

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 16 日現在

機関番号：33924
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04837
研究課題名(和文) 錯体化学的アプローチによる金属サブナノクラスターの発生・担持法の開発と触媒機能
研究課題名(英文) Development of generating and immobilization method for metal sub-nanoclusters by an organometallic approach and their catalytic functions
研究代表者
本山 幸弘 (Motoyama, Yukihiro)
豊田工業大学・工学部・教授
研究者番号：20283492
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、現在広範に研究されているナノサイズより小さなサブナノサイズ(1 nm以下)の金属クラスターに着目し、その前駆体となる金属錯体の精密設計を基盤とした錯体化学的アプローチにより金属サブナノクラスターを発生させ、実践的な不均一系触媒反応へと展開したものである。主な成果として、活性炭やジビニルシロキサン存在下で白金オレフィン錯体に常温・常圧で水素を作用させると芳香環の水素化に有効なPtクラスターが発生すること、ジルコニアに固定化した酢酸パラジウムから常温・常圧の水素雰囲気下で発生するPdクラスターがカルボニル化合物を用いるアミンの還元的N-アルキル化の優れた触媒となることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
ナノサイズの担持型金属クラスター触媒は持続可能な社会の発展を支える化学という観点から環境調和型物質製造プロセスを実現する鍵となっているが、さらなるクラスターサイズの制御による活性や効率の向上のみならず、新たな機能の開拓が望まれている。その1つの手段として現在広範に研究されている「ナノサイズ」より小さな、いわゆる「サブナノサイズ(1 nm以下)」の金属クラスターの科学が挙げられる。このサブナノクラスターの発生法の確立と特長(安定性、触媒機能)を明らかにすることは環境調和型物質合成に不可欠であり、本研究成果は新たな設計指針の提供とともに「超微小金属クラスター科学」の道を切り開くものと考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on the subnano-sized (1 nm or less) metal clusters which are generated from well-designed metal complexes, and the application of these metal clusters to a practical heterogeneous catalytic reaction, especially hydrogenation and hydrosilylation of multiple bonds. The representative results are as follows: 1) Pt clusters generated from platinum olefin complexes by the treatment with atmospheric hydrogen at ambient temperature in the presence of activated carbon or some divinylsiloxane derivatives act as efficient arene hydrogenation catalyst of functionalized aromatic compounds under mild conditions. 2) It was also revealed that Pd clusters, generated by treatment of palladium acetate complex supported on zirconia with atmospheric hydrogen at ambient temperature, showed excellent catalytic activity towards reductive N-alkylation of amines by using carbonyl compounds as an alkylation reagent.

研究分野：有機合成化学

キーワード：金属錯体 金属クラスター 不均一系触媒 水素化 ヒドロシリル化

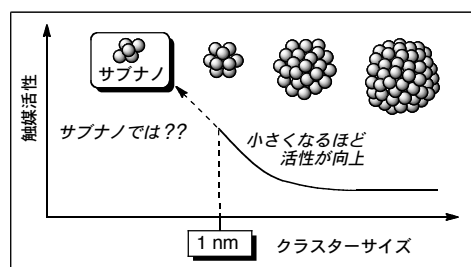
1. 研究開始当初の背景

数個以上の金属原子の集合体である金属クラスターは、有機合成用触媒や燃料電池用電極触媒などの様々な産業において今後の飛躍的な利用拡大が予想されているが、次世代の産業と技術革新の基盤を構築して持続可能な世界を支えていくためには、担体や担持手法を含めた金属クラスターの精密な構造制御を達成しつつ、その基礎的物性や特長を明らかにする必要がある。特に有機合成用触媒においては、回収・再使用性や稀少資源の有効活用といった観点から、今後の環境調和型物質製造プロセスを開発する「鍵」となるであろう。金属クラスター触媒の合成は、一般に金属塩の還元ならびに金属錯体の熱および水素化分解で行われる。その際、生成したクラスターの凝集に伴う機能の低下を防ぐために、担持型触媒では活性炭やシリカ、アルミナ等の酸化物担体、可溶性コロイド型触媒では安定化剤として界面活性剤が必要となる。

金をナノサイズにすることで触媒活性が発現することを春田らが報告して以来、金属ナノクラスターは世界中で精力的に研究されてきた。さらに近年の分析技術の進歩も相まって、クラスターをナノサイズ(1 nm = 10⁻⁹ m)まで微小化すると、その表面積の増大に伴いクラスター表面における化学反応が極めて効率的に進行することが明らかにされてきた。

それ以降、ナノサイズの金属クラスターを担持した不均一系触媒は、次世代に必須の環境適合型合成プロセスを実現する鍵と考えられており、これまでに申請者も含めて様々な担体と組み合わせることで多くの触媒ならびに反応が開発されてきた。同様に均一系分子触媒としては、2-4核の金属クラスターの触媒機能も詳細に検討されている。しかしこれらの中間的存在であり、次世代を担うべく期待されている「サブナノサイズ」の金属クラスターについては、その有用性は認識されているものの、実用的な反応としての報告例は小林ら(東大)の有機高分子を用いた「カルセランド型 Pd 触媒」のみである。

ここで興味を惹かれるポイントとして「さらに微小な、すなわちサブナノサイズ(1 nm 以下)のクラスター」の触媒機能が挙げられる。つまり「活性」の観点ではどのサイズにおいて最大となるのか？、さらに「化学的安定性(担体との相互作用)」や「化学選択性」とクラスターサイズの相関は？、という点が学術的な問いである。



既に申請者は、表面がナノ構造制御された3種の炭素ナノ繊維を用い、カルボニルやオレフィン配位子とする有機金属錯体の穏和な熱分解を組み合わせた独自の手法(ナノ on ナノ アプローチ)により、水素化反応に対し優れた触媒機能を有する様々な金属ナノクラスターの開発を行ってきた。その触媒合成過程において、Pt クラスターの担持条件下では芳香環の水素化に高活性を示すものの、生成した担持型ナノクラスターでは顕著に触媒活性が低下することを見出した。この結果は、担持したクラスターと比較して極めて高活性な触媒種が反応系中で発生していることを示唆している。また、担持型 Pd クラスターを用いたカルボン酸誘導体とヒドロシランの反応機構解析から、触媒活性種は担体上の Pd 種ではなく、担体から溶出した可溶性 Pd クラスターであること、さらに活性炭上に担持・回収したクラスターは透過型電子顕微鏡では確認できないサイズ、すなわちサブナノスケールであることを明らかにしている。

2. 研究の目的

高活性な微小金属クラスターの安定性は用いる担体の表面や電子構造だけでなく、クラスター前駆体である金属種やクラスターの発生法にも大きく依存する。既に申請者は、有機金属錯体に対し水素やヒドロシランを作用させると極微小金属クラスターが発生すること、炭素担体上に固定化されたナノクラスターに対しヒドロシランを作用させると可逆的に可溶性サブナノクラスターが自己再生することを見出している。

本研究では、まずクラスターの合成前駆体として用いる金属錯体の精密設計を基盤としてサブナノサイズの金属クラスターの創製手法を確立し、分析化学と精密合成化学の両面から担体構造と担持金属種の形状や触媒機能の相関等を解明する基礎科学研究、および実践的なもの創りを実現しうる触媒的分子変換反応へと展開する応用研究を平行して推進する。そして最終的には有機合成用の触媒のみならず、様々な分野への活用も期待されている「金属サブナノクラスター」の新たな設計指針を提供することを目標とする。

3. 研究の方法

本研究では、まずクラスターの合成前駆体として用いる金属分析化学と精密合成化学の両面から担体構造と担持金属種の形状や触媒機能(触媒活性、化学選択性、安定性や再利用性)の相関等のサブナノクラスターの機能を解明する基礎的な科学研究を系統的に行う。反応としては「多重結合部の還元反応」、特に水素化ならびにヒドロシリル化反応を検討し、実践的なもの創りを実現しうる不均一系触媒反応へと展開する。その後、反応系への金属溶出量の解析や再

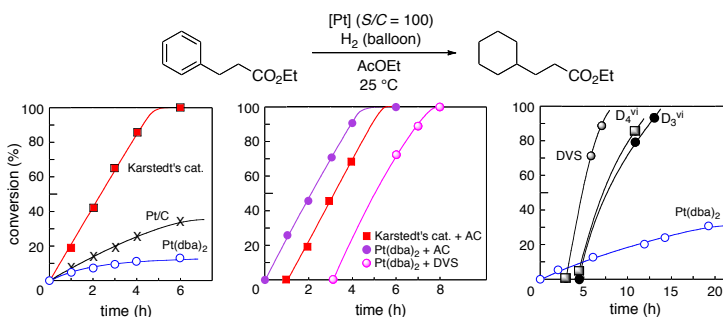
利用性を含めた触媒機能の全容を明らかにし、目的とする反応にテーラーメイドな還元反応における触媒設計指針を確立する。

4. 研究成果

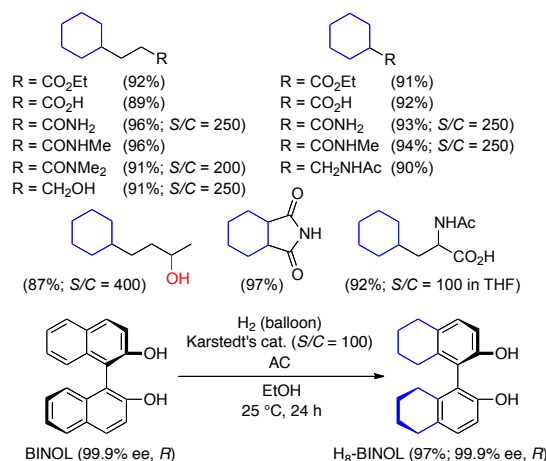
(1) 発生期の微小白金クラスター水素化触媒機能

① 芳香環の水素化：これまでに当研究室では、表面微細構造が制御された炭素ナノ繊維 (CNF) に担持した Ru や Rh ナノクラスター (M/CNFs) が、芳香環の水素化反応において高活性かつ高耐久性を示すことを報告している。しかし CNF は合成にコストがかかること、大量合成に向きにくいこと、Ru/CNFs では水素圧が 30 気圧必要なこと、Rh/CNFs は常温・常圧で反応が進行するものの基質汎用性に欠けていた。今回、活性炭 (AC) 等の添加剤の存在下、0 価の白金オレフィン錯体の溶液を 1 気圧の水素で処理することで、芳香環の水素化に高活性な触媒種が発生することを見出した。

まず種々の白金種を用い、3-フェニルプロピオン酸エチルの水素化における添加剤の効果について検討した。その結果、Karstedt's 触媒では速やかに反応が進行すること、Pt (dba)₂ 錯体では途中で白金ブラックが生成して反応が停止すること、しかし活性炭 (AC) や 1,3-ジビニルテトラメチルシロキサン (DVS) 存在下では、Pt (dba)₂ 錯体を用いても反応が完結することを見出した。さらに環状のビニルシロキサン類 (D₃^{vi} や D₄^{vi}) でも活性炭や DVS と同様の効果が確認された。なお、シロキサン類を添加した系では生成物中に微量の白金種が含まれることから、添加剤として活性炭を用いる方が有効である。

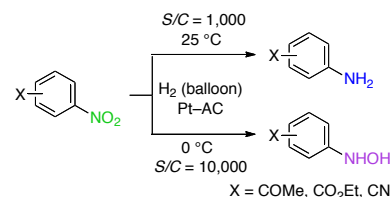


本白金触媒系は、常温・常圧の水素雰囲気下でアルコールやカルボン酸、エステル、アミド等の官能基を有する広範な芳香族化合物に対しても適応可能である。一方、アミノ基 (-NH₂) は触媒被毒となるためか反応は全く進行しないが、対応するアミド化合物に変換することで収率良く脂環式化合物が得られる。また、ピリジンの反応も速やかに進行するが、二座配位子となるビピリジンはクラスター化せずビピリジン錯体となるため、全く反応しない。なお、本反応条件下ではカルボニル基も還元されるため、ケト基を有する芳香族化合物は対応するアルコール体として得られる。



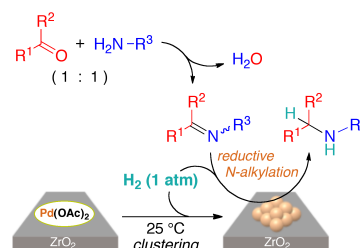
なお、本反応系はグラムスケールの反応にも適応可能であり、さらに光学活性なビナフトール (BINOL) の還元では光学純度を損なうことなく H₈-BINOL が高収率で得られる。

② ニトロ基の還元：上記の Pt-AC 系はニトロ基の還元によるアミン生成にも有効である。例えばベンジル基、シアノ基、カルボニル基などの置換基を残したまま選択的に置換アニリン誘導体が合成できる。さらに反応条件を適宜選択することでアニリン誘導体だけでなく、ニトロ基の部分水素化体であるヒドロキシルアミンも高選択的に合成可能である。



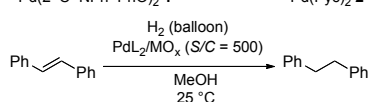
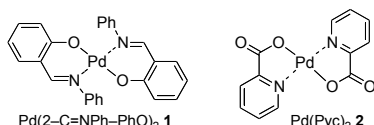
(2) 発生期の微小パラジウムクラスターの水素化触媒機能

③ 還元的 N-アルキル化：広く工業的にも使用されている市販の活性炭担持パラジウムは幅広い官能基に対して還元能を示すことから、化合物選択性に優れた触媒の開発が求められている。当研究室で開発した CNF 担持金属ナノクラスター (M/CNFs) が高い水素化活性かつ優れた再利用性を示すことを報告している。さらに最近、ジルコニア (ZrO₂) 上に固定化した酢酸パラジウム, Pd(OAc)₂, を常温・常圧の水素で処理すると Pd ナノクラスター (Pd/ZrO₂) を形成すること、得られた Pd/ZrO₂ はイミンの還元は速やかに進行するもののアルデヒドやケトンはほとんど還元されないことを見出していった。そこでカルボニル化合物をアルキル化剤とするアミンの還元的 N-アルキル化反応へ展開し、常温・常圧の水素雰囲気下、基質比 1:1 で対応するアルキル化体が高収率で得られることを見出した。



④ ニトロアルケンのアルケン選択的還元：上記 Pd(OAc)₂ 由来の Pd/ZrO₂ 系において、クラスター前駆体の触媒機能に及ぼす効果について検討した。その結果、まず従来の Pd(OAc)₂ から調整した Pd/ZrO₂ と比較して、サリチルアルデヒドとアニリンから合成されるフェノキシミン型錯体 **1**, Pd(2-C=NPh-PhO)₂, とピリジンカルボン酸錯体 **2**, Pd(Pyc)₂, から調整した Pd/ZrO₂ のアルケンに対する水素化活性は若干向上すること、さらに担体を ZrO₂ から TiO₂ に変えると活性が 10 倍以上向上することが明らかとなった。さらに興味深い点として、溶媒効果が挙げられる。

一般に接触水素化反応では高極性溶媒、特に活性プロトンを含むアルコール系溶媒で高い活性を示すことが知られている。しかし Pd(OAc)₂ から調整した Pd/TiO₂ は MeOH, AcOEt, THF, DME では TOF が 450–620 で大きく変わらないこと、一方で Pd(2-C=NPh-PhO)₂ から調整した Pd/TiO₂ は MeOH, AcOEt, THF では TOF が 500–560 程度であるが DME 中では 34 まで極端に低下することを見出した。



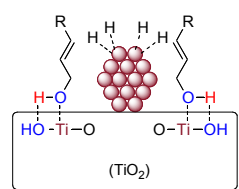
PdL ₂ /MO _x	TOF (h ⁻¹)
	32
	43
	42
	449
	556

TOF = mol (substrate) / mol (Pd)

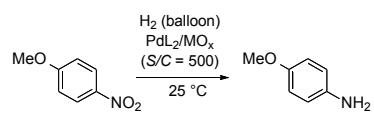
substrate	TOF (h ⁻¹)	
	Pd/TiO ₂	Pd/C
Ph-CH=CH-CO ₂ Et	458	493
Ph-CH=CH-OAc	938	955
Ph-CH=CH-OH	1,482	356
Ph-CH=CH-CH ₂ OH	2,098	1,569
Ph-CH=CH-CONH ₂	1,590	425
Ph-CH=CH-OMe	2,551	941

TOF = mol (substrate) / mol (Pd)

官能基化されたアルケンの水素化反応では、特にフェノキシミン型錯体 **1** 由来の Pd/TiO₂ を用いると、水酸基や 1 級アミド基などの活性水素を有する基質に対し高い水素化活性を示すことも見出した。この結果は、金属酸化物表面上に存在する水酸基に対し、基質の水酸基やアミド基の活性水素が水素結合やLewis酸-塩基の配位結合を形成することが可能であるため、図に示すように活性水素近傍に存在するアルケン部の水素化反応が隣接基効果により容易に進行したものと考えている。



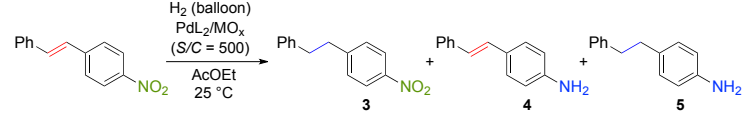
さらに種々の多重結合を有する官能基に対する水素化反応を検討した。その結果、Pd(OAc)₂ や Pd(Pyc)₂ から調整した Pd/ZrO₂ ではアルケン (C=C) 以外にもホルミル (H-C=O) 基やイミノ (H-C=NR) 基、芳香環ニトロ化合物 (Ar-NO₂) に対しても水素化活性を示した。ところが特にフェノキシミン型錯体 **1** 由来の Pd/ZrO₂ を用いると水素化活性が低下すること、特に芳香環上のニトロ基に対する水素化還元能はメタノール中でも極めて遅く、酢酸エチル溶媒中では反応がほとんど進行しないことを見出した。一方、錯体 **1** から調整した Pd/TiO₂ はニトロ基の還元反応が比較的速やかに進行するものの、4-ニトロフェニルアセテート (NPA) を用いた場合は特異的にニトロ基の還元反応が遅いことが明らかとなった。



PdL ₂ /MO _x	solvent	TOF (h ⁻¹)
Pd(OAc) ₂ /ZrO ₂	MeOH	99
Pd(2-C=NPh-PhO) ₂ /ZrO ₂	MeOH	3
Pd(Pyc) ₂ /ZrO ₂	MeOH	52
Pd(OAc) ₂ /TiO ₂	MeOH	449
Pd(2-C=NPh-PhO) ₂ /TiO ₂	MeOH	79
Pd(OAc) ₂ /ZrO ₂	AcOEt	13
Pd(2-C=NPh-PhO) ₂ /ZrO ₂	AcOEt	<1
Pd(OAc) ₂ /TiO ₂	AcOEt	240
Pd(2-C=NPh-PhO) ₂ /TiO ₂	AcOEt	58

一般に担持型の金属クラスター触媒とする接触水素化反応では、反応系中に窒素やリン、硫黄といったヘテロ原素を含有する化合物が存在すると、触媒活性が低下する「触媒被毒」という現象が観測される。その結果、反応性の高い官能基が優先的に変換され、反応における化学選択性が向上する。本反応系において NPA が「触媒被毒」として機能することも明らかとなり、ニトロ基そのものの反応性が特異的に遅いという 2 つの現象を用いることで、一般には困難であるアルケンと芳香族性ニトロ基をあわせ持つ基質のアルケン選択的還元反応が達成できた。

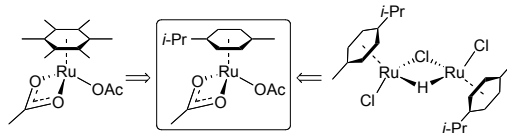
例えば 4-ニトロスチルベン反応では、市販の活性炭担持 Pd を含め多くの Pd 触媒を用いると両方の官能基が還元された化合物 **5** が優先的に得られる。しかし Pd(2-C=NPh-PhO)₂ 錯体 **1** から調整した Pd/ZrO₂ を用いると反応に 50 時間が必要となるものの、アルケン部のみが還元された **3** が高い選択性 (97%) で得られる。一方、錯体 **1** から調整した Pd/TiO₂ はわずか 4 時間で両方の官能基が還元された **5** が 97% の選択性で得られるのに対し、添加剤に NPA を用いると、ZrO₂ 担持と比較して反応時間が 8 時間にまで短縮され、化合物 **3** が選択的 (92%) に得られる。



cat. or pre-cat.	additive	time (h)	conv. (%)	ratio (3/4/5)
Pd/C	-	10	>99	0 : 0 : 99
Pd(OAc) ₂ /ZrO ₂	-	48	>99	13 : 1 : 86
Pd(2-C=NPh-PhO) ₂ /ZrO ₂	-	50	98	97 : 0 : 3
Pd(OAc) ₂ /TiO ₂	-	4	>99	0 : 0 : 99
Pd(2-C=NPh-PhO) ₂ /TiO ₂	-	4	>99	3 : 0 : 97
Pd(OAc) ₂ /TiO ₂	NPA	8	>99	10 : 0 : 89
Pd(2-C=NPh-PhO) ₂ /TiO ₂	NPA	8	>99	92 : 0 : 6

(3) 発生期の微小ルテニウムクラスターの水素化触媒機能

⑤ 芳香環の水素化：これまでに我々が開発した 0 価の $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の熱分解により調整した CNF 担持 Ru クラスタ (Ru/CNF) は芳香環の水素化に対し高活性かつ高耐久性を示すが、活性種の発生に高温・高圧が必要であった。Ru 錯体を用いた芳香環の水素化では 2 価のアレーン Ru 錯体が知られているものの、同様に反応条件に高温・高圧が必要である。これはクラスター形成が起こりにくいことが要因であり、アレーン Ru 錯体上の配位子の設計により穏和な条件下で活性種が発生できるものと考えた。そこでより容易に配位子の解離が可能となる新たなアレーン Ru 錯体を用い、その水素化活性について検討した。その結果、担体として活性炭を用いても水素化活性は低かったものの、 ZrO_2 に担持すると室温・10 気圧の水素雰囲気下で芳香環の水素化反応が進行することを見出した。今後は基質汎用性について精査していく予定である。



金属クラスターは、その前駆体である金属種としての錯体構造、特に配位子の立体および電子的効果とともに、担持する固体担体の表面構造により生成するクラスターサイズが制御可能となる。このクラスターサイズが触媒機能(活性や化学選択性、安定性や耐久性)に大きく影響することから、炭素担体であればその表面の微細構造、金属酸化物であれば金属種による電子構造、および触媒となる金属種を様々に組み合わせることで、多様な触媒の創製が期待できると考えている。引き続き生成したクラスター構造の分析とともに、触媒となる金属種の拡張にも焦点を当てて研究を継続していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yukihiro Motoyama, Kenta Ohnishi, Hayato Shibuya, Prerna Joshi, Masamichi Yoshimura	4. 巻 12
2. 論文標題 Platinum-Catalyzed Facile Arene Hydrogenation: Dramatic Effect of Activated Carbon and Vinylsiloxane Derivatives on the Catalyst Efficiency	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202200666.
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ajoc.202200666	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Zhenzhong, Ikeda Takuya, Murayama Haruno, Honma Tetsuo, Tokunaga Makoto, Motoyama Yukihiro	4. 巻 17
2. 論文標題 Anchored Palladium Complex Generated Clusters on Zirconia: Efficiency in Reductive Alkylation of Amines with Carbonyl Compounds under Hydrogen Atmosphere	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e202101243
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/asia.202101243	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渋谷勇斗, 本山幸弘
2. 発表標題 担持型白金触媒による芳香族ニトロ化合物の選択的還元反応
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（三重）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊竜成, 本山幸弘
2. 発表標題 パラジウム錯体を前駆体とする金属酸化物担持触媒の創製と水素化触媒機能
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会（三重）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渋谷勇斗, 大西健太, 本山幸弘
2. 発表標題 白金触媒を用いた芳香族化合物の簡便な環水素化法
3. 学会等名 日本プロセス化学会プロセス化学会 サマーシンポジウム(東京)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------