

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・田原圭志朗
Abe, M., Ozawa, Y., Tahara, K.

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。また、2つのカテコールを縮環させた配位子を新規にデザインし、ディスクリートな大環状錯体の開発へ展開している。

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・田原圭志朗
Abe, M., Ozawa, Y., Tahara, K.

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。また、混合原子価錯体の電荷分布を電極界面で制御することを目指し、新たなビフェロセニウム誘導体の開発を行っている。

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・田原圭志朗
Abe, M., Ozawa, Y., Tahara, K.

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・阿部正明・田原圭志朗
Ozawa, Y., M., Abe, M., Tahara, K.

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・田原圭志朗
Ozawa, Y., Abe, M., Tahara, K.

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 分子内の電荷移動特性を生かした金属錯体の開発

Development of Functional Metal Complexes Using Intramolecular Charge Transfer Properties

田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明
Tahara, K., Ozawa, Y., Abe, M.

分子エレクトロニクスの観点から、分子が持つ電荷分布を利用したデバイスの開発が注目されており、混合原子価錯体や原子価互変異性錯体が候補化合物となっている。これまでにビフェロセニウム誘導体、トリフェニルアミン二量体、フェロセンとカテコール配位子を共有結合で連結した π 共役コンジュゲートなどを基幹物質に用い、非共有結合による組織化法や外部電荷への応答部位の導入法の探索を行ってきた。本研究によって得られる揺動電荷と電荷の相互作用の知見は、次世代デバイス「量子セルオートマトン」の分子設計指針の確立に役立つと期待される。本年度は、フェロセン-カテコラ錯体について、10族金属イオン(Pd²⁺, Pt²⁺)によって電子カップリングや電荷分布を調整できることを明らかにした。

発表論文 List of Publications

- I-1 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」第二次先端ウォッシング調査：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」, 2016, 17-20.
- I-2 阿部正明：錯体から超分子クラスターへ：錯体が創る形・配列・機能、第9回中国四国地区錯体化学研究会・錯体化学若手の会 中国四国支部 第1回勉強会(三田、2016.5)。
- I-3 阿部正明：錯体から超分子クラスターへ：錯体が創る形・配列・機能、錯体化学若手の会 夏の学校(熊本、2016.8)。
- I-4 阿部正明：錯体化学と次世代分子エレクトロニクスとの接点 ～超分子クラスターが創る形, 配列, 電子機能～、光ナノサイエンス特別講義(生駒、2016.8)。

- I-5 Masaaki Abe: Synthesis, Structures, and Redox Properties of Macrocyclic Ruthenium Coordination Clusters, Cooperative Symposium among Universities of Toulouse, Copenhagen, and Okayama: Trends in Polynuclear Metal Complexes and Cluster Compounds for Advanced Functional Materials (岡山, 2016.9)
- I-6 阿部 正明: 分子金属クラスターの光励起状態観察と電子移動ダイナミクス、大阪大学産業科学研究所シンポジウム「2017 機能分子の先端ビーム化学」(吹田、2017.1) .
- I-8 Masaaki Abe: A Synthetic Modular Approach to Electronically-Active Metallosupramolecular Ensembles, MANA セミナー, 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA) (つくば、2017.2) .
- I-8 中家 卓也・小澤 芳樹・阿部 正明: レドックス活性な多核金属錯体を用いた二次元シート錯体格子の作製、錯体化学若手の会夏の学校 (熊本、2016.8) P095.
- I-9 中家 卓也・小澤 芳樹・阿部 正明: レドックス活性な錯体分子の作製に向けた新規ピラジン配位三核錯体の合成と性質、錯体化学会第 66 回討論会 (福岡、2016.09) 1PA-033.
- I-10 門脇知也 (奈良先端大院物質) ・田原圭志朗・菊池純一 (奈良先端大院物質) : ビスカテコラト配位子を用いたパラジウムニ核錯体の合成と架橋部位の改変が分子内電荷移動特性に及ぼす影響の評価、第 10 回有機 π 電子系シンポジウム (京都、2016.12) PB16.
- I-11 大長 継大・小澤 芳樹・清水 遥加・小野 利和・久枝 良雄・阿部 正明: オキソ-プロピオン酸架橋ルテニウム三核環状四量体への修飾基導入と電気化学的性質、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 1G5-50.
- I-12 中川 貴博・小澤 芳樹・友田 満・小野 利和・久枝 良雄・阿部 正明: ルテニウム三核錯体とポルフィリンから成る箱型クラスターの光・電子物性評価、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 2PA-019.
- I-13 中村 瞭汰・阿部 正明・小澤 芳樹・山口 きらら・村井 利昭: ジアリアルアミノチアゾール誘導体が配位した新規ルテニウム錯体の合成と光・レドックス特性、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) PA-022.
- I-14 中家 卓也・小澤 芳樹・杉本 邦久 (JASRI) ・阿部 正明: レドックス活性な多核金属錯体を用いた二次元シート錯体格子の作製、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 4G5-08.
- II-1 Keishiro Tahara, Shiomi Yabumoto (奈良先端大院物質) , Nazuna Terashita, Ken Tokunaga (工学院大教育推進) , Jun-ichi Kikuchi (奈良先端大院物質) : Synthesis, characterization and charge transfer properties of 1'-dimesitylborylbiferrocene、錯体化学会第 66 回討論会 (福岡、2016.9) 1PA-089.
- III-1 Soichiro Yoshimoto (熊本大工), Tepei Kawamoto (九大院工), Toru Okawara (九大院工), Yoshio Hisaeda (九大院工), and Masaaki Abe: Conformational Change in Molecular Assembly of Nickel(II) Tetra(*n*-propyl)porphycene Triggered by Potential Manipulation, *Langmuir*, **32**, 13635–13639 (2016).
- III-2 Masaaki Abe, Hiroaki Yamada (九大院工), Toru Okawara (北九州工専), Mamoru Fujitsuka (九大院工), Tetsuro Majima (阪大産研), Yoshio Hisaeda (九大院工): Covalently-Attached Porphycene–Ferrocene Dyads: Synthesis, Redox-Switched Emission, and Charge-Separated Exited State, *Inorg. Chem.*, **55**, 7–9 (2016).
- III-3 Masaaki Abe, Hiroaki Yamada (九大院工), Toru Okawara (北九州工専), Mamoru Fujitsuka (阪大産研), Tetsuro Majima (阪大産研), Yoshio Hisaeda (九大院工): Covalently-Attached Porphycene–Ferrocene

- Dyads: Synthesis, Redox-Switched Emission, and Charge-Separated Excited State, 26th IUPAC Symposium on Photochemistry, KJFP-2016 (大阪、2016.4)
- III-4 梅垣 慧・満身 稔・小澤 芳樹・阿部 正明: 多孔性亜鉛ポルフィリン錯体の合成、構造、光物性、錯体化学若手の会夏の学校 (熊本、2016.8) P096.
- III-5 梅垣 慧・石上 陽菜・小澤 芳樹・杉本 邦久 (JASRI)・阿部 正明: メソ位修飾リン(V)ポルフィリン錯体の合成と構造および発光挙動、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 4G4-41.
- IV-1 小澤 芳樹・西山 愛美・永橋 歩美・鳥海 幸四郎・赤浜 裕一・阿部 正明: キュバン型ヨウ化銅(I)および銀(I)四核錯体の結晶構造と発光の圧力依存性、第 28 回配位化合物の光化学討論会 (京都、2016.8) O-21B.
- IV-2 松岡 秀典・小澤 芳樹・鳥海 幸四郎・小野 利和 (九大院工)・久枝 良雄 (九大院工)・阿部 正明: *N*-ヘテロ四員環二座配位子を用いたハーフランタン型白金(II)二核錯体の構造と発光挙動、錯体化学会第 66 回討論会 (福岡、2016.09) 2Aa-07.
- IV-3 清岡 英紀・久保 雅裕・小澤 芳樹・赤浜 裕一・鳥海 幸四郎・阿部 正明: 発光性ピリジンチオラト銅(I)六核錯体の結晶構造と発光挙動の圧力依存性、錯体化学会第 66 回討論会 (福岡、2016.09) 3Ab-01.
- IV-4 永橋 歩美・小澤 芳樹・西山 愛美・清岡 英紀・赤浜 裕一・阿部 正明: 配位子に P(*p*-tol)₃ を持つキュバン型多核金属錯体の構造と発光の圧力依存性、日本結晶学会 2016 年会 (水戸、2016.11) 18-OB-03/PB-17.
- IV-5 鳥海 幸四郎・安田 伸広 (JASRI)・國森 彩乃・小澤 芳樹: X線マイクロビーム構造解析法を用いた溶液成長させたエピタキシャル表面結晶の構造解析、日本結晶学会 2016 年会 (水戸、2016.11) 17-OB-04.
- IV-6 山口 憂真・小澤 芳樹・阿部 正明: 金(I)及び銀(I)を含むイミノチオラト架橋混合多核金属錯体の合成、構造と発光挙動、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 1G4-42.
- IV-7 清岡 英紀・小澤 芳樹・阿部 正明: ベンズイミダゾールチオラト架橋銅(I)四核及び六核錯体の合成、構造、発光挙動、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 2G4-42.
- V-1 阿部正明, 小澤芳樹: 二重発光性(Dual-emission)を示すキュバン型ヨウ化銅(I)四核錯体の開発ならびに結晶状態における発光寿命とエネルギー移動の解明、兵庫県立大学理学部低温センターだより 9, 3-9 (2016).
- V-2 Matsuoka Hidenori, Ozawa Yoshiki, Ono Toshikazu, Abe Masaaki, Structure and photoluminescence properties of novel half-lantern type diplatinum(II) complexes bridged by 4-membered-N-heterocyclic bidentate ligand, 錯体化学若手の会夏の学校 (熊本, 2016.8) P094.
- V-3 長岡 栞・山崎 祥太・小澤 芳樹・鳥海 幸四郎・阿部 正明: Dual-emission を示すキュバン型ヨウ化銅(I)四核錯体の結晶状態での発光寿命とエネルギー移動、第 28 回配位化合物の光化学討論会 (京都、2016.8) O-3B.
- V-4 Mori Kaori, Ozawa Yoshiki, Kubo Masahiro, Toriumi Koshiro, Yagasaki Atsushi (関西学院院理工), Abe Masaaki, Dynamics of nuclearity conversion reactions of photo-emissive tetra- and hexa-nuclear pyridinethiolato- and quinolinethiolato-Cu(I) complexes in solution, 錯体化学会第 66 回討論会 (福岡、2016.09) 2C-12.

- V-5 長岡 栞・小澤 芳樹・阿部 正明・山口 きらら (岐阜大工)・村井 利昭 (岐阜大工) : 5-アミノチアゾールを配位子とするキュバン型銅(I)四核錯体の合成、構造と発光特性、錯体化学会第 66 回討論会 (福岡、2016.09) 1Aa-01.
- VI-1 Keishiro Tahara, Shogo Akehi (奈良先端大院物質), Tomoya Kadowaki (奈良先端大院物質), Junichi Kikuchi (奈良先端大院物質): Synthesis and electrochemistry of a ferrocene conjugate of a Pd(II) diimine catecholate complex and its charge transfer properties in the one-electron-oxidized form, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1041-1047 (2016).
- VI-2 小山悠也 (奈良先端大院物質)・田原圭志朗・菊池純一 (奈良先端大院物質) : ルイス酸性部位を有するビス(トリアリールアミン)誘導体の開発と混合原子価状態の評価、第10回有機電子系シンポジウム (京都、2016.12) PA12.
- VI-3 Fumiya Odate (工学院大教育推進), Ken Tokunaga (工学院大教育推進), Keishiro Tahara, Mitsunobu Sato (工学院大教育推進) : Theoretical Studies on Performance of Quantum-dot Cellular Automata made of Mixed-valence Biferrocenium Complexes、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 2PA-060.
- VI-4 田原圭志朗・小山悠也 (奈良先端大院物質)・小澤芳樹・阿部正明・菊池純一 (奈良先端大院物質) : 三配位ホウ素置換基を導入したトリアリールアミン二量体の合成と物性、日本化学会第 97 春季年会 (横浜、2017.3) 4G4-42.

市民対象の講座・模擬授業等

- 1 阿部正明：模擬授業「大学説明と研究紹介」兵庫県立社高等学校、平成 28 年 7 月 15 日。

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 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
 梅垣 慧：ポルフィリン異性体を配位子とする新規リン (V) 錯体の合成とレドックスおよび発光特性の評価
 清岡英紀：発光性イミノチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の構造と発光挙動の圧力依存性
 大長継大：ルテニウム三核錯体を単位とした大環状クラスターの合成と酸化還元特性の評価
 中家卓也：ルテニウム三核錯体を単位とした大環状クラスターの配列・積層化に基づく機能開発
 山下悠雅：高分子ポリマーに組み込まれた発光性銅(I)・銀(I)多核錯体複合材料の開発と物性評価

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) 平成 28～32 年度 課題番号：16H06514
 研究課題 アシンメトリック超分子クラスター相の創出と構造・集積制御に基づく機能開発
 研究代表者 阿部正明
- 2 科学研究費補助金 若手研究(B) 平成 28～29 年度 課題番号：16K17489
 研究課題 分子の電荷自由度を論理演算に応用するデバイス「量子セルオートマトン」の開発
 研究代表者 田原圭志朗

- 3 平成 28 年度物質・デバイス領域共同研究拠点共同研究課題（基盤共同研究）
研究課題 超分子金属クラスターの光励起状態観察と超高速電子移動ダイナミクス
研究代表者 阿部正明
- 4 平成 28 年度北海道大学触媒化学研究所共同利用・共同研究（提案型）
研究課題 大環状巨大クラスターの自己組織化と触媒包接テンプレート機能
研究代表者 阿部正明
- 5 (公財) ひょうご科学技術協会 平成 28 年度学術研究助成金
研究課題 柔軟な金属コアをもつ多核錯体におけるフォトルミネッセンス圧力応答
研究代表者 小澤芳樹
- 6 兵庫県立大学 平成 28 年度特別研究助成金 (先導的プロジェクト研究)
研究課題 高圧単結晶構造解析法の開発と発光性多核金属錯体結晶への適用
研究代表者 小澤芳樹

特許

- 1 「超高压領域における圧力感知材料及び圧力測定法」小野利和, 久枝良雄, 築山佳史, 多恵馬愛, 阿部正明, 小澤芳樹, 赤浜裕一 (九州大学, 兵庫県立大学, 日産化学工業株式会社), 特願 2017-39583, (出願日) 2017 年 3 月 2 日