

原子・分子の自在配列と特性・機能  
2020年度採択研究代表者

2022年度  
年次報告書

砂田 祐輔

東京大学 生産技術研究所  
教授

ケイ素鑄型分子を活用した金属自在集積

## 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、金属ケイ化物クラスターの合成と機能開発を目的としている。これまでのケイ素鋳型分子を用いた検討において、ケイ素上に 2 つの置換基を持つ”SiR<sub>2</sub>”ユニットから構成される鋳型分子は、金属前駆体との反応によって、平面状に複数の金属種が集積された金属ケイ化物クラスターを選択的に与えることを見出している。この知見に基づき本年度は、適用可能な鋳型分子の拡張を指向し、ケイ素と同族の高周期 14 族元素であるゲルマニウムおよびスズから構成される鋳型分子を活用したクラスター合成に関する検討を行った。まずゲルマニウム上に 2 つの置換基を持つ”GeR<sub>2</sub>”を構成要素とする Ge<sub>6</sub>Me<sub>12</sub> を鋳型として用い、低原子価パラジウム前駆体である[Pd(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> との反応を行ったところ、Pd<sub>6</sub>Ge<sub>4</sub> 平面と Pd<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> 平面の 2 種の平面から構成され、これらが分子内で直交するよう配置された、特異な構造を有する金属クラスターが選択的に得られることを明らかにした。本クラスターにおいて、”GeR<sub>2</sub>”ユニットは、Pd<sub>6</sub>Ge<sub>4</sub> 平面と Pd<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> 平面の構造を効果的に支持するとともに、面間の Pd-Ge 結合も形成することで、直交平面構造という特異構造の構築を実現している。一方、スズ原子上に 2 つの置換基を持つ”SnR<sub>2</sub>”ユニットから構成される鋳型分子である SnMe<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub> を用いた[Pd(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> との反応においても、同様に 2 つの Pd<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub> 平面が直交した構造を有する金属クラスターが選択的に得られることを見出した。本クラスターにおいても、スズ原子が同一平面内および面間の Pd-Sn 結合を形成することで、特異構造の構築を可能にしている。一連の検討から、ゲルマニウムやスズから成る鋳型分子を用いることで、これらの原子が示す多配位性を反映して、平面構造を基本骨格としつつも、全体として特異な構造を持つ金属クラスターが得られることを見出した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) ““Template synthesis” of discrete metal clusters with two- or three-dimensional architectures”, Yusuke Sunada, Kazuya Yamaguchi, and Kosuke Suzuki, *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 469, 214673.
- 2) “Discrete Palladium Clusters That Consist of Two Mutually Bisecting Perpendicular Planes”, Naoya Kojima, Misaki Katoa, and Yusuke Sunada, *Chemical Science*, 2022, 13, 7610-7615.