



新しい学理「配位アシンメトリー」の創出

配位アシンメトリー 非対称配位圏設計と異方集積化が拓く 新物質科学

News Letter

Vol. 14 December, 2018

Contents:

・ 研究紹介

- A01 公募研究者 根岸 雄一（東京理科大学理学部）
廣戸 聡（京都大学大学院人間・環境学研究科）
- A02 公募研究者 古川 修平（京都大学高等研究院）
宮島 大吾（理化学研究所創発物性科学研究センター）
- A03 公募研究者 前田 勝浩（金沢大学ナノ生命科学研究所）
山内 悠輔（物材機構 WPI-MANA）

・ トピックス

1) 研究業績

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」
領域略称：「配位アシンメトリー」
（平成 28-32 年度）領域番号 2802



❖ 研究紹介

アシンメトリー金属クラスターの選択的合成と電子構造

根岸 雄一

東京理科大学理学部第一部応用化学科・教授

A01 公募研究者



二十面体構造をもつ金 13 量体クラスター (Au_{13}) は、クラスターからなるクラスターの構成単位として活用することができ、それらが 2 つ [1] 及び 3 つ 連なった連結体の合成がこれまでに報告されている。こうした連結体において、二十面体コアの中心の Au は、パラジウム (Pd) や白金といった元素により置換され易く、 Au_{13} が 2 つ 連なった連結体について、もし片方の中心原子のみを異原子にて置換できれば、連結体内での電子移動に起因した特異な物性を連結体に付与できることが理論計算より予測されている [2]。我々のグループは、最近、そうしたアシンメトリー金属コアを有する連結クラスターを選択的に合成することに成功した。

この研究では、置換元素には Pd を用いた。適切な実験条件下では、一つの Pd を含む $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (**1**) が選択的に合成された。単結晶 X 線構造解析より、**1** は、期待通り、片方の二十面体 Au_{13} コアの中心原子が Pd に置き換わった、アシンメトリーな金属コアを有する連結クラスターであることが明らかになった (図 1) [3]。こうして得られた **1** は、クラスター内に双極子モーメントを有していることが DFT 計算により強く示唆された [3]。また、生成物の電気化学測定より、**1** は、還元に対して比較的安定であり、それゆえ、電子注入を必要とする分子整流器としての応用のために望ましい電気化学的特性を有していることも示唆された

(図 2) [3]。これらの知見は、アシンメトリー金属クラスターを基盤とした分子整流器や双極子材料などのナノ材料創製に対する明確な設計指針に繋がると期待される。今後は、多角的な測定により、これらの有する機能に関して、更に理解を深めたいと考えている。

[1] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7845.

[2] T. Iwasa, K. Nobusada, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24586.

[3] L.V. Nair, S. Hossain, S. Takagi, Y. Imai, G. Hu, S. Wakayama, B. Kumar, W. Kurashige, D.-e. Jiang, Y. Negishi, *Nanoscale* **2018**, *10*, 18969.

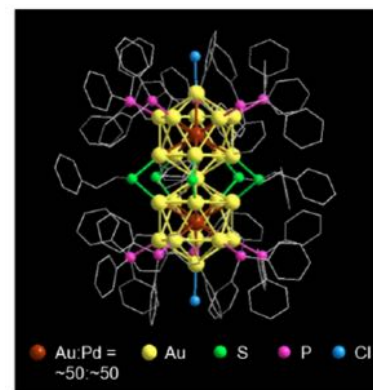


図 1.1 の幾何構造。Pd は二つの中心原子においてそれぞれ、50%程度の占有率で存在する。

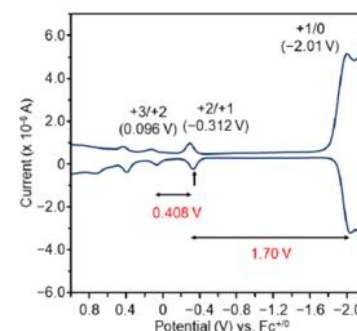


図 2.1 の DPV カーブ。例えば、+2/+1 とは、+2 価から +1 価への酸化もしくは +1 価から +2 価への還元を示す。