

目次

はじめに (山下正廣)

1	超分子ナノ金属錯体	
1.1	巨大中空構造の自己集合と分子包接	(澤田知久) 1
1.1.1	配位結合が引き起こす自己集合	1
1.1.2	分子パネリング	3
1.1.3	トポロジー分子	5
1.1.4	配位ネットワーク	6
1.1.5	巨大球状ケージ	10
1.1.6	分子包接	12
1.1.7	フォールディングとアセンブリ	14
1.1.8	おわりに	16
	参考文献	16
1.2	錯体ナノ空間の分子認識・分離機能	(日下心平・松田亮太郎) 19
1.2.1	ナノ空間における分子の吸着	20
1.2.2	ナノ空間の設計と応用	22
1.2.3	ナノポーラス金属錯体の構造設計	22
1.2.4	錯体ナノ空間の性質と評価	26
1.2.5	錯体ナノ空間におけるガス分離	31
1.2.6	おわりに	36
	参考文献	36
1.3	ダイナミックな超分子カチオン構造を利用した金属錯体結晶の機能開拓	(芥川智行・中村貴義) 38
1.3.1	動的超分子カチオン	41
1.3.2	ダイナミックな超分子カチオン構造と構造相転移	46
1.3.3	超分子ローター構造と物性制御	49
1.3.4	おわりに	62

参考文献	63
1.4 金属錯体ソフトマテリアル	66 (河野慎一郎・田中健太郎)
1.4.1 分子集合体からなるソフトマテリアルと金属錯体	66
1.4.2 金属錯体からなる液晶	68
1.4.3 金属イオンの特性を利用した金属錯体液晶	70
1.4.4 金属錯体の磁性を活用したソフトマテリアル	71
1.4.5 一次元会合性金属錯体からなるソフトマテリアル	73
1.4.6 巨大な π 平面をもつポルフィリンやフタロシアニンをメソゲンとする液晶	75
1.4.7 分子認識部位を導入したポルフィリンやフタロシアニンをメソゲンとする液晶	77
1.4.8 流動性ソフトマテリアルの中に構築するナノ空間	78
1.4.9 今後の展望	86
参考文献	87
1.5 ポリオキソメタレート <small>の構造と機能</small> —分子からナノ集積体まで	91 (鈴木康介・内田さやか)
1.5.1 ポリオキソメタレートとは	91
1.5.2 欠損型ポリオキソメタレートを利用した金属多核構造の分子設計	93
1.5.3 ポリオキソメタレート <small>の触媒特性</small>	95
1.5.4 ポリオキソメタレート <small>の光触媒特性</small>	96
1.5.5 ポリオキソメタレートナノ集積体とその分子の吸着・触媒作用	98
1.5.6 レドックス活性を有するポリオキソメタレートナノ集積体	102
1.5.7 ポリオキソメタレートナノ集積体 <small>のプロトン伝導機能</small>	104
参考文献	105

2 ナノクラスター金属錯体

2.1 化学修飾された金属超原子の化学	108 (高野慎二郎・佃 達哉)
2.1.1 金属クラスターと金属超原子	108
2.1.2 修飾金超原子の精密合成と評価	112

2.1.3	配位子保護金超原子の幾何構造と電子構造	115
2.1.4	修飾金超原子の物性	122
2.1.5	まとめと展望	128
	参考文献	128
2.2	合金クラスターの精密制御と複合効果 (根岸雄一・川脇徳久)	133
2.2.1	パラジウムがドーブされた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ および $\text{Au}_{36}\text{Pd}_2(\text{SR})_{24}$ クラスタ	134
2.2.2	銀のドーブされた $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SR})_{18}$ クラスタ：初期の研究	137
2.2.3	銅のドーブされた $\text{Au}_{25-x}\text{Cu}_x(\text{SR})_{18}$ および $\text{Au}_{25-x}\text{Cu}_x(\text{SeR})_{18}$	139
2.2.4	銀のドーブされた $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SR})_{18}$ クラスタ：最近の研究	141
2.2.5	三金属および四金属クラスター	145
2.2.6	非対称な金属コアをもつ $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PR}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2]^+$ クラスタ	147
2.2.7	結論および展望	148
	参考文献	149
2.3	サブナノクラスター：配位化学に基づく時空間制御 (七分勇勝・小西克明)	151
2.3.1	二座ホスフィン配位子による金コアの核数・構造制御	151
2.3.2	配位子修飾による電子的摂動の誘起	157
2.3.3	配位環境の変化と発光応答	162
2.3.4	おわりに	165
	参考文献	166
2.4	無機ナノ粒子を用いた高効率物質・エネルギー変換 (福嶋 貴・山内美穂)	168
2.4.1	アナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子上での電気化学的カルボン酸還元反応	168
2.4.2	Fe 族ナノ合金上での高選択的エチレングリコール酸化反応を利用した CO_2 排出のない発電	173
2.4.3	構造制御された CuPd ナノ合金上での電気化学的 CO_2 還元	177
2.4.4	TiO_2 電極上でのカルボン酸、水および水酸化アミンからのアミノ酸合成	180
2.4.5	まとめ	182
	参考文献	183

3 低次元ナノ金属錯体

3.1 金 (I) 錯体における固体状態での構造変化とその固体発光性 の変化..... (伊藤 肇・陳 旻究) 185	
3.1.1 ビフェニルの多様な配座形成を利用した 12 種類の結晶(偽) 多型の形成：多色固体発光とその外部刺激応答性 185	
3.1.2 ビアリアル基の軸不斉を基軸とした結晶相転移に伴う 固体発光性の変化 189	
3.1.3 結晶中における「分子回転」を利用した固体発光性の制御 ... 194 参考文献..... 200	
3.2 構造制御に基づくハロゲン架橋ナノワイヤー金属錯体の電子状態制御 (高石慎也・井口弘章・吉田健文・山下正廣) 202	
3.2.1 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の電子状態 203	
3.2.2 Ni-Pd 混晶錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]_2\text{Br}_2$ 205	
3.2.3 Pd^{III} 状態を安定化するための手段 205	
3.2.4 化学的圧力の利用 206	
3.2.5 $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{Suc-C}_n)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の電子状態 207	
3.2.6 アルキル鎖を用いない方法～嵩高さを抑えた cptn 配位子 211	
3.2.7 アルキル鎖を用いない方法～多量水素結合を形作る dabdOH 配位子 214 参考文献..... 218	
3.3 ナノ金属錯体集積体によって安定化される巨大なナノチューブ型 水分子クラスター..... (田所 誠) 221	
3.3.1 ナノチャンネル細孔の水 222	
3.3.2 ナノチャンネルをもつ分子多孔質結晶の構築 226	
3.3.3 親水性ナノ多孔質分子結晶に閉じ込められた水 228	
3.3.4 親水性ナノ多孔質分子結晶に閉じ込められた WNT の 凝固・融解転移 231	
3.3.5 WNT の前融解現象..... 233	
3.3.6 WNT を中性子でみた親水性ナノ多孔質結晶に 閉じ込められた水 238	

3.3.7	WNT の中性子単結晶結晶構造解析	243
3.3.8	親水性ナノ多孔質分子結晶に閉じ込められた水の プロトン伝導	248
3.3.9	おわりに	255
	参考文献	256
3.4	GO ナノシートおよび SCO ナノ粒子に基づいたナノコンプレッサー の開発	(秋吉亮平・速水真也) 260
3.4.1	スピנקロスオーバー現象	260
3.4.2	酸化グラフェンと還元型酸化グラフェン (GO/rGO)	264
3.4.3	GO/rGO-NPs 複合体における圧力効果	266
3.4.4	熱還元温度の調節による圧力効果の制御	270
3.4.5	GO-PBs NPs 複合体における圧力効果	274
3.4.6	おわりに	275
	参考文献	276

4 界面ナノ金属錯体

4.1	金属錯体配向ナノシートの液相界面合成	(牧浦理恵) 279
4.1.1	Metal-organic framework(MOF) ナノシートの液相界面合成	280
4.1.2	Hydrogen-bonded organic framework(HOF) ナノシートの液相 界面合成	287
4.1.3	気液界面により 2 次元ナノ材料合成の特異性と優位性	295
4.1.4	まとめ	296
4.1.5	今後の展開	296
	参考文献	297
4.2	界面におけるナノ金属錯体の機能と集積	(有賀克彦) 299
4.2.1	界面を構成する分子集合体と金属錯体の組織化や機能	299
4.2.2	おわりに	310
	参考文献	311
4.3	表面錯体ナノ分子デバイス—表面ナノ構造作製と電子機能—	(芳賀正明) 313
4.3.1	分子の吸着安定性や電荷移動を支配する表面固定基	314

4.3.2	表面への分子の積層化	317
4.3.3	表面錯体膜の電子機能	325
4.3.4	電極間に挟まれた錯体積層膜系	331
4.3.5	おわりに	340
	参考文献	340

5 量子分子スピントロニクス

5.1	超分子化学的アプローチを利用した希土類単分子磁石の機能開拓	(加藤恵一) 345
5.1.1	単分子磁石とは	345
5.1.2	希土類単一イオン磁石の発見	347
5.1.3	超分子化学を利用した SMM 機能開拓	349
5.1.4	配位対称性を利用した SMM 特性制御	349
5.1.5	SMM の二量化に伴う磁気特性制御	353
5.1.6	分子間相互作用を利用した構造次元性制御と SMM 機能拡張	358
5.1.7	まとめと将来展望	360
	参考文献	361
5.2	ナノスケール・実空間で探る金属錯体の構造と物性	(米田忠弘) 364
5.2.1	ナノ構造分子素子で用いられる物理・化学現象の基礎	365
5.2.2	ナノ現象を用いた計測の紹介	369
5.2.3	単分子磁石を用いたスピンドバイス	378
5.2.4	スピン偏極トンネル電子で見る SMM 分子のスピントロニクス	387
5.2.5	まとめと将来展望	390
	参考文献	390
5.3	単分子磁石特性を示す金属内包フラーレンとその応用	(中西 亮・山下正廣) 392
5.3.1	金属内包フラーレン	392
5.3.2	単分子磁石特性を示す金属内包フラーレン	394
5.3.3	単分子磁石特性を示す金属内包フラーレンの応用研究	397
	参考文献	403

5.4	金属錯体分子スピン量子ビットの開発	(山林 奨・山下正廣)	405
5.4.1	金属錯体スピン量子ビット		405
5.4.2	結晶構造		411
5.4.3	テラヘルツ時間領域分光測定		413
5.4.4	交流磁化率測定		415
5.4.5	パルス EPR		418
5.4.6	結 語		420
5.4.7	補 足		420
	参考文献		423
	索 引		427
	筆者紹介		434