

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

2022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

主たる共同研究者:

榎 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。2022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、三次元ナノクラスターの精密構築に向けて研究を進めた結果、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、13核および17核パラジウムクラスターを合成・単離することに成功した。6員環アレーン配位子がナノクラスターの3核面に加えて4核面にも面架橋型で配位することを見出した。さらに、金属原子の3次元配列構造が不飽和炭化水素の環の大きさに依存することを見出し、理論解析によりその要因を解明した。これらの成果は、ナノクラスターの分子構造設計概念の確立に向けた重要な成果と考える。また、交差共役型不飽和炭化水素の金属クラスターへの特異な配位挙動を解明した。一方、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に異種金属を精密に配置させる手法を開発することに成功し、異種金属原子を導入することによりナノ金属クラスターの酸化還元挙動が変化することを明らかにした。さらに、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、前年度に引き続き理論計算研究を行い、6員環アレーン配位子、7員環シクロヘプタトリエニル配位子に加えて、8員環シクロオクタテトラエン配位子に支持された新規なナノクラスターが特異な金属-金属結合性および金属-配位子結合性を示すことを明らかにした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) "Di- and Trinuclear Sandwich Complexes of a Cross-Conjugated Fulvene", Dalton Transactions vol 52, pp1568-1573, 2023.
- 2) "Brønsted Acid/Base Site Isolated in a Pentanuclear Scaffold", Chemistry—A European Journal vol 29, e202203253, 2023.