

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能  
2021 年度採択研究代表者

2021 年度 年次報告書
------------------

大木 靖弘

京都大学 化学研究所  
教授

金属配列による電子伝達ネットワーク形成と触媒機能開拓

## § 1. 研究成果の概要

本研究では、CO<sub>2</sub>から炭化水素への直接変換やN<sub>2</sub>の還元反応に代表される、多電子の触媒的な還元反応を高効率化する技術の創出を目指し、その鍵要素として、原子を適切に三次元配列した化合物(錯体)の創製および機能開発と、錯体の二次元配列を提案している。原子の三次元配列に関して、初年度は立方体型の[Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>M]クラスター錯体(M = Fe, Co, Ni)を合成し、反応点となる金属 M への CO の配位挙動を明らかにした。酵素模倣型の金属-硫黄クラスター錯体を触媒とする CO<sub>2</sub> から炭化水素への変換反応では、基質(CO<sub>2</sub>)や主な中間体(CO)の配位挙動に関する知見がこれまで得られていなかったことから、今回の結果は、炭素固定反応に適した金属元素を明らかにするための基礎情報になる。錯体の二次元配列に向けては、ピピリジン部位を規則配列させたメソポーラス有機シリカ(PMO)を担体として、鉄-硫黄クラスター錯体の固定化を検討した。その結果、鉄に配位したチオ尿素部位は比較的容易に PMO のピピリジン部位で置換される一方で、チオラートやハロゲン等のアニオン性配位子は置換されないこと、また市販品 PMO (開口径 3.8 nm) への錯体固定化量はピピリジン比 15%程度になることが判明した。これらの結果を受けて、市販品より開口径が大きい(> 6nm) ナノチューブ型の PMO や、チオール部位を持つ PMO を、既報の技術に従って合成した。さらに、酸化還元活性な金属原子を高密度に配列できる PMO の合成に向けて、原料となる新たな有機ケイ素化合物を設計した。

錯体を担持した PMO の評価に向けては、嫌気下で電気化学測定が可能な実験設備を立ち上げ、錯体を担持した PMO を電極に塗布する方法を検討した。また放射光施設を用いた XAFS 測定に向けて、嫌気条件下での試料作成法を整え、測定ルーチンを確立した。担持前の鉄-硫黄クラスター錯体と、錯体を担持した PMO の XAFS を測定した。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 大木グループ

- ① 研究代表者:大木 靖弘 (京都大学 化学研究所 教授)
- ② 研究項目
  - ・クラスター錯体の合成と同定(三次元原子配列)
  - ・シリカ材料へのクラスター錯体配列と評価(二次元分子配列)
  - ・CO<sub>2</sub>から炭化水素への直接変換や N<sub>2</sub>の還元(多電子還元反応)

### (2) 中島グループ

- ① 主たる共同研究者:中島 裕美子 (産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 研究チーム長)
- ② 研究項目
  - ・大口径, 新配位部位, 新構造のシリカ材料合成(機能性メソポーラスシリカの合成)
  - ・錯体—シリカ複合体の同定
  - ・錯体—シリカ複合体の電解反応への応用

### (3) 君島グループ

- ① 主たる共同研究者:君島 堅一 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別准教授)
- ② 研究項目
  - ・錯体—シリカ複合体の分光的同定
  - ・電解反応の *in-situ* 分光解析