は、Pt との間に特徴的な <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> カップリングを示す。PdPt<sub>2</sub> 錯体では、積分比 2 : 1 で出現する 2 本のリンシグナルのうち、強度が大きいシグナルが <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> カップリングを示した。一方、Pd<sub>2</sub>Pt 錯体では、積分比 2 : 1 で出現する 2 本のリンシグナルのうち、強度が小さいシグナルが <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> カップリングを示したことから、確かに PdPt<sub>2</sub> 骨格もしくは Pd<sub>2</sub>Pt 骨格が安定に形成されていることが確認できた(図4)。

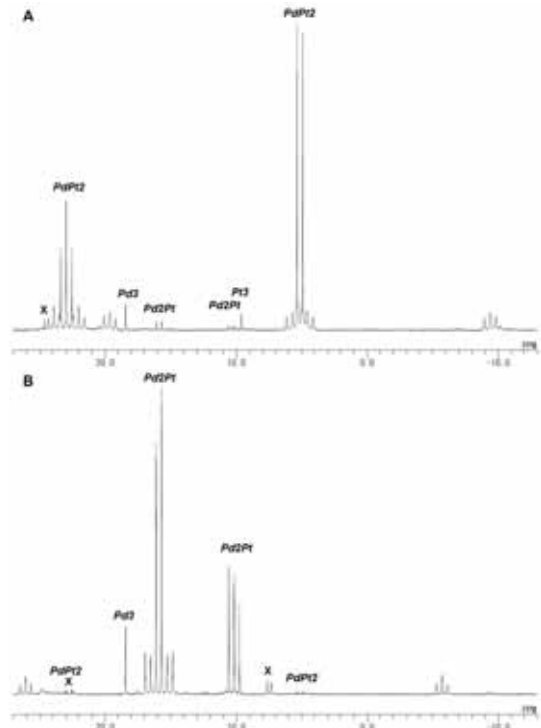


図4. シクロヘプタトリエニル3核 PdPt<sub>2</sub> および Pd<sub>2</sub>Pt 錯体の <sup>31</sup>P NMR スペクトル.

以上のように、7員環不飽和炭化水素配位子であるシクロヘプタトリエニルの間に異種混合金属骨格(PdPt<sub>2</sub>、Pd<sub>2</sub>Pt)を選択的に

構築できることを初めて明らかにした。本成果は、異種混合金属クラスターの化学における基礎的進展をもたらすと期待される。

(2)研究分担者

(3)連携研究者

#### 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1件)

T. Murahashi, K. Usui, Y. Tachibana, S. Kimura, S. Ogoshi, Selective Construction of Pd<sub>2</sub>Pt and PdPt<sub>2</sub> Triangles in a Sandwich Framework: Carbocyclic Ligands as Scaffolds for a Mixed-Metal System, *Chem. Eur. J.*, 18, 8886-8890, 2012, 査読有

[学会発表](計5件)

村橋哲郎、金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製と性状説明、東北大学卓越大学院研究会、2013.2.6、仙台

村橋哲郎、Chemistry of Dimensionally Extended Sandwich Compounds, RIKEN International Symposium on Frontiers of Organometallic Chemistry、2012.11.30、埼玉

村橋哲郎、Synthesis and Structure of Metal Sheet Sandwich Complexes、IKCOC-12、2012.11.13、京都

木村誠太、立花祐貴、臼井謙太郎、村橋哲郎、生越専介、シクロヘプタトリエニル配位子を有するサンドイッチ型パラジウム白金混合三核錯体の合成、日本化学会第92春季年会、2012.3.28、東京

村橋哲郎、サンドイッチ化合物の構造次元性拡張、名古屋大学 GCOE シンポジウム、2011.10.22、名古屋

[その他]

ホームページ等

[http://groups.ims.ac.jp/organization/murahashi\\_g/index.html](http://groups.ims.ac.jp/organization/murahashi_g/index.html)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

村橋 哲郎 (MURAHASHI TETSURO)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・教授

研究者番号：40314380