

金属錯体多面体の一次元自己集合構造の解析
One-Dimensional Self-Assembly of Metal–Organic Polyhedra

京都大学 高等研究院 物質—細胞統合システム拠点 古川 修平

研究成果概要

本研究では、銅二核パドルホイール錯体を基本骨格とする金属錯体八面体 (metal-organic polyhedra, MOP) の新規合成、構造解析および分子間相互作用の解析を行った。合成した MOP 分子を原料として異なる溶媒条件下で分子集積を行い、得られた結晶構造を解析した。その結果、溶媒の分散相互作用成分が大きい、あるいは極性成分が小さい条件では、八面体 MOP 分子がその 12 本の辺を介して相互作用し、等方的な面心立方格子構造を形成することが分かった。一方、分散相互作用成分が小さく、極性成分が大きい溶媒条件では、八面体の対角に位置する二つの面を合わせて相互作用が形成され、一次元ファイバー状の中間体を経た異方的な充填構造が形成されることが明らかとなった。

上述の形成機構を理解するため、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用した計算化学的解析を行った。具体的には、単結晶 X 線構造解析によって得られた MOP の結晶構造を基に、密度汎関数法を用いた解析を実施し、結晶中における分子間相互作用を詳細に評価した。エネルギー分割解析により、MOP 分子間に働く相互作用を①交換反発、②静電相互作用、③誘起相互作用、④分散相互作用の 4 成分に分解し、それぞれの寄与を定量化した。その結果、異方的な充填構造における MOP 分子間の相互作用エネルギーは、等方的な充填構造の場合と比較して約 7.6 倍大きいことが分かった。また、いずれの構造においても分散相互作用が全安定化エネルギーの約 9 割を占めており、本系の分子集積構造が主として分子間のファンデルワールス相互作用によって支配されていることが明らかとなった。これらの結果から、溶媒環境に応じて分子間相互作用のバランスが変化し、その結果として分子集積構造が決定されていることが示された。なお、本研究における計算化学的解析はすべて、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムに導入されている計算パッケージ Q-Chem を用いて実施した。本研究成果は現在 Journal of the American Chemical Society (JACS) に受理されており、近日中にオンライン公開される予定である。

発表論文(謝辞あり)

“One-dimensional van der Waals Porous Fibrils Assembled from Metal-organic Polyhedra”

Miyata, A.; Tokuda, S.; Kuzumoto, M.; Lee, G.-S.; Yamashita, M.; Nishiguchi, T.; Negoro, M.; Pauw, B. R.; Chan, Y.-T.; Kanamori, K.; Urayama, K.; Sugimoto, K.; Furukawa, S.

ChemRxiv, 2025. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2025-8bg1h>.