

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

2020 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、その触媒機能を開発することも目指して研究を進めている。2020年度では、 $\pi$ -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おこなった。二次元シートクラスターの異種金属配列制御法の開発を検討し、中性環状不飽和炭化水素である6員環アレー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が可能であることを示す端緒となる結果を得た。また、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員環アレーンがナノ金属クラスターに対して優れた架橋配位能を示すことを見出した。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、金属クラスター特有の配位挙動の解明に向けて、金属-金属結合二核種への共役ジエンの立体選択的付加・脱離挙動を明らかにし、これを利用することで共役ジエンの  $E \rightarrow Z$  異性化を実現した。さらに、多座架橋配位子をもつナノ金属クラスターの触媒機能の開発を進めた。Werner型多座架橋配位子により支持された異種金属混合ナノ金属クラスターの触媒機能を調査した結果、金属原子配列が触媒活性に影響を与えることを示す端緒となる実験結果を得た。有機金属型ナノクラスターの結合性および物性の基本的理解に向けて理論計算に用いる基底関数とDFT汎関数を決定し、3核クラスターの系統的理論解析を進めた。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 東京工業大学グループ

- 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

### (2) 大阪大学グループ

- 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) 京都大学グループ

- ① 主たる共同研究者: 榊 茂好 (京都大学学際融合教育研究推進センター、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

### § 3. 研究実施内容

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Selective *E* to *Z* Isomerization of 1,3-Dienes Enabled by a Dinuclear Mechanism”, Nature Communications, vol. 12, 1473, 2021
- 2) “Modulation of Self-Assembly Enhances the Catalytic Activity of Iron Porphyrin for CO<sub>2</sub> Reduction”, Small, vol. 17, 2006150, 2021