

Accounts of Materials & Surface Research

Construction of Planar Palladium Clusters with the Aid of Organosilicon Templates and Their Catalytic Performance Toward Hydrogenation

Yusuke Sunada^{1,2*}

¹ Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Meguro-ku, Komaba, Tokyo 153-8505, Japan

² PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

sunada@iis.u-tokyo.ac.jp

Two-dimensional atomic layered materials have attracted much attentions because of their unique chemical properties. In organic chemistry, a series of two dimensional nanocarbon molecules have been synthesized and used as functional materials, however, examples of molecular-based nanosheets consisting of multiple transition metals are quite limited. Recently, we found that organosilicon compounds consisting of multiple Si-Si bonds can act as the template to assemble multiple metal species via sequential insertion of low valent metal species into Si-Si bonds. For instance, treatment of cyclotetrasilane with palladium(0) precursor, $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$, gave rise to the exclusive formation of tetranuclear palladium cluster in which four palladium atoms were arranged in a planar fashion. Similarly, a bicyclic ladder polysilane, decaisopropylbicyclo [2.2.0]hexasilane, was treated with 11/3 equiv. of $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$, from which Pd_{11} cluster having folding nanosheet structure was selectively obtained. It was also found that planar tetranuclear palladium cluster showed high catalytic performance toward hydrogenation of various alkenes and alkynes, whereas monoculcular palladium(II) disilyl complex as well as trinuclear palladium cluster, $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$, were not effective for catalysis.



Keyword: transition metal cluster, template molecule, organosilicon, catalyst, metal nanosheet molecules

Yusuke Sunada received his B.Sci. (1999), M.Sci. (2001) and Ph.D. degree (2004) at Nagoya University under the supervision of Prof. Kazuyuki Tatsumi. After postdoctoral research at Nagoya University for eight months, he became an Assistant Professor at Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University in 2004, working with Professor Hideo Nagashima. He was promoted to an independent Associate Professor at Institute of Industrial Science, The University of Tokyo in 2016. He has received Young Scientist Award of the Society of Silicon Chemistry in 2014, and Japan Society of Coordination Chemistry (JSCC) Award for Young Chemists in 2015. His research interests include precise design and synthesis of highly reactive organometallic complexes and clusters having group 14 element containing ligands, and development of novel catalyst systems.



ケイ素鑄型分子を活用した平面状 Pd クラスターの合成と水素化触媒としての機能

砂田祐輔^{a,b*}

^a 東京大学生産技術研究所 物質・環境系部門、^b JST さきがけ

1. 緒言

単原子層からなる二次元物質は、特異な化学的および物理的性質に基づく新規な機能・物性を発現しうることから、近年、多分野において機能性材料として注目を集めている。¹ 例えば有機化学の分野においては、グラフェンに代表される二次元ナノカーボン材料の開発と材料特性に関する研究が世界的に活発に行われている。² 一方、無機化学の分野においても、金属カルコゲナイドなどに代表される無機ナノシートの開発と、機能性材料としての応用に関する研究が高い関心を集めている。³

一方、近年の有機化学における分子技術の発展を契機に、広範な分子状ナノカーボンの合成法が開発され、多様な材料の開発が達成されている。⁴ 例えば、グラフェンのモデルとみなせるナノカーボン分子、特異な平面状構造を有するナノカーボン分子、ヘテロ原子を導入したナノシート状分子、など様々な分子性の二次元ナノカーボン材料が開発され、分子サイズや構造などの精密設計・制御による機能最大化や新機能の発現が実現されつつある。対照的に無機化学の分野においては、ナノシート状に金属種が集積された分子性化合物の合成方法論は未だに極めて限定的である。

本研究では、複数の金属種を平面状に配列した分子状の金属集積体である、ナノシート状構造を有する金属クラスター分子の合目的な構築を可能にする分子技術の開発を志向した

研究を行った。また、平面状に金属が配列されたクラスター分子は、金属ナノ粒子や活性金属表面などのモデル化合物とみなすことができるため、クラスター分子の構造を反映した機能の開拓への展開として、触媒機能の開発を行った。

2. 本研究の端緒

京都大学の伊藤・杉野目らは以前に、低原子価パラジウム前駆体である”Pd(CN^tBu)₂”が、有機ケイ素化合物内の Si-Si 結合に対して挿入活性を示し、対応するパラジウム(II)ジシリル錯体が高収率で得られることを報告している。⁵ 例えば、Pd(CN^tBu)₂ と 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilacyclopentane との反応では、平面 4 配位構造を持つ Pd(II)ジシリル錯体が定量的に得られることを報告している (Scheme 1)。

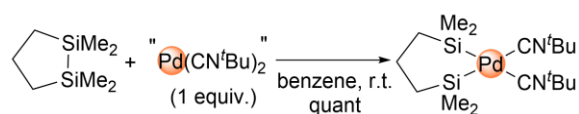


Figure 1. Synthesis of Pd(II)-disilyl complex reported by Profs. Ito, Suginome and co-workers.

この反応では、Si-Si 結合に対するゼロ価パラジウム種である”Pd(CN^tBu)₂”の酸化的付加により反応が進行している。これまで、伊藤・杉野目らによって、分子内に 2 つの Si-Si 結合を持つケイ素化合物と Pd(CN^tBu)₂ との反応による、パラ

ジウム 2 核錯体の合成例はあるが、より多数の金属種を集積した例はない。一方、この先行例を参考に筆者らは、複数の Si-Si 結合をもつ有機ケイ素化合物を用いて、 $\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2$ 等の低原子価金属前駆体との反応を行うことで、Si-Si 結合の数に応じた金属数を集積した金属クラスター分子が合成できるのではないかと着想した。さらに、生成する金属クラスター分子の構造は、用いる有機ケイ素化合物の構造に依存することが予測される。近年の典型元素化学の発展に伴い、多様な構造および Si-Si 結合の数を有する有機ケイ素化合物の合成が比較的高い自由度で可能となっていることを勘案すると、適切な Si-Si 結合の数および構造を持つ有機ケイ素化合物を用いることで、金属数・全体構造を制御しつつ、所望の構造・次元性に金属種を配列できる手法になりうると着想した。言い換えると、有機ケイ素化合物を鋳型とした金属種の自在配列法を開発しようと期待し、研究を開始した。

3. 平面状への 4 原子のパラジウムの集積

まず、4 つの Si-Si 結合を持つ 4 員環化合物である cyclotetrasilane を鋳型として用いた検討を行った。パラジウム前駆体 $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ (**1**) と、ケイ素上の置換基として isopropyl (iPr) 基を持つ cyclotetrasilane (**2a**) をトルエン中、65 度で反応させることで、4 原子の Pd 種が平面状に配列された Pd_4 クラスター (**3a**) が定量的に生成し、単離収率 86% で得られた。⁶ 一方、ケイ素上の置換基として cyclopentyl 基 (cyp) を持つ **2b** と $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ の反応は室温下で速やかに進行し、対応する Pd_4 クラスター (**3b**) を定量的に与えることも併せて見出した。⁷ Cyclopentyl 基は、iPr 基と比較して、やや立体障害が小さいため、Pd 種の Si-Si 結合への挿入が進行しやすくなったと考えられる。

合成したクラスター **3a**, **3b** はいずれも単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定した。クラスター **3b** の構造を Figure 3 に示す。Figure 3 から明らかのように、これらのクラスターにおいて 4 原子のパラジウムは高度に平面状に配列されている。また、4 つの Pd 原子は 3 つの $\text{Si}(\text{cyp})_2$ ユニットによって効果的に架橋された構造を有している

ことが明らかとなった。クラスター **3b** において、Pd-Pd 間の距離は 2.6776(6)~2.7495(6) Å であり、金属間結合の範囲内である。

これらの結果より、4 つの Si-Si 結合から構成され、平面構造を持つとみなせる有機ケイ素化合物 **2a**, **2b** を鋳型として用いることで、4 原子のパラジウムを高効率に平面状へと配列できることを明らかにした。なお、類似の Pd_4Si_3 骨格を持つ平面状クラスターは、以前に東工大の小坂田らによって別ルートによる合成が報告されている。⁸

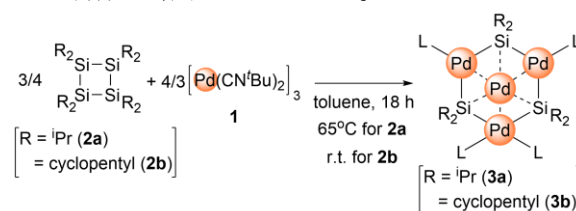


Figure 2. Synthesis of planar tetranuclear palladium clusters **3a** and **3b**.

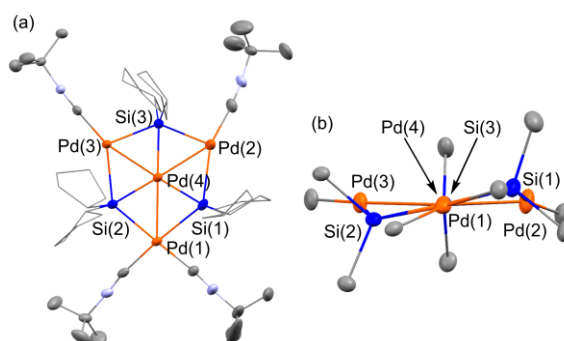


Figure 3. (left) Molecular structure of **3b**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (right) Side view of the core structure of **3b**.

4. 折れ曲がった平面状への 11 原子のパラジウムの集積

一方、より多くの Si-Si 結合から構成される有機ケイ素化合物を鋳型とする金属集積も検討した。群馬大学大学院理工学府の久新荘一郎教授との共同研究のもと、7 つの Si-Si 結合を持ち、全体として折れ曲がった平面構造を持つとみなせる 2 環式ラダーポリシラン decaisopropylbicyclo [2.2.0]hexasilane (**4**) と 11/3 当量の $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$

(1)との反応を行ったところ、11 原子の Pd 種から構成され、全体として折れ曲がったナノシート構造を有する Pd₁₁ クラスタ-5 のみが選択的に得られることを ¹H NMR スペクトルによる反応追跡から確認した(Figure 4)。得られた反応溶液を-35 度で再結晶することで、クラスタ-5 を単離収率 65%で得た。⁹

クラスタ-5 の分子構造は単結晶 X 線構造解析により決定した。Figure 5 にクラスタ-5 の Pd₁₁Si₆ コアのみを抜粋した構造を示す。クラスタ-5 の構造において、出発原料のラダーポリシラン 4 に由来する架橋シリレン(SiⁱPr₂)部位が 4 つ、架橋シリレン(SiⁱPr)部位が 2 つ存在することから、ラダーポリシラン 4 の構成ユニットを保ったまま生成物を与えていることが分かる。また、クラスタ-5 は Pd(5)-Pd(6)-Pd(7)軸に垂直な二回回転軸を持ち、それぞれ 7 つの Pd と 2 つの Si 原子を含む 2 つの等価な平面状 Pd₇ サブユニットから構成される。Figure 5 では、これら 2 つのサブユニットを Sheet I と Sheet II として示している。これらの 2 枚のシートは Pd(5)-Pd(6)-Pd(7)を軸として 37.7°の角度で接合された構造を有している。言い換えるとクラスタ-5 は、11 原子のパラジウムが平面状に配列され、Pd(5)-Pd(6)-Pd(7)を軸として 37.7°で折れ曲がった構造を持つナノシート状分子であるとみなすことができる。なお、このナノシート平面の面積は約 1.04 nm²である。

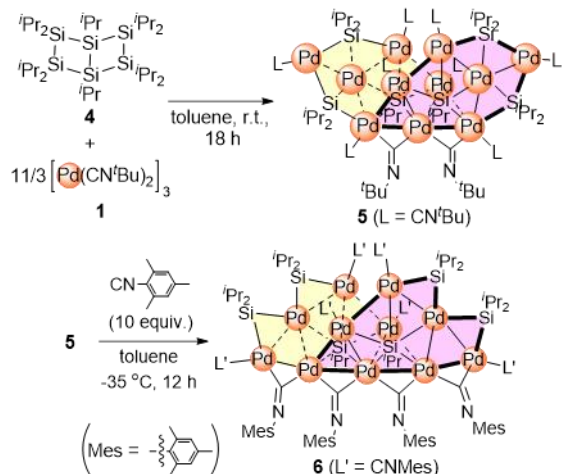


Figure 4. Synthesis of folding Pd₁₁ nanosheet 5 and skeletal rearrangement of 5 to afford Pd₁₁ nanosheet 6 induced by the ligand substitution.

この Pd₁₁ クラスタ-5 の構造上の特徴の一つとして、シリレン(SiⁱPr)部位により、多数のパラジウム種が効果的に集積されていることが挙げられる。すなわち、このシリレン部位のケイ素中心は計 6 つの Pd 原子と相互作用を有しており、このユニット全体で pentagonal bipyramidal 構造という極めて特異な構造を有している。なお、京都大学の榊茂好先生との共同研究により、このシリレン部位と周りのパラジウムの軌道間相互作用は、シリレンに由来する 2 つの 3p_x, 3p_y 軌道と各パラジウムの d 軌道との相互作用から構成されており、全体として、この pentagonal bipyramidal 構造は比較的安定に取りうることが示された。¹⁰

さらに得られた Pd₁₁ クラスタ-5 に対し、-35 度

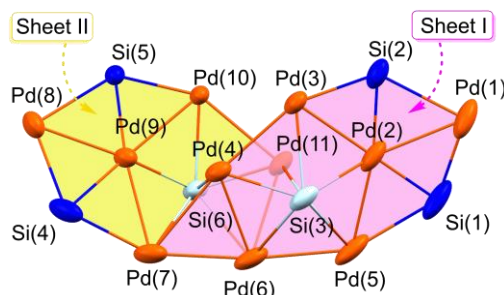


Figure 5. Core Pd₁₁Si₆ structure of Pd₁₁ cluster 5 determined by X-ray diffraction analysis.

の条件下、10 当量のメシチルイソシアニド(CN-(C₆H₂-2,4,6-Me₃); CNMes)を反応させ、Pd 上のイソシアニド配位子の交換反応を検討した。その結果、クラスタ-5 内の全ての CNⁱBu 配位子が CNMes へと変換されるとともに、Pd₁₁Si₆ コアの骨格変換が進行し、新たな Pd₁₁ クラスタ-6 が定量的に生成することを見出した。このクラスタ-6 も、11 原子のパラジウムから構成される折れ曲がったナノシート状構造を有している。この骨格変換は、かさ高いメシチル基の導入による立体反発が駆動力となっていると考えている。この結果、配位子交換という簡便な手法で、金属ナノシート分子における金属原子の配列を容易に制御できることが見出された。

5. 平面状 Pd クラスタ-の触媒機能

これまで開発したパラジウムクラスタ-は、い

ずれも平面状に複数の Pd 原子が配列されているという構造的特徴を有する。我々は、金属ナノ粒子や金属表面などにおける活性表面のモデル構造との関連から、開発したパラジウムクラスター分子との触媒機能について興味を持った。一般に、パラジウムナノ粒子などのナノサイズパラジウム化合物は、様々な変換反応に対して良好な活性を示す触媒として機能する。代表的な例として、最も基礎的かつ重要な変換反応のひとつである、アルケンやアルキンなどの不飽和有機化合物の水素化に対し、ナノサイズパラジウム化合物は実用的な触媒として機能することが知られており、Pd/C に代表される様々な触媒が開発・市販されている。一方、単一のパラジウムから構成されるパラジウム単核錯体は、多くの場合、アルケンの水素化に対し低活性であることが知られており、高い触媒性能を示す単核パラジウム錯体は Cazin らにより開発された Pd(SIPr)[P(cyclohexyl)₃] (SIPr = *N,N'*-(bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidine) など数例に限られる。¹¹ このような背景のもと本研究では、開発したクラスター**3b** をアルケンの水素化に対する触媒として活用し、集積された金属の数や構造が触媒性能に与える効果について検討を行った (Table 1)。⁷

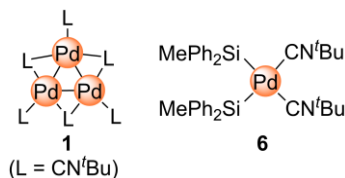
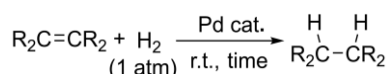


Figure 6. Structures of **1** and **6**.

まず最も単純なアルケンである styrene を基質として用いて、クラスター**3b** を触媒とする水素化を行ったところ、2 mol% (for Pd) の触媒量存在下、1 気圧の水素雰囲気下において反応は室温下で高効率的に進行し、対応するアルカンを定量的に与えることを見出した (entry 1)。対照的に、別途合成した Pd(II) ジシリル錯体 (Ph₂MeSi)₂Pd(CN^tBu)₂ (**6**) を用いて同様の反応を検討したところ、水素化は全く進行しない (entry 3, Figure 6)。すなわち、ケイ素部位を配位子として有していても、単核錯体では水素化活

性を示さないことが確認された。さらに、平面状に 3 つのパラジウムが配列された構造を持つ **1** を用いた検討では、styrene の転化率は 23% に留まるとともに、反応の進行に伴い触媒の分解が見られた (entry 2)。

Table 1. Catalytic hydrogenation of alkenes catalyzed by **1**, **3b** and **6**.



entry	cat.	cat. loading (mol% for Pd)	time (h)	alkene	Yield (%)
1	3b	2	2	styrene	>99
2	1	2	2	styrene	23
3	6	2	2	styrene	<1
4	3b	0.02	18	styrene	>99
5	3b	2	18	1-octene	>99
6	3b	2	2		>99
7	3b	2	2		>99
8	3b	2	18		>99
9	3b	2	18		>99
10	3b	2	18		62
11	3b	2	18		>99
12	3b	2	18		>99
13	3b	6	18		72

これらの結果より、クラスター**2** の 3 核構造は触媒的水素化条件において不安定であり、クラスター骨格の分解が優先して進行するが、対照的にクラスター**3b** では、ケイ素部位が 4 原子のパラジウムを効果的に架橋し安定化することで、触媒の失活を防いでいることが示唆された。さら

に、クラスター**3**内の複数のパラジウム種およびケイ素部位の協働作用により、より効果的に反応が実現されている可能性も考えられる。今後は、クラスター**3**の電子状態解析や、理論化学的アプローチも含めた詳細な反応機構を行う予定である。

また、クラスター**3b**を触媒とするstyreneの水素化は、Pd換算で0.05 mol%の触媒量存在下においても、1気圧の水素雰囲気下、室温で定量的に進行し、触媒回転数5,000と高い活性を示すことも併せて見出している(entry 4)。

次にクラスター**3b**を触媒とするアルケンの水素化における基質適用範囲についての検討を行った。まず、分子内にエステル部位を持つ末端アルケンの水素化においては、styreneの水素化と同等の反応条件下で反応は速やかに進行し、エステル部位を損なうことなく生成物を与える(entry 6)。またtrans-stilbeneやcis-stilbene、cyclohexeneなどの2置換アルケンの水素化に対してもクラスター**3b**は良好な触媒活性を示し、対応する水素化体を定量的に与えた(entries 7-9)。一方、立体障害のため、より水素化が困難であることが知られている3置換アルケンの水素化に対しては、1-methylcyclohexeneの水素化においては、基質の転化率は中程度にとどまったが(entry 10)、その他の3置換アルケンの水素化は、Pd換算で2 mol%の触媒**3b**の存在下で反応は高効率に進行し、対応するアルカンを定量的に与えたことから、クラスター**3b**は高い水素化活性を示すことを明らかにした(entries 11, 12)。さらに、最も水素化が困難な基質である4置換アルケンにおいても、Pd換算で6 mol%の触媒量存在下で72%の収率で対応する生成物を与えることも見出している(entry 13)。

またクラスター**3b**はアルキンの水素化触媒としても機能することも併せて見出した。反応の一例をFigure 7に示す。興味深いことに、diphenylacetyleneの水素化では、反応時間2時間の条件下においては、部分水素化体であるcis-stilbeneのみを生成物として与える。一方、反応時間を18時間に延長すると水素化は完全に進行し対応するアルカンであるdibenzylのみを定量的に与えた。

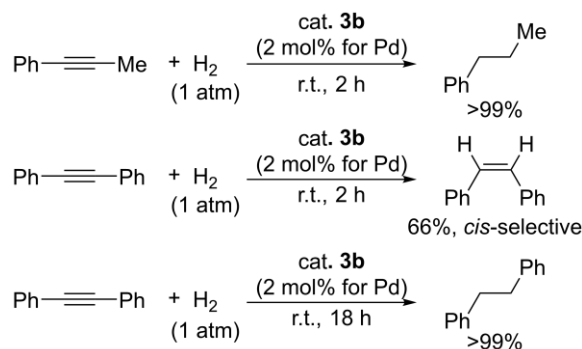


Figure 7. Hydrogenation of alkynes catalyzed by **3b**.

5. まとめ

本研究では、複数のSi-Si結合から構成され、平面状構造を持つとみなせる有機ケイ素化合物を鑄型分子として用い、ゼロ価パラジウム前駆体である[Pd(CN^tBu)₂]₃と反応させることで、複数のパラジウム原子が集積された平面状パラジウムクラスター分子が簡便かつ高効率に得られることを見出した。本手法の特徴として、集積される金属の配列は鑄型分子の構造に依存することが挙げられる。また本稿で示したクラスター合成反応においては、いずれも選択的に所望のクラスターのみを与えるという特徴も有する。さらに、得られた平面状パラジウムクラスター分子は、アルケン・アルキンの触媒の水素化に対し高活性を示すことも見出した。通常アルケン等の触媒的水素化においては、数千個程度のパラジウム原子がナノサイズに集積されたパラジウムナノ粒子が触媒として汎用されているが、クラスター**3b**においては、平面状に適切に金属を配列することにより、4原子のパラジウムで水素化能を発現したとみなせると考えている。

本稿に示した成果以外にも、適切な構造を有する有機ケイ素化合物を鑄型として用いることで、2次元もしくは3次元を含む、様々な構造を有する金属クラスター分子が構築できることも最近見出している。¹² 今後、適切な数の金属種を配列させたクラスターを活用することで、最小量の金属により機能を発現する触媒の開発や、ナノサイズ金属触媒や金属表面における触媒活性面を模倣する触媒開発などへの展開を行う

ていきたい。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、共に研究を推進した研究室の学生の皆様の日々の努力の賜物であり、深く感謝申し上げます。また、本文中もしくは参考論文にお名前を挙げさせて頂いた共同研究者の皆様方にも多大なご協力・ご尽力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。また本論文の内容の一部は、JST さきがけ (JPMJPR20A9)、科学研究費助成事業・基盤研究 B (20H02751)、挑戦的萌芽研究 (26620047)、および矢崎財団の助成を受けたものであり、これらのご支援に深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) a) A. H. Khan, S. Ghosh, B. Pradhan, A. Dalui, L. K. Shrestha, S. Acharya and K. Ariga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 627-648; b) C. Tan, X. Cao, X. -J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G. -H. Nam, M. Sindoro and H. Zhang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6225-6331.
- 2) a) A. K. Geim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6966-6985; b) K. S. Novoselov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6986-7002.
- 3) a) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła and N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479-3716; b) M. Osada and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 210-228
- 4) a) R. Kempt, A. Kuc and T. Heine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9242-9254; b) G. H. Han, D. L. Duong, D. H. Keum, S. J. Yun and Y. H. Lee, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6297-6336.
- 5) a) M. Suginome, Y. Kato, N. Takeda, H. Oike, Y. Ito, *Organometallics* **1998**, *17*, 495-497; b) M. Suginome, H. Oike, S. -S. Park, Y. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 289-299; c) M. Suginome, H. Oike, P. H. Shuff, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 405-408.
- 6) Y. Sunada, N. Taniyama, K. Shimamoto, S. Kyushin, H. Nagashima, *Inorganics*, **2017**, *5*, 84/1-84/12.
- 7) C. Yanagisawa, S. Yamazoe, Y. Sunada, *ChemCatChem*. **2021**, *13*, 169-173.
- 8) a) T. Yamada, A. Mawatari, M. Tanabe, K. Osakada, T. Tanase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 568-571; b) M. Tanabe, R. Yumoto, T. Yamada, T. Fukuta, T. Hoshino, K. Osakada, T. Tanase, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1386-1392.
- 9) a) Y. Sunada, R. Haige, K. Otsuka, S. Kyushin, H. Nagashima, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 3014/1-3014/7.
- 10) Y. Chen, Y. Sunada, H. Nagashima, S. Sakaki, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1076-1087.
- 11) a) V. Jurčík, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2509-2511; b) O. Songis, C. S. J. Cazin, *Synlett* **2013**, *24*, 1877-1881.
- 12) a) K. Shimamoto, Y. Sunada, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3761-3765; b) R. Usui, Y. Sunada, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8464-8467.