

今野 巧

大阪大学大学院理学研究科
教授

新物質観をもつイオン性固体の創製と新機能創出を導く錯体分子技術の開拓

§1. 研究実施体制

(1)「今野」グループ

① 研究代表者:今野 巧 (大阪大学大学院理学研究科、教授)

② 研究項目

- ・NCIS 構築の基盤となる錯体配位子の合成と金属イオンとの反応
- ・電荷分離型 NCIS の合成、構造決定、および熱的安定性の調査

(2)「奥村」グループ

① 主たる共同研究者:奥村 光隆 (大阪大学大学院理学研究科、教授)

② 研究項目

- ・量子化学計算に基づく NCIS のイオン間相互作用の解明

(3)「中澤」グループ

① 主たる共同研究者:中澤 康浩 (大阪大学大学院理学研究科、教授)

② 研究項目

- ・NCIS 微小結晶に適する測定手法の開発と物性調査

§2. 研究実施の概要

平成 28 年度は、非クーロン力支配型イオン性固体(NCIS)の創製と機能解明に向けて、NCIS 化合物の合成、エネルギー計算、および物性測定に関する研究を継続した。電荷分離型 NCIS については、ライブラリの拡充、格子エネルギーの評価、さらには機能解明を推し進めた。特に、昨年度見出した特異的な固相反応についての調査を重点的に行った。低充填型 NCIS とイオン流動型 NCIS については、ライブラリの拡充を進めるとともに、それらに特有の物性や機能性の探索を進めた。

1. NCIS 構築の基盤となる錯体配位子の合成と金属イオンとの反応(今野グループ)

当初の研究計画に従い、機能性錯体配位子の合成、ならびにそれを經由するイオン性多核金属錯体/イオン性金属クラスターの開発を継続した。特に、NCIS プロトタイプ化合物の設計指針に適合するイオン性金属化合物を合成すべく、イオン性金属クラスターの電荷や表面官能基の調整に取り組んだ。

2. NCIS の合成、構造決定、および反応性の調査(今野グループ)

電荷分離型 NCIS については、無機アニオン種や錯体カチオン種の異なる類似体の合成を継続して行った。また、不均一触媒活性として、結晶成長面に依存する過酸化水素分解反応を解明するとともに、結晶水の脱着に伴う物性変化を見出した。低充填型 NCIS については、アクア金属イオン種の異なる類似体を合成し、その超親水的な内部空間を利用した分子包接挙動を調査した。イオン流動型 NCIS については、構成金属イオン種を変更することにより、電荷の異なるアニオン性金属クラスターを合成し、それらの固体イオン伝導特性を調査した。

3. 量子化学計算に基づく NCIS のイオン間相互作用の解明(奥村グループ)

放射光 X 線解析により構造が精密に決定された電荷分離型 NCIS について、量子化学計算による物性変化や化学変化の機構解明に着手した。まず、結晶水が脱離する過程を再現するために、構造データから結晶水の一部を除去し、水分子の構造や位置の変化を量子古典ハイブリッド分子動力学法により解析した。また、電荷分離型 NCIS 中のコバルト中心について、過酸化水素などの小分子が活性化される過程を検討し、それに伴う金属中心の酸化数変化や配位構造の変化を推定した。

4. NCIS 微小結晶に適する測定手法の開発と物性調査(中澤グループ)

電荷分離型 NCIS の誘電ジャンプの系統的理解とその機構を解明するため、アニオンクラスターの構造が異なる結晶の誘電特性の評価と水の重水素化によるアイソトープ効果を検討し、圧力下での特性とあわせて議論した。また、AFM 測定と直流電場下での誘電測定を同時に可能とする計測技術を開発し、電歪による結晶収縮が等方的に起こることを実験的に確認した。さらに、結晶を室温以上の一定の温度で減圧下におくと、固相結晶内反応が起こることを見出した。

【代表的な原著論文】

1. Mihoko Yamada, Nobuto Yoshinari, Naoto Kuwamura, Toru Saito, Satoshi Okada, Sai Prakash Maddala, Koji Harano, Eiichi Nakamura, Kohei Yamagami, Keisuke Yamanaka, Akira Sekiyama, Tomoyoshi Suenobu, Yusuke Yamada and Takumi Konno, "Heterogeneous Catalase-like Activity of Gold(I)-Cobalt(III) Metallosupramolecular Ionic Crystals", *Chem. Sci.*, vol. 8, No. 4, pp. 2671-2676, 2017 (DOI: 10.1039/C6SC04993A)
2. Nayuta Suzuki, Yuki Mitsuta, Mitsutaka Okumura, and Shusuke Yamanaka, "Linear response function of bond-order", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, No. 11, p.1779(1-15), 2016 (DOI: 10.3390/ijms17111779)
3. Shuhei Fukuoka, Satoashi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa, Takashi Yamamoto, Hideki Fujiwara, Takashi Shirahata, Kazuko Takahashi, "Thermodynamic properties of antiferromagnetic ordered states of π - d interacting systems of κ -(BETS)₂FeX₄(X = Br, Cl)" *Phys. Rev. B*, **93**, 24513 1-7, 2016 (DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245136)