

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能
2020 年度採択研究代表者

2021 年度
年次報告書

村橋 哲郎

東京工業大学 物質理工学院
教授

金属原子配列構造の超精密制御に基づく分子ナノメタリクスの創成

§ 1. 研究成果の概要

本研究では、分子中の金属原子配列構造を自在に制御するための分子構造設計概念を確立し、構造設計下でナノ金属クラスターを創製することを目指している。さらに、ナノ金属クラスターの金属原子配列構造と結合性・物性・反応性の相関を解明し、触媒機能を開発することを目指して研究を進めている。2021年度では、前年度に引き続き π -共役系不飽和炭化水素類の多座架橋配位能の解明を進めるとともに、有機金属型ナノクラスターの創製研究を行った。金属原子配列の制御については、中性環状不飽和炭化水素である6員環アレーン及び7員環シクロヘプタリエンを架橋配位子として用いて異種混合金属シートを組成選択的に構築することに成功した。また、異種混合金属シートクラスターを還元的二量化することにより、異種金属配列に基づいて軸不斉構造を構築することに成功した。さらに、三次元ナノクラスターの精密構築に向けて合成研究を進めた結果、6員環アレーンを多座架橋配位子として用いることによりサイズ・形状選択的にナノクラスターが形成されることを見出し、金属原子が最密充填された構造および非最密充填された構造をとることを明らかにした。この結果は、三次元ナノクラスターの分子構造設計概念を確立していく上で重要な成果につながると期待される。また、Werner型多座架橋配位子により支持されたナノ金属クラスターの触媒機能を調査した結果、コバルト五核錯体が光照射下で二酸化炭素の還元反応ならびにギ酸の脱水素反応を効率的に触媒することを明らかにした。有機金属型ナノクラスターの構造、安定性、結合性および物性の基本的理解に向けて理論計算研究を行い、種々の環状不飽和炭化水素を面キャップ配位子として有する3核クラスターに加えて、6員環及び7員環不飽和炭化水素配位子に支持された新規なナノクラスターの構造、金属-金属結合性および金属-配位子結合性を解明した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 村橋グループ

① 研究代表者: 村橋 哲郎 (東京工業大学物質理工学院 教授)

② 研究項目

- ・有機金属型ナノクラスターの金属原子配列制御
- ・二次元シートクラスターの配位挙動の解明
- ・三次元ナノクラスターの配位挙動の解明
- ・有機金属型ナノクラスターの触媒機能開発

(2) 正岡グループ

① 主たる共同研究者: 正岡 重行 (大阪大学大学院工学研究科 教授)

② 研究項目

- ・Werner 型ナノ金属クラスターの金属原子配列制御
- ・ナノ金属クラスターの触媒機能開発

(3) 榊グループ

① 主たる共同研究者: 榊 茂好 (京都大学触媒・電池元素戦略ユニット 特任教授)

② 研究項目

- ・ナノ金属クラスターの構造・物性の解析と予測

【代表的な原著論文情報】

- 1) "Selective Dimerization of a Trinuclear Mixed-Metal Sandwich Complex: Construction of an Axially Chiral Metal Skeleton", *Chemical Communications*, vol. 57, pp.9120-9123, 2021
- 2) "Heterometallic d^8-d^{10} Coupling of Rh(I) and M(0) (M = Pd, Pt) in a Sandwich Framework of $p\pi$ -Conjugated Ligands", *Chemistry-An European Journal*, vol. 27, pp10558-10562, 2021.
- 3) "Bridging Coordination of Acenaphthylene to a Pd_3 Chain or a Pd_4 Sheet Cluster", *Dalton Transactions*, vol. 51, pp1901-1906, 2022.
- 4) "Photochemical Hydrogen Production Based on the $HCOOH/CO_2$ Cycle Promoted by a Pentanuclear Cobalt Complex", *Chemical Communications*, vol. 58, pp3755-3758, 2022.
- 5) "Quick and Easy Method to Dramatically Improve the Electrochemical CO_2 Reduction Activity of an Iron Porphyrin Complex", *Angewandte Chemie, International Edition*, vol. 60, pp22070-22074, 2021.