

1. 氏名	砂田 祐輔
2. 所属機関	東京大学 生産技術研究所
3. 研究題目	最少量の貴金属で駆動する金属ナノシート分子触媒の創出

4. 研究の目的:

貴金属ナノ粒子に代表される、数百から数千個もしくはそれ以上の数のパラジウムや白金などの貴金属原子が集積されたナノサイズの金属集積体は、医薬原料や液晶・有機EL等の化成品の合成用触媒や、自動車の排ガス浄化触媒、燃料電池用触媒など、広範な科学分野で活用されている。しかし、一般に貴金属は地殻埋蔵量が少ない希少元素であるため高価であるのに加え、多用途で用いられているため、各要素技術において必要とされる貴金属の使用量の最小限化を達成する技術の開発が必要である。

本研究では、ナノサイズ貴金属触媒において、表面部分に位置する金属種が触媒機能を担っていることに着目し、表面部位の構造・機能を模倣する分子状触媒を合成し、これを触媒として活用することで、貴金属使用量の最少化の実現に寄与する技術を開発する。特に、申請者が独自に開発した複数のケイ素—ケイ素結合を有するケイ素化合物を鋳型として活用し、金属種のケイ素—ケイ素結合への連続的挿入を鍵とする合成法である「鋳型合成法」に立脚し、平面状構造を有する貴金属ナノシート分子の合成を行い、これを触媒として適用することで、従来のナノサイズの貴金属触媒と同等以上の性能を、最少の貴金属使用量で達成できる触媒を開発する。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

研究代表者は複数の金属種を集積する独自手法として、ケイ素化合物を鋳型として活用した金属集積法である「鋳型合成法」を開発している。本手法では、低原子価の金属種が、ケイ素—ケイ素結合に対し挿入活性を示すことに立脚し、複数のケイ素—ケイ素結合から構成される有機ケイ素化合物を鋳型として用い、複数のケイ素—ケイ素結合への金属種の連続的な挿入により、複数の金属種が集積された金属クラスターの構築が可能となる。本手法の特徴として、集積される金属種の数や挿入位置は鋳型分子内のケイ素—ケイ素結合の数により規定され、また得られる金属クラスターの構造は、鋳型分子の構造に依存する点が挙げられる。本研究では、数種の鋳型分子を用い、Pd や Ir などの貴金属前駆体との反応を行うことで、これらの金属種のケイ素—ケイ素結合への挿入を経て、対応する金属錯体・クラスターの合成を行った。この際、用いる鋳型分子としては、4つの Si-Si 結合から構成され、4員環構造をもち、平面状構造をもつとみなすことができる cyclotetrasilane や、1つのケイ素—ケイ素結合を持ち、各ケイ素原子上に配位性官能基である CH_2PPh_2 を持つ disilane を用い、金属前駆体としては、低原子価 Pd 前駆体である $[\text{Pd}(\text{CN}^i\text{Bu})_2]_3$ およびイリジウム前駆体 $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ を用いた検討を行った。得られた一連の化合物は、各種 NMR スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。次に、得られた一連の錯体・クラスターの触媒機能を、主にアルケン・アルキンなどの不飽和有機基質の水素化において評価した。その際、Pd₄ 核クラスターの触媒機能評価においては、主にアルケンの水素化に注目し、NMR スペクトルやガスクロマトグラフによる解析により、アルケンの転化率や生成物の同定、触媒活性の評価を行った。一方、Ir 錯体においては、アルキンの部分水素化に特に注目し、生成物の NMR スペクトル解析による生成物の同定を行うことで、反応活性・選択性の評価を行った。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

本研究ではまず、金属前駆体として低原子価パラジウム前駆体である $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ (1) を用い、ケイ素鑄型分子として cyclotetrasilane である Si_4R_8 [$\text{R} = ^i\text{Pr}$ (2a), cyclopentyl (2b)] を用いた反応検討を行った。その結果、ケイ素鑄型分子として 2a、2b のいずれを用いた場合も、所望の金属集積反応が進行し、4

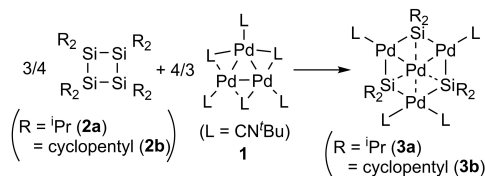


図 1. Pd_4 クラスター3 の合成

原子の Pd から構成される Pd クラスター3a、3b を選択的に与えることを見出した(図 1)。特に、ケイ素鑄型分子として 2b を用いた場合、反応は室温下においても速やかに進行するが、これはケイ素上の置換基として立体的な混み合いがやや少ない cyclopentyl 基を導入しているためであると考えられる。得られたクラスターは単結晶 X 線構造解析により構造決定を行った。その結果、いずれのクラスターも、3 原子の Pd と 3 原子の Si から構成される 6 員環構造を持ち、その中心に 1 つの Pd 原子を持つ、 Pd_4Si_3 骨格から構成されるクラスターであることが明らかとなった。さらに、これらのクラスターはいずれも高い平面性を有するクラスターであることも併せて見出した。次に、得られたクラスター3a、3b を触媒として用い、アルケンの水素化を行った。アルケンの水素化は、有機変換反応において最も基礎的かつ重要な反応の一つであり、数百~数千個以上の Pd 原子がナノサイズ・球状に集積された Pd ナノ粒子が活性炭に担持された Pd/C は汎用される触媒の一つである。一方、単一の Pd から構成される Pd 単核錯体は、アルケンの水素化に対し、一般に低活性であることが知られている。この背景のもと、クラスター3a、3b を触媒としてアルケンの水素化を行ったところ、3a、3b は多様なアルケンの水素化に対し、Pd/C と同等もしくはそれ以上の高い触媒活性を示すことを見出した。特に、水素化が困難とされる 3 置換アルケンなどの立体障害の大きい基質の水素化に対しても高い活性を示す点は特徴的である。一連の結果より、4 原子の Pd を平面状に配列することで、ナノサイズ Pd 種と同等以上の触媒活性を示し、Pd 原子当たりの触媒活性を大幅に向上させることを明らかにした。

次に、ケイ素化合物として disilane である $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)\text{Ph}_2\text{Si}-\text{SiPh}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ を用い、Ir 前駆体 $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ との反応を行ったところ、Ir 単核錯体 $\text{Ir}(\text{SiPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cl}$ (4) が選択的に得られることを見出した。本錯体は、配位的に不飽和な 16 電子

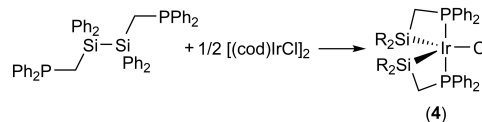


図 2. Ir 錯体 4 の合成

錯体であることを、各種 NMR スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析により明らかにした。次に、得られた錯体を触媒として用いた、アルキンの部分水素化を行ったところ、diphenylacetylene の水素化において、>99%の転化率・選択率で部分水素化が進行し、*trans*-stilbene のみを生成物として与えることを見出した。さらに錯体 4 は、他のアルキンとして OMe 基や-OH 基、-F 基、などを持つ基質を用いた場合においても反応は良好に進行し、対応する *trans*-アルケンを高選択的に与えた。一連の結果より、disilane から合成した Ir 触媒は、アルキンの部分水素化に対し、高活性・高選択性を示す触媒として機能することを見出した。

一連の結果より、ケイ素化合物を鑄型として活用することで、高活性触媒を開発可能であることを見出した。特に、4 原子の Pd が平面状に配列されたクラスターは、Pd1 原子当たりに換算すると非常に高い触媒活性を示す。今後、これらをより有用性・操作性の高い触媒へと応用展開をすることで、実用性のある触媒へと展開していきたい。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

ケイ素—ケイ素結合を持つ分子を鋳型として活用することで、所望の構造を持つ金属錯体・クラスターを選択的に構築可能であることを見出した。特に金属クラスター合成においては、従来法では多くの場合、複数種の生成物の混合物として得られるが、本手法では目的の化合物のみを選択的かつ合目的に構築できる点が特徴的である。

7.2 社会的価値:

貴金属は高価な希少資源であるため、次世代の持続可能な社会の実現には、貴金属を効率的に活用可能とする新技術の開発が必要である。本研究では、機能発現に必要な数の貴金属種を、適切な形に配列することで、最小量の貴金属の利用で高い機能の発現が可能であることを見出した点に特徴がある。今後、より実用性の高い触媒技術として応用することで、貴金属資源を無駄なく高効率に活用可能な技術の開発が可能となると見込まれる。

7.3_研究成果:

研究論文:

- 1) OSilylene-Bridged Tetranuclear Palladium Cluster as a Catalyst for Hydrogenation of Alkenes and Alkynes, Yanagisawa, C.; Yamazoe, S.; Sunada, Y. *ChemCatChem*, **2021**, *13*, 169-173.
- 2) Shen, J.; Usui, R.; Sunada, Y. An Iridium Complex with a Phosphine-Pendant Silyl Ligand as an Efficient Catalyst for the (*E*)-Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, *10*, e202101563.

国際会議発表:

- 1) Sunada, Y. Construction of Organosilicon Supported Group 10 Metal Clusters via Template Synthesis, International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC KK 2022), 2022.11.23 [招待].
- 2) Sunada, Y. Organosilicon Compounds as the Template to Construct the Metal Clusters with Well-Defined Architectures, The 19th International Symposium on Silicon Chemistry, Online, 2021.7.5 [招待].