

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18936

研究課題名（和文）錯体集積による極性空間の構築とイオン整流特性制御

研究課題名（英文）Construction of polar spaces by metal complex assembly and control of ion rectification properties

研究代表者

大谷 亮（Ohtani, Ryo）

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：30733729

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、シアノ金属錯体 $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ を基盤とした極性骨格中をプロトン伝導する新奇の極性材料開発を行い、強誘電性とプロトン伝導特性が強く関連した機能性を見出した。結晶の分極発現に伝導種であるプロトンが寄与することで、従来の極性材料の約1000倍にも匹敵する分極値をもつ強誘電材料開発につながった。また、水蒸気に応答して空間反転対称性が破れる独特の構造特性も明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで両立しないと考えられていたイオン伝導性と強誘電特性が相関することで、イオン整流特性に基づく巨大分極現象が生じることを発見した。更なる開発が望まれている極性材料に、イオン伝導を用いる全く新しい設計指針を示した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a novel polar material where protons migrate in a polar framework constructed by cyanido metal complexes of $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$, and found functionality in which ferroelectricity and proton conductivity properties are strongly correlated. The contribution of protons, which are the conductive species, to the polarization of the ferroelectric crystal led to the development of a ferroelectric material exhibiting a polarization value approximately 1000 times larger than that of conventional polar materials. We also revealed the unique structural property of the compound in which spatial inversion symmetry is broken in response to water vapor.

研究分野：錯体化学

キーワード：極性 シアノ イオン伝導

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体中でイオン伝導を示す化学物質は、燃料電池や二次電池などの固体電解質材料として活発に研究されている。有機-無機複合体(配位高分子)や無機ガラス材料、超分子体などを用いた様々なアプローチでの開発が進む中で、一方向にのみイオンを流す”イオン整流性”を示す化学物質を設計・合成することは大きな挑戦である。生体内の細胞膜にはプロトンポンプとして働くタンパク質が存在しており、生体エネルギーを使い濃度の低い方から高い方へプロトンを運んでいる。これを模倣し、類似のチャネル構造を化学的に再現した超分子イオンチャネルの研究がある一方で、単一の固体物質においてイオン整流性を達成した報告例はない。これは、方向性をもつこと、すなわち空間反転対称性の破れた極性空間をもっていること、かつ、その中に伝導イオンが閉じ込められていることという2つの条件を併せ持つ単一固体物質を設計することが極めて難しく、候補となる物質が存在しなかったからである。

一方で、ペロブスカイト型チタン酸バリウム(BaTiO_3)などに代表される極性材料は、空間反転対称性の破れた結晶構造中のダイポールが、電場や圧力、光に対する応答性に繋がり、強誘電性、圧電性、焦電性、非線形光学特性といった優れた機能性を示す。一般的に、極性材料は絶縁体として開発されてきたため、伝導機能との両立はなしえない。すなわち、極性とイオン伝導に関する機能物性は未開拓であった。

我々のグループでは、シアノ金属錯体を基盤とした固体材料開発を進める中で、極性骨格とイオン伝導を併せ持つ $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を見出した。さらに、この $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶試料を用いた前検討により、外部直流電場によりバイアスをかけながら交流インピーダンス測定を行ったところ、正電場と負電場においてプロトン伝導度が異なることが分かりつつあった。つまり、世界で初めての単一固体材料でのプロトン整流性が示唆されていた。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究では、シアノ金属錯体 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ の一次元集積体である極性結晶 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いて極性骨格がイオン伝導に与える影響について調べることで、イオン整流特性や強誘電性といった物性開拓を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

- $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の単結晶試料を作成し、水の有無による構造変化を調べた。
- 交流インピーダンス測定から、プロトン伝導度と活性化エネルギーを算出した。更に、 $\pm 1\text{V}$ までの正・負の外部電場によるバイアスをかけた状態での交流インピーダンス測定を行い極性骨格がプロトン移動に与える影響について検討した。
- positive-up-negative-down 法による強誘電ヒステリシス測定を行い、イオン伝導と強誘電特性の相関について調べた。
- テトラエチルアンモニウムカチオンを用いて、新規極性物質を合成した。

4. 研究成果

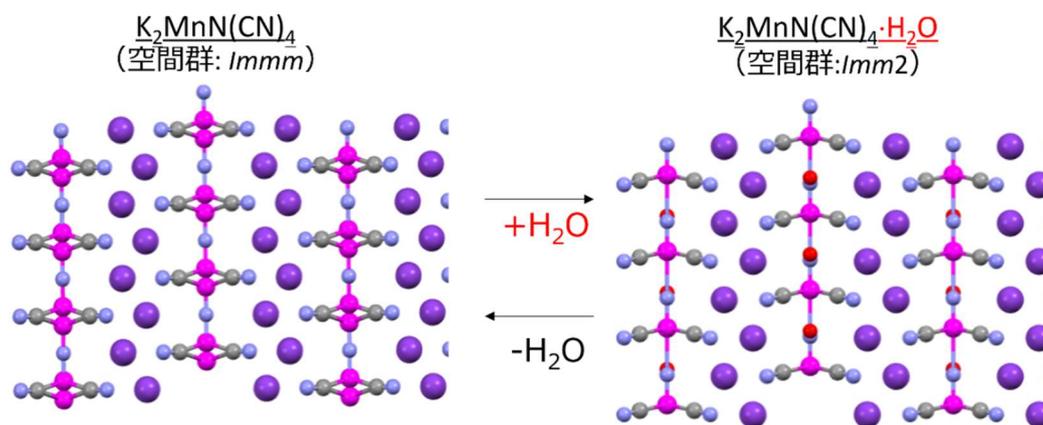


図1. $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の水分子に応答した極性-無極性構造変化。

$\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、傘型の $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ がニトリド基を介して架橋、積層した異方的な一次元鎖が、ダイポールを打ち消しあうことなく配列し、空間群 $\text{Imm}2$ で結晶化した極性構造をもつ(図1)。一次元鎖に囲まれた狭いチャネル内には結晶水が取り込まれており、熱重量分析等から 400K までに脱離することが分かった。そこで、脱水相 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4$ の単結晶構造解析を行ったところ、一次元鎖にディスオーダーが観測され、空間群が Immm へと変化していた。

すなわち脱水を伴う極性—無極性転移が生じていることが分かった。そこで、脱水した単結晶に対し再び水分子を吸着させるとところディスオーダーが消失し極性構造へと戻ることが明らかとなった(図1)。この結晶水の有無による可逆的な極性—無極性転移は、第二次高調波発生(SHG)からも確認した。

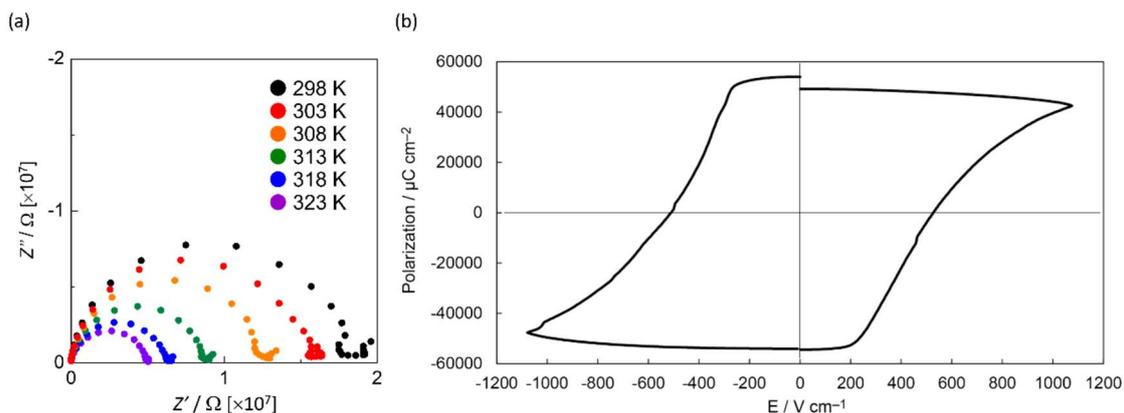


図2. (a) $K_2MnN(CN)_4 \cdot H_2O$ 単結晶を用いて測定したナイキストプロットの温度変化。(b) $K_2MnN(CN)_4 \cdot H_2O$ 単結晶の室温における強誘電ヒステリシス。

さらに、興味深いことに、水吸着体 $K_2MnN(CN)_4 \cdot H_2O$ は極性軸方向に沿って、室温において $1.3 \times 10^{-5} S/cm$ 、活性化エネルギー $0.48 eV$ のプロトン伝導性が確認できただけでなく、 mC/cm^2 を超える分極値を有する強誘電性も示すことが明らかとなった(図2)。一般的に、伝導体は強誘電性を示さない。しかしながら、 $K_2MnN(CN)_4 \cdot H_2O$ は極性一次元鎖に囲まれた狭いチャンネル内をプロトン伝導しており、極性骨格との強い相関が生じたことで、強誘電特性の発現に至ったと考えている。また、Positive-up-negative-down法を用いたパルス間の時間を変えた測定を行ったところ、パルス間の時間を0秒から300秒まで延ばすにつれて、分極値が $56 mC/cm^2$ から $15 mC/cm^2$ まで徐々に減少した。これは、電場によりチャンネル内で偏ったプロトンが緩和することで、プロトン伝導に由来するリーク電流が増加したためであると考えられる。一方で、パルス間時間300秒での測定においても残留分極 $15 mC/cm^2$ であり、チタン酸バリウムなど従来の強誘電体の約1000倍の値を記録した。これは、伝導種であるプロトンが分極現象に寄与していることを示している。すなわち、電場によりチャンネル内で偏ったプロトンが非常に遅く緩和するプロトン整流特性とも呼べる現象が生じることで、巨大な分極値が得られたと考えた(図3)^[1]。

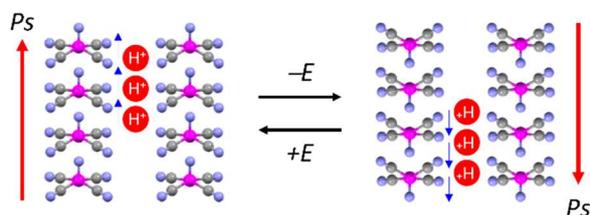


図3. 現在、提唱している極性反転メカニズム

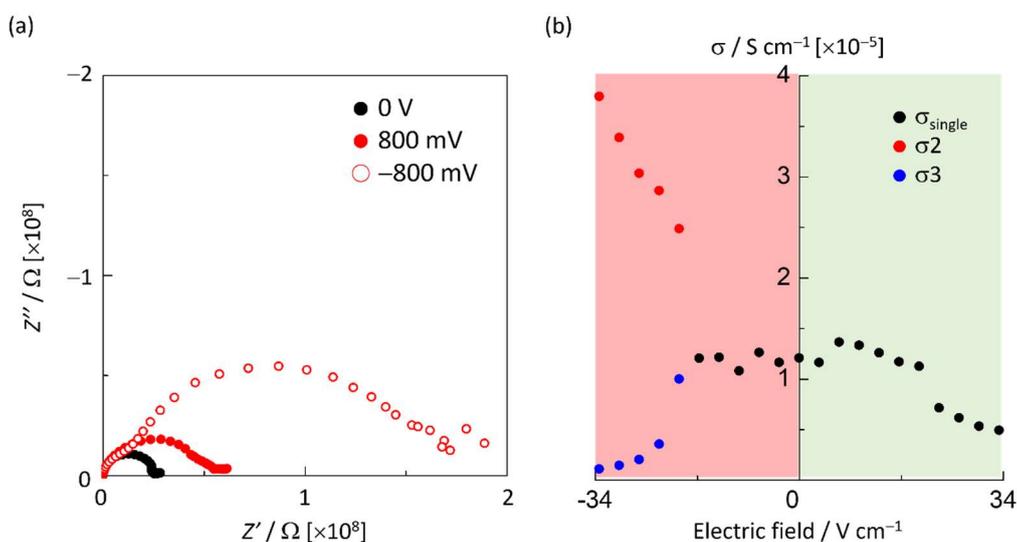


図4. (a) $K_2MnN(CN)_4 \cdot H_2O$ が示す正方向および負方向の直流バイアス下でのナイキストプロット図。(b) 直流バイアスの大きさと伝導度の相関図。

そこで、極性骨格がプロトン移動に与える影響について考察するために、正・負の直流バイアス下における交流インピーダンス測定を行った。すると、直流バイアスにより **cole-cole plots** に変化が生じ、また、その変化の様子がバイアス方向により異なっていた (図 4)。この $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が示すバイアス方向依存の応答性という挙動が、真のプロトン整流特性であるかどうかの結論は未だ出ていないが、極性骨格の持つダイポールに起因した特性であることは間違いない。

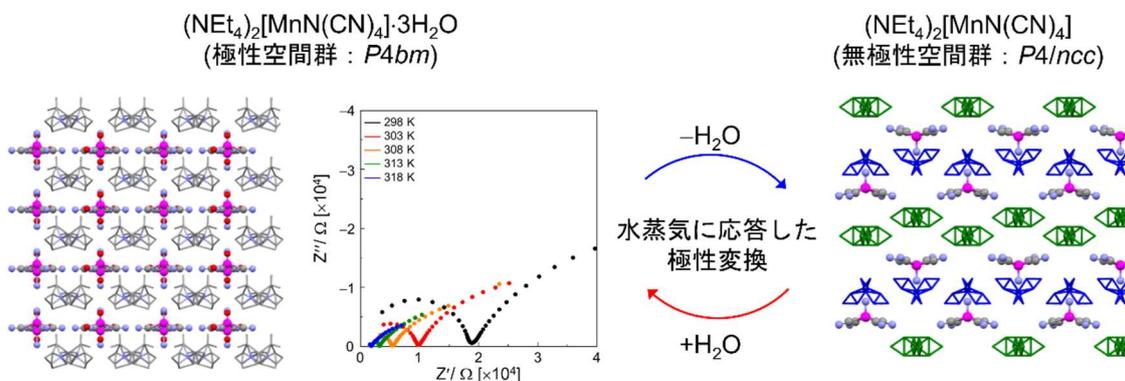


図 5. $(\text{NEt}_4)_2[\text{MnN}(\text{CN})_4]$ の水分子にตอบสนองした極性—無極性構造変化。および、水和相におけるナイキストプロット図。

また、更なる合成開拓を行い、テトラエチルアンモニウム (NEt_4^+) を用いた有機—無機ハイブリッドである $(\text{NEt}_4)_2[\text{MnN}(\text{CN})_4]$ も強誘電性とイオン伝導性を併せ持つ候補物質であることを見出した (図 5)。この化合物は、空間群 $P4/ncc$ で結晶化した無極性のシンプルな単核錯体結晶であったが、水蒸気にตอบสนองして結晶水を取り込むことで NEt_4^+ のコンフォメーション変化による空間反転対称性の破れが生じ極性空間群 $P4bm$ へと変化した^[2]。この結晶水の有無による無極性—極性構造変化は可逆的であり、第二次高調波発生(SHG)応答のスイッチングからも確かめられた。また、水吸着体は極性軸方向に沿った $2.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、活性化エネルギー 1.0 eV のプロトン伝導性も示し、空間反転対称性の破れた結晶構造をもつ極性プロトン伝導体であることも分かった。一方で、強誘電性の観点から検討も行ったが、明確なヒステリシスを得ることができなかった。これは、上記 $\text{K}_2\text{MnN}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と比較して結晶性が低いことが原因であると考えている。

本研究では、シアノ金属錯体 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ を基盤とした極性骨格中をプロトン伝導する新奇の極性材料開発を行い、強誘電性とプロトン伝導特性が強く相関した機能性を見出した。興味深いことに、これまでに得られている化合物は、水分子が結晶構造の空間反転対称性の破れとプロトン伝導能の起源であった。これは、 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ の分子の非対称性が、水分子をトリガーとした空間反転対称性の破れの発現に関わっていることを示唆している。すなわち、明確な設計指針の得にくい極性結晶開発において、独特の分子構造を持つ五配位型 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ が空間反転対称性を破るのに有効であることと、新奇の物性発現につながることを示している。

強誘電性とイオン伝導性は共存しない物性と考えられてきたが、それらが強相関した新奇の機能物性の可能性が示された。一連の化合物を、我々のグループでは「強誘電イオン伝導体」と名付けて、現在さらに検討を続けている。

1) J. Yanagisawa, T. Aoyama, K. Fujii, M. Yashima, Y. Inaguma, A. Kuwabara, K. Shitara, B. Le Ouay, S. Hayami, M. Ohba, R. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, 146, 1476-1483 (2024).

2) J. Yanagisawa, K. Tanaka, H. Kano, K. Miyata, B. Le Ouay, R. Ohtani, M. Ohba, *Inorg. Chem.*, 61, 15638-15644 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計28件（うち査読付論文 28件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iwai Yuudai, Imamura Yuki, Nakaya Manabu, Inada Miki, Le Ouay Benjamin, Ohba Masaaki, Ohtani Ryo	4. 巻 62
2. 論文標題 Janus-Type Mixed-Valent Copper-Cyanido Honeycomb Layers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 18707 ~ 18713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c03100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Le Ouay Benjamin, Minami Ryosuke, Boruah Purna K., Kunitomo Rin, Ohtsubo Yuta, Torikai Kohei, Ohtani Ryo, Sicard Clemence, Ohba Masaaki	4. 巻 145
2. 論文標題 Water-Soluble Ionic Metal-Organic Polyhedra as a Versatile Platform for Enzyme Bio-immobilization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11997 ~ 12006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c13798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Ryo, Xu Jianeng, Yanagisawa Junichi, Iwai Yuudai, Ehara Takumi, Miyata Kiyoshi, Onda Ken, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Hiraoka Tomoaki, Hayami Shinya, Le Ouay Benjamin, Ohba Masaaki	4. 巻 62
2. 論文標題 Structural transformation induced Drastic Luminescence Changes in an Organic Inorganic Hybrid [ReN(CN) ₄] ₂ - Salt Triggered by Chemical Stimuli	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202306853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202306853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Le Ouay Benjamin, Ohara Tomo, Minami Ryosuke, Kunitomo Rin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 52
2. 論文標題 Efficient water-based purification of metal-organic polyhedra by centrifugal ultrafiltration	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15321 ~ 15325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3dt01644g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanagisawa Junichi, Aoyama Takuya, Fujii Kotaro, Yashima Masatomo, Inaguma Yoshiyuki, Kuwabara Akihide, Shitara Kazuki, Le Ouay Benjamin, Hayami Shinya, Ohba Masaaki, Ohtani Ryo	4. 巻 146
2. 論文標題 Strongly Enhanced Polarization in a Ferroelectric Crystal by Conduction-Proton Flow	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1476 ~ 1483
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c10841	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imamura Yuki, Yoshino Haruka, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 53
2. 論文標題 A novel style of 2D Hofmann-type coordination polymer incorporated trigonal prismatic coordination geometry with bidentate co-ligands	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3970 ~ 3974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3dt03914e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Imamura, Haruka Yoshino, Benjamin Le Ouay, Ryo Ohtani, Masaaki Ohba	4. 巻 9
2. 論文標題 A novel style of 2D Hofmann-type coordination polymer incorporated trigonal prismatic coordination geometry with bidentate co-ligands	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 3970-3974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3dt03914e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Junich Yanagisawa, Takuya Aoyama, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Yoshiyuki Inaguma, Akihide Kuwabara, Kazuki Shitara, Benjamin Le Ouay, Shinya Hayami, Masaaki Ohba, Ryo Ohtani	4. 巻 2
2. 論文標題 Strongly Enhanced Polarization in a Ferroelectric Crystal by Conduction-Proton Flow	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1476-1483
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c10841	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Benjamin Le Ouay, Tomo Ohara, Ryosuke Minami, Rin Kunitomo, Ryo Ohtani, Masaaki Ohba	4. 巻 42
2. 論文標題 Efficient water-based purification of metal-organic polyhedra by centrifugal ultrafiltration	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transaction	6. 最初と最後の頁 15321-15325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3dt01644g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ryo Ohtani, Jianeng Xu, Junichi Yanagisawa, Yudai Iwai, Takumi Ehara, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Tomoaki Hiraoka, Shinya Hayami, Benjamin Le Ouay, Masaaki Ohba	4. 巻 32
2. 論文標題 Structural-transformation-induced Drastic Luminescence Changes in an Organic-Inorganic Hybrid [ReN(CN) ₄] ₂ - Salt Triggered by Chemical Stimuli	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202306853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202306853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Benjamin Le Ouay, Ryosuke Minami, Purna K. Boruah, Rin Kunitomo, Yuta Ohtsubo, Kohei Torikai, Ryo Ohtani, Cleimence Sicard, Masaaki Ohba	4. 巻 22
2. 論文標題 Water-Soluble Ionic Metal-Organic Polyhedra as a Versatile Platform for Enzyme Bio-immobilization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 11997-12006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c13798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yuudai Iwai, Yuki Imamura, Manabu Nakaya, Miki Inada, Benjamin Le Ouay, Masaaki Ohba, Ryo Ohtani	4. 巻 62
2. 論文標題 Janus-Type Mixed-Valent Copper-Cyanido Honeycomb Layers	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 18707-18713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c03100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohtani Ryo, Yanagisawa Junichi, Iwai Yuudai, Le Ouay Benjamin, Ohba Masaaki	4. 巻 61
2. 論文標題 Negative Thermal Expansion of Undulating Coordination Layers through Interlayer Interaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 21123 ~ 21130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c03780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanagisawa Junichi, Tanaka Kyosuke, Kano Hideaki, Miyata Kiyoshi, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 61
2. 論文標題 Vapor-Induced Conversion of a Centrosymmetric Organic-Inorganic Hybrid Crystal into a Proton-Conducting Second-Harmonic-Generation-Active Material	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15638 ~ 15644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c02555	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwai Yuudai, Nakaya Manabu, Ohtsu Hiroyoshi, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Zero area thermal expansion of honeycomb layers via double distortion relaxation in (PPh ₄)[Cu ₂ (CN) ₃]	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5880 ~ 5884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE00878E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ma Nattapol, Ohtani Ryo, Le Hung M., Sorensen S. S., Ishikawa Ryuta, Kawata Satoshi, Bureekaew Sareeya, Kosasang Soracha, Kawazoe Yoshiyuki, Ohara Koji, Smedskjaer Morten M., Horike Satoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Exploration of glassy state in Prussian blue analogues	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4023
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-31658-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamagami Kohei, Yoshino Haruka, Yamagishi Hirona, Setoyama Hiroyuki, Tanaka Arata, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki, Wadati Hiroki	4. 巻 24
2. 論文標題 The ligand field in low-crystallinity metal-organic frameworks investigated by soft X-ray core-level absorption spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16680 ~ 16686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP01415G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Ryo, Yoshino Haruka, Yanagisawa Junichi, Ohtsu Hiroyoshi, Hashizume Daisuke, Hijikata Yuh, Pirillo Jenny, Sadakiyo Masaaki, Kato Kenichi, Shudo Yuta, Hayami Shinya, Le Ouay Benjamin, Ohba Masaaki	4. 巻 27
2. 論文標題 Flexibility Control of Two Dimensional Coordination Polymers by Crystal Morphology: Water Adsorption and Thermal Expansion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 18135 ~ 18140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Ryo, Anegawa Yuka, Watanabe Hikaru, Tajima Yutaro, Kinoshita Masanao, Matsumori Nobuaki, Kawano Kenichi, Yanaka Saeko, Kato Koichi, Nakamura Masaaki, Ohba Masaaki, Hayami Shinya	4. 巻 60
2. 論文標題 Metal Complex Lipids for Fluid-Fluid Phase Separation in Coassembled Phospholipid Membranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13603 ~ 13608
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202102774	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshino Haruka, Tomokage Narumi, Mishima Akio, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Ohba Masaaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Guest-selective and reversible magnetic phase switching in a pseudo-pillared-layer porous magnet	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5211 ~ 5214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01526E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Le Ouay Benjamin, Yoshino Haruka, Sasaki Kenta, Ohtsubo Yuta, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Crystalline assembly of metal-organic polyhedra driven by ionic interactions with polyoxometalates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5187 ~ 5190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01185E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sasaki Kenta, Yoshino Haruka, Shimoda Yuushi, Saigo Masaki, Miyata Kiyoshi, Onda Ken, Sugimoto Kunihisa, Yamate Hitomi, Miura Hiroki, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Guest-Tunable Excited States in a Cyanide-Bridged Luminescent Coordination Polymer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6140 ~ 6146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshino Haruka, Yamagami Kohei, Wadati Hiroki, Yamagishi Hirona, Setoyama Hiroyuki, Shimoda Sayuri, Mishima Akio, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Coordination Geometry Changes in Amorphous Cyanide-Bridged Metal-Organic Frameworks upon Water Adsorption	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3338 ~ 3344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujii Susumu, Ohtani Ryo, Kuwabara Akihide	4. 巻 50
2. 論文標題 Theoretical investigation of tetrahedral distortion of four-coordinate iron(ii) centres in FePd(CN) ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 1990 ~ 1994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT04155F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohtani Ryo, Yanagisawa Junichi, Ouay Benjamin Le, Ohba Masaaki	4. 巻 7
2. 論文標題 Node Distortion Modulation for Anisotropic Thermal Expansions of Two dimensional Coordination Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 534~538
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202100026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sasaki Kenta, Yoshino Haruka, Kitano Jingo, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Ohba Masaaki	4. 巻 50
2. 論文標題 A Cyanido-bridged Luminescent Coordination Polymer Composed of Janus-type Layers and Its Two-dimensional Negative Thermal Expansion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1577 ~ 1580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Ohtani Ryo, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 50
2. 論文標題 Spin crossover phenomena in long chain alkylated complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5065 ~ 5079
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00004G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakaya Manabu, Ohtani Ryo, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 8
2. 論文標題 Light-induced excited spin state trapping in iron(III) complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 484 ~ 498
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0QI01188F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計40件(うち招待講演 6件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Functional organic-inorganic hybrids consisting of nitridotetracyanometallate units
3. 学会等名 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryo Ohtani、Masaaki Ohba
2. 発表標題 Ferroelectric ion conductors that exhibit coupled functionalities of ion transportation and polar skeletons
3. 学会等名 第73回錯体化学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本直也、浅田瑞枝、Benjamin Le Ouay、大谷 亮、中村敏和、大場正昭
2. 発表標題 スピン1/2系クロム(V)錯体を用いた分子量子ビットのスピン緩和特性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 周 堯、Benjamin Le Ouay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 複数の発光中心を組み込んだ三元金属MOFの開発
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 波打ち構造を持つ二次元MOFsの機械的性質
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 岩井優大、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 シアノ金属錯体からなる発光性有機無機ハイブリッドの相制御
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 宋 衍慶、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 面内ひずみを利用した二次元配位高分子の極性変換
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 木村紗彩、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 有機カチオンを用いた極性一次元シアノ金属錯体の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 末田 悠太、Benjamin LeOuay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 カチオン性Zr有機金属多面体のポリ酸との集積化と光増感能
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 神崎友理、南 良友、Benjamin LeOuay、大場正昭
2. 発表標題 MOP-酵素複合体の高機能化に向けた混合タンパク質アプローチ
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Benjamin Le Ouay、Yuri Kanzaki、Purna Kanta Boruah、Masaaki Ohba
2. 発表標題 Dramatic enhancement of cytochrome c catalytic activity associated with a Rh coordination cage
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Functional organic-inorganic hybrids consisting of nitridotetracyanometallate units
3. 学会等名 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryo Ohtani、Masaaki Ohba
2. 発表標題 Ferroelectric ion conductors that exhibit coupled functionalities of ion transportation and polar skeletons
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuudai Iwai、Ryo Ohtani、Masaaki Ohba
2. 発表標題 The synthesis and physical property of new four-coordinate metal cyanide $\text{NiPd}(\text{CN})_4$ with active Ni(II) node
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yanqing Song、Ryo Ohtani、Masaaki Ohba
2. 発表標題 Synthesis and ionic conductivity of two-dimensional coordination polymers composed of undulating layers
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Benjamin Le Ouay、Ryosuke Minami、Masaaki Ohba
2. 発表標題 Efficient water-based purification of metal-organic polyhedra by centrifugal ultrafiltration
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Purna K Boruah、 Benjamin Le Ouay、 Masaaki Ohba
2. 発表標題 MOP-Intercalated MXene Composites
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本直也、今村祐輝、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 スピン 1/2 系クロム(V) 錯体を用いた分子量子ビットの磁気緩和特性制御
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今村祐輝、芳野 遼、 Benjamin LeOuay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 二次元Hofmann型Mn(II)Cr(V) 配位高分子の構造と磁気特性の制御
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 米野 斐、笠原ののか、芳野 遼、 Benjamin LeOuay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 発光性Cd(II)Re(V) 配位高分子のアンモニア応答性と構造の相関
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田栗萌々、Benjamin Le Ouay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 ニトリドテトラシアノRe(V) ユニットを含む新規アンモニア応答型錯体の構造と発光特性
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南 良友、神崎友理、Benjamin LeOuay、大場正昭
2. 発表標題 水溶性金属有機多面体を用いた汎用的酵素固定化法の開発
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 神崎友理、南 良友、Benjamin LeOuay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 MOP-酵素複合体の実現に向けた混合タンパク質のアプローチ
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本直也、今村祐輝、大場正昭
2. 発表標題 ニトリドクロム(V)サレン類縁体および固溶体の磁気緩和特性制御
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今村祐輝、芳野 遼、大場正昭
2. 発表標題 二次元Hofmann型Mn(II)Cr(V)配位高分子の構造と磁気特性の制御
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 米野 斐、笠原 ののか、芳野 遼、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 新規発光性Cd(II)Re(V) 配位高分子のアンモニア応答性
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田栗萌々、Benjamin LeOuay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 ニトリドテトラシアノRe(V) 錯体を含む有機-無機複合体のゲスト応答的発光特性
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩井優大、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 動的な四配位Ni(II)中心を有する新規四配位金属シアニドNiPd(CN) ₄ の合成と物性
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 辻岡利菜、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 オキソテトラシアノモリブデン錯体を用いた新規極性錯体結晶の合成
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 茂谷尚貴、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 エチルイミダゾリウムカチオンを用いたイオン性錯体材料開発
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南 良友、Benjamin LeOuay、大場正昭
2. 発表標題 水溶性金属クラスター錯体を用いた汎用的な酵素固定化
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 常盤美怜、Benjamin LeOuay、大谷 亮、大場 正昭
2. 発表標題 ケージ型Zr錯体を用いた機能性多孔質塩の構築
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 末田 悠太、Benjamin LeOuay、大谷 亮、大場正昭
2. 発表標題 Zrクラスター錯体とポリ酸を用いた3Dネットワークの構築
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 下川真依、Benjamin LeOuay、大場正昭
2. 発表標題 配位子修飾によるCu(II)-金属有機多面体の水溶性と安定性の向上
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Functional Organic-Inorganic hybrids consisting of nitridotetracyanometallate units
3. 学会等名 第72回錯体化学討論会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大谷亮
2. 発表標題 シアノ金属錯体を用いた一次元極性材料開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Cyanide-Anion Based Dynamic Solid-State Materials
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting&Exhibit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Structural dynamics of cyanide-bridged coordination polymers of FePd(CN) ₄
3. 学会等名 Pacifichem2021: Frontiers of Molecular magnetism (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo Ohtani
2. 発表標題 Four-coordinate iron(II) coordination polymer FePd(CN) ₄ unveiled by direct observation using STEM methods
3. 学会等名 Pacifichem2021: Advanced multifunctional molecular materials based on dynamic Spin (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryo Ohtani, Masaaki Ohba
2. 発表標題 Downsizing effects on structural properties of flexible two-dimensional coordination polymers
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------