

モニウム塩を結合させ、BrCRの環に引っかかるように設計した。

その結果、BrCR膜を用いる事で、室温でもフェロセン分子を分解させることなく、単一分子としてトラップすることに成功した。そして、電子分光測定の結果から、フェロセン分子の電子軌道は基板の影響を受けずに保持されていることが確認されたことから、このBrCR単分子膜が基板との電子的結合を遮断する役割を果たすことが実証できた。

さらに、このBrCR上のフェロセン分子に、STM探針からHOMO軌道に正孔を注入することでFeイオンの価数変化が誘導され、その結果、フェロセン分子間のクーロン反発力が増大し、横方向

への移動を観察できた(図2)。つまり、電圧制御によって分子の位置を可逆的に変化できる「分子マシン」としての機能を発現させることに成功した<sup>[6]</sup>。

#### 謝辞

光電子分光計測をサポートいただいた解良聡先生(IMS)、福谷圭祐先生(IMS)、長谷川友里先生(筑波大)、細貝拓也先生(AIST)、本研究の初期から分子合成を助けていただいた堀江正樹先生(北大)、Chi-Hsien Wang博士(MIT)、第一原理計算を行っていたいただいたクリューガー先生(千葉大)、STM/ARUPS実験を実施いただいた学生の皆様: 根本諒平様(東京科学大)、西野史様(QST)、石井榛様(リコー)、

金沢真伍様(三菱電機)に、心より御礼申し上げます。



やまだ・とよかず  
オランダ・ラドバウド大学ナイメーヘン校にて二つ目の博士号を取得後、学習院大学にて日本学術振興会特別研究員(PD)および助教を務めた。その後、ドイツ・カールスルーエ工科大学にてフンボルト財団研究フェローとして研究活動を行い、2010年より千葉大学に自身の走査トンネル顕微鏡研究室を立ち上げ、以来15年が経過した。現在は、表面上の分子ネットワークが生み出すユニークな電子スピン構造の魅力に取り憑かれている。

#### 参考文献

- [1] N. K. M. Nazriq, P. Krueger, T. K. Yamada, *Applied Surface Science* **618** (2023) 156628.
- [2] K. Ishii, N. K. M. Nazriq, P. Krueger, and T. K. Yamada, *Nanoscale Horizons* (2025). DOI: 10.1039/D5NH00192G.
- [3] T. K. Yamada, R. Nemoto, F. Nishino, T. Hosokai, C. H. Wang, M. Horie, Y. Hasegawa, S. Kera, and P. Krueger, *J. Mater. Chem. C*, **12** (2024) 874.
- [4] T. K. Yamada, S. Kanazawa, K. Fukutani, S. Kera, *J. Phys. Chem. C*, **128** (2024) 1477.
- [5] T. K. Yamada, P. Krueger, M. Horie, et al., *Nanoscale Horizons*, **9** (2024) 718.
- [6] F. Nishino, P. Krueger, C. H. Wang, R. Nemoto, Y. H. Chang, T. Hosokai, Y. Hasegawa, K. Fukutani, S. Kera, M. Horie and T. K. Yamada, *Small* **21** (2025) 2408217.

### 共同利用研究ハイライト

## 単座Z型ボラン配位子を有する平面Ni(0)錯体の発生機構の解明

水取 宥敬 大阪大学大学院工学研究科 博士後期課程2年

星本 陽一 大阪大学大学院工学研究科附属フューチャーイノベーションセンター 准教授

第13族元素化合物は遷移金属から $\sigma$ 結合を介して電子を受容するZ型配位子として働く<sup>[1]</sup>。しかしホウ素化合物に限っては、金属-ホウ素結合を支える追加の配位部位を持つ場合のみZ型配位子として働くことが知られていた<sup>[2]</sup>。つまり、ホウ素を単座のZ型配位子に持つ遷移金属-ボラン錯体の構造は知られていない。最近、筆者らは偶然に導かれて、トリス(パーフルオロアリアル)

ボランを単座のZ型配位子として有する平面四配位ニッケル錯体の合成と構造解析に成功した<sup>[3]</sup>。本稿では、理論化学計算の結果を踏まえ、当該錯体の生成機構について議論する。

当研究室では窒素上にホスフィンオキシドを導入したN-ヘテロ環状カルベンであるSPoxImを多座配位子に用いた様々な遷移金属錯体の合成を報告してきた<sup>[4]</sup>。その一環として、SPoxImを

配位子に持つニッケルカルボニル錯体**1**に対して、 $B(C_6F_5)_3$  (**B<sup>1</sup>**)を作用させたところ、ホウ素がNiに直接配位した錯体**2**が73%の収率で得られた(図1a)。XRD解析の結果から、錯体**2**におけるNi-B原子間距離は2.245(1) Åであり、多座ボラン配位子を有する既報のニッケル-ボラン錯体における結合長(2.15-2.30 Å)と類似であった(図1c)。電荷密度解析からも、NiとB間に

BCP (bond critical point) が存在することを確認した。一方で、錯体**2**におけるホウ素原子は四面体構造をとっており、<sup>11</sup>B NMR測定において四配位ホウ素種に特徴的なケミカルシフト ( $\delta_B$  -10.3) が観測された結果に矛盾しない。また電荷密度解析を通じて、ペンタフルオロフェニル基における1つのF原子が、Ni原子と非共有結合性相互作用を介して相互作用していることも確認した。

続いて、SP<sub>ox</sub>ImNi- ボラン錯体を与える他のトリアリールホウ素を探索したところ、B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**B**<sup>2</sup>)を用いた際にNi錯体**3**が得られることを見出した(図1b)。**B**<sup>2</sup>は**B**<sup>1</sup>と類似もしくはより高いLewis酸性度を示すことから、**B**<sup>1</sup>におけるオルト位F原子の役割を議論することが可能となる。XRD解析より、錯体**4**の構造においては、Ni...B間の原子間距離は2.267(4) Åであり、錯体**2**と同程度の値を示した一方で、幾何構造に大きな違いが観測された。例えば、ホウ素原子は、錯体**2**と対照的に、平面(ホウ素が結合する3つのアリール基との角度 Ar-B-Arの和が353.7°)構造をとっている。これは、錯体**3**の<sup>11</sup>B NMR測定において、錯体**2**に見られていたような四配位ホウ素に特徴的なケミカルシフトが観測されなかった結果を矛盾無く説明する。さらに、電荷密度解析においても、NiとBの間にBCPは確認されなかった。以上の結果から、Ni...B間の原子間距離は結合の形成を推定できる範囲に入っているものの、著者らは錯体**3**においてはNi-B結合は形成していない(支配的な相互作用ではない)と考えられる。

続いて、DFT計算による錯体**2**の生成機構の解明に取り組んだ(図2)。その結果、錯体**2**の生成機構として2つ経路が示された。1つ目の経路(青色)では、**1**と**B**<sup>1</sup>から生じる会合体Int1-v1(+5.1 kcal mol<sup>-1</sup>)の生成に続いてTS<sub>add1</sub>

(+13.6 kcal mol<sup>-1</sup>)を介したC2-B結合の形成が進行し、Ni( $\mu$ - $\eta^1$ -CO)B種Int2-v1(+7.1 kcal mol<sup>-1</sup>; C2-B 1.80 Å)を生成する。その後、顕著なエネルギー障壁なしにInt3-v1(+12.1 kcal mol<sup>-1</sup>)を生成し、COの脱離を経てInt4-v1(+5.1 kcal mol<sup>-1</sup>)を形成する。C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>ユニット内のC<sub>ip</sub>原子の配位がInt4-v1を安定化させ、B原子がNi中心に効果的に接近する(Ni...B 2.31 Å)。その後、B原子のC2からNiへの移動がTS<sub>mig1</sub>(+7.0 kcal mol<sup>-1</sup>)を介して発生し、Ni-B結合(2.22 Å)の形成とともに、Int4-v1内のC2...B距離が1.78 Åから2.41 Åに伸長する。この機構は、**1**と**B**<sup>1</sup>を混合した後に**2**が室温条件にて容易に形成される結果と一致する。

一方で、2つ目の経路(灰色)で

は、Int1-v1からTS<sub>ism1</sub>(+14.4 kcal mol<sup>-1</sup>)を介してNi( $\mu$ - $\eta^1$ , $\eta^2$ -CO)B種Int2-v4(-1.6 kcal mol<sup>-1</sup>)を生成する。Int2-v4からInt1-v1を再生し、その後TS<sub>mig1</sub>を経て**2**を生成することも可能だが、この場合COの配位形式が $\mu$ - $\eta^1$ , $\eta^2$ から $\mu$ - $\eta^1$ に変化する必要があり、全体的なエネルギー障壁は+16.0 kcal mol<sup>-1</sup>となる。逆に、Int2-v4から**2**が直接生成する経路は、TS<sub>mig2</sub>を超えるためのエネルギー障壁が高いため、1つ目の経路(青色)と比べ、不利になると考えられる。

以上、DFT計算の結果から、ホウ素は直接Niに配位するのではなく、カルボニル配位子上の炭素原子を介してNiに配位することが示された。この機構研究に加え、別途行ったコントロール実験の結果から、本研究で確認したNi-

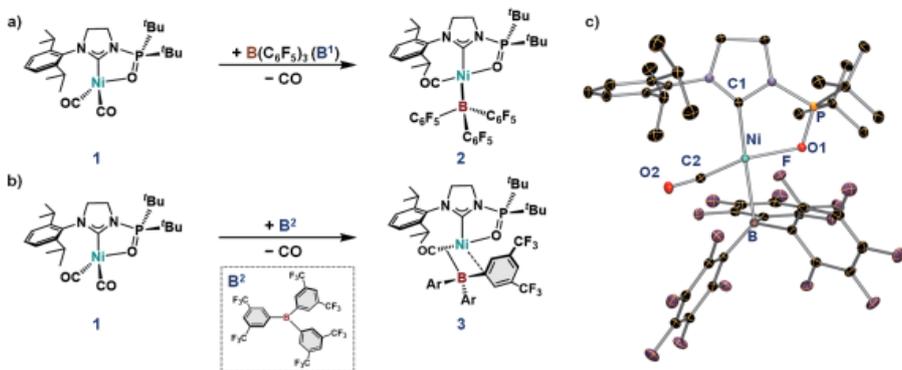


図1 ニッケル錯体**1**とトリアリールボランの反応(a~b)と錯体**2**の分子構造(c)。

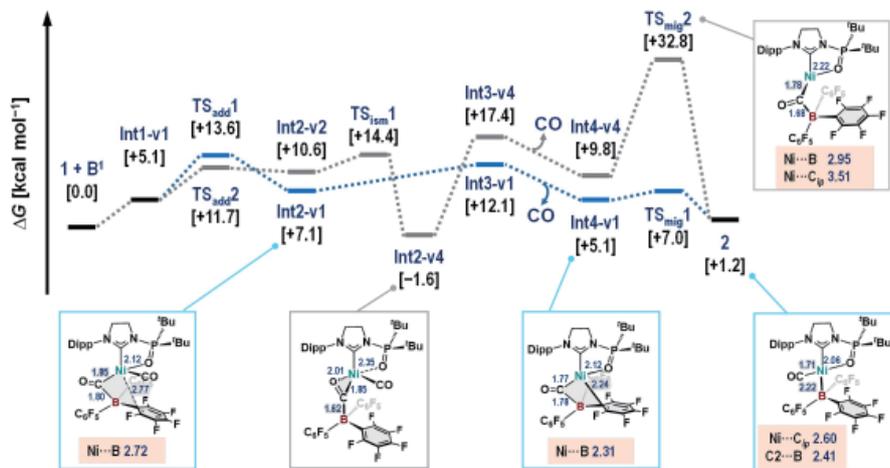


図2 DFT計算による錯体**2**の生成機構。

B結合の本質がNi-CO結合からBへの電子移動を介した三中心四電子結合にあると推定した。B<sup>1</sup>の場合、オルト位F原子とCO配位子間に反発が生じた結果、ボラン配位子がNi側へ移動してNi→B相互作用が形成した一方、B<sup>2</sup>の場合は、CO配位子とBとの相互作用

(C→B)が支配的な相互作用となったと考えている。

最後に、本研究を遂行するにあたりご尽力いただきました共著者の皆様、およびご助言くださいました研究者の皆様にご礼申し上げます。当研究室の異種二核金属錯体の研究の多くは、分

子科学研究所 計算科学研究センターの利用無くして成し遂げることは出来なかった(21-IMS-C105; 22-IMS-C107; 23-IMS-C094; 24-IMS-C089)。この場を借りて、心から計算科学研究センター関係者の皆様にご礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] J. Bauer, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4329.  
 [2] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 549.  
 [3] Y. Mondori, Y. Yamauchi, T. Kawakita, S. Ogoshi, Y. Uetake, Y. Takeichi, H. Sakurai, Y. Hoshimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 8326.  
 [4] Y. Yamauchi, S. Ogoshi, Y. Uetake, Y. Hoshimoto, *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upac042.



ほしもと・よういち

2013年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了、2013年大阪大学大学院工学研究科附属高度人材育成センター・助教、2018年大阪大学大学院工学研究科・講師、2019年より現職(テクノアリーナ教授)。(専門)有機合成化学、有機金属化学、有機典型元素化学。



もんどり・ゆたか

2020年3月奈良工業高等専門学校を卒業、同年4月に大阪大学工学部に3年次編入。2024年3月大阪大学大学院博士前期課程修了。現在は博士号取得に向けて研究に邁進中。専門は錯体合成。趣味:映画鑑賞と洋食屋巡り。

## 共同利用・共同研究に関わる各種お知らせ

### 共同利用研究の実施状況(採択件数)について

種別	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度	2023年度	2024年度	2025年度 (6月30日現在)
課題研究	2	2	2	4	2	2	2
協力研究	37	53	47	47	33	39	18
協力研究(マテリアル) <sup>(注3)</sup>	69	44	66	38	28	42	25
協力研究(NMRプラットフォーム) <sup>(注4)</sup>	-	-	3	0	-	-	-
分子研研究会	7	4	4	5	6	3	5
若手研究活動支援	2	1	2	1	0	1	2
岡崎コンファレンス	2	0	0	0	0	0	1
計	119	104	124	95	69	87	53

(注1) 課題研究・協力研究の通年課題は前期と後期の2期分として、1課題を2として年度計に表す。

(注2) 新型コロナウイルスの影響により研究期間を延長した前期課題は後期の件数に計上しない。

(注3) 2021年度まで「協力研究(ナノテクノロジープラットフォーム)」の件数、2022年度以降は「協力研究(マテリアル先端リサーチインフラ)」の件数。

(注4) 協力研究(NMRプラットフォーム)は2021年7月1日から2022年3月31日まで実施。

### 分子研研究会

開催日時	研究会名	提案代表者	参加人数
2025年1月20日	電子強誘体の新機能と展開 電子強誘体の新機能と展開	沖本 洋一(東京科学大学)	15名
2025年2月27日~28日	スピンをプローブとした生命研究:異分野融合を目指して	中村 敏和(分子科学研究所)	51名
2025年3月10日~12日	キラリティが関連する動的現象	戸川 欣彦(大阪公立大学)	67名
2025年4月7日~8日	トライボロジーの分子科学	平山 朋子(京都大学)	63名
2025年5月31日~6月1日	最先端の実験と理論で迫る分子ダイナミクスの階層性	倉持 光(分子科学研究所)	48名