

村 橋 哲 郎 (教 授) (2012 年 4 月 1 日 ~ 2015 年 3 月 31 日) *)

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のオリゴマーサイズへの展開：オリゴマーサイズのサンドイッチ構造の構築を達成。
- b) 二次元金属シートサンドイッチ錯体の創成展開：パラジウムシート配位サイトにおけるベンゼンおよびナフタレンの安定バインド様式を解明。
- c) パラジウムクラスターの不飽和基質バインド様式と原理を解明：ヘテロ芳香族化合物に対する二核配位様式を解明。

B-1) 学術論文

K. YAMAMOTO, M. TERAMOTO, K. USUI and T. MURAHASHI, “Anti Dinuclear Adducts of Cycloheptatriene and Cycloheptatrienyl Ligands: Anti-[Pd₂(μ-C₇H₈)(PPh₃)₄][BF₄]₂ and anti-[M₂(μ-C₇H₇)(PPh₃)₄][BF₄] (M = Pd, Pt),” *J. Organomet. Chem.* **784**, 97–102 (2015).

Y. ISHIKAWA, S. KIMURA, K. YAMAMOTO, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI, “Modulation of Benzene or Naphthalene Binding to Palladium Cluster Sites by the Backside-Ligand Effect,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 2482–2486 (2015).

S. HORIUCHI, Y. TACHIBANA, M. YAMASHITA, K. YAMAMOTO, K. MASAI, K. TAKASE, T. MATSUTANI, S. KAWAMATA, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI, “Multinuclear Metal-Binding Ability of a Carotene,” *Nat. Commun.* **6**, 6742 (2015).

K. YAMAMOTO, Y. ISHIKAWA, S. KIMURA, K. TAKASE and T. MURAHASHI, “Dinuclear Palladium(I) Sandwich Complexes of Furan and Toluene,” *C. R. Chim.* **18**, 785–789 (2015).

B-4) 招待講演

T. MURAHASHI, “Chemistry of Multinuclear Sandwich Complexes,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON 2015), Bangkok (Thailand), January 2015.

T. MURAHASHI, “Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks,” 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fuzhou (China), October 2015.

T. MURAHASHI, “Multinuclear Sandwich Complexes Containing Extended π-Conjugated Hydrocarbon Ligands,” PACIFICHEM 2015, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

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).

村橋哲郎, JST - さきがけ The Chemical Conversion of Light Energy Prize (2014).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部常任幹事 (2012–2014).

錯体化学会副事務局長 (2012–2015).

錯体化学会理事 (2012–2014).

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 (2009–2010, 2012–2013).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「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)「シート状二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 - 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).

科研費新学術領域研究(計画研究)「柔らかな連続多点配位性を持つ有機多核金属複合体の創成」村橋哲郎 (2013年–2017年).

科研費挑戦的萌芽研究「酸化 - 増核シーケンスに基づく一次元金属鎖分子の構築」村橋哲郎 (2013年–2014年).

科研費基盤研究(B)「サンドイッチ構造を基盤とする金属シートクラスターの創成」村橋哲郎 (2015年–2017年).

科研費挑戦的萌芽研究「バイメタリック金属クラスターの一原子金属配列制御と金属交換」村橋哲郎 (2015年–2016年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の研究グループでは、新有機金属化合物群の実証・創成研究、および反応活性遷移金属錯体の反応機構の解明を主体とする研究を進めている。については、独自の分子設計指針に基づいて研究を展開しており、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が、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, *Nat. Commun.* 2015 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。2015年度にオリゴマーサイズの構築にも成功しており、今後も合成研究をさらに展開していくことにより、多核サンドイッチ化合物の一般性を確立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化学的性質を明らかにしており、興味深い動的構造変化、光応答性、レドックス応答性等を明らかにしている(*Nat. Chem.* 2012 など)。引き続きその全貌を明らかにしていく。また、については、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、アレーン類やヘテロ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、これを初めて詳細に解明することに成功している。アレーン類の二核付加反応や三核シートおよび四核シート上でのアレーンバインド様式等を明らかにしている(*J. Am. Chem. Soc.* 2011, *Angew. Chem.* 2015 など)。

*) 2015年4月1日東京工業大学大学院理工学研究科教授