

原子・分子の自在配列と特性・機能  
2020 年度採択研究者

2021 年度 年次報告書
------------------

砂田 祐輔

東京大学 生産技術研究所  
准教授

ケイ素鑄型分子を活用した金属自在集積

## § 1. 研究成果の概要

本研究では、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であるオリゴシラン類を鋳型として用い、ケイ素—ケイ素結合への金属種の連続的な挿入を鍵過程とする、一連の金属ケイ化物クラスターの合成と機能開発を行うことを目的としている。本年度はまず、4 つもしくは5 つのケイ素—ケイ素結合から構成され、平面状構造を持つとみなすことができる cyclotetrasilane もしくは cyclopentasilane を鋳型として用い、パラジウム前駆体と反応させることで、計 7 原子のパラジウムから構成されるクラスターを選択的に合成できることを見いだした。併せて反応中間体の捕捉の試みを行ったところ、5 原子および6 原子のパラジウムから成る平面状クラスターが中間生成物として存在していることも見いだした。一方、cyclotetrasilane とニッケル種との反応では、ニッケル 2 核クラスター反応場において、配位子として用いたイソシアニドの炭素—窒素 3 重結合の切断がまず進行し、さらにニッケル種を増核させることで、2 分子のイソシアニドの denitrogenative reductive coupling による新たな炭素—炭素 3 重結合の形成が、ニッケル 5 核クラスター骨格上で進行することを見いだした。本反応は、不活性な炭素—窒素 3 重結合の活性化と、新たな炭素—炭素 3 重結合形成が金属クラスター反応場上で連続的に進行する初めての例である。一方、ケイ素上にホスフィン部位を導入したジシランを鋳型分子として新たに開発し、これと低原子価パラジウム種との反応から、ケイ素—ケイ素結合へのパラジウム種の挿入と、ホスフィン部位からのパラジウムへの配位、および配位子の骨格変換が進行することで、パラジウム 3 核クラスターが得られることを見いだした。同様の鋳型分子はイリジウム種とも容易に反応し、ケイ素—ケイ素結合にイリジウム種が挿入した生成物を高収率で与えた。得られた生成物は、アルキンの (*E*)-選択的水素化に対し高い触媒活性を示すことも明らかにした。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Nuclearity Expansion in Pd Clusters Triggered by the Migration of a Phenyl Group in Cyclooligosilanes”, *Chemical Communications*, 57, 7649–77652, 2021
- 2) “A Triangular Palladium Cluster from the Activation of the Si-Si bond in a Disilane with Phosphine Pendants”, *Inorganic Chemistry*, 60, 15101–15105, 2021
- 3) “An Iridium Complex with a Phosphine-Pendant Silyl Ligand as an Efficient Catalyst for the (*E*)-Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes”, *European Journal of Organic Chemistry*, 10, e202101563, 2022
- 4) “Metalation-Induced Denitrogenative Reductive Coupling of Isocyanides on a Silylene-Bridged Nickel Cluster”, *Chemical Science*, 13, 4115–4121, 2022
- 5) “Construction of Planar Palladium Clusters with the Aid of Organosilicon Templates and Their Catalytic Performance Toward Hydrogenation”, *Accounts of Materials & Surface Research*, 6, 91–97, 2021