

## 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., Abe, M., Tahara, K.

X線結晶構造解析法は、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精密に知る基本的な分析手段である。高輝度軌道放射光源(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、超高圧力下での構造と物性が変化する分子性多核金属錯体の発光特性と電子状態の解明のため、高圧単結晶構造解析法の開発を中心に研究を進めている。

### 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 “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**, *14*, 8929-8933.
- I-2 「ピラジン配位ルテニウム三核錯体の自発的薄膜成長と界面電子移動および紫外~近赤外エレクトロクロミック特性」 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, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- I-3 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性」 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, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- I-4 「ルテニウム三核錯体内包ミセル型カプセルの電気化学挙動と 2 次元ナノ構造作製」 五島 大河 (熊本大学)・池田 祥貴・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大)・吉本 惣一郎 (熊本大) , CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀, 2022.10) .
- I-5 「X 線光電子分光と低エネルギー逆光電子分光による Ru 三核錯体の電子状態の観測」 谷 佳樹・川島 雅哉 (千葉大)・高橋 龍之介・下元 直樹・田原 圭志朗・阿部 正明・吉田 弘幸 (千葉大)・和達 大樹, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
- I-6 「ミセル型カプセルへの内包を利用したルテニウム三核クラスターの電気化学挙動とナノ構造形成」 五島 大河・手塚 菜々子 (熊本大)・池田 祥貴・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大)・吉本 惣一郎 (熊本大) , 2022 年電気化学秋季大会, (神奈川大学みなとみらいキャンパス, 2022.09)
- I-7 ルテニウム三核クラスター内包ミセル型カプセルを利用した電気化学挙動とナノ構造形成の可能性」 五島大河 (熊本大)・池田 祥貴・下元 直樹・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大)・吉本 惣一郎, 第 59 回化学関連支部合同九州大会 (北九州国際会議場, 2022.07) .
- I-8 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性」 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 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .

- I-9 「クロム(III)三核錯体を利用した水素結合型ハニカムネットワークの構築とその物性評価」住川 舜・池田 祥貴・高村 一輝・小澤 芳樹・田原 圭志朗・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- II-1 "Reversible Conversion of Multiple Non-Covalent Interactions in Vapochromic Gate-Open-Close Crystals of a Rhenium(I) Complex: In-Situ Observation of the Guest-Induced Structural Transformation Dynamics", Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Toshikazu Ono (九州大) , Nobuto Yoshinari, Takumi Konno (大阪大) , Kunihisa Sugimoto (近畿大) , Shintaro Kobayashi, Shogo Kawaguchi (JASRI) , Masaaki Abe, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- II-2 "Studies on the single-crystal to single-crystal phase transition in [Re(CO)<sub>3</sub>Br(ppt)] by super-resolution microscopy", Xiao Ma, Kyoko Enomoto, Kazuyuki Ishii (東京大) , Yuki Matsuda, Masaaki Abe, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- II-3 "Vapochromic Gate-Open-Close Crystals of a Rhenium(I) Complex" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono (九州大) , Masaaki Abe, The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (大阪大学, 2022. 12) .
- II-4 「新規分子性トリカルボニルレニウム(I)錯体結晶のゲートオープン機能に基づくベイポクロミック挙動と蒸気誘起発光増大」松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人, 今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) ・阿部 正明, 第 19 回 ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (岡山大学津島キャンパス, 2022.06) .
- II-5 「非共有結合性相互作用の可逆的な組み替えに基づくゲート開閉型ベイポクロミック錯体結晶の開発と構造転換ダイナミクスのその場観察」松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人・今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) 阿部 正明, 2022 年光化学討論会 (京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
- II-6 「分子性レニウム(I)錯体結晶が示す非共有結合性相互作用を利用したゲート開閉型ベイポクロミック挙動と構造転換ダイナミクスのその場観察」松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人・今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久 (近畿大) ・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) ・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- III-1 "Probing Guest-Induced Dynamics of Crystal Structure Transformation of a Luminescent Transition-Metal Complex with Multiple Weak Interactions", Masaaki Abe, The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (大阪大学, 2022. 12) .
- III-2 「キュバン型臭化銅(I)四核錯体結晶の発光サーモクロミズム及びピエゾクロミズム」藤原 麻友香・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 錯体化学若手の会夏の学校 2022 (東京工業大学大岡山キャンパス, 2022.08) .
- III-3 「キュバン型銀(I)四核錯体結晶における発光ピエゾクロミズムの包接溶媒依存性」藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .

- III-4 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の発光と結晶構造の圧力および温度依存性」岸川 亮(長崎大)・中内 健司・藤原 麻友香・小澤 芳樹・阿部 正明・堀内 新之介(東京大)・杉本 邦久(近畿大)・作田 絵里・有川 康弘・馬越 啓介(長崎大), 錯体化学会第 72 回討論会(九州大学, 2022.09) .
- III-5 「キュバン型銀(I)四核錯体結晶における発光ピエゾクロミズムの包接溶媒依存性」藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- IV-1 “Remarkable Piezofluorochromism of an Organoboron Complex Containing [2.2]Paracyclophane” Shu Irii, Takuya Ogaki (大阪公大), Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato (リガク), Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda (大阪公大), *Tetrahedron Letters*, **2022**, *101*, 153913.
- IV-2 「イミノチオラト銅(I)多核錯体の溶液内核数変換平衡反応」野本 康平・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 錯体化学若手の会夏の学校 2022(東京工業大学大岡山キャンパス, 2022.08)
- IV-3 「銅(I)および銀(I)六核錯体結晶の溶媒蒸気による発光スイッチング応答」竹中 裕紀・井上 晴貴・山下悠雅・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- IV-4 「イミノチオラト銅(I)多核錯体の溶液内核数変換平衡反応」野本 康平・久保 雅裕・森 香織・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- IV-5 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体の結晶のピエゾフルオロクロミズムに対する分子内および分子間 $\pi$ スタック効果」入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), 2022 年光化学討論会(京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
- IV-6 「有機ボロン錯体結晶の蛍光の圧力応答性に対する分子内および分子間 $\pi$ スタック効果」入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰(リガク)・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), 第 32 回基礎有機化学討論会(京都パルスプラザ, 2022.09)
- IV-7 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体結晶のピエゾフルオロクロミズム」, 入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰(リガク)・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), (第 30 回有機結晶シンポジウム, 2022.11) .
- IV-8 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ホウ素錯体結晶のピエゾフルオロクロミズムと結晶構造の相関」入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰(リガク)・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- V-1 “Lewis-Pairing-Induced Electrochemiluminescence Enhancement from Electron Donor-Acceptor Diads Decorated with Tris(pentafluorophenyl)borane as an Electrochemical Protector”, Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Ryoichi Ishimatsu, Toshikazu Ono, Luxia Cui, Momoka Maeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2023** *62*(21) e202301109.

- V-2 "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-3 "Charge storage of redox-active self-assembled monolayers toward organic transistor applications", Keishiro Tahara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8 2022), (Taiwan/オンライン, 2022.08) .
- V-4 "Preparation of Self-Assembled Monolayers of Pt(II) Catecholate Complexes Containing an Organic Semiconductor Unit to Improve Organic Transistor Performance" Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 錯体化学会第 72 回 討論会 (九州大学, 2022.09) .
- V-5 「BTBT 骨格を配位子に導入した新規ヘテロレプティック銅(I)二核錯体の合成と同定」 池田 貴志・田原 圭志朗・角屋 智史 (甲南大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .

## 物質科学専攻

### 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  
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

### 博士前期課程

- 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  
池田祥貴：ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワーク結晶の構造制御と磁気特性の解明  
藤原麻友香：銀(I)多核金属錯体のゲスト包接結晶における高圧下結晶構造と発光ピエゾクロミズムの解明

## 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. 科学研究費補助金 基盤研究(C) 2022~2024 年度 課題番号：22K05147  
研究課題 発光性多核金属錯体における柔軟な分子構造に基づく高圧下での結晶化学  
研究代表者 小澤芳樹