

2023 年度年次報告書

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

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

主たる共同研究者:

榊 茂好 (京都大学 高等研究院 特定教授)

正岡 重行 (大阪大学 大学院工学研究科 教授)

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。2023 年度では、前年度までに引き続き、 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進めた。金属原子配列の制御については、7 員環不飽和炭化水素配位子により包囲した 12 核パラジウムクラスターを発生させることに成功し、NMR 解析及び理論解析により、最密充填構造をもつ 12 核コアにおいて、原子空孔は表面サイトに位置すること、及び表面原子空孔が NMR 時間スケールで素早く移動する動的な空孔移動挙動を示すことを明らかにした。これらの成果は、金属ナノクラスターの重要な性質を解明するものであり、原子レベルでの金属配列制御を実現することにより得られた。一方、鉄ポルフィリン錯体を基盤とする超分子フレームワーク材料が、可視光照射下で高い活性並びに選択性で二酸化炭素を還元して一酸化炭素を与える触媒として機能することを見出した。さらに、7 員環不飽和炭化水素配位子の包囲型配位を受けた 13 核パラジウムクラスターについて理論計算研究を行い、fcc 最密充填金属コア構造が選択的に形成される原理を解明した。また、環状不飽和炭化水素の面キャップ配位結合に関する理論計算研究を系統的におこない、金属シートクラスターに対するこれらの配位子の背面配位効果を解明した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Hatano, A. Sugawa, T. Mimura, R. Kataoka, S. Yamamoto, K. Omoda, T. Zhu, B. Tian, Y. Sakaki, S. Murahashi, T. Isolation and Structures of Polyarene Palladium Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 15030-15035, (2023).
- 2) Kosugi, K. Akatsuka, C. Iwami, H. Kondo, M. Masaoka, S. Iron-Complex-Based Supramolecular Framework Catalyst for Visible-Light-Driven CO₂ Reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 10451-10457, (2023).
- 3) Zhu, B. Murahashi, T. Sakaki, S. Palladium Cluster Complex [Pd₁₃(μ_4 -C₇H₇)₆]²⁺ (C₇H₇ = tropylium) with an fcc-Close-Packed Cuboctahedral Pd₁₃ Core and Isomers: Theoretical Insight into Ligand-Control of the Pd₁₃ Core Structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 25670-25680, (2023).