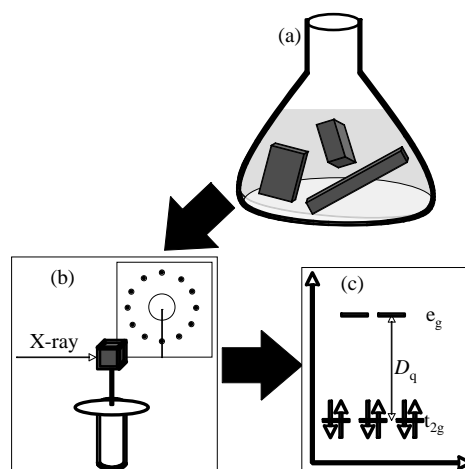


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-1. 錯体の磁性
小項目	1-1-1. 配位子場分裂に起因する各種物性の電子論的考察のための環境整備

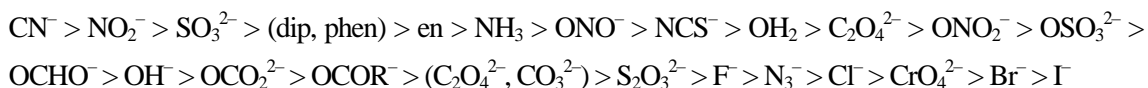
概要（200字以内）

伝導性や磁性、光応答性など錯体によって発現される物性は、中心金属の配位子場分裂を変化させることで自由に制御することが出来る。我々は、実験化学者が簡単に電子状態計算を行うことが出来る環境を整備し、物性をより電子論的に考察してさらに合成へとフィードバックする様なルーチンを構築することで、機能性錯体の戦略的な設計指針の開拓を目指す。(右図は戦略的な錯体合成のためのフロー：(a) 単結晶の合成、(b) X線構造解析とCIFの作成、(c) DV-X α 法による配位子場分裂の計算)



現状と最前線

金属錯体の魅力は、その物性（伝導性や磁性、光応答性など）が全て、中心金属 d 軌道（および f 軌道）の配位子場分裂で説明することが出来るという単純明快さであろう。そのため錯体化学者は、配位子に化学修飾を加え、中心金属への配位環境を変化させ、如何に配位子場分裂を自由に制御出来るかを日々研究している。しかし絨毯爆撃的な試行錯誤を繰り返すだけの合成を繰り返しては、目的とする系統的な配位子場の制御は偶然にも難しく、通常は熟練した合成化学者の長年の勘と経験が必要とされている。また教科書的には、結晶場理論や配位子場理論、田辺=菅野ダイヤグラム (Oh の d^2-d^8) や植田の分光化学系列



などの基礎的な理論体系はあるものの、これらはごく限られた単純構造の場合にのみ適応可能である。つまり複雑な構造を有する個々の化合物ごとの比較は難しい。

そこで我々が提案する方法は、「計算化学をうまく取り入れた金属錯体の合成指針の確立と物性発現の予測」である。我々が紹介する DV-X α 法は、理論家のための計算方法ではなく、実際に合成や測定を行っている「実験化学者」が、誰でも簡単に使うことが出来る方法である。目的である金属 d 軌道の配位子場分裂の大きさを議論することにより、例えば巨大磁気抵抗や超伝導、単分子磁石、単次元鎖磁石、スピנקロスオーバー、非線形光学効果、LIESST、

フォトクロミズム、吸収スペクトル、ソルバトクロミズム、AFM、STM 像などの電子論的な解明が可能となってくる。しかも使い方は極めて簡単であり、入力ファイルは事実上原子の座標のみである。DV-X α 法を用いて解明してきた具体的な物性として、(1) わずかな構造の違いで生じるメタルポルフィリンの高スピン、低スピンおよび中間スピンの違い、(2) わずかな構造の違いで生じるスピン間の相互作用の違い、(3) ルビー（赤）とサファイヤ（青）、インジコ（青）とインジルビン（赤）、単核錯体と二核錯体の色の違い、等を明らかにしてきた。

錯体化学者は毎日あらゆる新規化合物を合成し、単結晶 X 線構造解析を行い、大量の CIF (Crystallographic Information File) を持っている。我々は、これらの CIF を用いて簡単に電子状態計算を進めるためのインターフェースを開発した。DV-X α 計算は、他の計算法（ガウシアンやMOPACなど）と異なり、金属に対する計算精度が極めて高く、しかも無料である。CIFさえあれば誰でも（たとえ研究室に配属されたばかりの4年生でも）簡単に計算することが出来る。単結晶 X 線構造解析も電子状態計算も、かつてはごく一握りの研究者のみに与えられた特権であったが、現在 X 線回折装置はあらゆる研究室に導入され、4年生でもほぼ「オートマチックに」CIFやReportファイルを得ることが出来る。CCDがディテクタとして採用された事により、結晶のマウントからCIFを得るまでに24時間以内に完了するケースも少なくない。結晶構造学をきちんと学ばずに出来てしまうことから、教育的効果の低下を嘆く教員も多いが、構造解析も電子状態計算もまずはブラックボックスとして、単なる道具として用い、慣れてきたら必要に応じてその原理や理論を勉強してみればよいだろう。これまで金属錯体化学者にとって、合成と測定と理論とがそれぞれ別個に扱われるケースが多かったが、今後は①合成 → ②X線構造解析 → ③電子状態計算 → ④各種物性測定、までを一つのルーチンワークとして行うための環境整備を行うことにより、一つの研究室の中で（出来れば一人の研究者が）、自由自在に配位子場を制御することにより、魅力ある物性を発現させる新規錯体の戦略的な設計を行って欲しいと願っている。

なおこの研究は、岡山理科大学理学部化学科の坂根弦太氏との共同研究である。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
単結晶 X 線構造解析で得られた CIF を元にした全自動電子状態計算システムの開発。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
分子モデリングによる伝導性・磁性・光応答性および複合物性の発現予測。

キーワード

電子状態計算、配位子場分裂、単結晶 X 線構造解析、物性予測、スピנקロスオーバー

(執筆者： 石井 知彦)