

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620047

研究課題名(和文) 金属ナノシート分子の精密自在合成

研究課題名(英文) Precise Synthesis of the transition metal nanosheets

研究代表者

砂田 祐輔 (Sunada, Yusuke)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70403988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：2次元構造を持つ金属集積体は特異な機能を示すため、それらの合成と機能材料としての応用が世界的に活発に研究されている。近年、金属カルコゲニドに代表される無機ナノシートの開発と応用研究が活発に行われているが、これらはサイズ分布を持つ混合物として取り扱われ、精密に構造・金属配列が制御された金属ナノシート分子の合成法は未開拓であった。申請者はそれらの合成を可能にする独自の手法として、環状有機ケイ素化合物を鋳型分子として活用した金属集積法を開発し、これにより計11原子のパラジウムが平面状に配列された世界最大の金属ナノシートの合成を達成した。またそれらの電子的性質を各種分光学的測定により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Synthesis and applications of nano-sized metal compounds having two-dimensional sheet-like structures have attracted attention of scientists because they are expected to act as the unique functional materials. Recently, various kinds of inorganic nanosheets such as metal chalcogenides have been developed, and applications as functional materials are widely reported. It is well-known that these inorganic nanosheets can be obtained as the mixture having size distribution, and synthetic methodology to construct the metal nanosheet having well-defined metal arrangements without size distributions have not been explored yet. In this research, we have succeeded in developing the novel synthetic way of the metal nanosheet molecules by using the organic cyclic polysilane as a template. Based on this strategy, we have synthesized the largest Pd nanosheet molecule consisting to eleven palladium atoms, and detailed electronic structures have also been examined.

研究分野：有機金属化学

キーワード：金属ナノシート 鋳型分子 ケイ素配位子 遷移金属錯体 酸化的付加

1. 研究開始当初の背景

2 次元構造を持つナノサイズの化合物であるナノシートは、特異な機能を発現しうることから、近年広範な科学分野から注目を集めている。例えば、有機ナノシートであるグラフェン類は、超高速電子伝導や量子ホール効果などの特異な性質を活かした機能性材料としての応用研究が活発に進められている。さらに、グラフェンの部分構造であるシート状構造を有する均質なナノカーボン分子の合成法の開発も近年活発に行われており、ナノカーボン材料を均質な分子として扱うことで、それらの機能のファインチューニングが可能になりつつある。また、これらのナノカーボン分子を機能材料とする応用研究も急速に進展している。一方、無機化学の分野においては、金属カルコゲニドに代表される無機ナノシートを用いた研究が、半導体・磁性体・熱電変換材料、などの様々な機能性材料としての応用の観点から世界的に活発な研究が進められている。しかし、これらはいずれも、サイズ分布を持つ混合物として取り扱われており、サイズ・構造・機能の精密な制御が可能な、分子状の無機ナノシートの合成法は現在までほぼ未開拓であった。近年になって、村橋らにより、多環式芳香族化合物を鑄型分子として用いることで、最大5原子の金属を集積した金属ナノシート分子の合成が可能であることが報告されたが、入手可能な金属ナノシートは未だ限定的である。

2. 研究の目的

本研究では、多数の金属を集積した金属ナノシート分子の合成を可能にする新手法を開発する。特に、得られる金属ナノシート分子における、金属核数・金属配列・全体構造が精緻に設計・合成可能な、普遍性の高い合成法の開発を目指す。さらに、得られた金属ナノシート分子の構造を、単結晶 X 線構造解析により決定し、金属配列について精査するとともに、各種分光学的手法により、ナノシート分子の電子状態に関する知見を収集することも併せて行う。

3. 研究の方法

本研究では、金属を集積する手法として、鑄型分子を用いた集積法に注目して研究を行った。その際、鑄型分子としては、多様な構造を持つ分子を高い自由度で設計・合成可能な、環状有機ケイ素化合物に注目した。一方、金属種としては特に、配位不飽和な低原子価金属錯体である Pd(CN^tBu)₂ に着目した。この錯体は、有機ケイ素化合物内のケイ素-ケイ素結合に対し高い挿入活性を示すことが知られているため、この特性を活用した金属集積法を行うこととした。

これらの化合物の取り扱いにおいて、特に金属前駆体および生成する金属ナノシート分子は、空気・水に対し不安定であることが予想される。そこで、これらを取り扱う実験

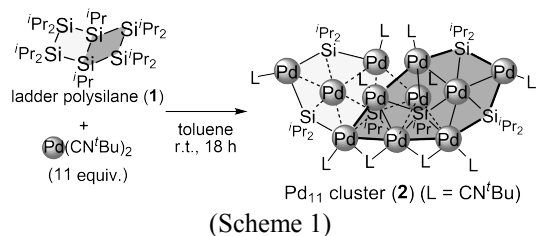
操作は、いずれも窒素雰囲気下で行ったが、合成実験の大部分は厳密に空気・水が除去された、高純度の窒素雰囲気下に管理されているグローブボックス内で行った。また、得られた金属ナノシート分子の構造解析は、単結晶 X 線構造解析により実施した。さらに ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR スペクトルや、紫外可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル等の測定を行うことで、電子状態をはじめとする様々な詳細な解析を行った。

4. 研究成果

上述した通り、低原子価の配位不飽和前駆体である Pd(CN^tBu)₂ は、ケイ素-ケイ素結合に対し高い挿入活性を示すことが、有機金属化学の分野において広く知られている。そこで本研究では、この性質に着目し、多数のケイ素-ケイ素結合を有する環状ケイ素化合物を金属を集積する鑄型分子として用いて Pd(CN^tBu)₂ と反応させることで、ケイ素-ケイ素結合の数に依存した数の Pd 錯体種を捕集可能であると着想した。さらに、鑄型分子の全体構造を保ちつつ反応が進行することで、鑄型分子の構造を転写した金属集積体が得られると考えた。

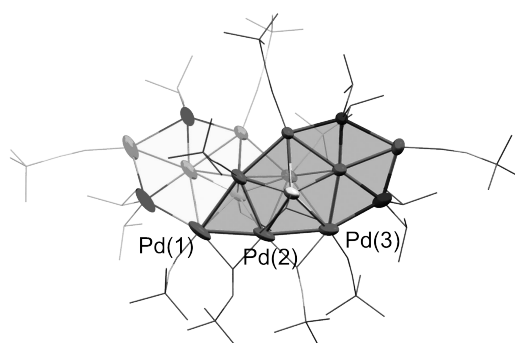
そこで本研究では、群馬大学大学院理工学府の久新荘一郎教授との共同研究を通して、鑄型分子として 2 環式ラダーポリシラン(1)を用いることを着想した。この鑄型分子(1)は、Scheme 1 に示すように、中心のケイ素-ケイ素結合を軸として折れ曲がった平面構造を有しており、分子内に計 7 つのケイ素-ケイ素結合を有する化合物である。

トルエン中、室温下で、2 環式ラダーポリシラン(1)に対し、11 当量の Pd(CN^tBu)₂ を反応させた。反応後の ¹H NMR スペクトルでは、ケイ素上の ⁱPr 基に帰属されるピークが計 6 本、それぞれダブルレットとして観測されたことから、すべての ⁱPr 基上のメチル基は非等価な環境にあることが示された。また、反応終了後の後処理過程において、遊離のイソシアニド配位子(CN^tBu)の生成が確認されたことから、反応の前後において、Pd 前駆体からイソシアニド配位子が解離しつつ、反応が進行している事が示唆された。最終的に得られた生成物を、トルエン中冷却して再結晶を行うことで、生成物として Pd クラスター分子(2)が、単離収率 65 % で得られることが確認された(Scheme 1)。



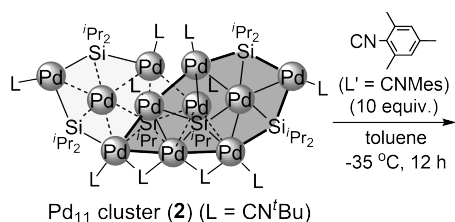
このクラスター(2)の単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造を示した ORTEP 図

を Figure 1 に示す。このクラスター(2)は、分子内に計 11 原子のパラジウムを有しており、また、2 環式ラダーポリシランに由来する 4 つのシリレン(Si^iPr_2)部位と 2 つのシリリン(Si^iPr)部位から構成されている。分子内の全てのパラジウム原子は平面状に配列され、また、3 原子のパラジウム (Figure 1 における Pd(1), Pd(2), Pd(3)) を軸として、折れ曲がった構造を有していることが明らかになった。なお、このパラジウム 11 原子から構成される平面は、Pd(1)-Pd(2)-Pd(3)を軸として、約 37.7 度の角度で折れ曲がっている。また、このクラスター(2)の構造は、それぞれ 7 原子のパラジウム原子から構成される 2 つの平面が、Pd(1), Pd(2), Pd(3)から構成される軸を共有した構造、とみなすこともできる。この折れ曲がった平面全体の面積は約 1 nm^2 であり、本クラスター分子(2)は、ナノサイズを持ち、パラジウムが平面状に配列されたナノシート構造を有することが明らかとなった。このクラスター分子(2)は、現在まで知られている錯体分子の中で、最も大きなサイズを持ち、最も多くの金属核数から構成された金属ナノシート分子である。

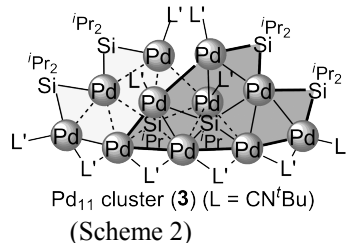


(Figure 1)

このクラスター(2)は、分子内に 10 分子のイソシアニド配位子を有しているが、そのうち 2 つは、Pd(1)-Pd(2)-Pd(3)軸における架橋配位子として機能している。



Pd₁₁ cluster (2) (L = CN^tBu)



Pd₁₁ cluster (3) (L = CN^tBu)
(Scheme 2)

次に、この錯体(2)におけるイソシアニド配位子である CN^tBu を、他のイソシアニドへと置換する検討を行った。その結果、イソシア

ニド配位子として、メシチルイソシアニド (2,4,6-Me₃-C₆H₂-NC)を用いることで配位子交換が定量的に進行することが分かった。反応後、粗生成物をジエチルエーテルに溶解させ、冷却下において再結晶を行うことで、新たなクラスター分子(3)を単離収率 55%で得た (Scheme 2)。

このクラスター(3)もクラスター(2)と同様に、11 原子のパラジウムと、4 つのシリレン、2 つのシリリン部位から構成されている。また、全てのパラジウムが折れ曲がった平面状に配列された構造を有している点も共通している。しかし、7 つのパラジウムから構成される 2 枚のナノシートは、クラスター(2)においては、3 原子のパラジウムから成る軸を共有していたのに対し、クラスター(3)においては、5 原子のパラジウムから構成される軸を共有する構造となっていることが分かった。すなわちクラスター(3)においては、金属配列がクラスター(2)と異なった構造を有していることが確認された。今回合成したクラスター(3)の単結晶 X 線構造解析において決定された分子構造を Figure 2 に示す。

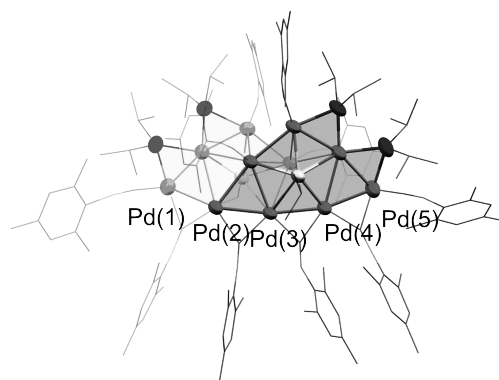


Figure 2

クラスター(3)においては、折れ曲がり軸に位置する 5 つのパラジウムに対し、計 4 原子のイソシアニド配位子が架橋配位子として機能している。

次に、これらのクラスター(2), (3)の紫外可視吸収スペクトル測定を行った。その結果、いずれの錯体も広範な紫外・可視領域に吸収を示す事が明らかとなった。例えばクラスター(2)は、357, 437, 489, 621, 737 nm にそれぞれ吸収を持ち、モル吸光係数はそれぞれ、 1.1×10^6 , 6.6×10^5 , 6.2×10^5 , 4.0×10^5 , 2.0×10^5 であった。これらの吸収の一部は、金属-金属間相互作用に由来するものであると考えられる。紫外可視吸収スペクトルの結果、今回合成に成功したクラスター分子(2), (3)は、多数の金属間結合に由来する狭い HOMO-LUMO ギャップを持ち、ナノレベルの金属集合体に特有の性質を持つ、錯体分子と金属ナノ化合物の境界に位置する新しい化合物であるとみなすことができると推察されることが分かった。

これらの成果を基に、さらに他の構造を持

つ鑄型分子を用いることで、新規なクラスター分子が得られることも確認している。例えば、少ない数のケイ素 ケイ素結合を持ち、平面状構造を有する環状ケイ素化合物を鑄型とすることで、より少ない金属核数から構成される平面状金属クラスター分子が高効率に得られる。このように、有機ケイ素化合物を鑄型として用いるクラスター構築法は、高い汎用性・拡張性を有していることが確認された。

以上のように本研究課題では、複数のケイ素-ケイ素結合を有する環状ケイ素化合物を鑄型分子として用い、ケイ素-ケイ素結合に対し挿入活性を示す金属種との反応を行うことで、金属を精緻に集積したクラスター分子が構築できることを見出した。本手法では、鑄型分子の構造を反映した全体構造を持つクラスター分子が得られる点特徴的である。また、鑄型分子内に存在するケイ素-ケイ素結合の数により、集積される金属核数が予見可能であることも興味深い点であると考えられる。ケイ素は地殻中に豊富に存在するため入手容易な元素であり、また、有機合成的手法により、多様な有機ケイ素化合物の合成が可能である。本研究を基盤とすることで、多様な有機ケイ素化合物と金属前駆体とを組み合わせて用いることで、様々な金属クラスター開発への道が拓け、今後これらを機能性材料として用いた応用展開が可能となると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) 砂田祐輔、ジシラメタラサイクル骨格の構築を基盤とする錯体開発、*Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2016**, *67*, 47-61 (DOI: 10.4019/bjscc.67.47).

(2) Chen, Y.; Sunada, Y.; Nagashima, H.; Sakaki, S. "Theoretical Study of Pd₁₁Si₆ Nanosheet Compounds Including Seven-Coordinated Si Species and Its Ge Analogues" *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 1076-1087 (DOI: 10.1002/chem.201503489).

〔学会発表〕(計7件)

(1) 砂田祐輔、ケイ素の特性を活かした触媒・クラスター開発、群馬大学元素科学国際教育研究センター 元素機能科学プロジェクトセミナー(2016年12月16日) 群馬

(2) 砂田祐輔、ケイ素と遷移金属の協働効果の活用を指向した錯体・触媒開発、中央大学大学院理工学研究科 有機元素科学セミナー(2016年10月29日) 東京

(3) Yusuke Sunada、Synthesis of palladium

nanosheets by using the cyclic polysilane as the template, CNRS seminar(2017年2月28日) トールーズ(フランス)

(4) 砂田祐輔、ジシラメタラサイクル骨格の構築を基盤とする錯体開発、錯体化学会第65回討論会(2015年9月23日) 奈良

(5) 砂田祐輔、新物質 Pd ナノシート分子の鑄型合成、第二回放射光分析を用いたその場観察研究の最前線(2015年9月12日) 福岡

(6) 投野竣亮、田原淳士、灰毛遼平、砂田祐輔、永島英夫、Pd 触媒を用いた Si-Si 結合の活性化を伴う環状有機ケイ素化合物の合成、日本化学会第95春季年会(2015年3月27日) 千葉

(7) 砂田祐輔、含ケイ素メタラサイクル骨格の構築を基軸とする新規錯体・触媒の開発、第18回ケイ素化学協会シンポジウム(2014年10月17日) 栃木

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sunadalab.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

砂田 祐輔 (SUNADA YUSUKE)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号：70403988

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし