

「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

H26 年度 実績報告書

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
 - ・NCIS 構築の基盤となる錯体配位子の合成と金属イオンとの反応
 - ・電荷分離型 NCIS の合成、構造決定、および熱的安定性の調査

(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
 - ・量子化学計算に基づく NCIS のイオン間相互作用の解明

(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
 - ・NCIS 微小結晶に適する測定手法の開発と物性調査

§2. 研究実施の概要

平成 26 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、化合物合成、エネルギー計算、ならびに物性測定に関する研究を進めた。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 については、そのプロトタイプ合成、放射光による詳細な構造解析、および熱的安定性の調査を行うとともに、量子計算によるイオン間相互作用の見積もり、ならびに微小結晶に適する物性測定手法の開発を行った。

1. NCIS 構築の基盤となる錯体配位子と合成と金属イオンとの反応 (今野グループ)

親水性の含硫アミノ酸である D-penicillamine (D-H₂pen) を末端にもち、疎水性のジホスフィン類で金(I)イオンを連結した金(I)二核錯体について、1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) とは鎖長の異なる二核錯体を各種合成した。また、これら二核錯体の構造を単結晶 X 線解析により決定するとともに、それらが D-pen 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た。さらに、D-pen 以外の含硫アミノ酸をもつ錯体配位子の合成、ならびにそれらを用いた金属イオンとの反応についても調査を開始した。

2. 電荷分離型 NCIS の合成、構造決定、および熱的安定性の調査 (今野グループ)

電荷分離型 NCIS のプロトタイプ ([Au₄Co₂(D-pen)₄(dppe)₂]X₂) を合成し、放射光を用いた単結晶 X 線解析により、その構造を詳細に決定した。これにより、構造中の疎水性四面体孔には多数の水分子が包接されていることが明らかとなった。また、親水性四面体孔に含まれるアニオンクラスター部位には、塩化物イオンや硝酸イオンの場合には水分子が存在していること、一方、過塩素酸イオンの場合には、水分子の介在無しにアニオンが集積されていることが判明した。さらに、これら電荷分離型 NCIS の熱的安定性についても調査し、結晶構造を保持したまま、可逆的に結晶水の脱着が起こることを見出した。

3. 量子化学計算に基づく NCIS のイオン間相互作用の解明 (奥村グループ)

量子化学に基づく NCIS の電子状態解明にむけて、計算機設備の構築を行うとともに、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を実施した。その結果、アニオンクラスター近傍の構造アノマリーに水分子が関与している可能性が示唆された。現在、この水分子について、結晶中における配置に関する理論的検討を進めている。

4. NCIS 微小結晶に適する測定手法の開発と物性調査 (中澤グループ)

NCIS 試料の物性特性を幅広い温度領域で評価するための測定装置をセットアップするとともに、微小な単結晶試料にも適応可能な測定手法を開発した。また、脱溶媒を抑えつつ測定できる手法をも新たに開発し、NCIS の電気的/熱的特性の正確な定量評価に必要な測定技術を確立した。この技術を用いて、電荷分離型 NCIS のプロトタイプ結晶の誘電特性評価を開始した。

【代表的な原著論文】

1. Nobuto Yoshinari, Atsushi Kakuya, Reeun Lee and Takumi Konno, “Parity-Controlled Self-Assembly of Supramolecular Helices in a Gold(I)–Copper(II) Coordination System with Penicillamine and Bis(diphenylphosphino)alkane”, Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 88, No. 1, pp. 59-68, 2015 (DOI: 10.1246/bcsj.20140253)
2. Kosuke Igawa, Nobuto Yoshinari and Takumi Konno, “Proton-controlled formation and interconversion of Au^I₂Ni^{II} trinuclear and Au^I₄Ni^{II}₃ heptanuclear complexes with mixed thiomalate and bis(diphenylphosphino)ethane”, Chem. Commun., vol. 50, No. 98, pp. 15573-15576, 2014 (DOI: 10.1039/C4CC07578A)
3. Ryo Yoshimoto, Yoshiharu Takane, Kosei Hino, Satoshi Yamashita and Yasuhiro Nakazawa, “Coupling of Charge and Lattice Degrees of Freedoms in θ -Type BEDT-TTF Compound Probed by Low-Temperature Heat Capacity Measurements”, Physica B Vol. 449, pp. 19-24, 2014 (DOI: 10.1016/j.physb.2014.04.076)