

燃料電池における白金使用量の最小化を実現する平面状ナノ白金集積体の開発

東京大学生産技術研究所 物質・環境系部門 准教授 砂田祐輔

1. 緒言

多数の金属原子がナノサイズに集積された金属ナノ粒子は、多様な触媒機能を示すことが知られており、多くの分野で活用されている。例えば、数百～数千個程度の白金原子が球状に集積された粒径が数ナノメートル程度の白金ナノ粒子は、燃料電池用触媒や有機合成用触媒等として広く用いられている。また、白金と同族であるパラジウムから構成されるパラジウムナノ粒子も同様に、特異かつ多様な触媒機能を示すことが知られており、工業的・実験室的にも汎用されている。

このように多くの金属集積体が触媒として用いられているが、これらの大部分において、白金やパラジウム・ロジウム・イリジウム等の貴金属が用いられている。しかし、これらの貴金属類は希少資源であるため高価であり、また埋蔵量に制限があることから、燃料電池等に代表される触媒において使用する貴金属量の最小限化を達成する技術の開発が強く望まれている。一般に触媒として用いられる金属ナノ粒子においては、表面近傍に位置する金属原子が触媒機能の大部分を司っており、内部に位置する金属原子は機能発現に大きく関与しないことが近年の研究で明らかにされている。そこで、適切な活性金属表面を「切り取って活用する」ことができれば、最小量の貴金属の使用による触媒機能の発現が可能となると見込まれるが、現在まで方法論が全く未開拓であり、活性表面の機能を持つ金属集積体を設計・合成・利用することは困難であった。

そこで本研究では、活性表面の構造・機能を規範とする金属集積分子の開発と触媒機能発現を目的とした研究を行った。特に、広い比表面積を持ちうる平面状構造を持つ金属集積体の構築に着目し、これらの高効率な合成法を開発することを研究目的とした。

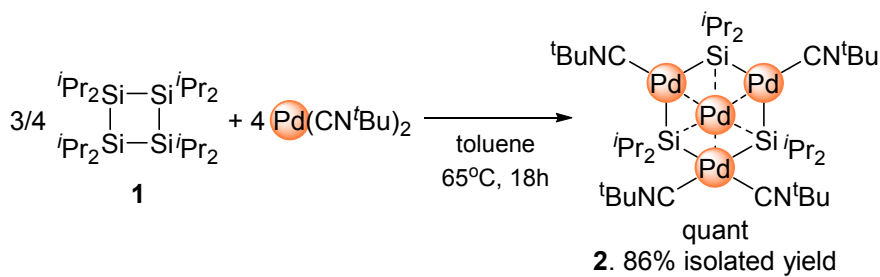
2. 結果

2-1. 平面状構造を持つパラジウム 4 核クラスター分子の構築

我々は最近、複数のケイ素-ケイ素結合を有する環状有機ケイ素化合物を、金属種を集積する鑄型分子として活用することで、鑄型分子の構造を反映した金属集積分子の構築が可能であることを見出している。¹この手法では、低原子価遷移金属種を前駆体として用い、複数のケイ素-ケイ素結合へと連続的に金属種を挿入させることで、容易に金属集積が可能である。さらに本手法は、鑄型となる有機ケイ素化合物におけるケイ素-ケイ素結合の数により、集積される金属種の数が規定される、という特徴を有する。この知見を基に本研究ではまず、ケイ素-ケイ素結合を持つ環状有機ケイ

素化合物を鑄型分子として用いた、平面状構造を持つ金属集積体の合成についての検討を行った。

金属種としてまず、これまでの我々の予備的な知見もあり、かつ白金と同族であるため類似の反応性を示すことが知られているパラジウムに着目して研究を行った。まず、低原子価パラジウム種として、ケイ素-ケイ素結合への挿入活性を示すことが知られている”Pd(CN^tBu)₂”を用い²、鑄型分子として計4つのケイ素-ケイ素結合を有する環状有機ケイ素化合物 **1** との反応を、窒素雰囲気下、トルエン中、65°C、18時間の条件で行った。反応終了後、溶媒を減圧下で留去後、ペンタンを用いて生成物を抽出し、-35°Cで再結晶を行うことで、4原子のPdから構成されるPd₄クラスター分子 **2** を収率86%で黄色結晶として得た(Scheme 1)。この分子においては、計4つのCN^tBu配位子がエッジ部分に位置するパラジウムに配位しており、クラスター全体の価電子数は54電子であるため、配位不飽和性を示すクラスターであることがわかった。



Scheme 1 Synthesis of planar Pd₄ cluster **2** by the reaction of cyclic organotetrasilane **1** with Pd(CN^tBu)₂.

Pd₄クラスター分子 **2** の構造は、¹H, ¹³C NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析、ならびに単結晶 X 線構造解析により決定した。Pd₄クラスター分子 **2** の分子構造を Figure 1 に示すが、4つのPd原子がいずれもほぼ同一平面状に存在することがわかった。また、パラジウム間を架橋する3つのケイ素部位も、Pd₄原子から構成される同一平面上に位置することも併せて明らかとなった。このPd₄クラスター分子 **2** において、パラジウム-パラジウム間の距離は、いずれも一般的な金属間結合の範囲内にあり、4つのパラジウム原子間はいずれもお互いに結合性相互作用を持っていることが見出された。なお、Pd(3)-Pd(4)の距離(2.7523(5) Å)は他と比べてやや伸長しているが (Pd(1)-Pd(4) : 2.6812(6) Å、Pd(2)-Pd(4) : 2.6778(6) Å)、これはPd(3)に配位している二つのCN^tBu配位子による強いπ逆供与により、Pd(3)がやや電子欠損になっているためであると考えられる。

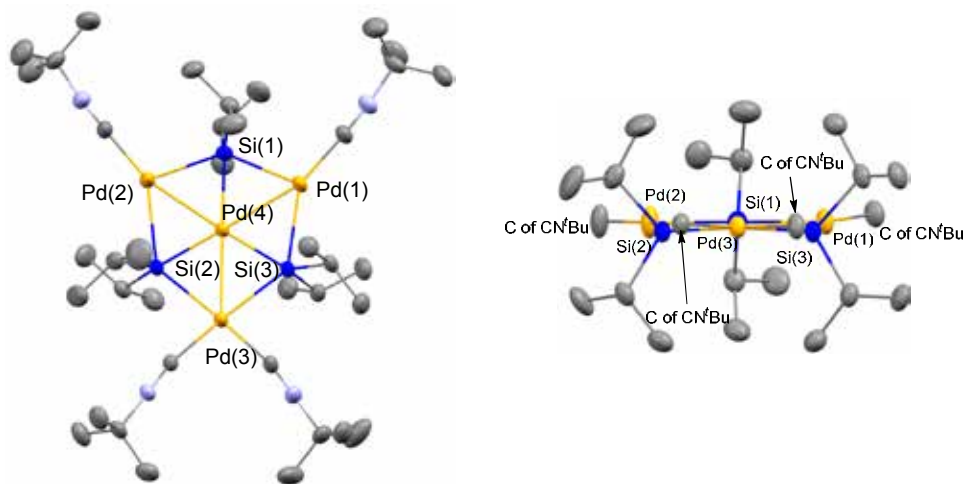


Figure 1 Molecular structure of **2** with 50% probability ellipsoids.
Top view (left) and side view (right).

単結晶 X 線構造解析により決定された固体(結晶)での分子構造においては、Pd(1)、Pd(2)上には、1 分子の CN^tBu 配位子を有するのに対し、Pd(3)上には 2 分子の CN^tBu が配位した構造を有している。すなわち固体状態では、Pd(3)-Pd(4)-Si(1)を軸とする 2 回回転軸を有した構造であり、Pd(1)と Pd(2)は等価であるが、Pd(3)とは非等価な構造であることが分かる。IR スペクトルにおいても、パラジウム上に配位している CN^tBu に帰属される吸収が 2125, 2103, 2065 cm⁻¹に 3 本観測され、単結晶 X 線構造解析の結果と矛盾しないことが示されている (Figure 2)。

一方、Pd₄ クラスタ **2** を toluene-d₈ に溶解させた溶液の ¹H NMR スペクトルにおいては、室温下での測定では、CN^tBu 部分の ^tBu 基に由来する Me 基は全て等価に 1 本のシングレットとして観測された。すなわち室温下においては、Pd(1), Pd(2), Pd(3)ユニットは全て等価として観測されている。これは、あるパラジウム原子上か

ら隣に位置するパラジウム原子上への CN^tBu 配位子の移動過程が存在し、この過程が室温条件下においては、NMR タイムスケールよりも速く進行していることが推察された。そこで、toluene-d₈ に溶解させたクラスタ **2** の溶液の ¹H NMR スペクトルを、室温から -90°C までの温度領域で測定したところ、温度を下げるに従って ^tBu 部分の

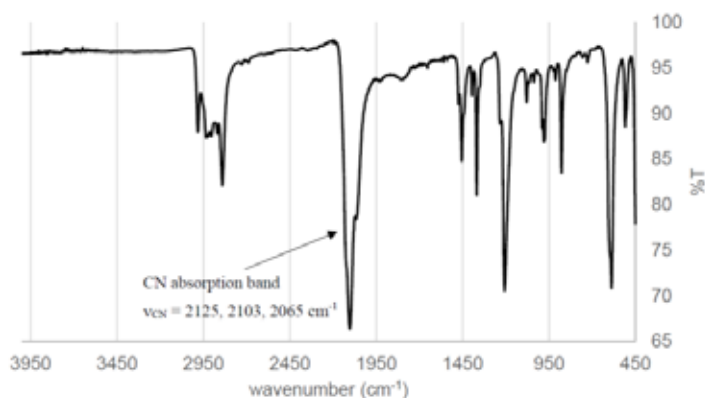


Figure 2 IR spectrum of **2**.

Me 基に由来するシグナルのブロードニングが起こり、さらに低温下においては、^tBu 部分の Me 基に由来するシグナルが 2 本観測された。これらのスペクトルの変化は、低温下においては、CN^tBu 配位子のパラジウムユニット間の移動過程が遅くなり、その結果、二種類の非等価なパラジウム上に配位した CN^tBu 配位子が、それぞれ独立のシグナルとして観測されたことを示している。同様に、ケイ素部位上の二つの ⁱPr 基に由来するシグナルについても、室温下では ⁱPr 基に由来する 1 対のシグナルのみが観測されたが、-90°C の条件下においては、3 本のシグナルとして観測されたことも併せて確認している (Figure 3)。すなわち低温下

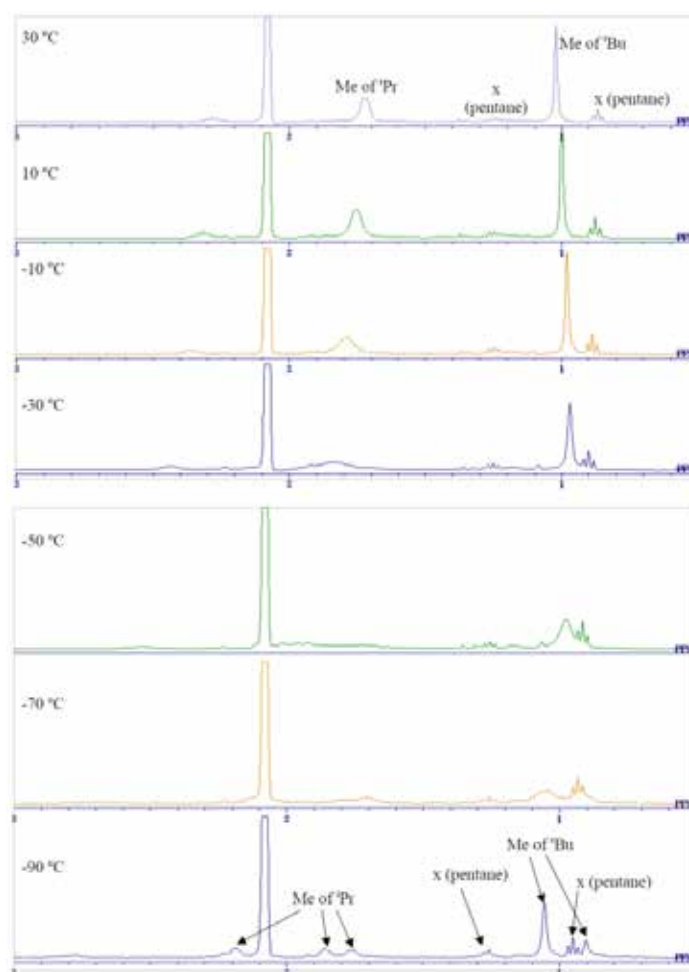


Figure 3 Variable temperature ¹H NMR

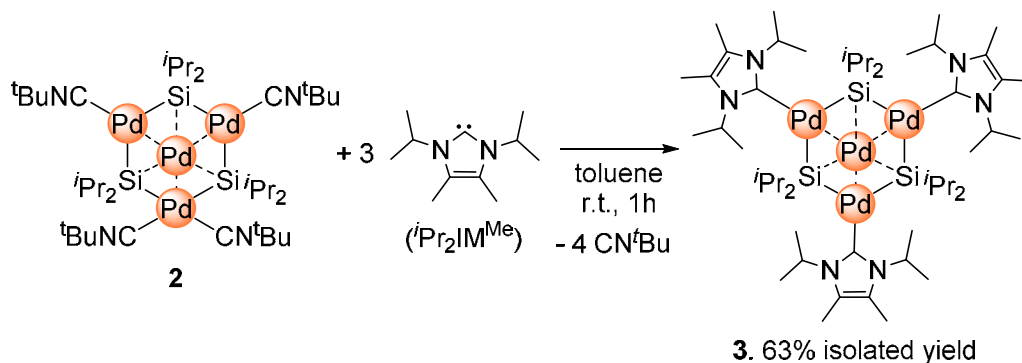
においては、液体状態においても固体状態と同様の構造を有していることが示された。

2-2. 平面状構造を持つパラジウム 4 核クラスター分子における配位子交換

次に、Pd₄ クラスター分子 **2** における、4 つの CN^tBu 配位子の交換反応を行った。上述した通り、Pd₄ クラスター **2** は 54 電子クラスターであり、配位不飽和であることから触媒機能を示すことが期待される。一方、より高度に配位不飽和なクラスターへと誘導することができれば、より高活性を示す触媒として機能することが考えられる。そこで、Pd₄ クラスター **2** の 4 つの CN^tBu 配位子を、立体的にかさ高い配位子である ^tPr₂IM^{Me} へと交換することで、より配位不飽和性の高いクラスター分子への変換を行った。

Pd₄ クラスター **2** をトルエンに溶解し、室温下で **2** に対し 3 当量の ^tPr₂IM^{Me} を加えた。その後、室温下で 1 時間攪拌後、減圧下で溶媒を留去した後に、再度トルエンに溶解させ、室温下で 1 時間攪拌を行った。この間、反応溶液は濃橙色から濃赤褐色へと変化し、反応が進行していることが推察された。反応終了後、溶媒を減圧下で留去

した後、ペンタンで生成物を抽出し、 -40°C で冷却し再結晶を行うことで、新たな Pd_4 クラスター分子 **3** を収率 63 % で褐色粉末として得た (Scheme 2)。



Scheme 2 Synthesis of Pd_4 cluster **3** via ligand exchange.

Pd_4 クラスター分子 **3** の構造は、クラスター **2** と同様に、 ^1H , ^{13}C NMR スペクトル、元素分析、ならびに単結晶 X 線構造解析により決定した。 Pd_4 クラスター分子 **3** の分子構造を Figure 4 に示すが、 Pd_4Si_3 から構成される主骨格が保持されたまま生成物が得られていることが分かる。また、4 つの Pd 原子がいずれもほぼ同一平面状に存在することがわかった。この Pd_4 クラスター分子 **3** において、パラジウム–パラジウム間の距離は、 $2.6991(8)\text{--}2.7030(7)\text{ \AA}$ となっており、一般的な金属間結合の範囲内にあり、4 つのパラジウム原子間はいずれもお互いに結合性相互作用を持っていることが見出された。

この分子はクラスター **2** と異なり、エッジ部分に位置する 3 つのパラジウム原子 ($\text{Pd}(1)$, $\text{Pd}(2)$, $\text{Pd}(3)$) 上には、それぞれ一分子の $i\text{Pr}_2\text{IM}^{\text{Me}}$ 配位子のみを有していることが明らかとなった。すなわち、このクラスター分子 **3** の全価電子数は 52 電子であり、クラスター **2** と比べてより高度に配位不飽和であることが明らかとなった。

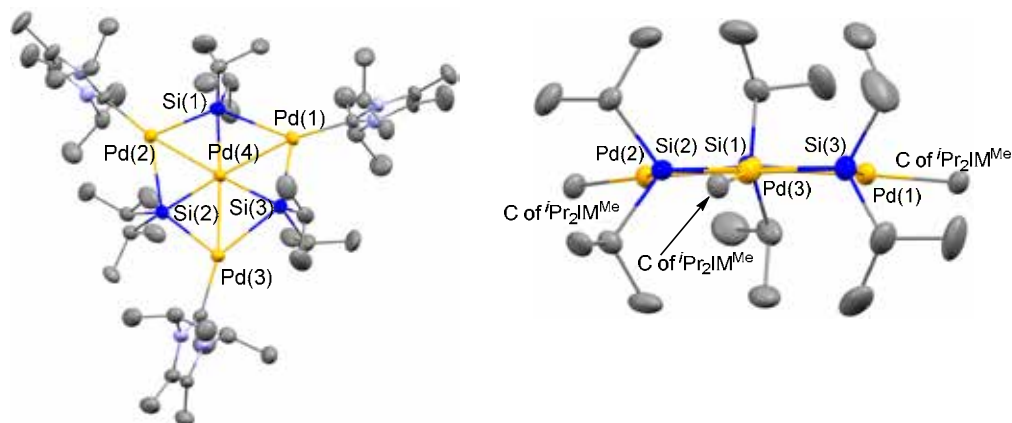


Figure 4 Molecular structure of **3** with 50% probability ellipsoids. Top view (left) and side view (right).

この Pd₄ クラスタ分子 **3** の C₆D₆ 溶液における ¹H NMR スペクトルでは、ⁱPr₂IM^{Me} 配位子の ⁱPr 基、Me 基に由来するピークはそれぞれ 1 種類のみ観測された。また、ケイ素ユニット上の ⁱPr 基に帰属されるシグナルも 1 種類のみ観測されている。すなわちこの分子は、Figure 4 に示す固体状態での構造と同様に、溶液状態においても Pd(4) を中心に、紙面に対し垂直な 3 回回転軸を有する構造であり、エッジ部分に位置する 3 つのパラジウムユニットは等価であることが示された。

2-3. 平面状構造を持つパラジウム 4 核クラスタ分子の触媒機能

次に、Pd ナノ粒子等のパラジウム集積体を触媒とする代表的な触媒反応であるアルケンの水素化反応を反応プローブとすることで、Pd₄ クラスタ分子の触媒機能について、評価した。

末端アルケンである 1-octene を用いて、触媒量の Pd₄ クラスタ分子の存在下、1 気圧の水素雰囲気下で反応を行ったところ、反応は速やかに、かつ定量的に進行し、水素化生成物である *n*-octane のみを与えた。他の置換アルケンを用いても、同様の条件下で反応を実現できることを併せて見出している。これら一連の結果より、Pd₄ クラスタ分子は、高い触媒機能を示すことを見出した。

2-4. 白金集積分子の合成への展開

ここまでの研究において、前駆体としてパラジウム化合物を用いた金属集積法を開発し、平面状構造を持つ Pd₄ クラスタ分子の合成に成功した。同様の合成戦略に基づき、ケイ素-ケイ素結合に対し挿入活性を示す白金化合物を金属前駆体として用いることで、適切な構造・金属数から構成される白金集積分子の構築についての検討を行っており、最近、予備的ではあるが、白金クラスタ分子の構築が可能であることも見出している。今後、パラジウム集積分子の構築における知見を基に、一連の白金集積分子の開発と機能開拓へと展開する予定である。

3. 結言

本研究では、複数のケイ素-ケイ素結合を有する環状有機ケイ素化合物を、金属種を集積するための鋳型分子として用いることで、高効率的に金属集積分子の合成が可能であることを確立した。特に本研究では、平面状金属集積分子の構築に注力し、4 原子のパラジウムから構成される平面状 Pd₄ クラスタ分子の構築法を確立した。また、この分子の固体状態ならびに溶液状態における構造の詳細を明らかにするとともに、配位子交換による反応性の検証を行った。得られた結果を基に、Pd₄ クラスタ分子の触媒機能に関する評価を行い、アルケンの水素化を温和な条件下で高効率的に達成可能な、高い触媒活性を示すことを見出した。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団のご支援のもと行われました。ここに深く感謝の意を表します。

5. 参考文献

1. Sunada, Y.; Haige, R.; Otsuka, K.; Kyushin, S.; Nagashima, H. *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 3014/1-3014/7.
2. (a) Suginome, M.; Kato, Y.; Takeda, N.; Oike, H.; Ito, Y., *Organometallics* 1998, **17**, 495-497. (b) Suginome, M.; Oike, H.; Park, S. -S.; Ito, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996, **69**, 289-299.

6. 研究発表

6-1. 査読付き論文

Sunada, Y.; Taniyama, N.; Shimamoto, K.; Kyushin, S.; Nagashima, H. Construction of a Planar Tetrapalladium Cluster by the Reaction of Palladium(0) Bis(isocyanide) with Cyclic Tetrasilane, *Inorganics* **2017**, *5*, 84, DOI: 10.3390/inorganics5040084.

6-2. 学会発表

1. Sunada, Y., "Template Synthesis of the Planar Palladium Cluster Molecules", International Symposium on Pure and Applied Chemistry (ISPAC) 2017, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017.6.8.
2. Sunada, Y., "Synthesis of palladium nanosheets by using the cyclic polysilane as the template", CNRS Seminar, Toulouse, France, 2017.2.29.
3. 砂田祐輔、灰毛遼平、谷山暢啓、大塚恭平、久新荘一郎、永島英夫、環状有機ケイ素化合物を活用した平面状 Pd クラスターの鑄型合成、錯体化学会第 67 回討論会、北海道大学、札幌、2017.9.18.
4. 砂田祐輔、灰毛遼平、谷山暢啓、大塚恭平、久新荘一郎、永島英夫、環状有機ケイ素化合物を鑄型とする Pd クラスターの合成、第 64 回有機金属化学討論会、東北大学、仙台、2017.9.3.
5. 砂田祐輔、大塚恭平、久新荘一郎、永島英夫、環状ケイ素化合物を鑄型とする平面状パラジウムクラスター分子の合成、第 6 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム、2017.7.4.