

2024 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

東京科学大学 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。2024 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、3d 金属原子を分子中で二次元シート状に配列することに成功した。また、不飽和炭化水素間に2つのロジウム原子を導入することに成功し、配位子の会合・解離に伴い、ロジウム原子が可逆的に集合・離散する現象を解明した。一方、カルバゾール部位を有する鉄 5 核クラスターを電極表面で電解重合させることにより調製した金属クラスター含有材料が、水中で高効率かつ高選択的な酸素発生触媒として機能することを見出した。さらに、6 つの 6 員環アレーン配位子が包囲型で配位した 13 核パラジウムクラスターについて理論解析研究を行い、hcp 最密充填金属コア構造が選択的に形成される原理を明らかにするとともに、アレーン類の金属ナノクラスターへの配位結合性を理論的に解明した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) I. Inoue, Y. Aida, K. Yamamoto, T. Omoda, S. Sakaki, T. Murahashi, Metal-Translocation-Coupled Ligand-Binding/Release by Dinuclear Rhodium Sandwich Complexes, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202404205.
- 2) H. Izu, M. Kondo, M. Okamura, M. Tomoda, S. K. Lee, T. Akai, Vijayendran K. K. Praneeth, M. Kanaïke, S. Kawata, S. Masaoka, Precise Manipulation of Electron Transfers in Clustered Five Redox Sites", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202408514.
- 3) T. Matsuzaki, K. Kosugi, H. Iwami, T. Kambe, H. Kiuchi, Y. Harada, D. Asakura, T. Uematsu, S. Kuwabata, Y. Saga, M. Kondo, S. Masaoka, Iron-Complex-Based Catalytic System for High-Performance Water Oxidation in Aqueous Media, *Nat. Commun.*, **2025**, *16*, 2145.
- 4) Y. Tian, B. Zhu, T. Murahashi, S. Sakaki, Highly Symmetrical Palladium Cluster Complexes with Either Anticuboctahedral or Cuboctahedral Pd₁₃ Core: Theoretical Insight into Factors Determining Symmetrical Structure, *J. Phys. Chem. A*, **2025**, *129*, 2510.