

研究成果概要

1.研究課題

和 文
イオン性ホウ素クラスターを基盤とした新規イオン性材料の開発
英 文
Development of novel ionic material based on anionic boron cluster

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 北沢 裕	ローマ字表記 Kitazawa Yu
所属大学・機関名 信州大学	英訳表記 Shinshu University
研究科専攻名・部課名等 先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所	英訳表記 Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3.研究目的、成果、今後の見通し

背景・目的

アニオン性ホウ素クラスターは、その特異な構造と電子状態からユニークな物性が発現することが知られている。例えばカルボランアニオン (**1**, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$) は、正二十面体構造のアニオン性ホウ素クラスターである^[1]。一価の負電荷が分子全体に非局在化しているため、弱配位性アニオン種の一つとして知られており、裸のカチオンの生成が可能である。この特長を材料化学において利活用するには、カルボランアニオン自体を規則的に配置する方法論が重要となる。

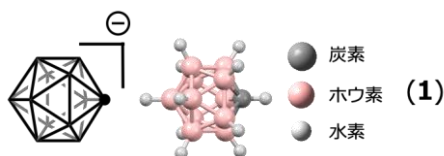


図 1 カルボランアニオン

本研究では、有機リンカーとカルボランアニオンが一体化した分子をデザインする。そして種々の金属カチオン組み上げることで、カルボランアニオンが骨格に取り込まれたアニオン性配位高分子を合成することを目的とする。

研究成果

リガンド合成

図 2 に示すリガンドのデザインを行なった。リガンド **2** の合成には、先述の芳香環カップリング反応を用いた。さらに、塩交換により対カチオンを Cs^+ , NMe_3H^+ と変換した。リガンド **3** は、先行研究に従って合成した^[2]。これらのリガンドを銅 (II) イオン、ピリジンと組み合わせることで 3 種の配位高分子を合成し、単結晶 X 線構造解析により解析した。

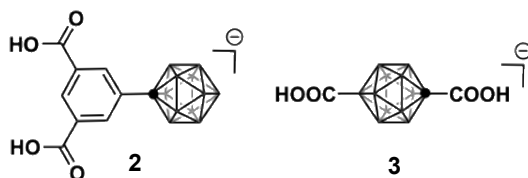


図 2 合成したリガンド

イソフタル酸型リガンド **2** (対カチオン : NMe_3H^+) を用いた場合

アニオン性の二次元テープ状構造が得られた (図 3-a)。カルボランアニオンの対カチオンは、ピリジニウムカチオンとトリメチルアンモニウムカチオンの 2 種存在し、骨格から遊離したカチオンを有する配位高分子の設計に成功した。対カチオンをイオン伝導材料や誘電体としての応用展開が期待される。

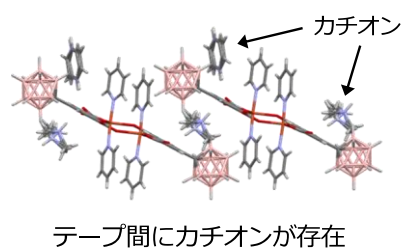
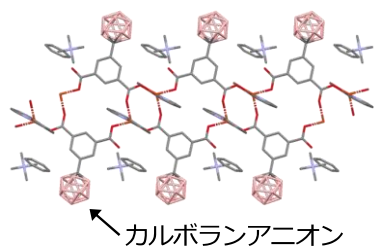
ジカルボン酸型リガンド **2** (対カチオン : Cs^+) を用いた場合

配位子が銅を介して一直線状に連結していく一次元鎖型構造が得られた (図 3-b)。配位高分子骨格内で Cu^{2+} の正電荷とカルボランアニオン、カルボキシレートのアニオン電荷が打ち消し合った電荷相殺型であった。

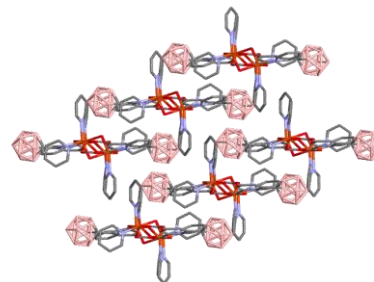
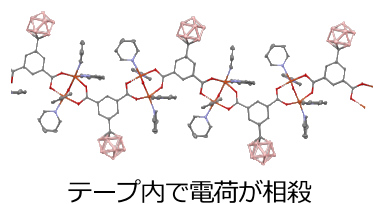
$\text{NMe}_3\text{H}^+ \cdot \mathbf{3}$ を用いた場合

二次元シートが積層した配位高分子が得られた (図 3-c)。積層はピリジンのパッキングが駆動力になっており、剥離によるナノシート材料への応用展開が期待される。

(a アニオン性 2 次元) ーブ



(b 2 荷相殺型 2 次元) ーブ



(c 2 次元ナノ(ー ト積層型

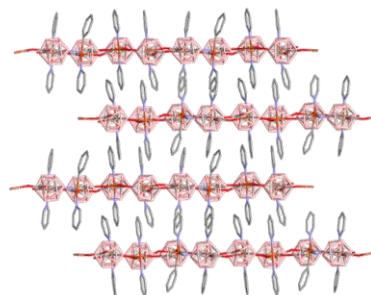
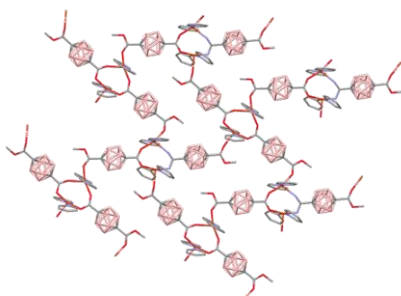


図 3 得られた配位高分子の単結晶構造

今後の見通し

本研究により、カルボランアニオンを規則配列させ多様な形態に集合させる方法論を見出すことができた。カルボランアニオン含有リガンドのデザインを工夫することで、様々なナノ構造を構築できると期待している。今後は対カチオンとして金属カチオンに変更したものを検討することで、イオン伝導材料にも展開していきたい。

参考文献

- 1 Douvris, C.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR179–PR233.
- 2 Kanazawa, J.; Takita, R.; Jankowiak, A.; Fujii, S.; Kagechika, H.; Hashizume, D.; Shudo, K.; Kaszyński, P.; Uchiyama, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8017–8021.