

## 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ン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<sup>10</sup> 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。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 “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, Yoshio Hisaeda, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2021**, *60*, 2614-2618.
- I-2 “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, Yoshio Hisaeda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, *94*, 573-578.
- I-3 “Metalloporphycenes for Electrochromic Thin-Film Devices” Masaaki Abe, 11th International Conference on Porphyrins & Phthalocyanines (ICPP-11) (Virtual, 2021. 06).
- I-4 「配位子置換反応に誘起されるルテニウム三核錯体薄膜の合成とエレクトロクロミズム特性」下元直樹・中家卓也・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明. 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- I-5 “Electroactive metal-containing  $\pi$ -architectures: triangular modules, assembled clusters, and extended networks” Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- I-6 「水素結合型ハニカムネットワークを形成するルテニウム 3 核錯体の磁性」山口明・池田祥貴・山根悠・住山昭彦・阿部正明, 日本物理学会 第 77 回年次大会(2022 年)(岡山大学/岡山理科大学, オンライン, 2021. 03).
- I-7 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型二次元ハニカムシートの結晶構造と多形生成」池田祥貴・高村一輝・田原圭志朗・小澤芳樹・山口明・山根悠・住山昭彦・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- II-1 “Electrochemical atomic force microscopy of two-dimensional trinuclear ruthenium clusters molecular assembly and dynamics under redox state control” Soichiro Yoshimoto, Jinnosuke Kato, Hiroki Sakamoto, Hironori Minamoto, Keita Daicho, Kazuki Takamura, Naoki Shimomoto, Masaaki Abe, *Nanoscale*, **2022**, *Advance Article*.

- II-2 「蒸気誘起発光特性を示す新規レニウム(I)錯体の開発と結晶相ゲスト包接挙動」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- II-3 「ルテニウム三核クラスターの薄膜形成と電気化学挙動に及ぼす架橋骨格の影響」加藤仁之介・阪本大貴・湊本博紀・下元直樹・阿部正明・吉本惣一郎, 2021 年電気化学秋季大会 (北海道大学, オンライン, 2021. 09).
- II-4 「ルテニウム三核クラスターの薄膜作製と架橋配位子が電気化学挙動に及ぼす影響」加藤仁之介・阪本大貴・湊本博紀・下元直樹・阿部正明・吉本惣一郎, 電気化学会九州支部トークショー・イン・九州 2021 (オンライン, 2021. 09).
- II-5 「室温リン光性レニウム(I)錯体結晶のゲスト誘起次元クロスオーバー現象:有機溶媒蒸気に感応した発光強度増大」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- II-6 「リン光性レニウム(I)錯体結晶のゲスト誘起次元クロスオーバー現象:揮発性有機溶媒に感応した発光強度増大」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 日本結晶学会 2021 年会 (北海道大学/オンラインハイブリッド, 2021. 11).
- II-7 “Solid-state luminescence vapochromism of a rhenium complex for selective detection of chlorinated volatile organic compounds (VOCs): A non-covalent strategy” Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- II-8 「X 線光電子分光による錯体の電子状態の観測」谷佳樹・高橋龍之介・下元直樹・田原圭志朗・阿部正明・和達大樹, 日本物理学会 第 77 回年次大会(2022 年) (岡山大学/岡山理科大学, オンライン, 2021. 03).
- II-9 「ITO 基板上へのルテニウム三核錯体エレクトロクロミック薄膜の構築と電子状態解析」下元直樹・中家卓也・田原圭志朗・小澤芳樹・谷佳樹・高橋龍之介・和達大樹・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- II-10 “Meso-microscopic single particle analyses of vapor-induced single-crystal to single-crystal phase transition in  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{ppt})]$ ” Xiao Ma, Kyoko Enomoto, Kazuyuki Ishii, Yuki Matsuda, Masaaki Abe, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- III-1 “A Cuboidal  $\text{Cu}_4\text{S}_4$  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.
- III-2 “Adduct Formation of Lithium and Decaniobate” Kiyoto Akasegawa, Yoshiki Ozawa, Atsushi Yagasaki, *Chemistry Letters*, **2021**, *50*, 1400-1402.
- III-3 “Solid-State Structures and Photoluminescence of Lamellar Architectures of Cu(I) and Ag(I) Paddlewheel Clusters with Hydrogen-Bonded Polar Guests” Haruki Inoue, Yuga Yamashita, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono, Masaaki Abe, *Molecules*, **2021**, *26*, 6731.

- III-4 「溶媒蒸気で強発光性が誘起される銅(I)、銀(I)六核錯体結晶」井上晴貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・阿部正明, 日本結晶学会 2021 年会 (北海道大学/オンライン-ハイブリッド, 2021. 11).
- III-5 “Pressure-induced dual-emissive phenomenon of cubane-type copper(I) halide tetranuclear complex in crystalline states” Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Shiori Nagaoka, Keishiro Tahara, Yuichi Akahama, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- IV-1 “Remarkable Piezofluorochromism of an Organoboron Complex Containing [2.2]Paracyclophane” Shu Irii, Takuya Ogaki, Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, *Tetrahedron Letters*, **2022**, 101, 153913.
- IV-2 「[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, 第 42 回光化学若手の会 (オンライン, 2021. 06).
- IV-3 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の発光の圧力依存性」岸川亮・福田篤史・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 第 58 回化学関連支部合同九州大会 (オンライン, 2021. 07).
- IV-4 “Solvento- and Piezo-fluorochromism of [2.2]Paracyclophanyl-substituted Organoboron Complexes” Hirokshi Ikeda, Mirai Tanaka, Shun Yamada, Shun Irii, Takuya Ogaki, Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, 30th International Conference on Photochemistry (ICP 2021) (Virtual, 2021. 07).
- IV-5 「金(I)四核錯体の結晶多形および固体発光サーモクロミズムおよびピエゾクロミズム」中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- IV-6 「ヨウ化銅(I)多核錯体の結晶及びアモルファス状態における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, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- IV-7 「シクロファン置換有機ボロン錯体の結晶構造と圧力応答性発光の相関」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, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- IV-8 「[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蛍光特性に対する圧力応答性」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, 2021 年光化学討論会 (オンライン, 2021. 09).
- IV-9 「ヨウ化銅(I)多核錯体の結晶相およびアモルファス相における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, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- IV-10 「二重発光性を示す金(I)四核錯体多形結晶における発光の温度、圧力応答性」中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).

- IV-11 「イミドイルアミジナト白金 II 錯体の発光の圧力依存性」岸川亮・福田篤史・宮下花・井上晴貴・中内健司・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- IV-12 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体結晶の顕著なピエゾフルオロクロミズム」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, 第 31 回基礎有機化学討論会 (オンライン, 2021. 09).
- IV-13 「[2.2]パラシクロファン骨格を含む有機ボロン錯体結晶のピエゾクロミック発光」入井駿・大垣拓也・小澤芳樹・阿部正明・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021 (オンライン, 2021. 10).
- IV-14 「ヨウ素架橋銅(I)二核及び四核錯体の結晶相及びアモルファス相における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 2021 年会 (北海道大学/オンライン-ハイブリッド, 2021. 11).
- IV-15 “Anisotropic structural dynamics and piezochromism of silver and copper luminous clusters under high pressure” Masaaki Abe, Manami Nishiyama, Ayumi Nagahashi, Takuya Sakagami, Hiroki Iida, Shiori Nagaoka, Toshikazu Ono, Yoshiki Ozawa, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- IV-16 “Luminescence piezochromism of copper(I) iodide multinuclear complexes in crystalline states” Hana Miyashita, Hiroki Iida, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- IV-17 「イミノチオラト架橋 Au(I)四核錯体結晶の固体発光とその多形依存外部刺激応答性」中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-18 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の結晶構造と発光特性の圧力依存性」岸川亮・福田篤史・鼻一隆・宮下花・井上晴貴・中内健司・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-19 「二重発光を示すキューバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」藤原麻友香・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-20 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体結晶の蛍光特性に対する顕著な圧力応答性発光」入井駿・大垣拓也・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 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- V-1 “Synthesis of an Organometallic Alkyl-Co(III) Complex with Amidoquinoline Directing Groups via C(sp<sup>3</sup>)-H Activation and its UV-vis/NMR Spectroscopic, Crystallographic, DFT, and Electrochemical Studies” Keishiro Tahara, Shun Takezaki, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2022**, *95*, 400-409.
- V-2 「フェロセン部位を持つ自己組織化膜による絶縁体表面の修飾と有機トランジスタの電荷捕捉層への応用」池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- V-3 「塩化コバルト(II)を用いた C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の官能基化と Co(III)アルキル錯体の単離」竹崎駿・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).

- V-4 「金属錯体単分子膜と有機半導体の接合界面の作製と有機トランジスタへの応用」田原圭志朗・池田貴志・小澤芳樹・阿部正明, 2021年度 物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」(東京大学物性研究所/オンライン ハイブリッド, 2021. 11).
- V-5 「絶縁膜表面でのレドックス活性金属錯体単分子膜の作製と有機デバイスへの応用」田原圭志朗, 九州錯体化学懇談会 第262回例会(オンライン, 2011. 11).
- V-6 “Non-volatile organic field effect transistor memory devices based on redox active self-assembled monolayers” Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021)(オンライン, 2021. 12).
- V-7 「レドックス活性な金属錯体の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への応用」田原圭志朗, 池田貴志, 小澤芳樹, 阿部正明, 電気化学会第89回大会(大阪府立大学/オンライン ハイブリッド, 2021. 03).
- V-8 「かさ高いルイス酸と複合化したベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の分子内電荷移動特性の評価」池田貴志・田原圭志朗・小野利和・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第102春季年会(オンライン, 2021. 03).

## 大学院理学研究科

### 博士後期課程

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

### 博士前期課程

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レニウム(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

下元直樹：ITO基板上へのルテニウム三核錯体エレクトロクロミック薄膜の構築

中内健司：金(Ⅰ)四核錯体の結晶多形および固体発光サーモクロミズム・ピエゾクロミズム

## 科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金 挑戦的研究(萌芽) 2021～2022年度 課題番号：21K19029  
研究課題 超高压印加に基づく構造・エネルギー極限操作：新概念「分子弾性」の提唱と実証  
研究代表者 阿部正明
2. 科学研究費補助金 基盤研究(C) 2021～2023年度 課題番号：21K04834  
研究課題 逐次積層によるレドックス活性錯体ナノ薄膜の開発と有機トランジスタメモリの高性能化  
研究代表者 田原圭志朗

3. 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
4. (公財) ひょうご科学技術協会 令和 3 年度学術研究助成  
研究課題 電気エネルギーを利用した C-H 結合活性化：新たな遷移金属触媒システムの開発  
研究代表者 田原圭志朗
5. (公財) 木下記念事業団 令和 3 年度学術研究活動助成  
研究課題 金属錯体分子の逐次集積体の開発と抵抗変化型メモリの記憶層材料への応用  
研究代表者 田原圭志朗