

## 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：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288025

研究課題名(和文) 金属集合系のナノ分子制御と拡張による新物質創成

研究課題名(英文) Development of New Functional Materials by Nano-scale Molecular Design and Expansion of Multinuclear Metal Systems

研究代表者

棚瀬 知明 (TANASE, Tomoaki)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：50207156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：直鎖状に連結された多座ホスフィンを経系統的に合成し、これらを用いて鎖、環、籠状等の金属多核モチーフを精密設計し、さらにこのような金属集合系を集積することにより新規機能性材料の開発を試みた。具体的には、2～6座ホスフィンをサポート配位子として用いた剛直な白金・パラジウムワイヤー(Pt6, Pd8)や金及び銀の柔軟な鎖(Au4, Au6, Ag6)、金銀銅からなる環状錯体(Au4Ag2Cu2)や銅ヒドリド多核錯体(Cu2, Cu4, Cu8, Cu9, Cu16)の合成と構造、物性や反応性、さらにはそれらの集積に関して研究を行った。

研究成果の概要(英文)：This project intended development of new functional materials by expanding multinuclear metal systems which are designed in fine tunable fashion as metal chains, rings, and cages, etc. with an aid of systematically synthesized linear polyphosphine ligands. In particular, rigid-rod platinum and palladium wires (Pt6, Pd8), flexible gold and silver chains (Au4, Au6, Ag6), gold-silver-copper rings (Au4Ag2Cu2), and multinuclear copper hydride complexes (Cu2, Cu4, Cu8, Cu9, Cu16) were synthesized and characterized, and their properties and reactivity as well as expansion by using metal and organic linkers were examined.

研究分野：錯体化学, 有機金属化学, ナノ分子科学, 生物無機化学

キーワード：金属クラスター ナノ分子素子 多座ホスフィン 金属錯体化学 分子細線 パラジウム 白金 金, 銀, 銅

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会では、貴金属を中心とした金属や金属酸化物が、種々の工業触媒、燃料電池等の電極触媒、自動車の排ガス浄化触媒、さらには多岐にわたる電子材料として広く使用されているが、貴金属資源の有限性や埋蔵地域の偏在性から、貴金属材料の高効率化による使用量の低減や循環、さらにはそれらの卑金属による代替材料の開発は次代の循環型社会構築に向けて重要な課題である。特に近年、金属や金属酸化物材料の超微細加工、いわゆるナノサイズ化は高集積・高機能・高効率化という観点から注目を集めており、いわゆるトップダウン型の物理的手法や界面・コロイド・保護剤を利用したバルク構造制御がナノ材料創成の主流となっている ('Metallic Nanomaterials' Ed. C. Kumar, Wiley 2009)。しかしながら、金属材料の高機能化や代替を目指す場合、金属集合系が持つ機能の本質を原子レベルで抽出し、その理解を踏まえて原子レベルでの材料設計を行うことが不可欠であり、この点でボトムアップ型の物質創成において精密設計が可能な分子化学的手法がもつ潜在能力は大きい。このような観点から、低原子価の金属を多数含む分子性の化合物としては金属クラスターがボトムアップの良い出発物質と考えられるが、特に、数 nm 程度のいわゆるナノオーダーで金属集合系を精密に設計し、さらにそれらの拡張と集積による戦略的な物質創成手法の開発が期待される。しかし実際には、ナノオーダーで構造規制された低原子価金属クラスター分子は一般に不安定で、その精密設計や単離・精製が合成化学的に困難であることから、多座配位子の新規開発を基盤とした新しい創意工夫が必要となり研究例は依然少ない。中でも、直鎖状に金属原子が配列したクラスター分子 EMAC (Extended Metal Atom Chain) は、金属的分子素子を開発するための最も基本的なモチーフとして重要視されているにもかかわらず、研究例が非常に限られている。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまでに、メチレン基 1 つでリン原子が直鎖状に連結された三座ホスフィン (dpmp = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) や四座ホスフィン (dpmppm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) を合成し、ソフトで σ 供与性の高い配位子の特徴を生かし低原子価の白金やパラジウム直鎖状金属クラスターや 1 価の金銀銅を含む環状クラスターに関する研究を行ってきた。また、最近では、dpmppm を用いることにより直鎖状パラジウム 8 核クラスターが得られることを見出した。本研究では、このような研究を背景に、直鎖状多座ホスフィン配位子による遷移金属集合系のナノ分子設計を基盤に、金属原子間の協同効果に基づく新機能の発現とその原子レベルでの解明を進め、さらに、それらを種々の形態に拡張組織化するというボトムアップ戦略に基

づく新たな金属ナノ材料創成の手法を開拓する。多面体骨格を有する金クラスターのナノ科学への応用は現在唯一進展が顕著な例であるが、他の遷移金属元素や種々の立体幾何構造においても分子化学的ボトムアップ手法が可能になれば、複数の金属中心の精密制御に誘起される共同効果や相乗効果による新たな物性や反応性がより広範囲に期待される。

## 3. 研究の方法

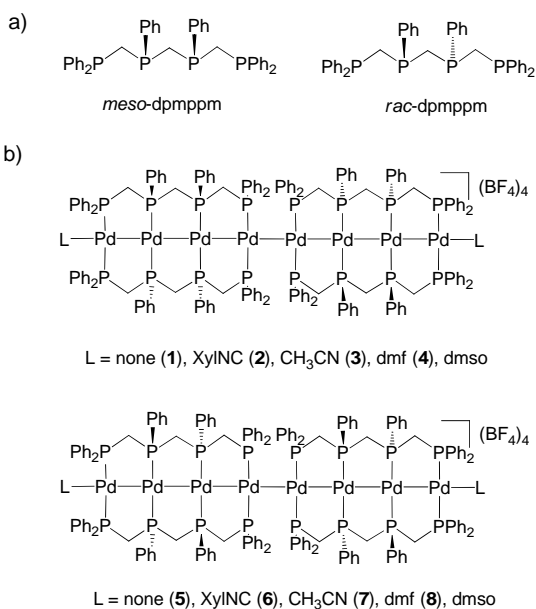
直鎖状に連結された多座ホスフィン (P<sub>n</sub>) を系統的に合成し、これらが支持する特徴的な多核金属モチーフの拡張や融合により鎖、環、かご状の金属集合系のナノ分子構築を行う。本研究では、4 座ホスフィン (P<sub>4</sub>)、Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (n = 1: dpmppm, 2: dpmppe, 3: dpmppp), 5 座、6 座ホスフィン (P<sub>5</sub>, P<sub>6</sub>)、Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>PPh)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub> (n = 3 (dpmppmp): 4 (dpmppmppm)) を系統的に合成したが、その中で立体異性体が純粋に単離できた *meso/rac*-dpmppm 及び *rac*-dpmppmppm を用いて金属クラスターの合成を行った。また、既に合成法が知られている 2 座 (P<sub>2</sub>)、3 座ホスフィン (P<sub>3</sub>)、Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (dppm)、Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (dpmp) も用いた。鎖状構造では {M<sub>n</sub>(P<sub>n</sub>)<sub>2</sub>} ユニットの連結により低原子価 Pd、Pt 分子ワイヤーの創成を目指し、環状構造では {M<sub>n-1</sub>(P<sub>n</sub>)<sub>2</sub>} ユニットの同種・異種金属で連結することで閉殻の Ag<sup>I</sup>、Au<sup>I</sup>、Cu<sup>I</sup> を中心にナノ分子設計を行い、光物性について研究を進めた。また、{M<sub>n</sub>(P<sub>n</sub>)} ユニットの融合により構築されるかご状の金属集合系に関しては、安価な金属として注目を集めている銅ヒドリドクラスターの合成を行った。さらに、これら金属集合系を有機基や金属ユニットで拡張・集積することにより種々の高次構造体を構築し、ボトムアップ型ナノ物質創成の手法を開拓した。

## 4. 研究成果

## (1) 低原子価 Pd、Pt 分子ワイヤーの創成

直鎖状 Pd 8 核クラスター: 四座ホスフィン *meso*-dpmppm と Pd(dba)<sub>2</sub> 及び [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> をジクロロメタン中で反応させることにより直鎖状 Pd 8 核クラスター [Pd<sub>8</sub>(*meso*-dpmppm)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> (1) が得られた (Scheme 1)。錯体 1 は末端が配位不飽和であることから様々な有機基を導入することができ、イソニトリル (XylNC, 2)、CH<sub>3</sub>CN (3)、dmf (4)、dmsO などを組み入れた一連の Pd 8 核鎖を合成した。これら金属鎖は 2 個の {M<sub>4</sub>(*meso*-dpmppm)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> ユニットが中央の Pd-Pd 結合で自己組織化した分子と考えられ、また、これを補強するようにユニット間に 4 組のフェニル基とメチレン水素との C-H/ 相互作用が存在する。これら Pd 8 核鎖は溶存状態でも安定で約 900nm に HOMO-LUMO 遷移 (金属鎖内 CT) に帰属される特徴的な吸収を示し、さらにそれらの可逆的な温度変化から、溶液

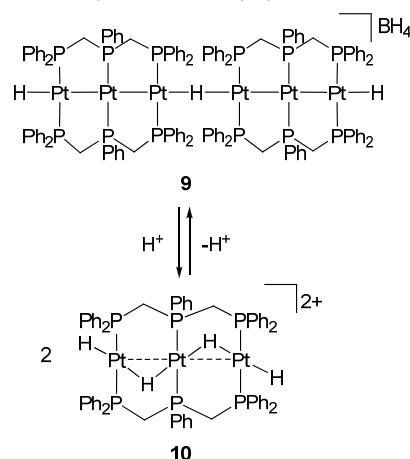
中約 60°C 以下では  $\{Pd_4(meso-dpmpm)_2\}^{2+}$  ユニットが熱力学的に自己整列して Pd 8 核鎖  $\{Pd_8(meso-dpmpm)_4\}^{4+}$  を自発的に構築することが明らかとなった。*rac*-dpmpm を用いた場合も同様の Pd 8 核鎖  $[Pd_8(rac-dpmpm)_4L](BF_4)_4$  ( $L = none$  (5), XylNC (6),  $CH_3CN$  (7),  $dmf$  (8),  $dmsO$ ) が得られ、X 線結晶解析より 1 つの Pd 8 核鎖内では、4 つの *rac*-dpmpm はホモキラルであることが明らかとなった (Scheme 1)。Pd 4 核ユニットの接合部で生じる中央の  $C_2$  不斉はリン原子が *RR* 体の場合、*SS* 体の場合である。このような不斉誘導は *meso*-dpmpm を用いた場合にも見られ、4 つのホスフィンの中央寄りのリン原子の不斉が *R* の場合には  $C_2$  不斉は、*S* の場合には  $C_2$  となる。 $[Pd_8(rac-dpmpm)_4]^{4+}$  と  $[Pd_8(meso-dpmpm)_4]^{4+}$  を  $dmf$  中に溶解し 140 °C に加熱すると 3 種の立体異性体である Pd 4 核ユニット  $[Pd_4(rac-R,R-dpmpm)_2]^{2+}$ 、 $[Pd_4(rac-S,S-dpmpm)_2]^{2+}$ 、 $[Pd_4(meso-R,S-dpmpm)_2]^{2+}$  が生じるが、室温に戻すと元の Pd 8 核鎖のみが生成することが明らかとなった。これは Pd 4 核鎖が互いに不斉認識を通じて自己集合することを示しており大変興味を持たれる (論文業績 4,14)。得られた Pd 8 核鎖の電気化学的挙動や水素イオンの電気化学的還元反応による水素発生についても研究を行った。また、試薬及び電気化学的還元による Pd 鎖の拡張反応についても予備的知見を得た。



**Scheme 1.** *meso/rac*-dpmpm (a) と Pd 8 核鎖の構造 (b)

直鎖状 Pt 6 核クラスター: Pt 分子ワイヤーについても *meso/rac*-dpmpm を用いた同様の手法により合成を試みているが、現在までのところ Pt 金属鎖の単離には至っていない。三座ホスフィン dpmp を用いた Pt 6 核鎖  $[Pt_2M_2Pt_2(\mu-H)(dpmp)_4(RNC)_2](PF_6)_3$  及び  $[Pt_2M_2Pt_2(dpmp)_4(RNC)_2](PF_6)_4$  ( $M = Pt, Pd$ ) に

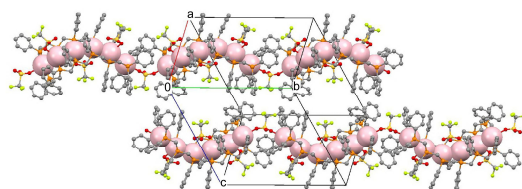
ついては既に合成・単離・構造解析を行っているが、それらの詳細な電子状態や生成機構・反応性について明らかにした。また、Pt 6 核鎖の両末端にフェロセニル基を有するイソシアニドを新たに合成し電気化学的手法により Pt<sub>6</sub> 鎖を通じた長距離コミュニケーションについての研究を行った (論文業績 20,21)。また、ヒドリドが両末端に配位した  $[Pt_6(\mu-H)(H)_2(dpmp)_4]BH_4$  (9) の X 線結晶構造解析に成功し、さらに  $HBF_4$  により Pt 3 核ユニット  $[Pt_3(\mu-H)_2(H)_2(dpmp)_2](BF_4)_2$  (10) に開裂することを明らかにした (Scheme 2)。このような結果は、直鎖状 Pt<sub>3</sub> ユニットをヒドリドで直鎖状に連結できることを示しており非常に興味深い (論文業績 2,6)。



**Scheme 2.**

## (2) 閉殻金属を用いた環状クラスターの分子設計と光物性

直鎖状 6 座ホスフィンの合成と Au(I) 及び Ag(I) 鎖の合成: 直鎖状 6 座ホスフィン *rac*-bis{[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphinomethyl]phenylphosphino}methane (*rac*-dpmpm) を新たに合成し、 $AgOTf$  または  $AuCl(tht)/NH_4OTf$ 、 $AuCl(PPh_3)/NH_4PF_6$  との反応により直鎖状 Au(I) 及び Ag(I) 6 核錯体、 $[Au_6(rac-dpmpm)_2]X_6$  ( $M = Ag$ ,  $X = OTf$  (11);  $M = Au$ ,  $X = OTf$  (12),  $X_6 = Cl_2(PF_6)_4$  (13)) を合成しその構造を明らかにした。これら錯体は 11 族の分子性化合物としては最も長い直鎖構造を有し、特に、錯体 11 は結晶状態では  $Ag_6$  鎖が TfO で架橋された 1 次元直鎖構造をとる (Fig. 1)。また、錯体 12, 13 では HOMO-LUMO 間のエネルギーが小さくなることにより長波長 (~580 nm) にシフトしたクラスター中心からのりん光 (<sup>3</sup>MM 発光) が観測された (論文業績 11)。



**Fig. 1** 錯体 11 の結晶構造

Au(I)Ag(I)Cu(I)環状クラスターの連結：四座ホスフィン *meso*-dpmpm をに支持された Au(I) 2 核錯体に Au<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> 及び Cu<sup>+</sup> イオンを反応させることで、これまでに {Au<sub>2</sub>MCu}<sub>2</sub> (M = Au, Ag, Cu) で構成される環状 8 核クラスターが生成し、環内部に BF<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンを強く捕捉することを明らかにした。本項目では、これら環状 8 核錯体の 1 次元集積を試み、{[Au<sub>2</sub>AgCuCl<sub>2</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> と塩化物イオンとの反応により Fig. 2 に示す集積体 14 を得た。現在、錯体 14 の固体光物性について検討を進めている。

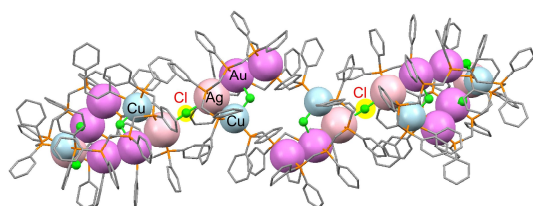


Fig. 2 錯体 14 の結晶構造

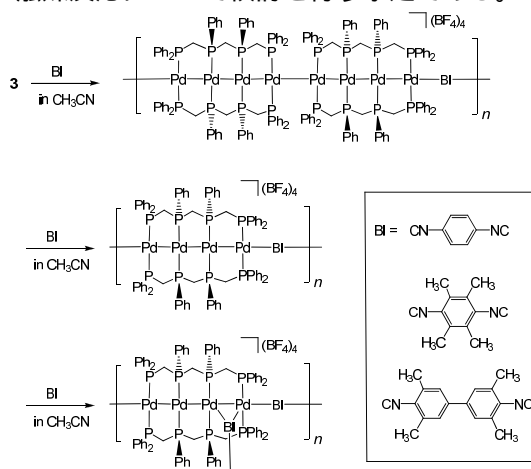
直鎖状金(I) 4 核錯体の構造と発光特性：4 座ホスフィン *meso/rac*-dpmpm に支持された Au(I) 4 核錯体は、dpmpm の立体配置や Au<sub>4</sub> 鎖に対する空間的配置により、構造が異なった 3 種の錯体 *syn*-[Au<sub>4</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (15 湾曲型), *anti*-[Au<sub>4</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (16 直鎖型), *syn*-[Au<sub>4</sub>(*rac*-dpmpm)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> (17 ジグザグ型) を与える。これら錯体の構造と発光特性について研究を行った。錯体 15-17 は金属多核中心に由来する強い青色発光 (MM 発光) を示し (固体状態：475-515 nm, 量子収率 0.67-0.85; 溶存状態：491-520 nm, 量子収率 0.33-0.97), その構造が直線性を増すほど発光波長が増大することを明らかにし, DFT 計算により HOMO-LUMO 遷移に由来するりん光 (<sup>3</sup>[5dσ\* → 6pσ]) であることを明らかにした (論文業績 21)。

(3) 銅ヒドリド多核金属集合系を用いた貴金属代替材料の開発 4 座ホスフィン *meso*-dpmpm を支持配位子とする Cu<sub>9</sub> 核クラスター [Cu<sub>9</sub>(μ-H)<sub>7</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (18: Cu<sub>9</sub> は超四面体 M<sub>10</sub> の 1 頂点が欠けた構造) 及び Cu<sub>16</sub> 核クラスター [Cu<sub>16</sub>(μ-H)<sub>14</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (19: Cu<sub>16</sub> は超八面体 M<sub>18</sub> の 2 頂点が欠けた構造) を合成しその構造を明らかにした。また, 反応条件を変えることにより Cu<sub>8</sub> 核錯体 [Cu<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (20: 非対称構造) を合成した。これらヒドリドクラスターの電子状態について DFT 計算を行うとともに, ヒドリドの反応性について調べる目的で二酸化炭素と反応を行った。かご状クラスター 18, 19 は不活性であったが, 開殻構造の錯体 20 は CO<sub>2</sub> (1 atm) と速やかに反応し, ギ酸錯体 [Cu<sub>4</sub>(HCOO)<sub>3</sub>(*meso*-dpmpm)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (21) を与え, 銅クラスターの構造によりヒドリドの反応性が大きく異なることが明らかとなった。また, 2 座ホスフィン dpmpm を用いた場合にはトランス二面冠八面体形の Cu<sub>8</sub> 核クラスター [Cu<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(dpmpm)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (22) が得られた。錯体

22 は溶液中でヒドリド及びホスフィンが速やかに交換する動的挙動を示し, また, CO<sub>2</sub> とも速やかに反応して Cu<sub>3</sub> 核ギ酸錯体 [Cu<sub>3</sub>(H)(HCOO)(dpmpm)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (23) を与えることを明らかにした。現在, クラスター 18, 19 の水素吸蔵能について, また, 錯体 20, 22 を用いた二酸化炭素等の水素化やヒドロシリル化反応について検討を行っている (論文業績 1)。

さらに, *meso*-dpmpm で支持した少核数の銅ヒドリド錯体についても検討を行った。銅 2 核及び銅 4 核ヒドリド錯体 ([Cu<sub>2</sub>(μ-H)(dpmpm)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, (23: X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), [Cu<sub>4</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(dpmpm)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (24)) を合成し, その構造を明らかにした。これら錯体は温和な条件下で 1 気圧の二酸化炭素と反応してホルマト錯体に変換し, さらにプロトン化によってギ酸が生成する。銅 2 核ヒドリド錯体の銅-ヒドリド結合間への二酸化炭素挿入に関して DFT 法による理論計算をおこなったところ, dpmpm が配位した Cu<sub>2</sub>(μ-H) ユニットへの二酸化炭素挿入反応は, 銅二核骨格を保持したままヒドリドが外圏形で二酸化炭素に求核攻撃することにより進行することが明らかとなった。本系は, 銅錯体が多核骨格を保持したまま, 銅-ヒドリド結合に二酸化炭素が挿入したはじめての例である。今後, これら銅 2 核, 4 核錯体を触媒に用いた二酸化炭素の水素化やヒドロシリル化反応について検討を行う予定である (論文業績 15)。

(4) 直鎖状 Pd<sub>8</sub> 核クラスターのビスイソトリルを用いた集積と化学修飾電極の作製 研究項目 (1) で合成した直鎖状 Pd<sub>8</sub> 核錯体 3 とビスイソシアニド (BI) との等量反応により Pd<sub>8</sub> 鎖が BI で直鎖状に連結した配位高分子を合成した (Scheme 3)。NMR 及び UV-Vis-NIR 分析によりこれら 1 次元錯体ポリマーは過剰量の BI と反応して Pd<sub>4</sub> 鎖の連結ポリマー, さらには BI が Pd<sub>4</sub> 鎖間に架橋した網目状ポリマーが生成することが明らかとなった。また, Pd<sub>8</sub> 鎖ポリマーを Nafion で薄膜化しグラッシーカーボン化学修飾電極を作製したところ, Pd<sub>8</sub> 鎖に特有の還元波が観測された。今後は, このような化学修飾電極を用いて, 電気化学触媒反応について検討を行う予定である。



Scheme 3.



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21件)

K. Nakamae, M. Tanaka, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, and T. Tanase, A Fluxional  $\text{Cu}_8\text{H}_6$  Cluster Supported by Bus(diphenylphosphino)methane and Its Facile Reaction with  $\text{CO}_2$ , *Chem. Eur. J.* 23 (2017), in press. (査読あり)

DOI: 20.1002/chem.201702071

T. Tanase, K. Yamamoto, R. Hatano, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, and 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), 1422-1426. (査読あり) DOI: 20.1002/ejic.201601505

M. Tanabe, R. Yumoto, T. Yamada, T. Fukuta, T. Hoshino, K. Osakada, and T. Tanase, Planar  $\text{PtPd}_3$  Complexes Stabilized by Three Bridging Silylene Ligands, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 1386-1392. DOI: 20.1002/chem.201604502 (査読あり)

T. Tanase, K. Morita, R. Otaki, K. Yamamoto, Y. Kaneko, K. Nakamae, B. Kure, and T. Nakajima, Chiral Self-Recognition between Stereogenic Tetrapalladium Units Affording  $\text{Pd}_8$  Chains Supported by Homochiral Tetrphosphines, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 524-528. DOI: 20.1002/chem.201605146 (査読あり)

中島, 棚瀬, 分子性金属鎖の化学 分子デバイスのための金属ワイヤーを目指して, *化学* 72 (2017) 66-67. (査読なし)

T. Tanase, K. Yamamoto, K. Nakamae, B. Kure, and 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. Nakajima, Y. Kawasaki, B. Kure, and T. Tanase, Homo- and Heterodinuclear Rh and Ir Complexes Supported by  $\text{SN}_n$  Mixed-Donor Ligands ( $n = 2-4$ ): Stereochemistry and Coordination-Site-Exchange Reactions of  $\text{Cp}^*\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ), *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 4701-4710. (査読あり)

DOI: 10.1002/ejic.201600722

T. Nakajima, C. Yamashiro, M. Taya, B. Kure, and T. Tanase, Systematic Synthesis of Di-, Tri-, and Tetranuclear Homo- and Heterometal Complexes Using a Mononuclear Copper Synthron with a Tetradentate Amino Alcohol Ligand, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 2764-2773. (査読あり)

DOI: 10.1002/ejic.201600142

T. Tanase, K. Koike, M. Uegaki, S. Hatada, K. Nakamae, B. Kure, Y. Ura, and 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, and 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, and 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, and 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, and T. Nakajima, Synthesis and Structures of Dinuclear  $\text{Rh}^{\text{III}}$  and  $\text{Ir}^{\text{III}}$  Complexes Supported by a Tetrphosphine, *meso-* or *rac*-Bis{[(diphenylphosphinomethyl)phenyl]phosphino}methane, *J. Organomet. Chem.*, 797 (2015) 37-45. (査読あり)

doi:10.1016/j.jorganchem.2015.07.033

K. Nakamae, Y. Takemura, B. Kure, T. Nakajima, Y. Kitagawa, and T. Tanase, Self-Alignment of Low-Valent Octanuclear Palladium Atoms, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 1016-1021. (査読あり)

doi:10.1002/anie.201409511

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, and T. Tanase, Facile Insertion of Carbon Dioxide into  $\text{Cu}_2(\mu\text{-H})$  Dinuclear Units Supported by Tetrphosphine Ligands, *Chem. Asian J.*, 9 (2014) 3106-3110. (査読あり)

doi:10.1002/asia.201402900

T. Nakajima, M. Tsuji, N. Hamada, Y. Fukushima, B. Kure, and T. Tanase, Synthesis and Structures of  $\text{Pd}_2\text{M}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$ ) and  $\text{Pd}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) Nixed-Metal Complexes Supported by NPPN Tetradentate Ligands, *J. Organomet. Chem.* 768 (2014) 61-67. (査読あり)

doi:10.1016/j.jorganchem.2014.06.022

B. Kure, M. Sano, T. Nakajima, and T. Tanase, Systematic Heterodinuclear Complexes with  $\text{MM}'(\mu\text{-meppp})$  Centers That Tune Property of a Nesting Hydride,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $\text{H}_2\text{meppp} = \text{meso-1,3-Bis}[(\text{mercaptoethyl})\text{phenylphosphino}]\text{-propane}$ , *Organometallics*, 33 (2014) 3950-3965. (査読あり)

doi:10.1021/om500410f

T. Nakajima, K. Seto, A. Scheurer, B. Kure, T. Kajiwara, T. Tanase, M. Mikuriya, and H.

Sakiyama, Tetranuclear Nickel and Cobalt Complexes with an Incomplete Double-Cubane Structure – Homo- and Heterometallic Complexes and Their 1D Coordination Polymers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2014) 5021-5033. (査読あり)  
doi:10.1002/ejic.201402536.

T. Tanase, C. Yamamoto, B. Kure, and T. Nakajima, One-dimensional Anisotropic Metal Organic Module Containing a Pt<sub>6</sub> Chain Terminated with Redox Active Ferrocenyl Units, *Chem. Lett.*, 43 (2014) 913-915. (査読あり)  
doi:10.1246/cl.140161

E. Goto, R. A. Begum, C. Ueno, A. Hosokawa, C. Yamamoto, K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Kajiwara, and T. Tanase, Electron-Deficient Pt<sub>2</sub>M<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub> Hexanuclear Metal Strings (M = Pt, Pd) Supported by Triphosphine Ligands, *Organometallics*, 33 (2014) 1893-1904. (査読あり) doi:10.1021/om401211d

②T. Tanase, R. Otaki, T. Nishida, H. Takenaka, Y. Takemura, B. Kure, T. Nakajima, Y. Kitagawa, and T. Tsubomura, Strongly Luminous Tetranuclear Gold(I) Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands, *meso-* or *rac*-Bis[(diphenylphosphinomethyl)phenylphosphino]methane, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 1577-1596. (査読あり) doi:10.1002/chem.201303729  
〔学会発表〕(計 13 件)

T. Tanase, Multinuclear Metal Centers Constrained by Linear Polyphosphine, The 3<sup>rd</sup> Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, 2016/8/4, Taipei (Taiwan). (招待講演)

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

T. Tanase, Self-alignment of Low -Valent Palladium Chains, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015/12/16, Honolulu (USA). (招待講演)

K. Yamamoto, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, A Linear Hexanuclear Platinum Trihydride Complex Supported by Triphosphine Ligands, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015/12/16, Honolulu (USA).

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Redox Properties of Linear Octanuclear Palladium Complexes Supported by Tetrphosphine Ligands, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 2015/12/16, Honolulu (USA).

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, 10th China-Japan Join Symposium on Metal Cluster

Compounds, 2015/10/24, Fuzhou (China). (招待講演)

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, The 2nd Japan- Singapore-Taiwan Trilateral Symposium in Coordination Chemistry, 2015/8/8, National University of Singapore (Singapore). (招待講演)

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, A Possibility of Self-Alignment, The 2nd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2014/9/17, Tokyo (Japan). (招待講演)

T. Tanase, Low-Valent Extended Metal Atom Chains Supported by Polyphosphines, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014/7/22, Singapore (Singapore). (招待講演)

T. Nakajima, K. Seto, F. Hosokawa, I. Shimizu, A. Scheurer, B. Kure, T. Kajiwara, M. Mikuriya, T. Tanase, Wheel-Shaped Icosanuclear Homo- and Heterometallic Complexes of Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, and Cu<sup>II</sup> Ions Supported by Unsymmetrical Aminoalcohol Ligands, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014/7/21, Singapore (Singapore).

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, T. Tanase, Cage-Type Copper Hydride Clusters Supported by Tetrphosphine Ligands, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), 2014/7/22, Singapore (Singapore).

T. Nakajima, M. Sakamoto, S. Noda, B. Kure, T. Tanase, Reversible Dioxide Binding on Asymmetric Dinuclear Rhodium Centers, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014/7/14, Sapporo (Japan).

K. Nakamae, B. Kure, T. Nakajima, Y. Ura, T. Tanase, Reduction of Carbon Dioxide with Copper Hydride Complexes Supported by Tetrphosphine, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014/7/15, Sapporo (Japan).

〔その他〕  
ホームページ等

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

TanaseGroup/

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

棚瀬 知明 (TANASE, Tomoaki)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：50207156

### (2) 研究分担者

中島 隆行 (NAKAJIMA, Takayuki)

奈良女子大学・自然科学系・准教授

研究者番号：80322676

久禮 文章 (KURE, Bunsho)

奈良女子大学・自然科学系・助教

研究者番号：30572557