

## 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 $\pi$ 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 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。

### IV 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.

$d^{10}$  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。

### V 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

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 $\pi$ 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 「ルテニウム三核錯体をユニットとする積層型ハニカムシートの合成と構造」高村 一輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (金沢, 2019. 05).
- I-2 「イソニコチンアミドの多様な水素結合形態を介した多核ナノフレームワークの構築」高村 一輝, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- I-3 「イソニコチンアミドの多様な水素結合様式を介したナノフレームワークの構築」高村 一輝, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本結晶学会 2019 年会 (金沢, 2019. 11).
- II-1 「ジクロロ酢酸架橋ルテニウム三核錯体の結晶構造と原子価秩序」森野 喬, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- II-2 「オキソ架橋ルテニウム三核錯体における結晶相混合原子価状態の評価」森野 喬, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 安部 弘隆, 和達 大樹, 杉本 邦久, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- II-3 「ピラジン誘導体を有する新規ルテニウム三核錯体の合成とその電子状態」森本 悠斗, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- II-4 「ピリジルチアゾール配位子を持つルテニウム(II)錯体結晶のゲスト特異的発光ペイポクロミズム」松田 雄貴, 中村 瞭汰, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- III-1 「ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧分子化学：金属多核構造の歪み・捻れと固体発光ピエゾクロミズム」阿部 正明, 赤浜 裕一, 小澤 芳樹, 第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (金沢, 2019. 05).
- III-2 「歪んだ $\pi$ 共役化合物の設計、結晶構造及び発光特性の探索」羽深 佑亮, 山口 憂真, 阪上 琢也, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 堀 顕子, 第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (金沢, 2019. 05).
- III-3 "Polymorph-Dependent Structural Dynamics and Phosphorescence under High Pressure Studied with Diamond Anvil Cell" Masaaki Abe, *International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (ICoPP 2019)* (May, 2019, Incheon)

- III-5 "High-pressure molecular science of coordination clusters: polymorph-dependent structural dynamics and piezochromic luminescence" Masaaki Abe, *XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry* (Jun, 2019, Smolenice).
- III-6 「キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の二重発光サーモ・ピエゾクロミズム」 飯田 洋輝, 長岡 栞, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 第 31 回配位化合物の光化学討論会 (魚津, 2019. 08).
- III-7 "Solid-State High-Pressure Chemistry of Coordination Clusters: Structural Dynamics and Piezochromic Luminescence" Masaaki Abe, *International Congress on Pure & Applied Chemistry International Symposium on Advanced Polymeric Materials (ICPAC/ISAPM 2019)* (Aug., 2019, Yangon).
- III-8 「ヨウ素原子を有するジベンゾイルメタナート-BF<sub>2</sub>錯体結晶の発光特性」 阿利 拓夢, 山本 俊, 酒井 敦史, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 松井 康哲, 太田 英輔, 池田 浩, 第 22 回ヨウ素学会シンポジウム (千葉, 2019. 08).
- III-9 "Pressure Response of Fluorescence of the Organoboron Complex Having a Cyclophane" Takumu Ari, Shun Yamamoto, Hiroki Iida, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Yasunori Matsui, Eisuke Ohta, and Hiroshi Ikeda, 2019 年光化学討論会 (名古屋, 2019. 09).
- III-10 「キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の二重発光ピエゾクロミズム」 飯田 洋輝, 長岡栞, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- III-11 「シクロファンを有する有機ボロン錯体のけい光の圧力応答性」 阿利 拓夢, 山本 俊, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 松井 康哲, 太田 英輔, 池田 浩, 第 30 回基礎有機化学討論会 (大阪, 2019. 09).
- III-12 「超高压錯体化学: 「無」と「対称性」が創る超分子ダイナミクス」 阿部 正明, 九州錯体化学懇談会 50 周年記念シンポジウム (福岡, 2019. 11).
- III-13 「キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体結晶の高圧下での二重発光クロミズム現象」 飯田 洋輝, 長岡 栞, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 日本結晶学会 2019 年会 (金沢, 2019. 11).
- III-14 「ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 宮下 花, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- III-15 「ヨウ素原子を有するジベンゾイルメタナートボロン錯体結晶の発光に対する圧力応答」, 阿利 拓夢, 山本 俊, 坂井 敦史, 飯田 洋輝, 松井 康哲, 太田 英輔, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 池田 浩, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- IV-1 "Crystal Structure of Hexakis(quinoline-2-thiolato)silver(I)" Yoshiki Ozawa, Azusa Masunaga, Masahiro Kubo, Nobuhiro Yasuda, and Koshiro Toriumi, *X-ray Crystal Structure Analysis Online*, **2019**, *35*, 51-53.
- IV-2 "Non-linear phenomenon observed in photochromic crystals of a rhodium dithionite complex with *n*-propyl moieties" Hidetaka Nakai, Seiya Miyata, Yuu Kajiwara, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Dalton Transactions*, **2020**, *49*, 1721-1725.
- IV-3 "Tetra- and hexanuclear copper(I) iminothiolate complexes: synthesis, structures, and solid-state thermochromic dual emission in visible and near-infrared regions" Yoshiki Ozawa, Marino Mori, Hidetoshi Kiyooka, Yuumi Sugata, Toshikazu Ono, Masaaki Abe *Chemical Papers*, **2020**, *Online Published*.

- IV-4 「柔らかな骨格を持つ白金(II)二核錯体の二重発光特性」 吉田 幸太, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 第 31 回配位化合物の光化学討論会 (魚津, 2019. 08).
- IV-5 「柔らかな骨格構造を持つ白金(II)二核錯体の分子集積化と圧力印加発光特性」 吉田 幸太, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 森 泰蔵, 有賀 克彦, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- IV-6 「長鎖アルキル導入ピリジンチオラト架橋銅(I)および銀(I)多核錯体の構造と発光挙動」 吉岡 晴香, 山中 亘, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- V-1 “Charge-Separated Mixed Valency in an Unsymmetrical Acceptor–Donor–Donor Triad Based on Diarylboryl and Triarylamine Units” Keishiro Tahara, Haruya Koyama, Mamoru Fujitsuka, Ken Tokunaga, Xu Lei, Tetsuro Majima, Jun-Ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *The Journal of Organic Chemistry*, **2019**, *84*, 8910-8920.
- V-2 “Zwitterionic Mixed Valence: Internalizing Counteranions into a Biferrocenium Framework toward Molecular Expression of Half Cells in Quantum Cellular Automata” Keishiro Tahara, Nazuna Terashita, Ken Tokunaga, Shiomi Yabumoto, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Chemistry -A European Journal*, **2019**, *25*, 13728–13738.
- V-3 “Small Anion-Assisted Electrochemical Potential Splitting in a New Series of Bistriarylamine Derivatives: Organic Mixed Valency Across a Urea Bridge and Zwitterionization” Keishiro Tahara, Tetsufumi Nakakita, Alyona A. Starikova, Takashi Ikeda, Masaaki Abe, and Jun-ichi Kikuchi, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2019**, *15*, 2277-2286.
- V-4 “Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor” Tomofumi Kadoya, Shotaro Mano, Aoi Hori, Keishiro Tahara, Kuniyoshi Sugimoto, Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima and Jun-ichi Yamada *Organic Electronics*, **2020**, *78*, 105570.
- V-5 “Stimuli-responsive mixed-valence architectures: synthetic design and interplays between mobile and introduced charges” Keishiro Tahara and Masaaki Abe, *Chemistry Letters*, **2020**, *49*, 485-492.
- V-6 “Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO<sub>2</sub> Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer” Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Satoshi Yasuno, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Langmuir*, **2020**, *36*, 5809-5819.
- V-7 「遷移金属触媒による C-H 官能基化に関する最近の展開：シクロメタル化錯体の高原子価種の役割」 田原圭志朗, *Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry*, **2020**, *75*, 80-84.
- V-8 「有機半導体骨格を組み込んだカテコラトパラジウム及び白金錯体の合成と電荷移動特性」 芦原 優也, 田原 圭志朗, 角屋 智史, 池田 貴志, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- V-9 「アミノキノリン配向基を利用した陽極酸化による触媒的 C-H 官能基化とコバルト及びパラジウム錯体中間体の電気化学反応特性」 山田 紗智, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).

- V-10 「フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層としての応用」 池田 貴志, 田原 圭志朗, 角屋 智史, 芦原 優也, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- V-11 「レドックス活性な自己組織化単分子膜を利用した有機トランジスタメモリの開発」 田原 圭志朗, 池田 貴志, 芦原 優也, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2019 (神戸, 2019. 09).
- V-12 “Generation of Photo-Induced Mixed-Valence Subspecies with Charge-Separated Characters” Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, 4th FZU-OPU Joint International Symposium on Photocatalysis, Photofunctional Materials and Nano-Science & Technology (Nov., 2019, Fuzhou).
- V-13 「新規レドックス活性シランカップリング剤の開発と有機トランジスタのゲート絶縁膜修飾」 田原 圭志朗, 池田 貴志, 角屋 智史, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- V-14 「レドックス活性自己組織化膜による絶縁体表面の修飾と有機電界効果トランジスタへの応用」 池田 貴志, 田原 圭志朗, 角屋 智文, 芦原 優也, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).

## 大学院物質理学研究科

博士前期課程

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

池田貴志：ベンゾチエノベンゾチオフェン骨格を利用した有機デバイス材料の開発

森野喬：混合原子価ジクロロ酢酸架橋ルテニウム三核錯体をユニットとする超分子構造の構築

山田紗智：光反応を利用した白金(Ⅱ)錯体による物質変換システムの構築

## 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～令和 2 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～令和 2 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
- 令和元年度物質・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 電荷応答部位を有するトリアリールアミンコンジュゲートの光励起電荷分離状態の検出と超高速電子移動ダイナミクス

研究代表者 阿部正明

4 兵庫県立大学 令和元年度特別研究助成金

研究課題 「電気エネルギーを利用した C-H 結合活性化と放射光を利用した金属体中間体の微小結晶 X 線構造解析」

研究代表者 田原圭志朗

5 第 35 回村田学術振興財団研究助成 研究助成

研究課題 不揮発性有機トランジスタメモリ：レドックス活性単分子膜導入による電荷捕獲能の開拓と放射光を利用した動作機構の解明

研究代表者 田原圭志朗

6 令和元年度兵庫県最先端技術研究事業（COE プログラム）

研究課題 次世代のイメージセンサーやセキュリティ技術に貢献する近赤外光吸収色素材料の開発

研究代表者 田原圭志朗