



研究ノート

## 遷移金属を含む新しい有機金属共役系分子の創製

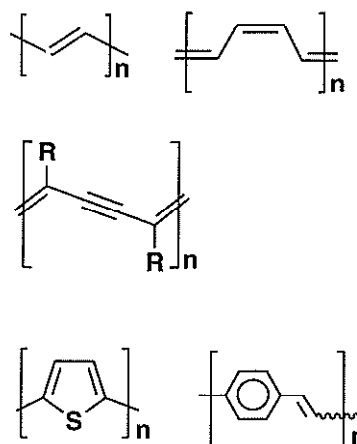
大橋 理人\*, 真島 和志\*\*

Creation of Novel Organometallic Conjugated System Containing Transition Metals

Key Words : Organometallic, Transition Metal, Electronic Materials, Cluster, Conjugated system

## 1. はじめに

これまでに有機電子共役系に関する研究は数多くなされており、なかでもスキーム1に示すようにポリアセチレンやポリチオフェンなどの共役高分子は、一次元に制御された $p\pi$ 電子からなる電子共役系であり、ドーピングすることにより伝導性を示すことが良く知られている。また、 $C_{60}$ やカーボンナノチューブのように新しい次元性をもつ有機共役分子系の発見は、単に基礎的な有機化学の興味を越えて、材料科学や物理への波及効果の面からもたいへん注目されている。では、炭素の一部または全てを遷移金属に置き換えたらどうなるのか。近年、このような視点から、多様な $d$ 電子が関与する新しい電子系が活発に研究されている。



Scheme 1



\*Ohashi MASATO

1975年7月生

2003年東京工業大学大学院理工学研究科 応用化学専攻博士課程修了

現在, 科学技術振興機構(JST) CREST 研究員として大阪大学大学院基礎工学研究科 機能物質化学領域真島研究室に所属, 工学博士, 有機金属化学, 表面化学

TEL 06-6850-6247

FAX 06-6850-6249

E-Mail moohashi@chem.es.osaka-u.ac.jp



\*\*Mashima KAZUSHI

1957年1月生

1981年大阪大学理学部高分子学専攻修士課程修了

現在, 大阪大学大学院基礎工学研究科, 機能物質化学領域, 教授, 理学博士, 有機金属化学

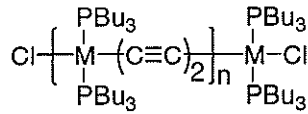
TEL 06-6850-6245

FAX 06-6850-6245

E-Mail mashima@chem.es.osaka-u.ac.jp

アセチレンと白金などの10族金属からなるポリインポリマー(有機金属ナノワイヤ)の先駆的研究は、大阪大学産業科学研究所において萩原、菌頭、高橋らにより精力的に研究が行われた(スキーム2)。<sup>1</sup>得られたポリマーは、剛直であり液晶などの興味ある物性を示したが、この研究は、あまりに独創的で、その後注目されることが少なかった。ところが、最近、ポリインポリマーのオリゴマーが、特異な光物性を示すことから注目されるようになってきた。例えば、両端の金属をアセチレンで結合させた化合物は、両端の金属間において強い電気化学的相互作用を示すことや<sup>2-9</sup>アセチレン金属錯体がルミネッセンス<sup>10</sup>や非線形光学特性<sup>11</sup>などを示すことから注目されている。これらは、一次元の有機共役系の一部が、遷移金属で置換された共役系であり、今後重要な研究分野となることが予想される。有機金属共役系へのわれわれのアプローチを紹介する。

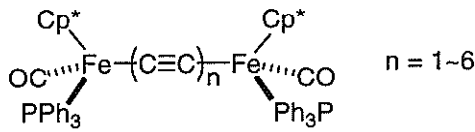
Poly-yne Polymers



$n = 1 \sim 100$

$M = \text{Ni, Pd, and Pt}$

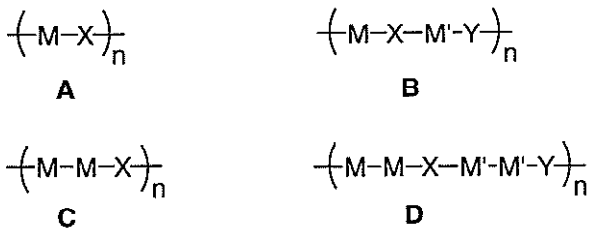
Metal Fragments Linked by Carbon Chain



Scheme 2

2. 一次元系の構築

一次元に金属を集積させた物質として、ハロゲン架橋一次元金属錯体がある。これらの化合物は、一次元鎖状構造に起因するパリエルズ歪み、CDW (電子波密度) 状態、SDW (スピン密度波) 状態といった特徴的な物性を示すことが知られている。このようなハロゲン架橋一次元金属錯体は、金属部分が単核のMX-chainまたは複核のMMX-chainが知られている(スキーム3)。



Scheme 3: Schematic drawings of some 1D chains of transition metals

MMX-chain(C)はPt<sub>2</sub>(dta)<sub>4</sub>Iに代表されるように、MX-chain(A,B)では見られない金属的電導挙動や金属-半導体遷移が確認されている。MMX-chainが有するこれらの特性は、その多彩な電子状態に起因するものと考えられている。われわれは、金属を二種以上有するMMX-chainであるタイプDのハロゲン架橋一次元複核金属錯体の合成に成功し

た。<sup>12</sup>このタイプDは異なる金属を含んだ混合原子価状態や電子的偏りによりさらに多彩な電子状態を作り出すことが出来ると考えられるが、これまでにこのような構造を有する錯体の合成に成功した例はなかった。{[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me-2,6)<sub>4</sub>][Mo<sub>2</sub>

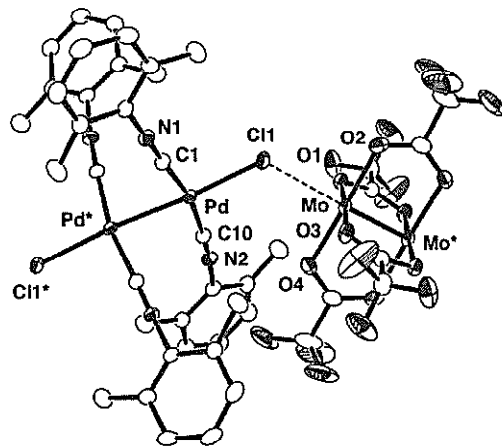
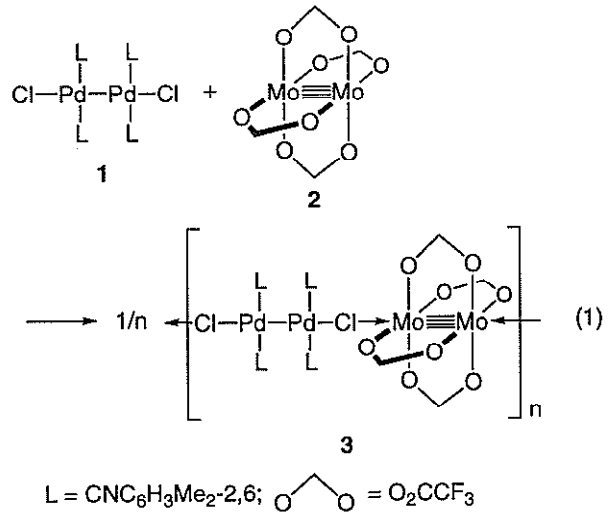


図1. 錯体3の繰り返し単位の構造図。

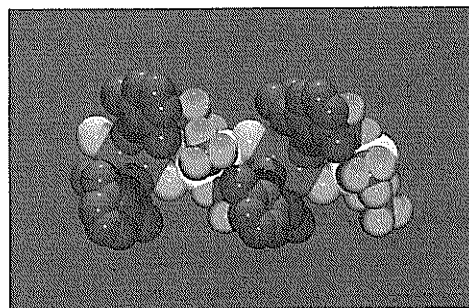
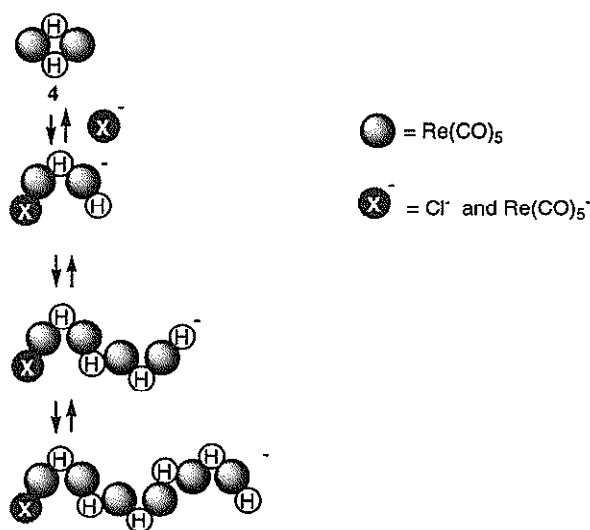


図2. 錯体3のジグザグ構造図。

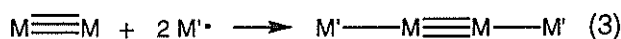
(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]]<sub>n</sub>(3)は式1に従ってPd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me-2,6)<sub>4</sub>(1)とMo<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2)をCHCl<sub>3</sub>中で反応させることにより、ClPdPdClとMoMoを構成単位とするジグザク構造を有する黄色結晶として得られた(図1および図2)。

ハロゲンや有機物をスペーサーとせず、金属のみからなる一次元共役系を構築することは、簡単ではない。遷移金属が一次元に並んだ多核金属錯体を合成する場合に、単に金属を並べただけではパイエルス歪みにより二量体の集合体となってしまう。では、パイエルス歪みを克服して、すべての金属が金属-金属結合で結合した直線状(一次元)遷移金属分子(金属ナノワイヤ)を合成することは、本当に不可能なのであろうか。この間は、金属-金属二重結合をもつ二核金属錯体の重合反応によりポリエチレンのような重合体を得ることが可能であろうかということでもある。一つの答えが最近報告された。スキーム4に示すように、ヒドリド架橋二核レニウムカルボニル錯体、Re<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(4)(この錯体は、形式的にRe-Re間に二重結合があり、エチレンとアイソロバルである)のアニオン開始剤によるオリゴメリゼーションが報告された。<sup>13,14</sup>78℃でCl<sup>-</sup>やRe(CO)<sub>5</sub><sup>-</sup>などのアニオンを開始剤とすることにより、三量体程度のオリゴマーが生成する。ところが、やはり反応は可逆的であり、温度を上げるとパイエルス歪みのために二量体4に戻ってしまう。

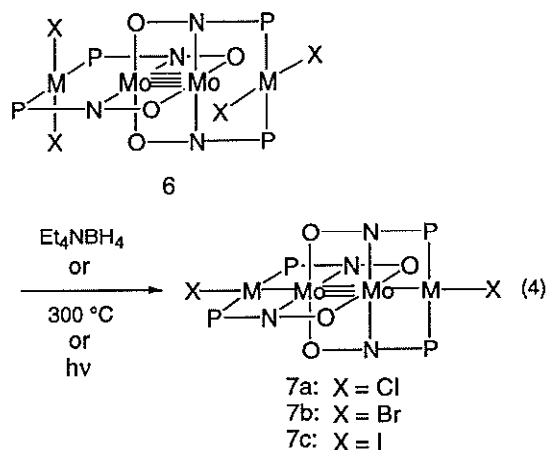


Scheme 4: Reversible Oligomerization of Re<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>(4)

金属-金属結合をもつナノスケール遷移金属分子の合成法として、金属間多重結合を持つ二核錯体の重合反応(式2)が考えられる<sup>15</sup>。しかしながら式2に示すような重合反応を行おうとしても、[2+2]の環化反応が起こったり、有機配位子を用いて多重結合を並べようとしても、金属と配位子の相互作用により、金属間に結合を形成することは難しい。そこで、われわれは、直線状錯体を合成する目的で、酸素、窒素、りん原子がほぼ直線状に配列した6-diphenylphosphino-2-pyridonate(=pyphos)を配位子として選択することにより、式2の素反応である式3の反応により金属間にすべて結合を持つ四核錯体を合成した。

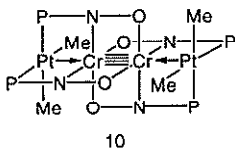
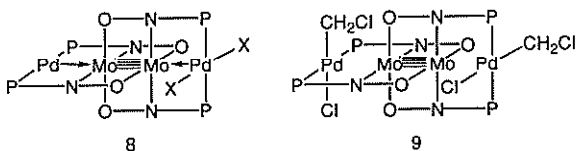


二核モリブデン錯体Mo<sub>2</sub>(pyphos)<sub>4</sub>(5)を合成し、その両方のaxial位に2価のパラジウムを導入することにより四核錯体Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(pyphos)<sub>4</sub>(6)を合成した。次に、両端のパラジウムを還元することによりPd(I)の錯体Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(pyphos)<sub>4</sub>(7)を得た(式4)。<sup>16,17</sup>錯体7は、Pd-Mo単結合を有するとともに、そのMo-Mo結合は三重結合となっており、式2の素反応が実現できたことになる。本手法の特徴は異種金属を巧みに組み合わせることにより金属ナノワイヤの合成が達成される点にあり、混合原子価状態を利用した従来の一次元クラスターの合成法とは異なったものである。得られた錯体のMo-Moの三重

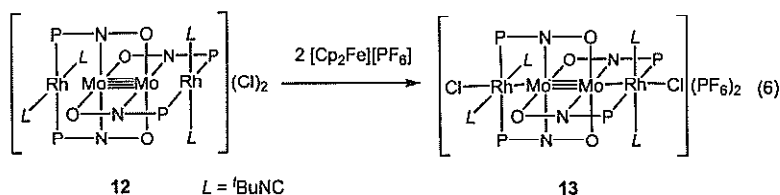
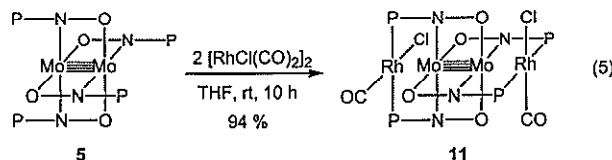


結合は、 $\sigma$ 成分のない( $2\pi$ ,  $\delta$ )成分からなる新しい金属-金属結合であり、炭素-炭素三重結合とまったく異なった三重結合である。

この四核錯体の末端のパラジウムを還元したPd(0)錯体  $\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\text{pyphos})_4$  (8) は、Moとの間に dative bond が形成されているため高い反応性を有し、室温でジクロロメタンの酸化付加反応が進行し、両末端のパラジウムが2個の4核錯体  $\text{Mo}_2\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{pyphos})_4$  (9) が得られている。<sup>18</sup> 錯体8で見られるような dative bond は比較的強い結合であり、Mo<sub>2</sub>間の結合距離に影響を及ぼしている。これと同様の現象が錯体10においても見られ、二核クロムコアのアキシャル位に  $\text{PtMe}_2$  が配位する (dative bond を形成する) ことにより、クロム-クロム結合が長くなることがわかった。<sup>19, 20</sup>



二核モリブデン錯体  $\text{Mo}_2(\text{pyphos})_4$  (5) (pyphos = 6-diphenylphosphino-pyridonate) の両端に  $d^8$  の1個のロジウムおよびイリジウム錯体  $[\text{MCl}(\text{CO})_2]_2$  を反応させることにより新規  $\text{Mo}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{I}}_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) 四核錯体11を合成した(式5)。<sup>21</sup> 次に、錯体11から誘導した四核錯体12は、フェロセニウムカチオンを用いて一電子酸化することにより、モリブデン間の結



合次数の低下を伴いながら(四重結合→三重結合)モリブデン-ロジウム間に新たな金属-金属結合形成反応が進行し、直線状四核錯体13を与える(式6)。<sup>21</sup>

さらに、錯体12とRXの反応を行ったところ、RXが選択的に1,4-付加した錯体が見られたことを見いだした。この反応においては、両端の金属間に強い相互作用が存在し、中間体として混合原子価錯体が生成する機構で反応が進行することを明らかにした。<sup>22</sup>

われわれの研究は、一次元の有機共役分子を金属で置き換える方向の研究であり、今後はより長い分子の合成を目指して研究を進めてゆく計画である。また、別の次元性を持つ有機共役分子、例えば、グラファイトや、 $\text{C}_{60}$ の一部を、遷移金属で置換する方向での研究にも取り組んでいきたいと考えている。

本研究は、文献記載の学生諸との共同研究に支えられたものであり、ここに感謝します。本研究の一部は、文部科学省科学研究費、三菱財団によるものであり、ここに付記して感謝申し上げます。

#### 参考文献

- (1) Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Takahashi, S. *Adv. Polym. Sci.* 1981, 41, 149.
- (2) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178, 431.
- (3) Weng, W.; Ramsden, J.A.; Arif, A.M.; Gradysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3824.
- (4) Weng, W.; Bartik, T.; Gradysz, J. A. *Angew* 1994, 33, 2199.
- (5) Brady, M.; Weng, W.; Zhou, Y.; Seyler, J.W.; Amoroso, A.J.; Arif, A.M.; Boehme,

- M.; Frenking, G.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 775.
- (6) Dembinski, R.; Bartik, T.; Bartik, B.; Laeger, M.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 810.
- (7) Le Narvor, N.; Toupet, L.; Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 7129.
- (8) Coat, F.; Lapinte, C. *Organometallics* 1997, *15*, 477.
- (9) Akita, M.; Sakurai, A.; Moro-oka, Y. *Chem. Commun.* 1999, 101.
- (10) Yam, V. W. W.; Hui, C. K.; Wong, K. M. C.; Zhu, N.; Cheung, K. K. *Organometallics* 2002, *21*, 4326.
- (11) McDonagh, A.M.; Humphrey, M.G.; Samoc, M.; Luther-Davies, B.; Houbrechts, S.; Wada, T.; Sasabe, H.; Persoons, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 1405.
- (12) Yi, J.-J.; Miyabayashi, T.; Ohashi, M.; Yamagata, T.; Mashima, K. *Inorg. Chem.* 2004, *43*, 6596.
- (13) D'Alfonso, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 2971.
- (14) D'Alfonso, G. *Chem. Eur. J.* 2000, *6*, 209.
- (15) Canadell, E.; Poilblanc, R.; de Montauzon, D.; Castro de Felicio, E. *New. J. Chem.* 1991, *15*, 623.
- (16) Mashima, K.; Nakano, H.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 9083.
- (17) Mashima, K.; Nakano, H.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 11632.
- (18) Mashima, K.; Fukumoto, A.; Nakano, H.; Kaneda, Y.; Tani, K.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 12151.
- (19) Mashima, K.; Tanaka, M.; Tani, K.; Nakamura, A.; Mori, W.; Takeda, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 4307.
- (20) Tanaka, M.; Mashima, K.; Nishino, M.; Takeda, S.; Mori, W.; Tani, K.; Yamaguchi, K.; Nakamura, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2001, *74*, 67.
- (21) Rueffer, T.; Ohashi, M.; Shima, A.; Mizomoto, H.; Kaneda, Y.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 12244.
- (22) Ohashi, M.; Shima, A.; Mashima, K., unpublished results.

