

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。

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・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., 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。現在、混合原子価錯体の原子価間電荷移動特性を生かして、近赤外領域の通信波長でのクロミック特性を制御する研究を行っている。また、これまでの研究で用いてきたフェロセンボロン酸をルイス酸触媒として用い、これを電気化学的に活性化することで、有機合成反応へ応用する研究も行っている。

発表論文 List of Publications

- I-1 "Formation, Guest Binding, and Electron Transfer of Cluster-Based Molecular Cages", Masaaki Abe, The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), (July 2017, Victoria).
- I-2 "A Bottom-Up Coordination Approach to Electronically-Active Supramolecular Metallocluster Assemblies", Masaaki Abe, Invited Lecture at Nanning University and Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, (May, 2017, China)
- I-3 「オキソ架橋ルテニウム三核錯体から成る大環状クラスターへの置換基導入と混合原子価状態に与える影響」大長 継大, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- I-4 「ジリアルアミノチアゾール配位子を有する新規 Ru(II)錯体の合成、構造、発光および酸化還元挙動」中村 瞭汰, 阿部 正明, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 山口 きらら, 村井 利昭, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).

- I-5 「ルテニウム三核錯体をユニットとする偶数環クラスターの優先的合成」 高村 一輝, 大長 継大, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- II-1 「異相界面における配位クラスターの集積・階層化と機能」 阿部 正明, 兵庫県立大学多重極限物質科学センター 研究発表会第2部 フォトンサイエンスを基盤とした新奇物質科学の創生 (姫路, 2018, 01).
- II-2 「ヨウ素修飾 Au(111)電極上でのルテニウム複核クラスターの電気化学挙動と吸着制御」 木下 翔, 福田 龍之介, 稲富 敦, 阿部 正明, 久枝 良雄, 吉本 惣一郎, 2017 年電気化学会秋季大会 (長崎, 2017.09).
- II-3 「レドックス活性な多核金属錯体を用いた積層型シートの合成と構造」 中家 卓也, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 杉本 邦久 (JASRI), 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- II-4 “Introduction of new type of ligands with long alkyl chains to the Supramolecular structure built from ruthenium trinuclear complexes” 中川 貴博, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- II-5 「ルテニウム三核クラスター単分子膜の電気化学挙動に及ぼす配位子の影響」 木下 翔, 福田 龍之介, 大長 継大, 高村 一輝, 阿部 正明, 吉本 惣一郎, 電気化学会第 85 回大会 (東京, 2018. 03).
- II-6 「ルテニウム三核錯体の気液界面における自己集積挙動」 中川 貴博, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 森 泰蔵, 有賀 克彦, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- III-1 “First entry into nonmetal-centred porphycenes: synthesis of a phosphorus(V) complex of octaethylporphycene” Masaaki Abe, Hiroto Mukotaka, Taro Fujioka, Toru Okawara, Kei Umegaki, Toshikazu Ono and Yoshio Hisaeda, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 2487–2491.
- III-2 「新規なポルフィセンリン錯体の合成とその酸化還元挙動」 藤岡 太郎, 向高 寛人, 阿部 正明, 小出 太郎, 小野 利和, 鳥越 恒, 久枝 良雄, 2017 年電気化学会秋季大会 (長崎, 2017.09).
- III-3 「アリーール置換基を有する新規メソ位修飾リン(V)ポルフィリン錯体の合成と構造および発光特性」 梅垣 慧, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 杉本 邦久 (JASRI), 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- III-4 「新規なポルフィセン 15 族元素錯体の合成とその電気化学的特性について」 藤岡 太郎, 向高 寛人, 阿部 正明, 小出 太郎, 小野 利和, 鳥越 恒, 久枝 良雄, 第 50 回酸化反応討論会 (横浜, 2017. 11).
- III-5 「メソ位修飾リン(V)ポルフィリン錯体の合成と構造、発光および酸化還元挙動」 梅垣 慧, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- IV-1 “Piezofluorochromism in Charge-Transfer Inclusion Crystals: The Influence of High Pressure versus Mechanical Grinding” Toshikazu Ono, Yoshifumi Tsukiyama, Ai Taema, Hiroyasu Sato, Hidetoshi Kiyooka, Yuma Yamaguchi, Ayumi Nagahashi, Manami Nishiyama, Yuichi Akahama, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda, *ChemPhotoChem*, **2018**, 2, 416-420.
- IV-2 「多核金属錯体のフォトルミネッセンス外部刺激応答」 小澤 芳樹, 兵庫県立大学フロンティア機能物質創製センター第 4 回シンポジウム (赤穂, 2018. 01).
- IV-3 「ギガパスカル圧力下での金属錯体のフォトルミネッセンスピエゾクロミズム」 小澤 芳樹, 分子研研究会 「刺激と応答－金属錯体は何を結ぶか」 (岡崎, 2018. 03)
- IV-4 「ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)多核金属錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」 山口 憂真, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 第 29 回配位化合物の光化学討論会(宮崎, 2017.08).

- IV-5 「二重発光を示すイミノチオラト銅(I)多核錯体結晶の構造と電子状態」清岡 英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- IV-6 「発光性キュバン型銀(I)四核錯体結晶のすり潰しによる溶媒分子の取り込み」 阪上 琢也, 西山 愛美, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- IV-7 「金(I)を含むイミノチオラト架橋多核金属錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」 山口 憂真, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- IV-8 「発光性イミダゾールチオラト架橋銅(I)多核金属錯体の構造および発光の圧力依存性」清岡 英紀, 小澤 芳樹, 赤浜 裕一, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会平成 29 年度年会 (広島, 2017. 11).
- IV-9 「キュバン型ヨウ化銀(I)錯体多形結晶における結晶溶媒の脱着と構造相転移」阪上 琢也, 永橋 歩美, 西山 愛美, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会平成 29 年度年会 (広島, 2017. 11).
- IV-10 「発光性金(I)銀(I)混合金属 6 核錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」山口 憂真, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 日本結晶学会平成 29 年度年会 (広島, 2017. 11).
- V-1 “A Dual-Emission Strategy for a Wide-Range Phosphorescent Color-Tuning of a Crystalline-State Molecular Cluster [Cu₄I₄(2-Bzpy)₄] (2-Bzpy = 2-Benzylpyridine)”, Shiori Nagaoka, Yoshiki Ozawa, Koshiro Toriumi, Masaaki Abe, *Chemistry Letters*, **2018**, *47*, 1101-1104.
- V-2 "Cofacial Diplatinum(II) Complexes Showing Solid-State Thermochromic Phosphorescence", Masaaki Abe, The International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, (June, 2017, Ho Chi Minh).
- V-3 "A Half-Lantern Diplatinum(II) Complex Showing Crystalline-State Thermochromic Dual Phosphorescence" Masaaki Abe, Hidenori Matsuoka, and Yoshiki Ozawa, 13th Korea -Japan Frontier Photoscience Symposium (KJFP-2017), (October, 2017, Incheon).
- V-4 「N-ヘテロ四員環をもつイミノチオラト架橋白金(II)二核錯体の合成, 構造, 発光挙動」小澤 芳樹, 松岡 秀典, 鳥海 幸四郎, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 第 29 回配位化合物の光化学討論会(宮崎, 2017.08).
- V-5 「メチルベンズイミダゾールチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の合成と構造, 発光挙動」 森 まりの, 清岡 英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- V-6 「発光性ピリジンチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体-高分子ポリマー複合材料の開発と物性評価」 山下 悠雅, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- V-7 "A Half-Lantern Diplatinum(II) Complex Showing Crystalline-State Thermochromic Dual Phosphorescence" Masaaki Abe, Hidenori Matsuoka, and Yoshiki Ozawa, 13th Korea -Japan Frontier Photoscience Symposium (KJFP-2017), (October, 2017, Incheon).
- V-8 「N-アルキルベンズイミダゾールチオラト銅(I)六核錯体の合成, 構造および発光挙動」 森 まりの, 小澤 芳樹, 清岡 英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- V-9 「n-プロピル基を有するロジウムジチオナイト錯体の結晶相光異性化反応」 宮田 靖也, 中井 英隆, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- VI-1 “Impact of the corrin framework of vitamin B₁₂ on the electrochemical carbon-skeleton rearrangement in comparison to an imine/oxime planar ligand; tuning selectivity in 1,2-migration of a functional group by controlling electrolysis potential”, Keishiro Tahara, Ling Pan, Ryoko Yamaguchi, Hisashi Shimakoshi, Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2017**, *177*, 438-443.

- VI-2 "Fabrication of Covalent- and Hydrogen-Bonded Assemblies of Biferrocenium Diboronic Acid and Their Charge Transfer Properties" Keishiro Tahara, 3rd Computational Chemistry (CC) Symposium of ICCMSE 2017 (April, 2017, Thessalonki).
- VI-3 "Synthesis, electrochemical behavior, and intramolecular charge transfer properties of Pd(II) complexes of extended catecholate ligands" Keishiro Tahara, Tomoya Kadowaki, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- VI-4 "Molecular Quantum-Dot Cellular Automata made of Biferrocenium Complexes: Prediction of Device Operation using Electrostatic Potential" Ken Tokunaga, Fumiya Odate, Keishiro Tahara and Mitsunobu Sato, The 16th International Symposium on Advanced Technology (ISAT -16) (November, 2017).
- VI-5 「混合原子価状態を有するビフェロセニウム錯体を用いた量子ドットセルオートマトンの動作に関する理論的研究」大館 史弥, 徳永 健, 田原 圭志朗, 佐藤 光史, 第 8 回分子アーキテクトニクス研究会 (松山, 2017. 12)
- VI-6 "Synthesis of Pd(II) complexes of extended catecholate ligands and wide-range tuning of near-IR absorptivity" Keishiro Tahara, Tomoya Kadowaki, Jun-ichi Kikuchi, Yuya Ashihara, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- VI-7 「ビスカテコラト配位子を有する白金錯体の合成、物性評価および原子価間電荷移動の性質」芦原 優也, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- VI-8 「ビフェロセニウム錯体を用いた分子デバイスの動作と静電ポテンシャルモデルによる動作予測に関する理論的研究」徳永 健, 大館 史弥, 田原 圭志朗, 佐藤 光史, 日本化学会第98春季年会 (船橋, 2018. 03).

その他

- 1 巻頭言「若き力」 阿部正明, 日本化学会「化学と教育」, 2017, 65 (7), p.313.
- 2 「P. Coppens の化学結晶学に対する貢献」 小澤芳樹, 日本結晶学会誌, 2017, 59 (5), pp. 201–202.

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 梅垣 慧：新規メソ位修飾リン(V)ポルフィリン錯体の合成と構造、発光および酸化還元挙動
- 清岡英紀：発光性イミノチオラト架橋銅(I)多核錯体の構造および発光の圧力依存性
- 大長継大：ルテニウム三核錯体から成る大環状クラスターへの修飾基の導入と電気化学的性質
- 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：発光性銅(I)および銀(I)多核錯体に基づくポリマー複合材料の開発と物性評価
- 阪上琢也：キュバン型ヨウ化銀(I)錯体多形結晶における結晶溶媒の脱着と構造相転移
- 中川貴博：ルテニウム三核錯体クラスター構造の気水界面における自己集積制御
- 中村暁汰：アミノチアゾール配位子を有する新規遷移金属錯体の合成と構造、発光、レドックス特性
- 森まりの：N-アルキルベンズイミダゾールチオラト銅(I)多核錯体の合成、構造、および発光挙動
- 山口憂真：金(I)を含むイミノチオラト架橋多核金属錯体の合成、構造と発光挙動の圧力応答に関する研究

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 29 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 29 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 兵庫県立大学 平成 29 年度特別研究助成金 (先導研究 A(個人))
研究課題 多核金属錯体結晶における高圧下での溶媒分子絞り出し現象と発光の非可逆的圧力依存性
研究代表者 小澤芳樹
- 6 兵庫県立大学 平成 29 年度特別研究助成金 (若手研究者支援)
研究課題 電気エネルギーを利用したルイス酸触媒の活性化と環境調和型有機合成
研究代表者 田原 圭志朗