

I ボトムアップ型アプローチによる新しい多核クラスター分子群の構築と電子・光機能の開拓

Development of Bottom-Up Approach to a New Series of Multi-Metallic Coordination Clusters and the Electronic/Emissive Properties

阿部正明・小澤芳樹
Abe, M., Ozawa, Y.

高い分子設計性と優れた光・電子機能を持つ遷移金属錯体を分子ブロックと見立て、それらを合理的に並べ、つなげ、積み上げる戦略により、巨大な分子サイズとユニークな化学特性を示す多核クラスター錯体を創出することを目指している。本研究では、ルテニウム多核錯体を基本骨格とした「大環状クラスター」および「ワイヤー状クラスター」の合成と構造決定、多電子移動能と長距離レドックスコミュニケーションの評価、次世代分子エレクトロニクスを志向した新規な分子材料開発の研究を推進している。本年度は、酸化状態に応じて可逆な色調変化を示すポルフィセニルルテニウム錯体を連結化・薄膜化した配位高分子の構築とそのエレクトロクロミック機能の発現と制御に成功した。本年度はさらに、異なる金属核数と架橋配位子および末端配位子を有する一連の大環状クラスター群の合成と構造、電子移動特性の解明、およびルテニウム三核クラスターを基本単位とする二次元シート状構造体の形成について研究を推進している。

II 異相界面を舞台とした錯体化学の展開：多核錯体の超分子配列化と外場応答機能

Development of Interfacial Coordination Chemistry: Studies on New Multi-Metallic and Supramolecular Ensembles under External Stimuli

阿部正明・小澤芳樹
Abe, M., Ozawa, Y.

精緻にデザインされた機能性分子を固体電極表面に集積化・配列化・積層化することにより、所望の界面機能を発現させる研究は、分子素子開発などの観点から重要性を持ち、近年急速な勢いで発展を遂げている。本研究では、一分子中に π 共役性の発達したルテニウム三核クラスターとその大環状連結体を単結晶 Au(111)電極表面へ固定化することにより、可逆な多電子移動能を示す単分子膜や多積層膜の作製を目指している。走査型トンネル顕微鏡を用いることにより、分子・原子レベルで界面に配列・集積化した錯体分子の構造と電子状態を直接観察し、機能の発現へとつなぐ研究を展開する。本年度は、当研究室にて独自に開発した発光性銅(I)、銀(I)多核錯体を気液界面へ単分子膜として配列化することに成功し、その外場圧力応答性について研究を進めている。

Ⅲ ポルフィリンとその構造異性体の配位化学と 機能性材料への展開

Development of Coordination Chemistry and Materials Science of Porphyrins and Porphycenes

阿部正明・小澤芳樹・満身 稔
Abe, M., Ozawa, Y., Mitsumi, M.

ポルフィリンおよびその構造異性体の一つであるポルフィセンを基盤とした電子・光機能材料の創製を目指している。具体的には、テトラピロール環骨格の直接的事後修飾（有機化学的アプローチ）と遷移元素・典型元素のポルフィセン錯体の合成と機能開発（錯体化学的アプローチ）について研究を進めている。本年度は、ポルフィセンルテニウム錯体を基盤とした連結型多量体の合成と発光性の解明、エレクトロクロミック薄膜材料の開発、およびリン(V)を含む新規ポルフィリン錯体の開発に成功している。また、非金属元素を含むポルフィリンおよびポルフィセン錯体の合成化学について現在研究を展開している。

Ⅳ 放射光を利用した過渡的・極限状態の単結晶構造解析法の 開発と多核金属錯体結晶への適用

Synchrotron Radiation Crystallography: Development of X-ray Crystal Structure Analyses under Extreme and/or Transient Conditions, and Its Application for Multi-Metal Cluster Complexes.

小澤芳樹・満身 稔・阿部正明
Ozawa, Y., Mitsumi, M., Abe, M.

X線結晶構造解析は、金属錯体の物性や電子状態を評価考察するために必要な、配位環境や立体構造を直接正確に知る基本的な分析手段である。高輝度放射光源(SPring-8)を利用し、結晶相における光励起状態や、光化学反応遷移状態など短寿命の化学種の立体構造を結晶構造解析法で明らかにすることを目指している。また、圧力により分子構造と物性が変化する分子性多核金属錯体の高圧単結晶構造解析法の開発を目指す。

Ⅴ 発光性多核金属錯体の合成と構造—発光挙動関連の 結晶化学

Synthesis, Photo-Physical Properties, and Chemical Crystallography of Photo-Luminescent Coinage Multi-Metal Complexes having Flexible Metal-Ligand Frameworks

小澤芳樹・阿部正明
Ozawa, Y., Abe, M.

d¹⁰電子配置を持つ一価の貨幣金属（金、銀、銅）イオン同士をハロゲンあるいはイオウ原子で架橋した、

金属クラスター骨格をもつ多核金属錯体には、紫外光照射により可視光領域に強い発光を示す化合物が知られている。クラスター骨格はイオン結合の性質をもち、圧力や温度などの外場の変化、配位子の化学修飾などにより、結晶中で分子が柔軟に変形し、これに対応して光物性が変化するユニークな性質を備える。これらの柔軟な内部構造を持ち、フォトルミネッセンスを示す分子性の多核金属錯体について、結晶中で圧力や温度に応答して発光エネルギー等の光物性が変化する機構を結晶化学的手法などにより解明するとともに、発光状態を制御できる物質の開発を目指す。

VI 磁性、伝導性、誘電性などの多重機能性を示す 機能性金属錯体の開発

Development of Functional Metal Complexes Exhibiting Multifunctionality
Based on Magnetic, Conductive, and Dielectric Properties

満身 稔
Mitsumi, M.

金属錯体は、酸化還元、混合原子価、金属イオンや配位子の電子スピン、金属-配位子間電荷移動（原子価互変異性）、光誘起電子移動、水素結合などを起源とするバラエティに富んだ機能・物性を発現することが可能な物質群である。これらの性質を利用すれば、d 電子系無機物や π 電子系有機物のそれぞれが単独では実現不可能な多重機能性を実現できるという視点から、磁性、伝導性、誘電性など多重機能性金属錯体の開発を行なっている。本研究では、強磁性と高伝導性を示す一次元ロジウム-セキノネート錯体の開発と評価、プロトンダイナミクスに基づく誘電性と金属-配位子間電荷移動により特異な電子状態を示す水素結合型金属-セキノン錯体の開発について研究を行っている。

VII 多孔性配位高分子に基づく光捕集系の構築と 光電変換システムの創製

Construction of Light- Harvesting System based on Porous Coordination Polymers and
Creation of Photovoltaic System

満身 稔
Mitsumi, M.

化石燃料の枯渇によるエネルギー問題や地球温暖化による環境問題は、人類が存続していく上で必ず解決しなければならない深刻な問題である。この問題の解決策として、太陽光エネルギーを電気や化学エネルギーへ変換する太陽電池や人工光合成などが挙げられる。本研究では、吸収した光が緩和せず、励起エネルギー移動を起こすポルフィリン亜鉛錯体を基本単位に用いて、空間制御された多孔性配位高分子を利

用して、高効率で光捕集と超高速励起エネルギー移動を示す光捕集系を構築する。さらに、ポルフィリン亜鉛錯体と電荷移動型励起子の生成が可能なフラーレンを空間空隙内に内包することによって、高い電荷分離効率と長寿命の電荷分離状態を示す電荷輸送系を構築し、近未来の有機薄膜太陽電池の礎となる光電変換システムの創製を目指す。

発表論文 List of Publications

- I-1 Masaaki Abe, Hiroki Futagawa (九大院工), Toshikazu Ono (九大院工), Teppei Yamada (九大院工), Nobuo Kimizuka (九大院工), and Yoshio Hisaeda (九大院工): An Electropolymerized Crystalline Film Incorporating Axially-Bound Metalloporphycenes: Remarkable Reversibility, Reproducibility, and Coloration Efficiency of Ruthenium(II/III)-Based Electrochromism, *Inorg. Chem.*, **54**, 11061–11063 (2015)
- I-2 阿部正明:「アシンメトリック配位化学による巨大クラスター構造と機能の創出」第二次先端ウォッチング調査:融合領域の創成「配位アシンメトリー:非対称分子設計と異方集積化に基づく新物質科学」報告書, 2016, pp, 17-20
- I-3 Masaaki Abe, Mitsuru Tomoda (九大院工), Naoki Taniguchi (九大院工), Atsushi Inatomi (九大院工), Yoshio Hisaeda (九大院工): Synthesis and guest binding studies on coordination giant capsules containing cofacial bis(porphyrin) motifs (招待講演), *XXV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (ICCBIC)* (Bratislava, 2015.06)
- I-4 阿部正明: π 共役系遷移金属多核錯体の電子ポテンシャル場設計と反応制御、岐阜大学大学院工学研究科セミナー (岐阜、2016.07)
- I-5 阿部正明: π 共役系遷移金属錯体の集積化に基づく巨大クラスターの構築と電子特性、九州錯体化学懇談会第 248 回例会 (福岡、2016.07)
- I-6 清水遥加 (九大院工)・阿部正明 (九大院工)・小野利和 (九大院工)・寫越恒 (九大院工)・久枝良雄 (九大院工): 多核錯体を集積化した環状構造体への修飾基導入法の開拓、錯体化学会第65回討論会 (奈良、2015.09)
- I-7 藤岡太郎 (九大院工) 阿部正明 (九大院工)・小野利和 (九大院工)・寫越恒 (九大院工)・久枝良雄 (九大院工): 自己組織化を利用した多核金属錯体のメゾスコピック超分子構造体形成とその特性、錯体化学会第65回討論会 (奈良、2015.09)
- I-8 Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda (九大院工): Synthesis, structures, and guest binding ability of multimetallic giant capsules (招待講演), *PACIFICHEM 2015* (Honolulu, 2015.12)
- I-9 阿部正明: ボトムアップ錯体合成と π 電子機能、兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター第 2 回シンポジウム (上郡町、2016.03)
- I-10 阿部正明: アシンメトリック配位化学による巨大クラスター構造と機能の創出、日本化学会第 96 春季年会 イブニングセッション 第 2 次先端ウォッチング調査 (京田辺、2016.03)
- II-1 Hua-Xin Zhang (北大・触媒化学研究センター), Yoichi Sasaki (北大・触媒化学研究センター), Masaaki Abe, Yi Zhang (北大・触媒化学研究センター), Shen Ye (北大・触媒化学研究センター), and Masatoshi Osawa (北大・触媒化学研究センター): Preparation, Spectroscopy, and Electrochemistry of Cyano-Bridged Bis(oxo-centered-hexa(μ -acetato)-triruthenium) Complexes, *J. Organomet. Chem.*, **797**, 29–36 (2015)

- III-1 Masaaki Abe, Shiho Ashigara (九大院工), Toru Okawara (九大院工), and Yoshio Hisaeda (九大院工): Synthesis, Characterizations, and Intramolecular Quenching Behavior of an Axially-Linked Trinuclear Molecular Wire Containing Ruthenium(II) Porphycenes, *Rapid Commun. Photosci.*, 2015, **4**, 22–24 (2015)
- III-2 Toru Okawara (北九州高専), Akane Doi (九大院工), Toshikazu Ono (九大院工), Masaaki Abe, Kenji Takehara (北九州高専), Yoshio Hisaeda (九大院工), and Shigenori Matsushima (北九州高専): Synthesis and X-ray Crystallography of Bipyroles: Impacts of a CO- π Interaction on Their Structure and Emission Properties, *Tetrahedron Lett.*, **58**, 1407-1410 (2015)
- III-3 Toru Okawara (北九州高専), Masaaki Abe, Shiho Ashigara (九大院工), and Yoshio Hisaeda (九大院工): Molecular Structures, Redox Properties, and Photosubstitution of Ruthenium(II) Carbonyl Complexes of Porphycene, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **19**, 233–241 (2015)
- III-4 Masaaki Abe, Hiroaki Yamada (九大院工), Toru Okawara (九大院工), Mamoru Fujitsuka (阪大産研), Tetsuro Majima (阪大産研), and Yoshio Hisaeda (九大院工): Covalently-Attached Porphycene-Ferrocene Dyads: Synthesis, Redox-Switched Emission, and Observation of the Charge-Separated State, *Inorg. Chem.*, **55**, 7-9 (2016)
- III-5 Masaaki Abe, Mitsuru Tomoda (九大院工), Naoki Taniguchi (九大院工), Atsushi Inatomi (九大院工), Yoshio Hisaeda (九大院工): Metalloporphycene as a New Molecular Building Block for Electrochromic Coordination Polymers(招待講演), *The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2015 (KJFP-2015)* (Jeju, 2015.06)
- III-6 二川裕紀 (九大院工)・阿部正明・小野利和 (九大院工)・寫越恒 (九大院工)・久枝良雄 (九大院工): Tポルフィリン構造異性体を集積化した電解重合薄膜の創製及びそのエレクトロクロミック特性、錯体化学会第65回討論会 (奈良、2015.09)
- IV-1 小澤芳樹「励起状態の X 線構造解析」光アライアンス, 2015(7), pp, 23-27
- IV-2 Manami Nishiyama, Yoshiki Ozawa, Yuichi Akahama, Koshiro Toriumi, Masaaki Abe(ポスター): Temperature and Pressure dependences of flexible cubane-like framework in crystalline state: structure and luminescent properties of $[Ag_4I_4\{P(p\text{-tol})_3\}_4]$, *PACIFICHEM 2015* (Honolulu, 2015.12)
- IV-3 西山愛美・小澤芳樹・久保雅裕・鳥海幸四郎・赤浜裕一・阿部正明: キュバン型ヨウ化銀(I)錯体の多形結晶の構造および発光の圧力依存性、錯体化学会第65回討論会 (奈良、2015.09) 1B-13
- IV-4 鳥海幸四郎・國森彩乃・西本はるか・堀本泰洋・小澤芳樹: 金属錯体の溶液からのエピタキシャル成長による薄膜単結晶の作製、錯体化学会第65回討論会 (奈良、2015.09) 1PB-14
- IV-5 永橋歩美・西山愛美・小澤芳樹・鳥海幸四郎・赤浜裕一・阿部正明: 発光性キュバン型錯体 $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ の高圧単結晶構造解析、日本結晶学会2015年会 (堺、2015.10) 17-OB-04/PB-005
- IV-6 西山愛美・小澤芳樹・永橋歩美・鳥海幸四郎・赤浜裕一・阿部正明: キュバン型ヨウ化銀(I)錯体の多形結晶の構造および発光の圧力依存性、日本結晶学会2015年会 (堺、2015.10) 17-OB-03/ PB-003
- IV-7 鳥海幸四郎・國森彩乃・西本はるか・堀本泰洋・小澤芳樹: 溶液からのエピタキシャル成長による金属錯体の薄膜単結晶の作製、日本結晶学会2015年会 (堺、2015.10) PB-002
- V-1 小澤芳樹・上島道子・鳥海幸四郎: Temperature dependence of photoemission lifetimes in iminothiolato- Cu(I) and Ag(I) multinuclear complexes、錯体化学会第65回討論会 (奈良、2015.09) 1PB-10

- V-2 菅田優美・小澤芳樹・鳥海幸四郎・阿部正明：ベンズイミダゾールチオラト銅(I)四核錯体の合成、構造、発光挙動、錯体化学会第65回討論会（奈良、2015/09/21-09/23）1Aa-09
- V-3 長岡栞・小澤芳樹・山崎祥太・鳥海幸四郎・阿部正明：キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体結晶における二重発光の挙動の温度依存性、錯体化学会第65回討論会（奈良、2015.09）1B-12
- V-4 馬場一豪・小澤芳樹・鳥海幸四郎・阿部正明：ピリジンチオラト銅(I)銀(I)混合金属六核錯体の結晶構造および発光特性、錯体化学会第65回討論会（奈良、2015.09）1PB-09
- V-5 Yoshiki Ozawa, Masahiro Kubo, Atsushi Yagasaki, Koshiro Toriumi(口頭): Dynamics of nuclearity conversion reactions of photo-emissive multinuclear pyridinethiolato Cu(I) complexes in solution, *PACIFICHEM 2015* (Honolulu, 2015.12)
- V-6 Shiori Nagaoka, Shota Yamasaki, Yoshiki Ozawa, Koshiro Toriumi, Masaaki Abe (ポスター): Photoexcited state energy transfer of dual-emission in cubane-like tetranuclear copper (I) halide complexes, *PACIFICHEM 2015* (Honolulu, 2015.12)
- V-7 松岡秀典・小澤芳樹・鳥海幸四郎・阿部正明：*N*-ヘテロ四員環チオレートで架橋した新奇のハーフランタン型白金二核錯体の構造と発光挙動、日本化学会第95春季年会（京田辺、2016.03）2D6-03
- VI-1 Minoru Mitsumi, Kazunari Ezaki, Yuuki Komatsu, Koshiro Toriumi, Tatsuya Miyatou (金沢大院自然), Motohiro Mizuno (金沢大院自然), Nobuaki Azuma (阪大院理), Yuji Miyazaki (阪大院理), Motohiro Nakano (阪大院理), Yasutaka Kitagawa (阪大院工), Takayasu Hanashima (総合科学研究機構), Ryoji Kiyonagi (原子力機構), Takashi Ohhara (原子力機構), and Kazuhiro Nakasuji (福井工大) : Proton Order–Disorder Phenomena in a Hydrogen-Bonded Rhodium– η^5 -Semiquinone Complex: A Possible Dielectric Response Mechanism, *Chem. Eur. J.*, **21**, 9682-9898 (2015).
- VI-2 満身稔・江崎一成・阿部正明・宮東達也・水野元博・東信晃・宮崎裕司・中野元裕：水素結合型ロジウム–セミキノン錯体の構造相転移とプロトンダイナミクス、日本結晶学会2015年会(堺、2015.10) PB-016
- VI-3 満身稔：水素結合型ロジウム–セミキノン錯体のプロトンダイナミクスと誘電応答、Workshop: CROSS roads of Users and J-PARC 第15回「物質の構造機能」(東海村、2015.09)
- VI-4 満身稔：金属錯体の次元制御集積化と放射光X線結晶構造解析、SPRING-8 単結晶・粉末構造解析BL (BL02B1・BL02B2・BL40XU) 研修会 (佐用町、2015.10)
- VII-1 Yoshiyuki Horiuchi, Yuga Yamashita, Minoru Mitsumi, Masaaki Abe, Nobuhiro Yasuda, Kunihisa Sugimoto, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi : Crystal Structure and Photophysical Properties of Porous Zinc Porphyrin Complex、錯体化学会第65回討論会（奈良、2015.09）3Fa-03

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 菅田 優美：ベンズイミダゾールチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の合成、構造、発光挙動に関する研究
- 西山 愛美：キュバン型ハロゲン化銀(I)四核錯体における結晶構造と発光挙動の温度、圧力依存性に関する研究
- 馬場 一豪：ピリジンチオール誘導体を配位子とする d^{10} 混合多核金属錯体の構造と発光挙動に関

する研究

- 長岡 栞：キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の発光寿命に関する研究
永橋 歩美：白金複核錯体における発光挙動と結晶構造の圧力依存性に関する研究
松岡 秀典：イミノチオラト二座配位子を用いた発光性多核金属錯体の合成に関する研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 基盤研究(B) 平成 25～27 年度 課題番号：25288031
研究課題 π 共役巨大クラスターの機能と界面アーキテクチャーの創製
研究代表者 阿部正明
- 2 科学研究費補助金 挑戦的萌芽研究 平成 26～27 年度 課題番号：26620048
研究課題 分子コンピューティングの実現を目指す革新的超分子錯体の開発と表面固定・配列化技術
研究代表者 阿部正明
- 3 兵庫県立大学特別研究助成金（先導的プロジェクト研究） 平成 27 年度
研究課題 金属錯体の特性を活かした新しい超分子構造体の合成とレドックス・ルミネッセンス機能
研究代表者 阿部正明

受賞

- 西山愛美 日本結晶学会平成 27 年度年会（堺、2015.10）ポスター賞受賞