

炭素鋳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

村橋 哲郎

大阪大学大学院工学研究科

金属原子の自己集合を化学反応により精密に制御し、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は、ナノ金属化合物の基礎科学の発展に欠かせないと考えられてきた。金属原子を一原子レベルで精密かつ選択的に組み上げるためには、金属原子のランダムな塊状凝集を抑制しなければならない。従来型の金属クラスター構築方法（金属塩の系中還元や金属錯体の熱分解等）では、望む形状・サイズのもの自在につくりだすことに原理上の限界があるため、新しい概念に基づく化学手法の開発が求められてきた。

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最重要課題の一つとして位置づけ、これを実現し得る化学手法を開発することを旨とした。その結果、 π -共役不飽和炭化水素類を「鋳型配位子」として用いる方法を新たに開発し、低次元性金属骨格を有する新型の有機金属化合物群を構築した（図1）。

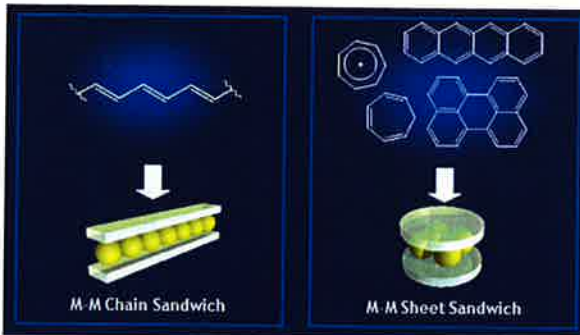


図1. 共役ポリエン類や単環式・多環式芳香族炭化水素類が多数の金属原子を集合させる性質を持つことを分子レベルで初めて実証した。

1. π -共役系不飽和炭化水素類の鋳型配位子効果の実証

π -共役ポリエンを鋳型配位子として用いることにより、一次元金属鎖をサイズ選択的に合成できることを明らかにした。ここでは、共役ポリエンの鋳型効果と金属原料のレドックス縮合を組み合わせる合成戦略に基づき、サイズ・形状選択的構築を実現した（図2）。また、共役ポリエン類の π -共役幾何構造を設計することにより、金属鎖を形状選択的に構築することが原理的に可能であることを示した。即ち、*all-trans*-共役ポリエンではC=Cユニットは直線状に配置されており、ポリエン間に直鎖型金属鎖が形成される。これに対して、共役ポリエン骨格中にフェニレンを挿入した鋳型配位子の共役幾何構造はフェニレン部分で屈曲する。このような鋳型配位子を用いた場合、屈曲した共役幾何構造に合わせてパラジウム鎖も屈曲した状態で挟み込まれる（図3）。

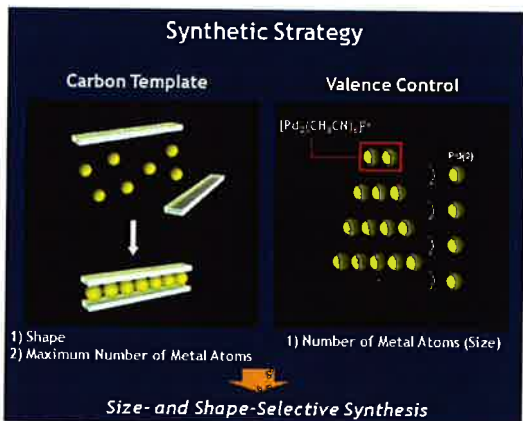


図2. 共役不飽和炭化水素類の鋳型効果とレドックス縮合を組み合わせることで、低次元性金属集合体の精密合成を実現した。

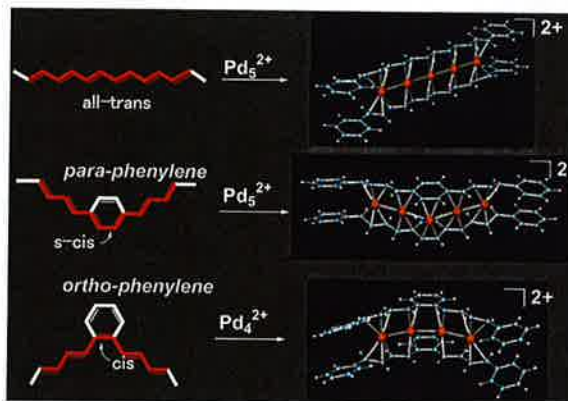


図3. 炭素鋳型の共役骨格幾何構造に合わせて一次元金属鎖の幾何構造が決まることを明らかにした。

一方、環状不飽和炭化水素類を鑄型配位子として用いることにより、金属シート構造を構築できることを明らかにした。たとえば、6員環アレーンや7員環シクロヘプタトリエニル、シクロヘプタトリエン等を用いると、三角形状3核金属構造が安定に形成される。また、多環式芳香族化合物のひとつであるナフタセンを鑄型配位子として用いると、5核シート構造が安定に形成されることを明らかにした(図4)。



図4. 環状不飽和炭化水素類を鑄型配位子として用いて合成した金属シート化合物の例。

2. 金属集合構造の形状変換

炭素鑄型法を用いて得られた金属鎖化合物および金属シート化合物を化学変換することにより、金属集合構造の変換が可能であることを明らかにした。配位子交換反応や酸化還元反応によって、金属集合体の形状を制御できる。

たとえば、不飽和炭化水素鑄型を用いて一旦1次元金属鎖を形成したのち、配位子交換により2次元金属シートへと変換できる(図5)。また酸化還元によって三角形金属シートのカップリングを制御できる。

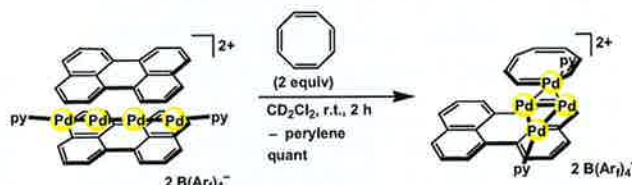


図5. 炭素鑄型の共役骨格幾何構造に合わせて一次元金属鎖の幾何構造が決まることを明らかにした。

本研究により、共役ポリエン類や単環式・多環式芳香族炭化水素類が多数の金属原子を集合させる性質を持つことを分子レベルで初めて実証した。近年の有機合成化学の発展により、 π -共役系不飽和炭化水素類の設計合成は容易になってきている。鑄型配位子の π -共役炭素骨格を設計することにより、多様な低次元性金属集合構造を構築することが原理的に可能である。また、本方法によって得られた生成物は、初めての安定な多核サンドイッチ化合物であり(図6)、有機金属化合物の新構造概念をもたらす成果である。



図6. これまで、サンドイッチ錯体は単核錯体にほぼ限定されていたが、本研究により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明らかにした。これは有機金属化合物の新構造概念につながる。

発表論文

1. T. Murahashi, H. Nakashima, T. Nagai, Y. Mino, T. Okuno, M. A. Jalil, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4377.
2. T. Murahashi, T. Nagai, H. Nakashima, S. Tomiyasu, H. Kurosawa, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 754.
3. Y. Tatsumi, K. Shirato, T. Murahashi, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 5799.
4. T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science*, **2006**, 313, 1104.
5. T. Murahashi, N. Kato, T. Uemura, H. Kurosawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 3509.
6. T. Murahashi, M. Fujimoto, Y. Kawabata, R. Inoue, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5440.
7. Y. Tatsumi, T. Murahashi, M. Okada, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **2008**, 477.
8. T. Murahashi, N. Kato, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 894.
9. T. Murahashi, Y. Hashimoto, K. Chiyoda, M. Fujimoto, T. Uemura, R. Inoue, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8586.
10. T. Murahashi, Y. Mino, K. Chiyoda, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **2008**, 4061.