

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・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ตอบสนอง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。これまでにピ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□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 “Stimuli-Responsive Coordination Metalloclusters: Design, Assembly, and Functions”
Masaaki Abe, The 2nd International Symposium on Coordination Ionic Compounds
(March, 2019, Osaka).
- I-2 「ルテニウム三核錯体を単位とする偶数環クラスターの優先合成法の開発」 高村 一輝, 大長 継大, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 68 回討論会 (仙台, 2018. 07).
- I-3 「混合原子価ルテニウム三核錯体の結晶相原子価秩序に及ぼす架橋および末端配位子の効果」 森野 喬, 高村 一輝, 中川 貴博, 中家 卓也, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 杉本 邦久, 阿部 正明, 日本化学会第 99 春季年会 (神戸, 2019, 03).

- I-4 「ルテニウム三核クラスターをベースとしたナノ構造形成とその電気化学挙動」 福田 龍之介, 杉本 庄, 大長 継大, 高村 一輝, 阿部 正明, 吉本 惣一郎, 2019年電気化学会第86回大会 (京都, 2019, 03).
- II-1 「ルテニウム三核錯体超分子構造の気水界面における自己集積挙動」 中川 貴博, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 森 泰蔵, 有賀 克彦, 阿部 正明, 錯体化学会第68回討論会 (仙台, 2018. 07).
- II-2 "Self-assembled supramolecular ruthenium clusters at a water air interface" T. Nakagawa, Y. Ozawa, K. Tahara, T. Mori, K. Ariga, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- II-3 「長鎖アルキル基を導入したハーフランタン型白金(II)二核錯体の気水界面での単分子膜形成と発光挙動」 吉田 幸太, 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99春季年会 (神戸, 2019, 03).
- III-1 第4章「ポルフィセン金属錯体を色素とするエレクトロクロミック薄膜材料」 阿部正明, 二川裕紀, 久枝良雄, 「エレクトロクロミックデバイスの開発最前線」 pp. 34-41, 2019, シーエムシー出版, ISBN:978-4-7813-1423-5.
- III-2 「5-N-ジアリールアミノチアゾール誘導体を配位子とした新規金属錯体の合成と構造、発光挙動」 中村 瞭汰, 長岡 栞, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 山口 きらら, 村井 利昭, 阿部正明, 錯体化学会第68回討論会 (仙台, 2018. 07).
- III-3 "Synthesis, structures, and luminescent properties of new coordination complexes containing 5-N-arylaminothiazole derivatives" R. Nakamura, S. Nagaoka, Y. Ozawa, K. Tahara, K. Yamaguchi, T. Murai, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- IV-1 「高圧下の化学結合と結晶学」 小澤芳樹, 日本結晶学会誌, 2019, 61 (2), pp. 73-74.
- IV-2 「超高圧下における Au-Ag および Au-Cu 混合金属多核錯体の構造変形と発光挙動」 山口 憂真, 赤浜 裕一, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 第30回配位化合物の光化学討論会 (札幌, 2018. 07).
- IV-3 「発光性イミダゾールチオラト架橋銅(I)四核錯体の発光および結晶構造の圧力依存性」 清岡英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 第30回配位化合物の光化学討論会 (札幌, 2018. 07).
- IV-5 「ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)混合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, 錯体化学会第68回討論会 (仙台, 2018. 07).
- IV-6 "Pressure-induced chromic and structural response of Ag(I)- Au(I) mixed-metal complexes" Y. Yamaguchi, Y. Ozawa, K. Tahara, Y. Akahama, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai). (Best Poster Award)
- IV-7 "Pressure-induced luminescence piezochromism and structure deformation of cuban-type complex with solvent squeezing in crystalline state" Y. Ozawa, T. Sakagami, M. Nishiyama, A. Nagahashi, K. Tahara, Y. Akahama, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).

- IV-8 「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, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- IV-9 「キュバン型銀(I)四核錯体における結晶構造の圧力依存性と 結晶溶媒の影響」 阪上 琢也, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- IV-10 「ハロゲン-ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)多核混合金属錯体の高圧下での構造変形と発光挙動」 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 2018 年会 (東京, 2018. 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 「長鎖アルキル基を導入した発光性白金(II)二核錯体の構造と発光挙動」 吉田 幸太, 山下 悠雅, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 68 回討論会 (仙台, 2018. 07).
- V-3 "Luminescence mechano-, thermo-, and solvato-chromism with crystalline-amorphous-crystalline transformation of cubanetype iodido-silver(I) complex" T. Sakagami, Y. Ozawa, K. Tahara, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai). (Best Poster Award)
- V-4 "A half-lantern diplatinum(II) complex showing thermochromic dual" Masaaki Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- V-5 「N-アルキルベンズイミダゾールチオラト銅(I)四核錯体の合成・構造 および発光挙動」 森まりの, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- V-6 「七員環イミノチオラト配位子を有する新奇銅(I)四核錯体の合成と 構造、発光特性」飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- V-7 “A Diplatinum(II) Complex Showing Crystalline-state Thermochromic Dual Phosphorescence” Masaaki Abe, 27th IUPAC International Symposium on Photochemistry (July, 2018, Dublin).
- VI-1 “Synthesis and Characterization of a New Series of Binuclear Pd(II) Biscatecholato Complexes: Non-Innocent Ligand-Based Approach to a Wide Range of Variation in Near-Infrared Absorptions of Mixed-Valence Complexes” Keishiro Tahara, Tomoya Kadowaki, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Soichiro Yoshimoto, Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2018**, *91* 1630-1639 (BCSJ Award Article).
- VI-2 “New π -extended catecholato complexes of Pt(II) and Pd(II) containing a benzothienobenzothiophene (BTBT) moiety: synthesis, electrochemical behavior and charge transfer properties” Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Toshiki Higashino, Yoshiki Ozawa, Tomofumi Kadoya, Kunihisa Sugimoto, Akira Ueda, Hatsumi Mori and Masaaki Abe, *Dalton Transactions*, **2019**, *48*, 7367-7377.
- VI-3 「混合原子価錯体の非イノセント性を活かした近赤外通信波長域の吸収特性制御」 田原圭志朗, 阿部正明, 化学工業, **2018**, *69*, pp. 844–849.
- VI-4 「新規 π 拡張白金カテコラト錯体の合成と電気化学特性の評価」 芦原 優也, 田原 圭志朗, 東野 寿樹, 角屋 智史, 上田 顕, 森 初果, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).

- VI-5 "Halogen substitution effects on molecular arrangement and transistor properties of asymmetrical benzothienobenzothiophene derivatives" Tomofumi Kadoya, Syotaro Mano, Keishiro Tahara, Kunihisa Sugimoto, Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima, and Junichi Yamada, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- VI-6 "Fabrication of external charge-responsive biferrocenium toward half-cells for quantum cellular automata" Keishiro Tahara, Nazuna Terashita, Shiomi Yabumoto, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, and Ken Tokunaga, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- VI-7 「近赤外エレクトロクロミック金属錯体の開発と分子内の電荷分布の制御」 田原 圭志朗, 兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 第 27 回 S T クラブ(姫路, 2018.9).
- VI-8 「シランカップリングを使用したレドックス活性分子の自己組織化単分子膜の作製と修飾基板の特性評価」 池田 貴志, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 99 春季年会(神戸, 2019, 03).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

阪上琢也：キュバン型ヨウ化銀(I)四核錯体結晶における構造と発光の外部刺激応答性

中川貴博：気水界面を活用したレドックス活性大環状クラスターの分子集積制御と超薄膜機能

中村瞭汰：ジアリール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機能開拓

森まりの：銅(I)多核錯体における修飾アルキル鎖長に依存した結晶中での異方的分子歪みと発光挙動

山口憂真：ピリジンチオラト架橋混合金属錯体の構造と発光挙動の圧力応答性

芦原優也：ベンゾチエノベンゾチオフェン骨格を有する新規金属錯体の合成と基板修飾

飯田洋輝：キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の構造の圧力依存性

高村一輝：ルテニウム三核錯体をユニットとする水素結合を用いた構造体の構築

吉田幸太：柔らかな骨格構造を持つ白金(II)二核錯体の気水界面での単分子膜形成と圧力印加発光特性

科学研究費補助金等

- 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
- 科学研究費補助金 基盤研究(C) 平成 30~32 年度 課題番号: 18K04890
研究課題 混合原子価分子デバイスの開発: 電荷揺動を利用した電荷の位置情報の書き換えと伝播
研究代表者 田原圭志朗
- 平成 30 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 二重発光を示す白金二核錯体の光励起状態エネルギー移動ダイナミクス
研究代表者 阿部正明

- 4 兵庫県立大学 平成 30 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アモルファス相転移と結晶溶媒の効果
研究代表者 小澤芳樹
- 5 中部電気利用基礎研究振興財団 研究助成
研究課題 電気エネルギーを利用したボロン酸触媒の活性化と水のみを副生成物として
排出する環境調和型有機合成
研究代表者 田原 圭志朗
- 6 日立金属・材料科学財団 第 32 回材料科学研究助成
研究課題 電荷の位置情報を隣接分子に伝達するビフェロセニウム・超分子デバイスの開発
研究代表者 田原 圭志朗