

研究課題別評価書

1. 研究課題名

炭素鑄型法による低次元性ナノ金属化合物のビルドアップ型創製

2. 氏名

村橋 哲郎

3. 研究のねらい

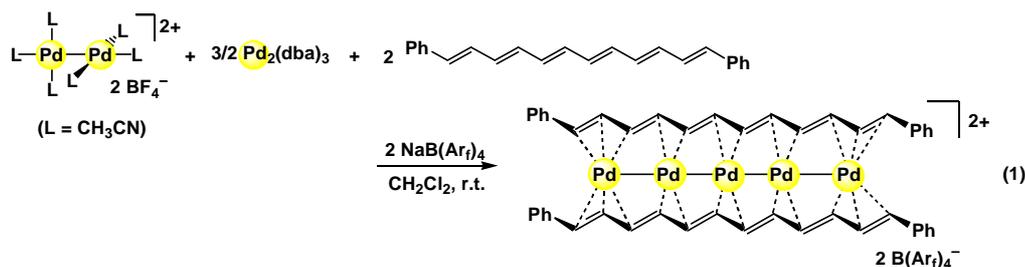
金属原子の自己集合を化学的に精密制御し、望むサイズ・形状の金属クラスターを選択的に組み上げることが、金属集合体の基礎科学を分子レベルで進展させていくための鍵になると考えられている。金属原子を一原子レベルで精密に組み上げるためには、金属原子がランダムに自然凝集することを抑制し、集合サイズ・形状を規定する必要がある。現代合成化学においても、これを実現することは難しいとされてきており、新しい反応概念と分子設計を起案・実証することが求められてきた。本研究では、金属集合構造の中でも、特に構築することが困難とされてきた「1次元金属鎖」や「2次元金属シート」をサイズ・形状選択的に組み上げることを目標に据え、これを実現するための新しいクラスター構築概念として 共役系不飽和炭化水素類を鑄型配位子として用いる方法の開発を目指した。

4. 研究成果

本さきがけ研究では、10族遷移金属であるパラジウムを金属種として用いて系統的研究を行った。その結果、共役系不飽和炭化水素類が鑄型配位子として有効に働くことを実証し、これまで自在構築することが困難とされてきた「1次元金属鎖」や「2次元金属シート」をサイズ・形状選択的に組み上げることに成功した。共役系不飽和炭化水素類は、金属原子を集合・整列させる鑄型として働くだけでなく、生じた金属集合体をバインドして生成物を安定化する役割を果たすことを明らかにし、2分子の鑄型配位子が低次元性金属集合体を挟み込んだ「多核サンドイッチ化合物」を新化合物群として創出した。以下に具体的な成果を示す。

(1) 1次元金属鎖の形成

1次元金属鎖の構築において、「炭素鑄型効果」と「金属のレドックス縮合」を組み合わせる方法が有効であることを見出した。1次元状 共役幾何構造を持つ α,ω -ジフェニルポリエンを鑄型配位子として用いて3~7核鎖を選択的に合成できることを明らかにした。共役ポリエン鑄型配位子の存在下で、異なる酸化状態にある2種類の金属錯体原料を混合することにより反応系中で金属鎖を組み上げる。低酸化状態側の金属原料としては、取り扱いが容易で汎用性の高いパラジウム0価錯体($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)を用い、高酸化状態側の金属原料として本研究が開発していた反応活性な1価Pd二核錯体 $[\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ を用いる。2種類の金属錯体原料の量比を制御することにより金属原子間の結合形成を精密に制御できることが判った。具体例として、共役ヘキサエンを鑄型配位子として用いた5核鎖錯体の合成式を式1に示す。4~6核鎖化合物についてX線構造解析をおこない、金属鎖が直線構造であること、及びPd原子間距離が通常のPd-Pd結合距離の範囲内にあることを明らかにした。



不飽和炭化水素類の共役幾何構造に沿って金属原子が集合・整列する性質を利用することにより、屈曲型金属鎖の構築にも成功した。ポリエンの共役骨格中にフェニレンを挿入させた構造を持つ屈曲型共役鑄型配位子を用いて検討を行い、フェニレン部分で屈曲した1次元鎖が形成されることを明らかにした(図1)。この結果により、鑄型配位子の共役幾何構造を設計することで1次元金属鎖を望む位置で折り曲げることが可能であることを示した。さらに、1次元金属鎖化合物のレドックス性質についても検討をおこない、2電子還元・酸化過程で片側のポリエン配位子がスライドする挙動を見出した。

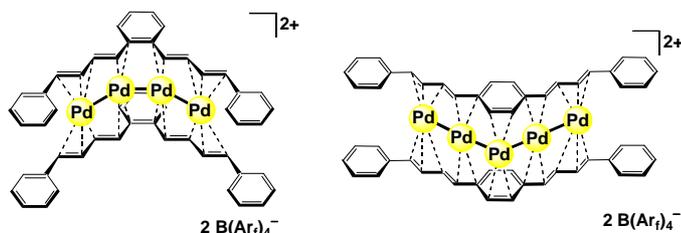
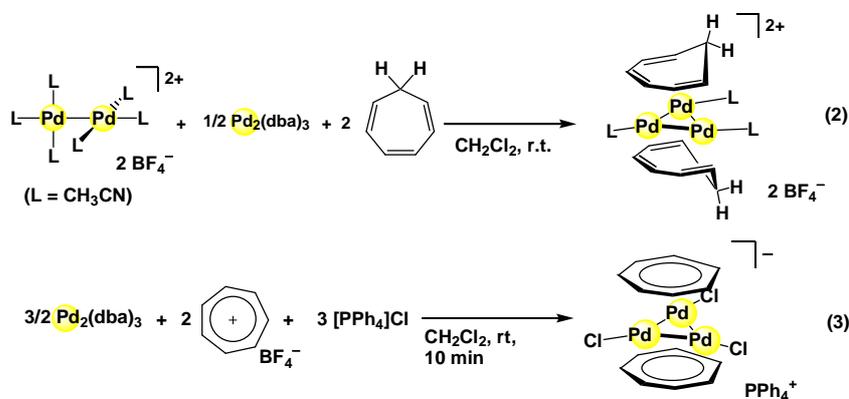


図1. 屈曲型1次元金属鎖化合物の分子構造(左:150度(2箇所)屈曲鎖、右:120度屈曲鎖)

(2) 2次元金属シートの形成

2次元性の共役構造を持つ単環式・多環式不飽和炭化水素類が鑄型配位子として有効に機能することを見出し、3角形3核シート、4角形4核シート、及び5角形5核シートを系統的に合成することに成功した。7員環共役トリエンであるシクロヘプタトリエンを用いた3角形3核シートの合成を式2に示す。7員環芳香族カチオンであるトロピリウム塩を鑄型配位子として用いた場合も3角形3核シートが形成される(式3)。この場合は、レドックス縮合を用いる必要はなく、パラジウム原料はPd(0)種だけで良い。



アレーン系化合物を鑄型配位子として用いる検討もおこない、[2.2]パラシクロファンを鑄型配位子として用いて3角形3核シートが形成されることを明らかにした。また、多環式芳香族化合物としてナフタセンを用いた場合には、5角形5核シートが形成されることを明らかにした(図2)。

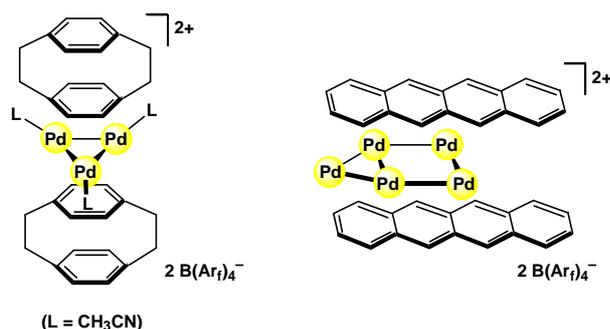


図2. アレーン類を鑄型配位子として用いた2次元金属シート化合物の分子構造

(3) 1次元金属鎖と2次元金属シート間の相互形状変換

低次元性金属集合体に結合した炭素鑄型配位子を交換することによって、1次元金属鎖と2次元金属シート間で相互に形状変換をおこなえることを明らかにした。2分子のペリレン鑄型配位子の間に配列された1次元4核鎖は、片側のペリレン鑄型配位子がシクロオクタテトラエンに交換される際に金属原子の再配列を起こし、2次元シート状に形状変換することを明らかにした。ここでは、金属集合体の各構成原子が sp^2 炭素平面上で移動して形状を組み替えている。さらに生成した2次元シート錯体のペリレン配位子とシクロオクタテトラエン配位子の両方を共役テトラエン配位子に交換することにより、再び1次元金属鎖に形状を戻すこともできる(図3)。

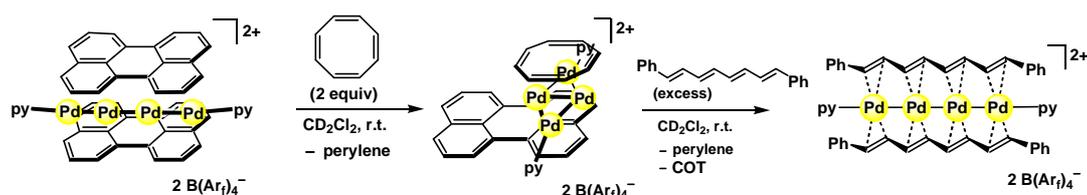


図3. 不飽和炭化水素類の鑄型効果を利用した1次元金属鎖と2次元金属シート間の相互形状変換

以上のように、長鎖共役ポリエン、大環状単環式不飽和炭化水素、さらには多環式芳香族化合物類が鑄型配位子として有効に機能することを明らかにし、共役不飽和炭化水素類の鑄型効果に一般性があることを示した。生成物として得られた「多核サンドイッチ化合物」は、メタロセン類に代表される単核サンドイッチ化合物を次元拡張した化合物とみなせる新化合物群であり、その分子構造は従来の有機金属化合物および金属クラスターの構造概念を変えるものである。

5. 自己評価

本さきがけ研究の根幹である「炭素鑄型法」の有効性を実証し、金属集合構造の中でも特に合成が困難とされてきた「1次元金属鎖」や「2次元金属シート」を分子として精密に構築することを実現できた。金属集合構造を分子レベルで精密構築するための新たな化学的手法を開発できたと考えている。更に、当初の分子設計通りに、不飽和炭化水素間に多数の金属原子が固定・配列された「多核サンドイッチ化合物」が安定な化合物として得られることを実証することができた。これは、従来の有機金属化合物の分子構造概念を変える発見であり、メタロセン等のディスクリート分子とグラファイト層間化合物等の層状固体の間に広がる境界物質領域に踏み込む成果として位置づけることができる。本さきがけ研究を通して、世界的に見て独自性の高い研究を展開できたのではないかと考えている。

以上のことから、当初の主要な計画目標は達成できたと考えている。創出した低次元性金属集合体の機能探索を行なうことが本研究の次のステップになる。これについては、本さきがけ研究の中で既に開始しているが、今後、引き続き検討していく必要がある。「構造 活性相関」に基づいて基礎的知見を積み重ねることにより、特異な分子構造に基づく分子機能を見いだしたい。

6. 研究総括の見解

金属クラスターを原子1つ1つのレベルで構造制御するため、「共役炭素を使って金属を整列させる」という新しい金属骨格構築概念を創出することを目的として研究を行い、金属シートが環状不飽和炭化水素により挟み込まれた化合物の合成に成功した。また、金属シートは2つのテンプレート配位子の間に挟み込まれ安定化することを明らかにした。種々の新しい興味深いサンドイッチ型の金属錯体の合成を成し遂げ、新しい化学を展開した。さきがけ研究としての意義は大きく、機能等について更なる発展を期待する。

7. 研究成果リスト

A さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1)論文(原著論文)発表(10件中主要5件)

1. Murahashi, T.; Nakashima, H.; Nagai, T.; Mino, Y.; Okuno, T.; Jalil, M. A.; Kurosawa, H. "Stereoretentive Elimination and Trans-Olefination of the Dicationic Dipalladium Moiety $[Pd_2L_n]^{2+}$ Bound on 1,3,5-Trienes", *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4377.
2. Murahashi, T.; Fujimoto, M.; Oka, M.; Hashimoto, Y.; Uemura, T.; Tatsumi, Y.; Nakao, Y.; Ikeda, A.; Sakaki, S.; Kurosawa, H. "Discrete Sandwich Compounds of Monolayer Palladium Sheets", *Science* **2006**, *313*, 1104.
3. Murahashi, T.; Kato, N.; Uemura, T.; Kurosawa, H. "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.* **2007**, *46*, 3509.
4. Murahashi, T.; Fujimoto, M.; Kawabata, Y.; Inoue, R.; Ogoshi, S.; Kurosawa, H. "Discrete Triangular Tripalladium Sandwich Complexes of Arenes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5440.
5. Murahashi, T.; Hashimoto, Y.; Chiyoda, K.; Fujimoto, M.; Uemura, T.; Inoue, R.; Ogoshi, S.; Kurosawa, H. "Reductive Coupling of Metal Triangles in Sandwich Complexes", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8586.

(2)特許出願 :1件

発明者: 村橋 哲郎

発明の名称: シクロヘプタトリエニルパラジウム化合物とその製造法

出願人: 大阪大学・大阪TLO

出願日: 2006/6/21

(3)受賞 (3件)

平成 18 年度 日本化学会 進歩賞 2007/3/26

平成 19 年度 錯体化学会 研究奨励賞 2007/9/26

平成 20 年度 文部科学省 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞
2008/4/15

(4)著書 (1件)

・村橋哲郎・黒澤英夫, 「一次元金属鎖錯体」, 化学フロンティア「金属錯体最前線」, 化学同人, 山下正廣、北川進編, 2006/6/10

(5) 招待講演

【海外(4件)】

1. Tetsuro Murahashi, "Synthesis and Characterization of Sandwich Compounds Containing One-Dimensional Metal Chain", The 9th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-9), Invited Speaker, 2006/9/11 (Antalya, Turkey)
2. Tetsuro Murahashi, "Discrete Sandwich Complexes Containing Palladium Chains and Sheets", The 234th ACS National Meeting, JOM Symposium, Invited Speaker, 2007/8/20 (Boston, USA)
3. Tetsuro Murahashi, "Multinuclear Sandwich Complexes of Palladium", The 23th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2008), Invited Speaker, 2008/7/14 (Renne, France)
4. Tetsuro Murahashi, "Assembling and Shaping of Multiple Metal Atoms by Unsaturated Hydrocarbons", Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Invited Speaker, 2008/12/20 (Peking, China)

【国内(7件中5件)】

1. Tetsuro Murahashi, "Synthesis and Characterization of Discrete Sandwich Compounds Containing Palladium Chains or Sheets", 2006 Workshop on Organometallic Chemistry, Invited Speaker, 2006/12/1 (宇治、京都)
2. 村橋 哲郎、「一次元および二次元サンドイッチ型多核金属錯体の創製」, 日本化学会第87春季年会 進歩賞受賞講演, 2007/3/25 (吹田、大阪)
3. 村橋 哲郎、「多核サンドイッチ錯体の創製」, 第57回錯体化学討論会 研究奨励賞受賞講演, 2007/9/27 (名古屋、愛知)
4. 村橋 哲郎、「サンドイッチ型パラジウムクラスターの創製」, 第4回有機元素化学セミナー, 2007/11/20 (宇治、京都)
5. Tetsuro Murahashi, Mayu Fujimoto, Yasuhiro Hashimoto, Ryou Inoue, Koji Chiyoda, Tomohito Uemura, Yurika Kawabata, Sensuke Ogoshi, Hideo Kurosawa「Organometallic Sandwich Clusters Containing Triangular Tripalladium Cores」, 日本化学会第88春季年会 アジア国際シンポジウム, 2008/3/28 (東京)

B. その他の主な成果

なし