

「新機能創出を目指した分子技術の構築」
平成 25 年度採択研究代表者

H25 年度 実績報告

今野 巧

大阪大学 大学院理学研究科
教授

新物質観をもつイオン性固体の創製と新機能創出を導く錯体分子技術の開拓

§ 1. 研究実施体制

(1)「今野」グループ

- ① 研究代表者: 今野 巧 (大阪大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・イオン性多核金属錯体および金属クラスターの構築に利用可能な錯体配位子の合成
 - ・NCIS の構成単位となり得る多核金属錯体および金属クラスターの合成と探索

(2)「奥村」グループ

- ① 主たる共同研究者: 奥村 光隆 (大阪大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・NCIS の電子状態解明に適した計算精度と適切な計算手法の確定

(3)「中澤」グループ

- ① 主たる共同研究者: 中澤 康浩 (大阪大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・広い温度領域での誘電特性評価が可能な測定装置の整備
 - ・緩和型熱容量測定装置および断熱法熱容量測定装置の整備

§ 2. 研究実施の概要

初年度である平成 25 年度は、非クーロン力支配型イオン性固体 (NCIS) の創製と機能解明に向けた基盤技術構築に関する研究に着手した。特に、計画に掲げた電荷分離型、低充填型、およびイオン流動型の三種類の NCIS のうち、電荷分離型 NCIS のプロトタイプについての検討を行い、その合成法の確立と類似体の開発、結晶格子エネルギーの評価、および各種物性の測定を開始した。

1. 機能性錯体配位子から誘導されるイオン性多核金属錯体の合成 (今野グループ)

親水性配位子である含硫アミノ酸 (D-penicillamine: D-H₂pen) と疎水性配位子であるジホスフィン (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane: dppe) が金(I)イオンで連結された金(I)二核錯体の合成法の確立を行った。また、この二核錯体が、様々な金属イオンに対して、アミノ酸部位で配位する両親媒性の錯体配位子として機能することを確認し、八面体性の金属イオンとの反応により、カチオン性あるいは中性の六核金属錯体を与えることを明らかにした。さらに、dppe 以外のジホスフィンで連結した錯体配位子や D-pen 以外の含硫アミノ酸をもつ錯体配位子の合成、および金属イオンとの反応にも着手した。

2. 電荷分離型 NCIS の合成法の確立と類似体の検討 (今野グループ)

カチオン性の Au^I₄Co^{III}₂ 六核錯体 ([Au₄Co₂(D-pen)₄(dppe)₂]²⁺) と塩化物イオンまたは過塩素酸イオンを組み合わせたイオン性固体が、電荷分離型 NCIS として結晶化することを最近見出している。平成 25 年度は、この六核錯体カチオンと様々な無機アニオンを組み合わせることにより、一連の電荷分離型 NCIS の結晶化を目指した。対アニオンとして、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、N₃⁻、SO₄²⁻、および SiF₆²⁻を用いた場合、電荷分離型 NCIS 構造を与えることを確認するとともに、それらの結晶化条件の最適化を検討した。

3. NCIS に対応可能な大型計算システムの整備と計算手法の選定 (奥村グループ)

量子化学に基づく NCIS の電子状態解明に適した計算精度と適切な計算手法の確定にむけて、計算機設備の構築と NCIS の量子化学計算に着手した。特に、電荷分離型 NCIS 構造内の近接イオン間の引力と斥力を第一原理的に算出し、全体構造の安定性解析に向けた取り組みを開始した。現在、結晶構造内の相互作用の解明の第一歩として、異なる電荷を有する近接イオン間の構造と相互作用エネルギーの見積もりを検討中である。

4. NCIS の物質特性に適合した熱容量および誘電率測定装置の整備 (中澤グループ)

NCIS の誘電特性を 20-500 K の広い温度領域で評価するための測定装置を整備した。さらに、NCIS の微小単結晶試料にも適する緩和型熱容量測定装置と微量試料に対応した断熱法熱容量測定装置を整備した。これらの設備を用いて、電荷分離型 NCIS の誘電率と熱容量の測定を開始した。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

A-1

Katsuya Oji, Asako Igashira-Kamiyama, Nobuto Yoshinari, and Takumi Konno, "Formation, Expansion, and Interconversion of Metallorings in a Sulfur-Bridged Au^ICo^{III} Coordination System", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, No. 7, pp.1992-1996, 2014 (DOI: 10.1002/anie.201309986)

A-2

Naoki Kitani, Naoto Kuwamura, Takaaki Tsuji, Kiyoshi Tsuge, and Takumi Konno, "Water-Molecule-Driven Vapochromic Behavior of a Mononuclear Platinum(II) System with Mixed Bipyridine and Thioglucose", *Inorg. Chem.*, vol. 53, No. 4, pp.1949-1951, 2014 (DOI: 10.1021/ic402887f)

B-1

K. Yamaguchi, S. Yamanaka, M. Shoji, H. Isobe, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamada, and M. Okumura, "Theory of chemical bonds in metalloenzymes XIX: labile manganese oxygen bonds of the CaMn₄O₅ cluster in oxygen evolving complex of photosystem II", *Molecular Physics*, vol. 112, No. 3-4, pp.485-507, 2014 (DOI: 10.1080/00268976.2013.842009)

C-1

Yuka Kawamoto, Satoshi Yamashita, Ryo Yoshimoto, Yasuhiro Nakazawa, Jack. G. DaSilva, Christopher M. Kareis, and Joel S. Miller, "Thermodynamic Investigation by Heat Capacity Measurements of Ferrimagnetic A₂Mn[Mn(CN)₆] (A=K, Rb, Cs) Prussian Blue Compounds", *J. Phys. :Condens. Matter*, vol. 26, 016001 pp.1-6, 2014 (DOI:10.1088/0953-8984/26/1/016001)