

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
Abe, M., Ozawa, Y.

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
Abe, M., Ozawa, Y.

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
Ozawa, Y., Abe, M.

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
Ozawa, Y., Abe, M.

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

阿部正明・小澤芳樹
Abe, M., Ozawa, Y.

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 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ネットワークの構造制御と物性評価」 池田 祥貴・高村 一輝・田原 圭志朗(香川大)・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-2 「混合原子価ルテニウム三核クラスターの結晶構造と電荷分布および薄膜状態分析」 鎌田 知希・森野 喬・下元 直樹・高橋 龍之介・和達 大樹・小坂田 泰子(大阪大)・藤塚 守(大阪大)・田原 圭志朗(香川大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-3 「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・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-4 「水素結合ネットワークを形成する 3 核金属錯体(金属=Cr, Ru)の磁性」 山口 明・池田 祥貴・住川 舜・高村 一輝・山根 悠・住山 昭彦・小澤 芳樹・阿部 正明・Ungur Liviu・岩原 直也・梅村 真由美・土射津 昌久, 日本物理学会 第 78 回年次大会(東北大, 2023.09) .
- I-5 「ピリジルチアゾール配位子を含む白金(II)単核錯体の合成とその性質」 橋本 廉・中村 瞭汰・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-6 「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」 池田 祥貴・高村 一輝・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会(山口大, 2023.10) .
- I-7 「クロム(III)三核錯体の水素結合型ハニカムネットワークの構築と磁性および結晶電気化学」 住川 舜・池田 祥貴・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会(山口大, 2023.10) .
- I-8 「混合原子価クラスターを用いた可視透明-紫外・近赤外吸収色素の開発とクロミズム制御」 鎌田 知希・森野 喬・下元 直樹・小坂田 泰子(大阪大)・藤塚 守(大阪大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- 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・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- I-10 「ピリジルチアゾール配位子を含む新規白金(II)錯体における結晶多形と固体発光特性」 橋本 廉・中村 瞭汰・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .

- I-11 「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」 仙波 舜平・中内 健司・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .
- I-12 「ピラジン誘導体を用いたルテニウム三核配位高分子薄膜の合成とエレクトロクロミズム」 星尾 隆徳・下元 直樹・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .
- II-1 "In-situ observation of vapor-induced structural transformation dynamics of novel rhenium(I) molecular crystals" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara (香川大), Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari, Takumi Konno (大阪大), Kunihisa Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi (JASRI), Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, ICP2023 (札幌, 2023.07)
- II-2 "In-Situ Observation of the Guest-Induced Flexible Structural Transformation Dynamics of Rhenium(I) Crystals Supported by Multiple Non-Covalent Interactions", Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari (大阪大), Takumi Konno (大阪大), Kunihisa Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi (JASRI), Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, 錯体化学会第 73 回討論会 (水戸市民会館, 2023.09) .
- II-3 「分子性レニウム(I)結晶が示す柔軟な構造ダイナミクスのその場観測」 松田 雄貴, 錯体化学若手研究会 (九州大, 2023.08) .
- II-4 「分子性レニウム(I)錯体の柔軟結晶が示す構造ダイナミクスと放射光粉末回折その場観測」 松田 雄貴・中村 瞭汰・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・小野 利和(九州大)・吉成 信人(大阪大)・今野 巧(大阪大)・杉本 邦久(近畿大)・小林 慎太郎 (JASRI)・河口 彰吾 (JASRI)・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会 (山口大, 2023.10) .
- II-5 "Vapor-Induced Structural Transformation Dynamics of Photoluminescent Coordination Network Crystals", Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara (香川大), Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari, Takumi Konno (大阪大), Kunihisa Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi, Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .
- III-1 “フォトルミネッセンスを示す分子性多核金属錯体結晶の高圧単結晶構造解析”, 小澤 芳樹・永橋 歩美・西山 愛美・正明 阿部, *Spring-8/SACLA利用研究成果集*, 2023 11(1) 1.
- III-2 「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包摂分子依存性」 藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・阿部 正明, 第 33 回配位化合物の光化学討論会 (山梨大, 2023.08) .
- 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摂分子依存性」 藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会 (水戸市民会館, 2023.09) .
- III-4 「ゲスト包摂キュバン型銀(I)四核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 小澤 芳樹・藤原 麻友香・阪上 琢也・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会 (山口大, 2023.10) .
- III-5 「含窒素芳香族配位子を含む銀(I)配位高分子の結晶発光とサーモ・ピエゾクロミズム」 土谷 到・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .

- IV-1 「パドルホイール型銅(I)六核錯体結晶の溶媒蒸気による発光応答性」竹中 裕紀・井上 晴貴・山下 悠雅・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・阿部 正明, 第 33 回配位化合物の光化学討論会(山梨大, 2023.08) .
- 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・久保 雅裕・森 香織・森 まりの・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- IV-3 「銅(I)および銀(I)パドルホイール型六核錯体結晶の発光バイポクロミック応答性」竹中 裕紀・井上 晴貴・山下 悠雅・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- IV-4 「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・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- IV-5 「銅(I)多核錯体に基づく水素結合ネットワーク結晶の構築と溶媒蒸気による発光バイポクロミズム」須原 凜・藤岡 舜・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- IV-6 "Crystal Structures and Piezofluorochromism of Organoboron Complexes with the [2.2]Paracyclophane Moiety" Shun Irii (大阪公大), Takuya Ogaki (大阪公大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Arimasa Matsumoto (大阪公大), Hiroyasu Sato (リガク), Yasunori Matsui (大阪公大), Hiroshi Ikeda (大阪公大), ICP2023 (札幌, 2023.07) .
- IV-7 "Pressure-dependence in Crystal Structures and Fluorescence of Organoboron Complexes with the [2.2]Paracyclophane Moiety", Shun Irii (大阪公大), Takuya Ogaki (大阪公大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Arimasa Matsumoto (大阪公大), Hiroyasu Sato (リガク), Yasunori Matsui (大阪公大), Hiroshi Ikeda (大阪公大), 2023 年光化学討論会(広島国際会議場, 2023.09) .
- V-1 「ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体と有機ホウ素化合物のルイス対形成を利用した電気化学発光の増強」田原 圭志朗(香川大)・池田 貴志・石松 亮一(熊本大)・小野 利和(九州大)・小澤 芳樹・阿部 正明, CSJ 化学フェスタ(慶應大, 2023.06) .
- V-2 「電気化学発光増強を目指した新規ルイスペア化合物の開発」池田 貴志・田原 圭志朗(香川大)・石松 亮一(熊本大)・小野 利和(九州大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 2023 電気化学秋季大会(九州大, 2023.09) .
- V-3 "Lewis-Pairing-Induced Electrochemiluminescence Enhancement from Tetracoordinate Boron Complexes Containing a Benzothienobenzothiophene Unit", Takashi Ikeda, Keishiro Tahara (香川大), Ryoichi Ishimaru (熊本大), Toshikazu Ono (九州大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Ozawa, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .

物質科学専攻

博士後期課程

池田貴志:ホウ素錯体と遷移金属錯体を基盤とする電荷輸送機能および電気化学発光増強システムの構築

松田雄貴:発光性ネットワーク錯体の開発とゲスト吸脱着に誘起される結晶構造ダイナミクス

博士前期課程

池田祥貴：ルテニウム三核錯体を基盤とした水素結合型 ハニカムネットワーク結晶の合成と構造制御および磁気特性

藤原麻友香：(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

鎌田知希：ホスフィン誘導体を導入した新規ルテニウム三核クラスターの合成と構造および機能化

住川 舜：遷移金属三核クラスターを用いた層状ハニカムネットワーク結晶の構築と電子・磁気特性

竹中裕紀：銅(I)および銀(I)多核錯体結晶の溶媒蒸気による発光スイッチング応答

野本康平：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

橋本 廉：ピリジルチアゾール白金(II)錯体の合成と結晶構造および発光特性

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) 2021～2023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) 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