

「新機能創出を目指した分子技術の構築」
平成 25 年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

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 27 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、化合物合成、エネルギー計算、ならびに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、類似体の合成と反応性を調査するとともに、格子エネルギーの評価と機能解明を押し進めた。低充填型 NCIS とイオン流動型 NCIS については、それらのプロトタイプとなる化合物の探索と合成を行った。これにより、当初計画に掲げた三種類の NCIS (電荷分離型、低充填型、イオン流動型) のプロトタイプ化合物の合成が達成された。

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とイオン性金属クラスターの開発を行った。特に、低充填型 NCIS とイオン流動型 NCIS のプロトタイプ構築を目指して、異方的な分子間相互作用部位を有する多核金属錯体および多価のアニオン性金属クラスターをそれぞれ合成した。

2. NCIS の合成、構造決定、および反応性の調査 (今野グループ)

低充填型 NCIS のプロトタイプ化合物として、高い空隙率をもつ多孔性イオン結晶を合成した。また、イオン流動型 NCIS のプロトタイプ化合物として、交流伝導率を示すイオン結晶を合成した。これにより、当初計画で示した 3 種類の NCIS 全てについて、それらのプロトタイプの合成が達成された。電荷分離型 NCIS については、アニオン種やカチオン種の異なる類似体の開発を進めるとともに、放射光を用いた X 線解析により、いくつかの結晶構造を精密に決定した。また、電荷分離型構造に由来するいくつかの特徴的な反応性を見出した。

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 線解析で構造が精密に決定された電荷分離型 NCIS 化合物について、理論計算によりその安定性を解析した。昨年度までは、量子化学計算のみによる安定化構造 (絶対温度ゼロ度での安定性) の探索であったが、今年度は、量子古典ハイブリッド分子動力学法による解析を行った。その結果、昨年度まではアニオンクラスター内の水分子を部分的にプロトン化しなければ得られなかった安定性が、水分子のみのモデルで安定化し、その分布関数は X 線解析による結晶構造と良い一致を示した。

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)

前年度は、微小な単結晶試料に対して脱溶媒を抑えつつ誘電特性が測定できる手法を開発した。今年度は、この手法をイオン流動型 NCIS に適用し、単結晶試料を用いた伝導率測定を行った。また、高圧下あるいは電場印加下での NCIS 試料の物性特性を評価するための測定装置のセットアップ、および微小な単結晶試料にも適応可能な測定手法の開発を行った。これを用いて、電荷分離型 NCIS のプロトタイプ結晶について、圧力下および電場下における誘電特性評価を開始した。

【代表的な原著論文】

1. Sireenart Surinwong, Nobuto Yoshinari, Bunlawee Yotnoi, and Takumi Konno, “An Extremely Porous Hydrogen-Bonded Framework Composed of D-Penicillaminato $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Au}^{\text{I}}_3$ Complex Anions and Aqua Cobalt(II) Cations: Formation and Stepwise Structural Transformation”, *Chem. Asian J.*, vol. 11, No. 4, pp. 486-490, 2016 (DOI: 10.1002/asia.201501352)
2. Yuki Mitsuta, Shusuke Yamanaka, Toru Saito, Takashi Kawakami, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura, Haruki Nakamura, Nearsightedness-related indices of finite systems based on linear response function: one-dimensional cases, *Mol. Phys*, Vol. 114, pp. 380-388, 2016 (DOI:/ 10.1080/00268976.2015.1076581)
3. Shusaku Imajo, Naoki Kanda, Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu and Yasuhiro Nakazawa, Hiroya Kumagai, Takuya Kobayashi and Atsushi Kawamoto,” Thermodynamic Evidence of d-wave Superconductivity of the Organic Superconductor $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$ ” *J. Phys. Soc. Jpn.* vol. 85, 043705 1-4, 2016 (DOI:<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.043705>)