

(様式 1-1)

提出日：2024 年 4 月 24 日

2023 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

研究成果報告書

(1) 事業名 (下記より該当事業名を選択し、ほかは削除して下さい。)

MicroED

(2) 研究代表者

氏名：大谷亮

所属機関名・部局名・職名：九州大学大学院理学研究院・化学部門・准教授

(3) 研究課題名 (申請時に記載したものと同一課題名を記入して下さい。)

機能性シアノ金属錯体の結晶構造解析

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：栗栖源嗣教授 (研究室名：蛋白質結晶学教室)

(5) 研究成果の概要 (公開)

*背景および目的、方法と結果、について、公開して差し支えない範囲で 1 ページ以内 で記載。

プルシアンブルーに端を発するシアノ金属錯体は、多彩な機能性を示す固体材料として活発に研究されている化合物群である。我々は、シアノ金属錯体結晶の構築素子である配位子の一部を熱により脱離させることで、新奇の構造体に変換し、構造機能性を開拓することを目的に合成研究を進めている。従来の合成法では得ることのできないトポロジーや結晶多型を得ることができ、合成過程で単結晶性が失われることから結晶構造解析が極めて難しいという課題がある。そこで、microED を用いて結晶構造モデルや空間群の情報を得ることができれば、新奇シアノ金属錯体の新しい構造-機能相関の解明につながることを期待できる。

今回、グラフェン様構造をもつ二次元シアノ架橋カドミウム銅錯体を狙って、水和前駆体結晶の脱水処理による構造変換を行った。得られた粉末に対し microED 測定を行ったところ、二種類の結晶相の存在が確認され、一つは trigonal の空間群 $P\bar{3}1m$ で結晶化した $KCd[Cu(CN)_2]_3$ であることが明らかとなった。この化合物はシアノ架橋型の三次元ネットワークを構築しており、当初想定していた構造とは全く異なっていた。過去の文献から、 $KCd[Au(CN)_2]_3$ と $KCd[Ag(CN)_2]_3$ が同様の結晶構造を持つ一方で、これらと同様の合成法では銅類縁体は得ることができず、 $KCd[Cu(CN)_2]_3$ の報告例は無かった。すなわち、今回見出した $KCd[Cu(CN)_2]_3$ は microED 測定で初めて明らかとなった新物質である。金および銀化合物は高い構造柔軟性を有し、異方的熱膨張や圧縮挙動の観点から研究されてきた。そこで、現在は、配位ネットワークの構造特性に関する更なる知見を得るために $KCd[Cu(CN)_2]_3$ の熱膨張解析を進めているところである。