

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	拡張共役炭素間に固定された多核金属の動的集合制および反応性の解明				
研究テーマ (欧文) AZ	Structures and Reactivity of Multinuclear Metal Moieties Confined between Extended π -Conjugated Carbon Planes				
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓) ムラハシ	名) テツロウ	研究期間 B	2009 ~ 2010 年
	漢字 CB	村橋	哲郎	報告年度 YR	2011 年
	ローマ字 CZ	MURAHASHI	TETSURO	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	大阪大学大学院工学研究科・准教授				
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)	<p>スタックした炭素 π-平面間に生じる2次元的空间内に多数の金属原子が固定されたとき、多核金属種がどのような集合性や反応性を示すかを分子レベルで解明することは、触媒科学や材料化学において重要な課題とされてきた。本研究者は、最近、均一系で拡張 π-共役系不飽和炭化水素間に複数の金属原子を固定する化学反応を開発している。そこで、本研究では、拡張 π-共役系不飽和炭化水素間に固定された多核金属種の動的集合性と反応性を均一系で解明することを目指して研究をおこなった。</p> <p>1, 2-ジ(4-アリアルブタジエニル)ベンゼン (bpbb) は4核パラジウム鎖の鑄型配位子として働き、$[\text{Pd}_4(\text{bpbb})_2]^{2+}$ (1) を与えることを既に報告している。錯体 1 において、π-共役系配位子は $\mu\text{-}\eta^3:\eta^2:\eta^2:\eta^3$ 型で4核パラジウム鎖に架橋配位しており、Pd-Pd 間には結合相互作用がある (Pd-Pd 間距離 = 2.701 (1) Å, 2.584 (1) Å)。4核パラジウム鎖錯体 1 を AgX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) で酸化すると、4核パラジウム鎖が中央 Pd-Pd で分裂を起こすことを見いだした。Pd₂Pd₂ 分裂型錯体 $[\text{Pd}_2\text{Pd}_2(\text{bpbb})_2]^{4+}$ (2) における配位子上のパラジウム位置は、¹³C NMR において配位により高磁場シフトした炭素を同定することによって推定した。また、末端フェニルのパラ位にメキシ基を導入した配位子を有する4核パラジウム鎖錯体 1-OMe、及びその2電子酸化により生じる Pd₂Pd₂ 分裂型錯体 2-OMe の構造をX線結晶構造解析により明らかにした。2電子酸化によって中央 Pd-Pd 結合が開裂し、Pd₂ユニットが左右外側に移動し分裂している。2-OMe における Pd₂ユニット間の距離は 5.44 Å である。Pd₂Pd₂ 分裂型錯体 2 および 2-OMe はフェロセンによって還元され、元の4核鎖錯体 1 および 1-OMe に戻る。</p> <p>これらの結果により、π-共役炭素に挟まれた空間内で、転置(トランスロケーション)を伴う金属の分子内離散・集合挙動を初めて観測・実証することに成功した。金属原子の離散・集合を可逆的に引き起こすためには、金属-金属結合の可逆的開裂と金属ユニットの可逆的移動をカップルさせ制御する必要があり、これを実現することは難しいとされてきたが、今回の結果は、それらが可能であることを示している。</p> <p>本成果は、現在論文投稿中である。</p>				
キーワード FA	遷移金属錯体	動的挙動	拡張 π -共役系	金属集合	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 ^{EZ}

The redox-switchable internal bond rearrangement in (sp²-carbon sheet)-(multiple metal)-(sp²-carbon sheet) sandwich structures is not well understood on the molecular level. We used tetranuclear palladium sandwich complexes to study this and found on a novel mode of redox-switchable structural changes. The tetrapalladium chain is split reversibly, and the separated dipalladium moieties move along the corridor of the two π-conjugated sp²-carbon ligands.