

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 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
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 “A pyrazine-bridged trimer of oxo-centered triruthenium-carbonyl clusters and the supramolecular assembly built from multiple non-covalent contacts” Keita Daicho, Yoshiki Ozawa, Kunihiisa Sugimoto, and Masaaki Abe, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2020**, 67, 2225-2232.
- I-2 “Dinuclear triple-stranded helicates composed of tetradentate ligands with Al(iii) chromophores: optical resolution and multicolor circularly polarized luminescence properties” Toshikazu Ono, Kohei Ishihama, Ai Taema, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2020**, 60, 2614-2618.
- I-3 “Dinuclear triple-stranded helicates comprising Al(III), Ga(III), or In(III) and a hydrazine-linked bisiminopyrrolyl ligand: synthesis, structure, optical resolution, and chiroptical properties” Kohei Ishihama, Toshikazu Ono, Toru Okawara, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Taro Koide, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94, 573-578.
- I-4 「混合原子価オキソ架橋ルテニウム三核錯体の電子状態の評価」 森野喬・小澤芳樹・田原圭志朗・堀田育志・和達大樹・杉本邦久・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020, 09).
- II-1 「ベイポクロミック・クリスタル ～揮発性有機化合物(VOCs)に応答する発光分子マテリアルの開発～」 池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
- II-2 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- II-3 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).
- II-4 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 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 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).

- II-5 「ピリジルチアゾール配位子をもつハロゲン架橋銅(I)二核錯体の合成、構造と固体発光サーモクロミズム」梶原光稀・松田雄貴・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021, 03).
- III-1 "Solid-state high-pressure chemistry of coordination clusters: structural dynamics and piezochromic luminescence" Masaaki Abe, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-2 「シクロファンを有する有機ボロン錯体の静水圧変化によるフルオロクロミズム」太田英輔・阿利拓夢・山本俊・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 2020 年 web 光化学討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-3 「シクロファン部を有するボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム挙動」大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 39 回固体・表面光化学討論会 (オンライン, 2020. 11).
- III-4 「シクロファン部を有する有機ボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム」大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 基礎有機化学若手オンラインシンポジウム (オンライン, 2020. 11).
- III-5 「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・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).
- III-6 「ヨード基またはシクロファン部をもつ有機ボロン錯体の静水圧依存性フルオロクロミズム」太田英輔・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 第 47 回有機典型元素化学討論会 (オンライン, 2020. 12).
- III-7 「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, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-8 「銅(I)非対称二核錯体の温度、すり潰し、および静水圧を用いた固体フォトルミネッセンスの制御」宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- III-9 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体の結晶の圧力応答性発光」入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・鼻一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-1 "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-2 "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, and Masaaki Abe, *Chemical Papers*, **2020**, 74, 3717-3725.
- IV-3 "A cuboidal Cu₄S₄ cluster supported by bulky iminothiolate ligands: synthesis, solid-state structure, and solution study" Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Hidetoshi Kiyooka, Katutaka Nobori, Keishiro Tahra, Toshikazu Ono, and Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94, 616-622.
- IV-4 "Adduct Formation of Lithium and Decaniobate" Kiyoto Akasegawa, Yoshiki Ozawa, Atsushi Yagasaki, *Chemistry Letters*, Advance Publication.
- IV-5 「分子間相互作用の制御に基づく金属多核錯体の発光バイポクロミック応答性」井上晴貴・山下悠雅・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).

- IV-6 「溶媒蒸気で強発光性が誘起される銀(I), 銅(I)六核錯体結晶」井上晴貴・山下悠雅・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-7 「近赤外発光を示す多核金属錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」昇一隆・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- V-1 “Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor” Tomofumi Kadoya, Shotaro Mano, Aoi Hori, Keishiro Tahara, Kunihisa Sugimoto, Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima, and Jun-ichi Yamada, *Organic Electronics*, **2020**, *78*, 105570.
- V-2 “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-3 “Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO₂ 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-4 “Immobilizing a π -conjugated catecholato framework on surfaces of SiO₂ insulator films via a one-atom anchor of a platinum metal center to modulate organic transistor performance” Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Fujisawa, Yoshiki Ozawa, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Yuichi Haruyama, and Masaaki Abe, *Inorganic Chemistry*, **2020**, *59*, 17945–17957.
- V-5 「レドックス活性な単分子膜を有する不揮発性有機メモリの開発 ～分子一層で機能するフローティングゲート～」池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
- V-6 "Preparation of self-assembled monolayers of π -extended catecholate complexes of Pt(II) on SiO₂ insulator films toward organic transistor application" Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-7 「フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発」池田貴志・田原圭志朗・角屋智史・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-8 「酢酸コバルト(II)を用いた C(sp³)-H 結合のアセトキシ化とシクロメタル化 Co(III)錯体の単離」竹崎駿・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-9 「フェニル基をペンダントして含むシクロメタル化 Pt(II)錯体の合成と光物理的性質」山田紗智・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-10 「絶縁膜表面での金属錯体単分子膜の作製と有機トランジスタへの応用」田原圭志朗, 第 8 回 SPring-8 次世代先端デバイス研究会／第 56 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ (オンライン, 2021. 03).
- V-11 「ピリジル基を導入した非対称型ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の合成をルイス酸との複合体の発光特性の評価」池田貴志・田原圭志朗・小野利和・久枝良雄・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

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

井上晴貴：金属多核錯体の分子間相互作用に基づく発光ペイポクロミック応答性

竹崎駿：シクロメタル化 Co 錯体の単離と電気化学特性の探索

鼻一隆：可視・近赤外発光を示す貨幣金属多核錯体の励起状態操作と固体発光ピエゾクロミズム

松田雄貴：蒸気誘起発光特性を示す新規ルテニウム(I)錯体の開発と結晶相ゲスト包接挙動

宮下花：ヨウ化銅(I)多核錯体結晶における発光サーモ・メカノ・ピエゾクロミズムと分子変形の相関

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～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
- 2 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
- 3 令和二年度物質・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 遷移金属二核錯体の光物理的性質の解明と可視光駆動 C-H 結合官能基化
研究代表者 阿部正明
- 4 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
- 5 第 42 回日本板硝子材料工学助成会 研究助成
研究課題 レドックス活性な金属錯体を利用したシリコン酸化膜の化学修飾法の開拓と有機電界効果トランジスタにおけるゲート絶縁膜への応用
研究代表者 田原圭志朗