

村 橋 哲 郎 (教授)(2012 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：錯体化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体の創成と性状解明
- b) 二次元金属シートサンドイッチ錯体の創成と性状解明
- c) 高反応性パラジウム錯体およびパラジウムクラスターの反応性解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体内で金属鎖がレドックス誘起により可逆的に分裂することを発見。また，平行に配置された π - 配位子間で可逆的に C-C 結合形成を起こすことも発見。
- b) サンドイッチ構造内に Pd₂Pt，および PdPt₂ 組成を持つ混合金属コアを固定することに初めて成功。
- c) 高い反応活性を持つ二核 Pd-Pd 結合種がアレーン類に二核付加反応を起こすことを発見。

B-1) 学術論文

T. MURAHASHI, K. SHIRATO, A. FUKUSHIMA, K. TAKASE, T. SUENOBU, S. FUKUZUMI, S. OGOSHI and H. KUROSAWA, “Redox-Induced Reversible Metal Assembly through Translocation and Reversible Ligand Coupling in Tetranuclear Metal Sandwich Frameworks,” *Nat. Chem.* **4**, 52–58 (2012).

T. MURAHASHI, K. USUI, Y. TACHIBANA, S. KIMURA and S. OGOSHI, “Selective Construction of Pd₂Pt and PdPt₂ Triangles in a Sandwich Framework: Carbocyclic Ligands as Scaffolds for a Mixed-Metal System,” *Chem. –Eur. J.* **18**, 8886–8890 (2012).

B-3) 総説，著書

村橋哲郎, 「新しいサンドイッチ化合物群の誕生——点から線，面へと金属をつなげる——」 *現代化学* 42–46 (2012).

B-4) 招待講演

村橋哲郎, 「金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製」 東京大学大学院工学研究科応用化学談話会，東京，2012年3月。

村橋哲郎, 「サンドイッチ化合物の新展開」 分子研研究会，岡崎，2012年3月。

T. MURAHASHI, “Redox-Switchable Metal Assembling and Ligand Coupling in Tetranuclear Palladium Sandwich Frameworks,” The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fukuoka (Japan), August 2012.

村橋哲郎, 「サンドイッチ化合物の化学——単核から多核への展開」 東京工業大学理工学研究科応用化学専攻セミナー，東京，2012年11月。

村橋哲郎, 「サンドイッチ化合物の構造次元性拡張」 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，名古屋，2012年11月。

T. MURAHASHI, “Chemistry of Dimensionally Extended Sandwich Compounds,” RIKEN International Symposium on Frontiers of Organometallic Chemistry, Saitama (Japan), November 2012.

B-6) 受賞，表彰

村橋哲郎，日本化学会進歩賞 (2007).

村橋哲郎，錯体化学会研究奨励賞 (2007).

村橋哲郎，文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

村橋哲郎，有機合成化学協会研究企画賞 (2008).

村橋哲郎，Royal Society of Chemistry (RSC), Dalton Lectureship Award (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

錯体化学会副事務局長 (2012–).

錯体化学会理事 (2012–).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (2009–).

B-8) 大学での講義，客員

東京工業大学大学院理工学研究科，「応化特論第一」2012年後期.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「錯体物性化学」2012年後期.

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「 π - 電子空間における金属原子集合体の形成と構造制御」村橋哲郎 (2005年).

科研費若手研究(B)「シート状2次元パラジウム骨格を持つ有機パラジウム錯体の創製」村橋哲郎 (2005年–2006年).

大阪大学FRC 若手研究者育成プログラム「サンドイッチ型二次元単層金属シート化合物の創出」村橋哲郎 (2005年).

科学技術振興機構さきがけ研究「炭素鋳型法による低次元性ナノ金属集合体のビルドアップ型創製」村橋哲郎 (2005年–2009年).

科研費特定領域研究(計画研究)「遷移金属多核錯体の高精度金属核配列制御」村橋哲郎 (2006年–2009年).

科研費若手研究(B)「メタロセン型パラジウムクラスター分子の創製および反応性」村橋哲郎 (2007年–2008年).

住友財団基礎科学助成「拡張 π - 共役炭素間に固定された多核金属種の動的集合性及び反応性の解明」村橋哲郎 (2009年–2010年).

科学技術振興機構さきがけ研究「光化学的手法による天然有機色素の金属バインディング機能創出」村橋哲郎 (2010年–2013年).

科研費挑戦的萌芽研究「メタロセン型異種混合金属クラスターの創製」村橋哲郎 (2011年–2012年).

徳山科学技術振興財団研究助成「メタロセン型後周期遷移金属クラスター触媒の開発」村橋哲郎 (2012年–2013年).

科研費若手研究(A)「後周期遷移金属を用いたメタロセノイドクラスターの創製と反応解明」村橋哲郎 (2012年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでにない結合様式を持つ新たな分子群の存在を実証することは、化学研究における源流に位置づけられ、ここから新たな発展が導かれる。我々の研究グループではこれを最重要課題の一つとして位置づけ、独自の分子設計指針に基づく新有機金属化合物群の実証・創成研究を進めている。特に、新しいサンドイッチ化合物群の創出に力を入れている。2つの不飽和炭化水素類がその π -電子を用いて金属に配位することにより生じるサンドイッチ錯体は、代表的な有機金属化合物群の一種である。しかし、従来の概念では、安定サンドイッチ分子の構造内に固定できる金属原子の数は1つまたは2つに制限されると考えられてきた。これに対して、我々の研究グループでは、新しい錯体合成法を開発し、多数の金属原子からなる金属集合体がサンドイッチ分子内に形成・固定され、安定な分子を与えることを初めて発見している(*Science*, 2006 など)。この発見を契機として、様々なサイズ・形状を持つ多核サンドイッチ化合物が得られることを明らかにしてきており、多核サンドイッチ化合物は広く存在しうる一般性の高い新分子群であることが判明しつつある。今後、合成研究をさらに展開していくことで、オリゴマーサイズやポリマーサイズのサンドイッチ化合物が存在することを実証できる可能性がある。また、適用できる金属元素の種類を増やす検討も必要である。一方、多様な種類の多核サンドイッチ化合物が入手できるようになってきたため、多核サンドイッチ化合物の基本的物性や反応性の解明にも着手できるようになってきた。既に、いくつかの興味深い内部構造変化挙動を明らかにしており、本年に論文発表したレドックス誘起による金属鎖の可逆的分裂挙動もそのひとつである(*Nat. Chem.*, 2012)。多核サンドイッチ化合物は今後も新現象を示す可能性があり、その全貌を明らかにしていくことを目指していく。また、我々のグループでは均一系で取り扱うことのできる反応活性Pd-Pd結合錯体を合成することに成功しており、その反応機構についての研究を進めている。特に、ここ数年は、アレーン類とパラジウムクラスターとの配位結合様式および変換パターンの解明を進めている。パラジウムとアレーン類との結合相互作用は弱いため、これまでその配位結合様式は詳しく理解されていなかったが、これを解明できる可能性がある。