

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05496

研究課題名(和文) 金属クラスターの間隙空間を活用した多価イオン伝導固体の開発

研究課題名(英文) Development of Multivalent-ion conducting solids using metal cluster aggregates

研究代表者

吉成 信人 (Yoshinari, Nobuto)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10583338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画では、球状構造をもつ金属多核錯体や金属クラスターの集合固体を研究対象として、2価以上の電荷をもつ金属イオンが運動種となる固体イオン伝導体の開発を目指した。まず、多段階の金属イオン集積化反応により、形状や組成の異なる数種の新規球状錯体を合成した。さらに、得られた集合固体に対して多価金属イオンを浸潤したところ、いくつかの化合物において多価イオンの拡散挙動が観測された。特に、L-システインをもつアニオン性の金属錯体の集積体結晶を希土類酢酸塩の溶液に浸した場合には、希土類イオンが結晶構造内部で縮合反応を起こし、クラスター構造を自発的に形成する、という興味深い反応を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多価金属イオンの固体内拡散現象は高エネルギー密度の固体電池の開発のために長年興味を集めている。既存の研究の多くはセラミクスや高分子などの非晶質あるいは多結晶における拡散現象を調査しているが、本研究では金属錯体単結晶を研究対象にしている点で大きく異なる。実際、本研究では単結晶X線構造解析の手法を用いて、多価イオンの拡散の結果を原子レベルで精密に観測することができた。本研究の成果を元に、次世代型電池の開発はもとより、金属錯体の集積固体を媒体とする新しい金属クラスターの集積化反応が展開されることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we aimed to develop solid-state ionic conductors where divalent or higher-charged metal ions act as mobile species, using assemblages of multinuclear metal complexes or metal clusters with spherical shapes. Firstly, we synthesized several new spherical metal complexes with different charges and compositions through multi-step metal ion accumulation reactions. Furthermore, when we loaded multivalent metal ions into the obtained assemblages, we observed fast diffusion behavior of multivalent ions in some compounds. Particularly, when crystals containing an anionic metal complex with L-cysteine were immersed in solutions of rare-earth metal ions, we observed a unique condensation of rare earth aqua ions into the metal hydroxide clusters within the crystal lattice.

研究分野：錯体化学

キーワード：多核金属錯体 イオン拡散 単結晶-単結晶変換 含硫アミノ酸 希土類イオン 金属クラスター イオン伝導体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

高性能全固体電池材料や高感度センサーへの需要の高まりから、二価以上のイオンを透過できる固体イオン伝導材料の開発が重要となっている。しかしながら、多価イオン種は、クーロン引力により固体格子中に強く束縛されているため、室温で十分な運動性を有する人工材料はほとんど知られておらず、材料科学分野の大きな課題となっていた。

一方、自然界には、一価のみならず二価の無機イオンを通過させるイオンチャネル蛋白質が存在し、多価イオン種の室温かつ高速輸送を実現している。イオンチャネル蛋白質は、共通して、その内部にアミノ酸残基で密に囲まれた細い経路(透過路)を有しており、対象となる無機イオンと適合するようにサイズ調整することにより、高いイオン選択性と高速イオンジャンプの両立を可能にしている(Close-fit戦略)。さらに、2017年には、硫酸イオン(SO₄²⁻)を輸送するイオンチャネル蛋白質(SyHR)が見出されており、pH調整により負電荷を緩和して、イオンチャネルを通過させる戦略をとることが報告されていた。

2. 研究の目的

本研究計画では、イオンチャネル蛋白質が採用する、Close-fit戦略と多価イオンの中和という手法を人工材料系に再現するために、アミノ酸集積金属クラスターの集積化により「アミノ酸で囲まれた透過路」をもつイオン結晶を構築し、さらに透過路内径と内部pHの精密制御を行う。これにより、固体であるにもかかわらず多価イオンが自由に導通する材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究計画の実現のためには、粒子サイズ、表面カルボキシル基の数や方位が均質なナノサイズ金属クラスターを得ることが重要な点である。本研究計画では、申請者らがこれまでに開発した、チオラト金属錯体を外郭鋳型とする金属クラスターの集積化反応を応用し、カルボン酸を表面に配した直径0.8 nmから2.0 nmまでの均質な球状金属クラスターを合成し、集積体を得ることとした。さらに、得られた集積体に対して多価イオンを反応させ、固体へのイオン交換を行うことにより、多価イオンの固体拡散挙動についてを評価した。

4. 研究成果

(1) 表面官能基をもつ球状金属錯体の新規開拓：

表面に多数の官能基を配した金属錯体を得るために、まず、チオラト金属錯体の開発とその集積化反応を系統的に調査した。配位子として、アミノチオレート配位子である2-アミノエタンチオール(Haet)、D-ペニシラミン(D-H₂pen)、L-システイン(L-H₂cys)を利用し、これを直線型、平面型、および八面体型金属イオンに複合させた際の配位挙動ならびに集積化挙動を系統的に調査した。その過程で、興味深い立体化学挙動を示す金属錯体を見出したので以下に示す。

① L-システインをもつロジウム-銀およびロジウム-銅八核錯体の合成と反応性：

以前我々は、12個のL-システインが4つのロジウムイオンと4つの亜鉛イオンにより連結されたアニオン性金属錯体([Rh₄Zn₄(L-cys)₁₂O]⁶⁻)を合成しており、そのカリウム塩が1価のK⁺イオンを導通する超イオン伝導体としてふるまうことを報告している。今回、より大きな負電荷をもつ金属錯体を合成するため、亜鉛(II)イオンの代わりに、銀(I)イオンや銅(I)イオンを用いた反応を行った。まず、[Rh(L-cys)₃]³⁻を含む黄色溶液に硝酸銀を反応させると、直ちに深赤色の溶液が得られた。この化合物は、中心に4つの銀イオンが四面体状に並んだ構造をもつ-8価の金属錯体([Rh₄Ag₄(L-cys)₁₂]⁸⁻)であることがわかった。さらに、この化合物にヒドリド源として水素化ホウ素ナトリウムを作用させたところ、液色が黄色に変化し、四面体状の銀イオンの中心にヒドリドイオンが包接された-9価の金属錯体([Rh₄Ag₄H(L-cys)₁₂]⁹⁻)へと変換していることがわかった。これまでに、銀(I)多核錯体とヒドリドイオンの反応性について様々な論文が報告されているが、

{Ag₄}⁴⁺コアにただ一つのヒドリドイオンが包接されて{Ag₄H}³⁺コアに変更する例は初めての例である(*Inorg. Chem.* **2021** 図1中)。

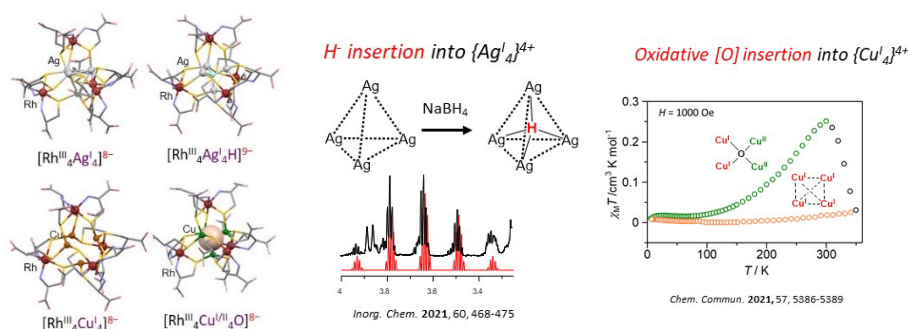


図1. [Rh(L-cys)₃]³⁻から誘導されるアニオン性金属錯体の例(左)と{Ag₄}⁴⁺へのヒドリド導入(中)および{Cu₄}⁴⁺への酸化的酸素導入(右)

次に、 $[\text{Rh}(\text{L-cys})_3]^{3-}$ に対して銅(I)イオンを反応させると、茶色の溶液となった。単結晶 X 線構造解析に結果、この化合物は、4つの銅イオンが四面体状に並んだ構造をもつ反磁性の金属錯体 ($[\text{Rh}_4\text{Cu}_4(\text{L-cys})_{12}]^{8-}$) であることがわかった。この茶色化合物は、空気に触れるとすぐに緑色の化合物に変化し、常磁性を帯びることが確認された。緑色化合物は、四面体状の銅イオンの中心に酸化イオンが包接されていた。さらに、X線吸収スペクトルと精密な磁化率解析によって銅1価が2個と銅2価が2個存在する、極めて珍しい混合原子価 $\{\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}\}$ 錯体へとへんかしていることが判明した。興味深いことに、この混合原子価錯体は、減圧加熱することにより室温付近で酸素が還元的に脱離し、反磁性の茶色化合物に戻ることもわかった。2つの銅イオンが酸素と反応する様子は、広く調査された反応であるが、4つの銅イオンと酸素分子との反応により混合原子価錯体を与える例は初めてである (*Chem. Commun.* **2021** 図1右)

② 錯体配位子により保護された、硫化銀クラスターの合成とヘテロ金属化：

金属硫化物や金属硫化物などのナノクラスターは特徴的な発光特性や溶媒可溶性を示すことから注目されている。ナノクラスターの保護基として、一般にカルボン酸、アルコール類、チオール類、ホスフィン類などの有機物が用いられるが、本研究では、錯体配位子を保護とする金属硫化物クラスターの合成に成功した。例えば、2-アミノエタンチオール (Haet) を含むロジウム単核錯体 ($[\text{Rh}(\text{act})_3]$) と硝酸銀、D-ペニシラミンを反応させると、赤色溶液が得られ、そこから赤色結晶を単離した。放射光をもちいた X 線構造解析によって、これは、チオラト錯体保護の硫化銀ナノクラスター ($[\{\text{Rh}(\text{act})_3\}_{14}\text{Ag}_{46}\text{S}_{13}](\text{NO}_3)_{20}$) であることがわかった。このクラスターは、水溶性であり光学活性を示したほか、硫化銀クラスターに特徴的な長波長発光を示した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019** 図2左)。さらに、このクラスターに銅イオンや金イオンを反応させたところ、ヘテロ金属イオンの導入による3元クラスターへの化学変換が起こることも確認した (*Chem. Asian J.* **2021**; 図2右下)。2-アミノエタンチオールの代わりに3-プロパンチオールを用いた場合には、より少核数の硫化銀クラスターが構築された。しかしながら、このクラスターは銀イオンを添加することにより核数が増え、turn-on 型の発光挙動を示すこともわかった (*Inorg. Chem.* **2023** 図2右上)。さらに最近では、銀イオンの代わりに銅イオンを用いた硫化物クラスターの合成にも成功している (*Chem. Asian J.* **2024**)。

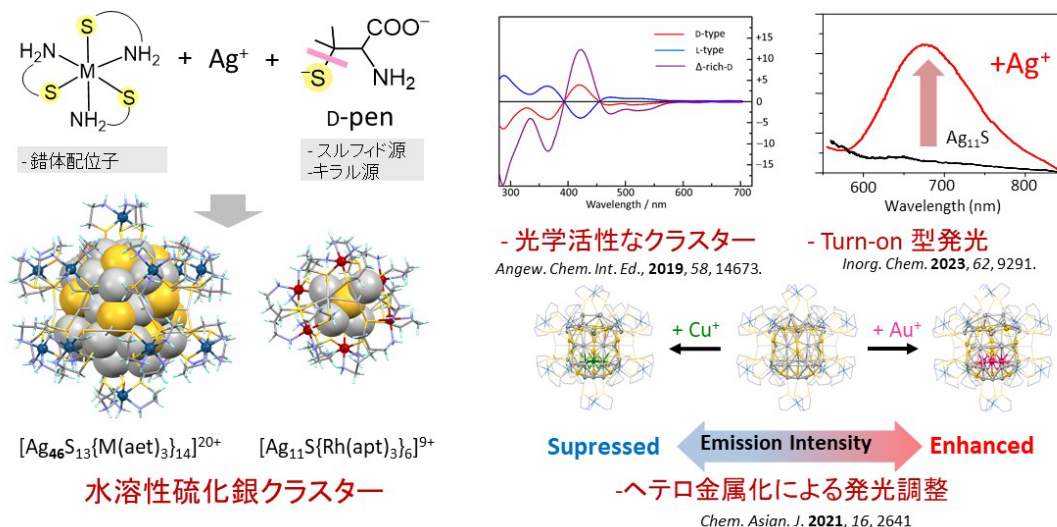


図2. アミノチオレート配位子をもつ錯体配位子から誘導される水溶性硫化銀クラスターの合成 (左) とその特異な化学的性質 (右)

(2) 希土類イオンの固体内拡散と希土類クラスターの結晶内合成：

表面に官能基を配した球状錯体に対して多価イオンを組み合わせ、イオン結晶を作成した。これらの結晶に対して交流インピーダンス法によるイオン伝導度測定を行ったが、イオン伝導度は最大でも 10^{-6} S/cm に留まった。これは、当初予想に反し、イオン結晶中の多価イオンのカーボン束縛が強く、電場による移動が制限されたことに由来すると考察した。一方で、12個のカルボキシレート基をもつ金属錯体の結晶に対して2価ないし3価のイオンを導入した場合に、素早く拡散する現象を見出した。

以前我々は、12個のL-システインが4つのロジウムイオンと4つの亜鉛イオンにより連結されたイオン結晶 ($\text{K}_6[\text{Rh}_4\text{Zn}_4(\text{L-cys})_{12}\text{O}]$) は、1価のカリウムイオンを導通する超イオン伝導体としてふるまうことを報告している。この結晶を酢酸イオンと希土類イオンを含む溶液に浸したところ、希土類イオンが結晶中に素早く侵入し、カリウムイオンと交換することを見出した。例えば、0.1 M の酢酸ルテチウム ($\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) の溶液にロジウム-亜鉛錯体の単結晶を浸す実験を行った場合には、電荷バランスを超える4個以上の Lu^{3+} イオンが結晶中に導入されることを見出した。単結晶 X 線構造解析により、得られた結晶には、キューバン構造を有する希土類水酸

化物クラスター ($[\text{Lu}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$) が形成されていることが判明した。反応前後で、出発のカリウム塩結晶の骨格構造には変化がなく、イオン交換反応により、キュバンクラスターが導入されていた。一般に、希土類水酸化物クラスターは pH に構造が鋭敏に反応するため、狙った核数の化合物を合成するのは困難とされている。一方、我々が見出した反応は、 Lu^{3+} イオンとカリウム塩結晶の反応比を調整する必要もなく、単に、室温において結晶を溶液に浸すだけで進行している。すなわち、既存の希土類水酸化物クラスターの合成法よりも大幅に簡素化されたといえる。 Lu^{3+} の他に、イオン半径の小さい Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} の希土類イオンについても、結晶内にキュバン構造の形成が確認された。これらキュバン構造をもつ結晶については、農薬の骨格に用いられるリン酸エステル類の分解を触媒する不均一触媒として働くことがわかった。また、 Gd^{3+} キュバンをもつ結晶では、磁場を変化させると 1.8 K まで冷却されることが確認され、磁気冷凍材料として機能することも判明した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2020、図 3)。

さらに最近では、ホスト結晶となるイオン伝導体結晶の構成元素をロジウムからイリジウムへと変更することにより、結晶格子サイズを少し拡大し、 Eu^{3+} と Sm^{3+} のキュバンクラスターの合成にも成功している (*Inorg. Chem.* 2024)。

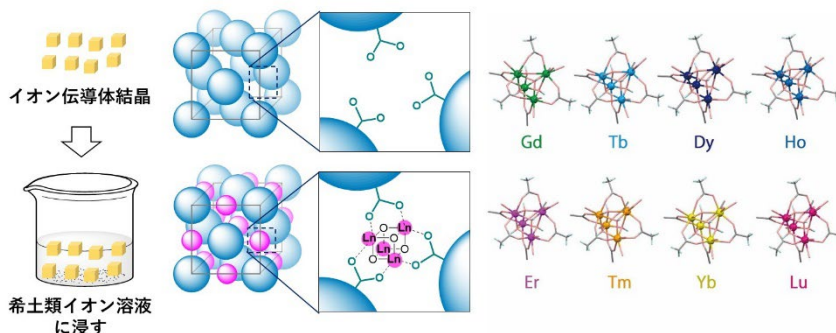


図 3. 希土類イオンを含む溶液に結晶を浸すだけで希土類クラスターが生じる様子 (左) と得られたキュバンクラスターの分子構造 (右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計32件（うち査読付論文 32件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 10件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Thammakan Supaphorn, Yoshinari Nobuto, Tsuchikawa Marie, Rujiwatra Apinpus, Konno Takumi | 4. 巻 63 |
| 2. 論文標題 Postsynthetic Installation of Lanthanide Cubane Clusters in a 3D Hydrogen-Bonded Framework of IrIII4ZnII4 Multicarboxylates | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 6239 ~ 6247 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c04513 | 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 Goo Zi Lang, Yoshinari Nobuto, Yasukawa Yuhei, Minami Katsue, Konno Takumi | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Sulfide Induced Dimerization Versus Demetallation of Tricopper(I) Clusters Protected by Tris Thiolato Metalloligands | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal | 6. 最初と最後の頁 e202400266 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202400266 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Yoshinari Nobuto, Goo Zi Lang, Nomura Keisuke, Konno Takumi | 4. 巻 62 |
| 2. 論文標題 Silver(I) Sulfide Clusters Protected by Rhodium(III) Metalloligands with 3-Aminopropanethiolate | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 9291 ~ 9294 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c01309 | 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 Somsri Supattra, Kuwamura Naoto, Kojima Tatsuhiro, Yoshinari Nobuto, Rujiwatra Apinpus, Konno Takumi | 4. 巻 24 |
| 2. 論文標題 Inclusion of cyclodextrins in a metallosupramolecular framework via structural transformations | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 CrystEngComm | 6. 最初と最後の頁 33 ~ 37 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE01416A | 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 Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 474 |
| 2. 論文標題 Multitopic metal-organic carboxylates available as supramolecular building units | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews | 6. 最初と最後の頁 214850 ~ 214850 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214850 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yoshinari Nobuto, Kuwamura Naoto, Kojima Tatsuhiro, Konno Takumi | 4. 巻 474 |
| 2. 論文標題 Development of coordination chemistry with thiol-containing amino acids | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews | 6. 最初と最後の頁 214857 ~ 214857 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214857 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 吉成 信人 | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 結晶格子内の水が媒介するカリウム超イオン伝導 | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 熱測定 | 6. 最初と最後の頁 67 ~ 71 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11311/jscta.49.2_67 | 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 Goo Zi Lang, Minami Katsue, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 16 |
| 2. 論文標題 Heterometallation of Photoluminescent Silver(I) Sulfide Nanoclusters Protected by Octahedral Iridium(III) Thiolates | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal | 6. 最初と最後の頁 2641 ~ 2647 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100706 | 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 Surinwong Sireenart, Kuwamura Naoto, Kojima Tatsuhiro, Yoshinari Nobuto, Rujiwattra Apinpus, Konno Takumi | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Highly Porous Ionic Solids Consisting of AuI3CoII12 Complex Anions and Aqua Metal Cations | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 12555 ~ 12564 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01877 | 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 Fukuda Yosuke, Yoshinari Nobuto, Yamagami Kohei, Konno Takumi | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Transformations of empty CuI4 core to CuI2CuII2O and CuI6S cores via oxide and sulfide insertions | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Communications | 6. 最初と最後の頁 5386 ~ 5389 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01572A | 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 Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 Lithium-, Sodium-, and Potassium-ion Conduction in Polymeric and Discrete Coordination Systems | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 697 ~ 710 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200857 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Nobuto Yoshinari, Takumi Konno | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Superionic Conduction of Metal Complexes Based on Hydrated Potassium Ions | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Ceramic Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 582 ~ 585 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 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 Somsri Supattra, Kuwamura Naoto, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Heterochiral-to-Homochiral Structural Transformation in Metallosupramolecular Ionic Crystals | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 5610 ~ 5615 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00308 | 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 Yoshinari Nobuto, Meundaeng Natthaya, Tabe Hiroyasu, Yamada Yusuke, Yamashita Satoshi, Nakazawa Yasuhiro, Konno Takumi | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Single Crystal to Single Crystal Installation of Ln4(OH)4 Cubanes in an Anionic Metallosupramolecular Framework | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 18048 ~ 18053 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202008296 | 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 Somsri Supattra, Kuwamura Naoto, Kojima Tatsuhiko, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 Self-assembly of cyclic hexamers of α -cyclodextrin in a metallosupramolecular framework with D-penicillamine | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Science | 6. 最初と最後の頁 9246 ~ 9253 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC03925J | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Hanprasit Sasikarn, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 A Dynamic Combinatorial Library of Cyclic AuI2NiII Complexes with Cysteine/Penicillamine Showing Solvent-Controlled Crystallization | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 15788 ~ 15795 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02235 | 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 Fukuda Yosuke, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Insertion of a Hydride Ion Into a Tetrasilver(I) Cluster Covered by S-Donating Rhodium(III) Metalloligands | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 468 ~ 475 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03267 | 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 Hashimoto Akari, Yoshinari Nobuto, Nakano Motohiro, Konno Takumi | 4. 巻 14 |
| 2. 論文標題 Counter Anion Regulated Mixed Valency of Cobalt(II/III) Centers in a Metallosupramolecular Framework | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal | 6. 最初と最後の頁 4013 ~ 4016 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201900743 | 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 Ueda Misaki, Goo Zi Lang, Minami Katsue, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Structurally Precise Silver Sulfide Nanoclusters Protected by Rhodium(III) Octahedra with Aminothioliates | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 14673 ~ 14678 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201906425 | 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 Hanprasit Sasikarn, Yoshinari Nobuto, Saito Daisuke, Kato Masako, Konno Takumi | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Homoleptic versus heteroleptic trinuclear systems with mixed L-cysteinate and D-penicillamate regulated by a diphosphine linker | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 3503 ~ 3509 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00440E | 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38件(うち招待講演 13件/うち国際学会 16件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 上中 蓮也、Raphepraew Sodkhomkhum、今野 巧、吉成 信人 |
| 2. 発表標題 L-システインをもつ金属錯体単結晶に導入された[M4(OH)4]4+ (M = NiII, CoII)キュバンクラスターの磁氣的性質 |
| 3. 学会等名 第 17 回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 上中 蓮也、Raphepraew Sodkhomkhum、今野 巧、吉成 信人 |
| 2. 発表標題 L-システインをもつ金属錯体単結晶への[M4(OH)4]4+ (M = NiII, CoII)キュバンクラスターの導入 |
| 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 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Creation and Photophysical Properties of Water-soluble Silver Sulfide Clusters Protected by S-donating Metalloligands |
| 3. 学会等名 12th International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry (ISNSC-12) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Metal chalcogenide clusters surrounded by S-donating metalloligands |
| 3. 学会等名 6th Japan-Singapore-Hong Kong-Taiwan Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry (QSCC2023) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Construction of a Family of Metal-Organic Carboxylates with L-Cysteine |
| 3. 学会等名 9th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC9) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 吉成 信人 |
| 2. 発表標題 水和イオン伝導体の開発とエネルギー変換材料への応用 |
| 3. 学会等名 日本鉱業協会 新材料部会研究会 2023 年度 第 2 回講演会(オンライン) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari, Supaphorn Thammakan, Renya Uenaka, Marie Tsuchikawa, Masaki Honda, Natthaya Meundaeng, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Post-synthetic installation of Ln ₄ (OH) ₄ cubane clusters into metallocsupramolecular frameworks |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 餌取 真緒, 吉成 信人, 今野 巧 |
| 2. 発表標題 2-アミノエタンチオレートを持つ IrIII ₂ M ₃ 五核錯体 (M = Cu, Ag, Au)の合成、構造、および 発光特性 |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Zi Lang GOO, Keisuke NOMURA, Nobuto YOSHINARI, Tatsuhiko KOJIMA, Takumi KONNO |
| 2. 発表標題 Effect of Bulkiness of Metalloligands and Sulfide Sources on the Formation of Silver Sulfide Clusters Covered by S-donating Metalloligands |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中西 将司, 吉成 信人, 柴村 直人, 小島 達弘, 今野 巧 |
| 2. 発表標題 3-アミノプロパンチオールをもつ硫黄架橋 RhIII2AuI 3 五核錯体と RhIII2AgI 3 五核錯体の金属 スクランプリング反応 |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 荻野 新, 吉成 信人, 今野 巧 |
| 2. 発表標題 D-および L-ベニシラミンをもつパラジウム(II)三核錯体の HCl および HBr による構造変換 |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第72回討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 餌取 真緒, 吉成 信人 |
| 2. 発表標題 2-アミノエタンチオラトIrIII錯体配位子をもつ11 族金属三核錯体の合成、構造および発光特性 |
| 3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Masahiro Kouno, Nobuto Yoshinari, Naoto Kuwamura, Tatsuhiro Kojima, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Structure and redox property of an octahedral nickel(III) center bound by S-donor tridentate metalloligands |
| 3. 学会等名 the 4th International Symposium of Ionic Coordination Chemistry (ISICC-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masashi Nakanishi, Yushun Nakazawa, Takumi Konno, Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Metal scrambling reaction between S-bridged RhIII2AuI3 and RhIII2AgI3 complexes with aminothiolate ligands |
| 3. 学会等名 the 4th International Symposium of Ionic Coordination Chemistry (ISICC-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Arata Ogino, Takumi Konno, Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Acid-induced structural conversion of trinuclear palladium(II) complexes with D- or L-penicillamine |
| 3. 学会等名 the 4th International Symposium of Ionic Coordination Chemistry (ISICC-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Supaphorn Thammakan, Marie Tsuchikawa, Tatsuhiro Kojima, Takumi Konno, Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Post-synthetic installation of Ln4(OH)4 cubanes into ionic crystals of an Ir4Zn4 complex anion |
| 3. 学会等名 the 4th International Symposium of Ionic Coordination Chemistry (ISICC-4) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari, Yosuke Fukuda, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Reactivity of a tetrahedral Cu ₄ cluster covered by S-donating octahedral metalloligands |
| 3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Migration and Clusterization of Metal Ions in Supramolecular Frameworks of Metal-Organic Carboxylates |
| 3. 学会等名 The 11th Singapore International Chemistry Conference (SICC-11) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari, Yosuke Fukuda, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Reactivity of a Tetrahedral Cu ₄ Cluster Covered by L-Cysteinato Rhodium(III) Metalloligands |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第 71回討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 吉成信人 |
| 2. 発表標題 水和カリウム伝導を示す金属錯体結晶 |
| 3. 学会等名 第1回錯体化学会フロンティアセミナー：次世代電池を指向する金属錯体材料の最前線 (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Zi Lang Goo, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Metal Exchange Reactions of a Silver(I) Sulfide Nanocluster Covered by 2-aminoethanethiolato Iridium Octahedra |
| 3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Zi Lang Goo, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Metal Exchange Reactions of a Silver(I) Sulfide Nanocluster Covered by 2-aminoethanethiolato Iridium Octahedra |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第 71回討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Maulinda Kusumawardani, Naoto Kuwamura, Tatsuhiro Kojima, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Construction of Metallosupramolecular Ionic Crystals Using an Anionic Pentanuclear Complex with Penicillamine |
| 3. 学会等名 日本化学会第 102春季年会 春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 荻野新、吉成信人、今野巧 |
| 2. 発表標題 ペニシラミンをもつパラジウム(II)三核錯体の酸による構造変換 |
| 3. 学会等名 日本化学会102春季年会 春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari, Akari Hashimoto, Motohiro Nakano, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Regulation of Mixed-valency of Cobalt(II/III) Centers in Non-Coulombic Ionic Crystals by Counter Anions |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari, Natthaya Meundaeng, Takumi Konno |
| 2. 発表標題 Creation of a series of lanthanide cubane clusters inside single-crystals of an anionic Rh ₄ Zn ₄ complex with L-cysteinate |
| 3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Migration and Condensation of Aqua Metal Ions Inside Metal Cluster Aggregates |
| 3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 吉成 信人 |
| 2. 発表標題 金属錯体で作る固体電解質～ポストシンセシスへの展開～ |
| 3. 学会等名 富山大学理学部講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉成 信人 |
| 2. 発表標題 金属クラスター集積空間におけるイオン輸送現象 |
| 3. 学会等名 分子研研究会「錯体化学から始まる学術展開の可能性」(招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉成信人 |
| 2. 発表標題 Anion-Regulated Mixed-Valency of Cobalt(II/III) Centers in Non-Coulombic Ionic Crystals |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉成信人 |
| 2. 発表標題 金属クラスターの集積化学～最密充填がつくる機能性空間～ |
| 3. 学会等名 錯体化学若手の会 第60回近畿支部勉強会(招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 吉成信人 |
| 2. 発表標題 金属クラスター集積空間を活用した固体錯体化学 |
| 3. 学会等名 第2回おおさか未来研究会(招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Migration of Metal Ions in the Supramolecular Framework of Anionic Metal Clusters |
| 3. 学会等名 3rd International Symposium on Coordination Ionic Compounds (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Migration of Alkali Metal Ions in the Supramolecular Framework of Rh ₁₁ I ₄ Zn ₁₁ Octanuclear Complex Anions |
| 3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Migration of Alkali Metal Ions in the Hydrogen-bonded Framework of Anionic Metal Clusters |
| 3. 学会等名 5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Reversible Switching of Open and Closed Dicopper(II) Paddle-Wheels in an AuI-PdII-CuII Coordination Polymer |
| 3. 学会等名 The 18th Asian Chemical Congress (18ACC) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Nobuto Yoshinari |
| 2. 発表標題 Cluster Formation in Ion-conducting Coordination Compounds |
| 3. 学会等名 3rd Japan-Thailand Chemistry Mini-Symposium in Osaka University (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

| | | |
|-------------------------------|-----------------|---------------|
| 産業財産権の名称 金属有機構造体、及びその製造方法 | 発明者 今野巧、吉成信人 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、2020-122934 | 出願年 2020年 | 国内・外国の別 国内 |

| | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称 イオン性固体 | 発明者 今野巧、吉成信人、 桑村直人、小島達弘 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP/2020/017733 | 出願年 2020年 | 国内・外国の別 外国 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

| |
|--|
| <p>溶液に浸すだけで結晶内に金属クラスターを形成 (大阪大学プレスリリース) https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2020/20200821_3</p> |
|--|

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 |
|-------|------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 桑村 直人 (Kuamura Naoto) | | |

6. 研究組織（つづき）

| | 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 |
|-------|----------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 小島 達弘 (Kojima Tatsuhiro) | | |
| 研究協力者 | 山下 智史 (Yamashita Satoshi) | | |
| 研究協力者 | 中澤 康浩 (Nakazawa Yasuhiro) | | |
| 研究協力者 | 今野 巧 (Konno Takumi) | | |
| 研究協力者 | 山神 光平 (Yamagami Kohei) | | |
| 研究協力者 | 田部 博康 (Tabe Hiroyasu) | | |
| 研究協力者 | 山田 裕介 (Yamada Yusuke) | | |

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 | | | |
|---------|---------|---------------|--------|--|
| タイ | チェンマイ大学 | キンモンクン大学トンブリ校 | マヒドン大学 | |
| 英国 | リーズ大学 | | | |