

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「新機能創出を目指した分子技術の構築」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019年3月

研究代表者：今野 巧  
(大阪大学大学院理学研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、錯体のもつ多彩な分子間相互作用を活用する「錯体分子技術」を開拓し、クーロン力ではなく非クーロン相互作用が空間配列を支配する、全く新しいタイプのイオン性固体群(非クーロン力支配型イオン性固体; NCIS)の創製と物質科学の革新的な進展をもたらす新機能の創出を目指した。

研究の基盤となる NCIS の開発は、今野グループが担当した。この際、(a)「イオン性金属錯体のナノサイズ化」によるクーロン力の低減、ならびに(b)「機能性官能基の金属錯体表面への導入」による非クーロン相互作用の増大を合成の指針とした。具体的には、(i)配位可能な部位を複数もつ機能性錯体配位子の合成、(ii)機能性錯体配位子と異種金属イオンの段階的反応によるイオン性多核金属錯体やイオン性クラスター群の構築、および(iii)イオン性多核錯体やイオン性クラスターと適切な対イオン種との複合化による NCIS 化合物群の構築を実施した。

研究初年度から最終年度までの間に、計 25 種類の機能性錯体配位子を合成し、これらをベースに、計 50 種以上のイオン性多核金属錯体やイオン性クラスター群を開発した。また、得られたイオン性多核錯体/クラスターについては、(i)外部刺激応答型の構造変換反応、(ii)金属イオン引き抜き反応、(iii)酸化還元特性、(iv)不斉反転および不斉認識、(v)強発光性などの特異な反応性や物性を見出した。NCIS については、研究初年度に、10 個の過塩素酸イオンがアダマンタン型に集積したイオン性固体 ( $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の合成法を確立し、この種のイオン性固体を「電荷分離型 NCIS」と命名した。三年度には、既存のイオン性固体としては最大の空隙率 (80%) を有するイオン性固体 ( $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Co}_2\{\text{Au}(\text{D-pen})_2\}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、ならびに室温で  $10^{-3}$  S/cm 以上のイオン伝導率を示すイオン性固体 ( $\text{K}_6[\text{Zn}_4\text{O}(\text{Rh}(\text{L-cys})_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) を開発し、それぞれ「低充填型 NCIS」および「イオン流動型 NCIS」と命名した。三年度以降は、これら電荷分離型 NCIS、低充填型 NCIS、およびイオン流動型 NCIS のプロトタイプ化合物の合成法を基に、NCIS の系統的な合成指針を設定し、金属イオン種、アニオン種、あるいは配位子の異なる NCIS を計 50 種以上合成した。得られた NCIS のほとんどについて、単結晶 X 線解析により、固体中のイオン種の構造ならびに空間配置を精密に決定した。さらに、NCIS に特有の性質として、結晶表面の異常酸化状態に基づくカタラーゼ様活性(電荷分離型 NCIS)、超親水場を利用した極性分子の高選択的包接(低充填型 NCIS)、重金属イオンの高速吸着(イオン流動型 NCIS)などを見出した。

奥村グループは、量子化学計算による NCIS のイオン間相互作用ならびに諸性質の解明を担当した。二年度までに、電荷分離型 NCIS の結晶構造を基に、結晶内におけるイオン種間の短距離および遠距離相互作用の定量化を行った。その結果、同種イオン間の大きな反発エネルギーは、遠距離のクーロン引力と非クーロン相互作用により緩和されていることを明らかにした。また、三年度以降は、電荷分離型 NCIS におけるカタラーゼ様活性の要因として、結晶表面のコバルト二価種が反応に大きく関与していることを明らかにした。また、電荷分離型 NCIS に含まれる水分子の挙動をシミュレートし、イオンクラスターの内部に存在する水分子が各種物性に大きく寄与していることを突き止めた。

中澤グループは、NCIS 特有の熱的および電気的特性の探索と解明を担当した。特に、熱容量と誘電率に着目し、市販の測定装置では不可能な条件下での固体物性の測定を実施した。研究初年度は、電荷分離型 NCIS の熱容量測定を行い、150 K 以上から熱容量の絶対値が大きく上昇することを見出すとともに、アニオンクラスター内部およびその周辺の熱励起による集団運動が、フォノンとして大きく現れていることを明らかにした。二年度には、電荷分離型 NCIS において、温度上昇とともに室温付近から誘電率が急激に上昇する特異的な「誘電率ジャンプ現象」を見出した。三年度には、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、電圧印加により結晶収縮が等方的に起こるといふ、これまで前例のない「負の電歪現象」を発見した。ま

た、四年度以降には、イオン流動型 NCIS が、室温で  $10^{-3}$  S/cm を超える伝導率を示す超イオン伝導体であること、さらには、電圧印加によりイオン濃度勾配や温度勾配を固体中に付与することが可能であることを見出した。

## (2) 顕著な成果

### 1. カチオンーアニオン分子集積構造をもつイオン性固体の開発:

概要:疎水性のホスフィン系配位子と親水性のアミノ酸系配位子を併せもつカチオン性多核錯体を各種無機アニオンと複合化させ、カチオン種とアニオン種が分かれて集積化した電荷分離型 NCIS ( $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) を開発した。この種の NCIS が、単結晶性を保持したまま水分子を吸脱着することを認めるとともに、その特異構造に基づいた新たな熱的および電気的特性を見出した。

### 2. コバルト3価種による高効率な過酸化水素分解反応:

概要:コバルト3価イオンをもつ電荷分離型 NCIS ( $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) が、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を触媒的かつ速やかに分解し、酸素を発生させることを見出した。一方、交互配列型構造をもつ類似錯体では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反応が極めて遅いことが分かった。各種分析により、NCIS 結晶表面にはコバルト2価種が存在しており、これが触媒活性に大きく寄与していることを明らかにした。

### 3. 超親水性を示す多孔性イオン性固体の開発:

概要: アニオン性の  $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Au}^{\text{I}}_3$  五核錯体 ( $[\text{Co}_2\text{Au}_3(\text{D-pen})_6]^{3-}$ ) に  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  を複合化させることにより、両者が3次元的に水素結合で連結された低充填型 NCIS ( $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Au}_3\text{Co}_2(\text{D-pen})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) を開発した。この NCIS が、イオン性固体としては過去最高の空隙率(80%)を有し、二酸化炭素や水分子を選択的に吸着できる超親水性イオン性固体であることを明らかにした。

## < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. 電荷分離型 NCIS における誘電率ジャンプ現象ならびに負の電歪現象:

概要:電荷分離型 NCIS ( $[\text{Au}_4\text{Co}_2(\text{dppe})_2(\text{D-pen})_4]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の単結晶が、対アニオンの種類に応じて、室温付近から 450K にかけて極めて大きな誘電率の上昇、および極めて大きな電気抵抗率の低下を示すことを見出した。さらに、この NCIS が、従来の電歪材料とは異なり、電圧印加により結晶全体が等方的に収縮するという全く新しい「負の電歪」現象を発現することも見いだした。

### 2. イオン流動型 NCIS における水和カリウムイオンに基づく超イオン伝導特性:

概要:アニオン性多核錯体 ( $[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}]^{6-}$ ) とアルカリ金属イオン ( $\text{A}^+$ ) を複合化させることにより、イオン流動型 NCIS ( $\text{A}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) を開発した。この化合物は、アクア金属イオンをキャリアとするイオン伝導を示し、そのイオン伝導度が  $\text{A} = \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  であることを明らかにした。また、カリウム塩の単結晶試料が、室温において超イオン伝導 ( $\sigma > 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) を示すことも見出した。

### 3. イオン流動型 NCIS を用いた電熱変換特性:

概要:イオン流動型 NCIS ( $\text{K}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4\text{O}(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の単結晶あるいはペレットに直流電圧を印加すると、両端に大きな温度差が生じることを見出した。この現象は、NCIS 中のカリウムイオンが電場により固体内を移動し、その結果、固体中にイオン濃度勾配が形成されることにより誘起されたものと考えた。また、この NCIS ペレットの両端に温度差をつけると、大きな電位差が誘起されることも分かった。

<代表的な論文>

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. Satoshi Yamashita, Yasuhiro Nakazawa, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura, Tatsuhiro Kojima, Nobuto Yoshinari and Takumi Konno, "Dielectric Jump and Negative Electrostriction in Metallosupramolecular Ionic Crystals", Sci. Rep., Vol. 8, No. 1, pp. 2606(1-8), 2018 (DOI: 10.1038/s41598-018-20750-1)
3. Nobuto Yoshinari, Satoshi Yamashita, Yosuke Fukuda, Yasuhiro Nakazawa and Takumi Konno, "Mobility of hydrated alkali metal ions in metallosupramolecular ionic crystals", Chem. Sci., Vol. 10, No. 2, pp. 58-593, 2019 (DOI: 10.1039/C8SC04204G)

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「今野」グループ

研究代表者: 今野 巧 (大阪大学大学院理学研究科、教授)

研究項目

- NCIS 構築の前駆体となる錯体配位子ならびにイオン性多核金属錯体/金属クラスターの合成
- NCIS の合成、構造決定、および基礎物性の調査

#### ② 「奥村」グループ

研究代表者: 奥村 光隆 (大阪大学大学院理学研究科、教授)

研究項目

- 量子化学計算に基づく NCIS 中のイオン間相互作用の解明

#### ③ 「中澤」グループ

研究代表者: 中澤 康浩 (大阪大学大学院理学研究科、教授)

研究項目

- NCIS 結晶に適する測定手法の開発と物性解明

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

#### 【国内外の研究者との連携】

(放射光 X 線回折実験)

- 河野正規教授、大津博義助教 (POSTECH→東京工業大学)

(強磁場磁化測定)

- 萩原政幸教授 (大阪大学大学院理学研究科附属先端強磁場科学研究センター)

(電子顕微鏡観察)

- 中村栄一教授、原野幸治准教授 (東京大学大学院理学系研究科)
- 平成27年度「CREST チーム間連携」「ライジングスター賞での共同研究」

(X 線吸収分光測定)

- 関山明教授 (大阪大学大学院基礎工学研究科)

(カタラーゼ活性試験)

- 福住俊一教授 (大阪大学大学院工学研究科→名城大学)、山田祐介教授 (大阪大学大学院工学研究科→大阪市立大学)、末延知義助教 (大阪大学大学院工学研究科)

(イオン伝導率評価技術指導)

- 城間純博士、竹内友成博士 (産業技術総合研究所関西センター)

(テラヘルツ分光測定)

- 大谷知行チームリーダー (理化学研究所)、鈴木晴講師 (理化学研究所→大阪大学大学院理学研究科→近畿大学)

(発光スペクトル測定)

- ・加藤昌子教授(北海道大学大学院理学研究院)
- ・野崎浩一教授(富山大学理学部)

(単結晶屈折率測定)

- ・尾崎雅則教授、吉田浩之助教(大阪大学大学院工学研究科)

(カリウムイオン電池作成、性能評価)

- ・駒場慎一教授、久保田圭講師(東京理科大学総合研究機構)