

Functional Coordination Chemistry

構造物性学

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・高原一真
Abe, M., Ozawa, Y., Takahara, 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・高原一真
Abe, M., Ozawa, Y., Takahara, 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

阿部正明・小澤芳樹・高原一真
Abe, M., Ozawa, Y., Takahara, 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

阿部正明・小澤芳樹・高原一真
Abe, M., Ozawa, Y., Takahara, K.

d¹⁰ 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 キラル遷移金属・希土類金属錯体の分子磁性と円偏光発光特性

Molecular Magnetism and Circularly Polarized Luminescence on Chiral Transition Metal and Lanthanoid Complexes

阿部正明・小澤芳樹・高原一真
Abe, M., Ozawa, Y., Takahara, K.

鏡像の関係にあるが、互いに重ね合わせることのできない性質を「キラリティ」(Chirality, 対掌性)と呼ぶ。キラリティを持つ金属錯体は、らせんを描く「円偏光発光」を発現することが知られている。多種多様な遷移金属と希土類金属を組み合わせた新規のキラル単核・多核錯体を合成し、非対称性の優れた円偏光発光や、その外場応答性の開拓と応用を目指す。特に、大きな磁気モーメントと高輝度・高色彩な発光を示す希土類金属を含む金属錯体を探究し、キラリティとの相互作用による有益な物性の創出に取り組む。

発表論文 List of Publications

- I-1 「ホスフィン系配位子を導入した新規混合原子価ルテニウム三核錯体の合成と多段階酸化還元挙動」鎌田 知希・森野 喬・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 74 回討論会(岐阜大学/長良川国際会議場, 2024.09) .
- I-2 「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・直樹 下元・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 74 回討論会(岐阜大学/長良川国際会議場, 2024.09) .
- I-3 「クロム(III)三核錯体を作る層状ハニカム構造の磁気異方性と結晶電気化学」住川 舜・池田 祥貴・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・宮坂 茂樹・阿部 正明, 日本結晶学会 2024 年会(名古屋大, 2024.11) .
- I-4 「多様なネットワーク構造を示す中性の水素結合型ルテニウム三核錯体の結晶作製と電気化学」山本 樹生・住川 舜・鎌田 知希・高原 一真・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 105 春季年会(関西大, 2025.03) .
- I-5 「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各酸化状態の色調制御」星尾 隆徳・下元 直樹・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 105 春季年会(関西大, 2025.03) .
- I-6 "Synthetic, Electrochemical, DFT, and Synchrotron X-ray Charge-Density Studies on Oxo-centered Triruthenium Clusters Supported by Electron-Withdrawing Carboxylates" Keishiro Tahara (香川大), Takashi Morino, Yuto Morimoto, Yuiga Nakamura (JASRI), Kuniyoshi Sugimoto (JASRI), Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 41, 19087.
- II-1 「新規分子性トリカルボニルルテニウム(I)錯体結晶のゲートオープン機能に基づくバ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(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)・河川 彰吾 (JASRI)・阿部 正明, 第 21 回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (京都大, 2024.06) .
- II-2 "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 (大阪大), Takumi Konno (大阪大), Kuniyama Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi (JASRI), Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-24), International Conference on Artificial Photosynthesis-2024 (広島国際会議場, 2024.07) .
- II-3 「蒸気誘起結晶構造ダイナミクスと放射光サブ秒粉末 X 線回折実験によるその場時間追跡」松田 雄貴・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)・河川 彰吾 (JASRI)・阿部 正明, 第 35 回配位化合物の光化学討論会 (青山学院大, 2024.08) .
- II-4 「有機蒸気で誘起される分子性結晶の新たな微視的挙動:Re(I)錯体における段階的単結晶-単結晶相転移・有機潮解・微動」馬 駿 (東京大)・榎本 恭子 (東京大)・石井 和之 (東京大)・松田 雄貴・阿部 正明, 第 35 回配位化合物の光化学討論会 (青山学院大, 2024.08) .
- II-5 「ピリジルチアゾール配位子を含む新規白金(II)錯体の合成と構造および固体発光特性」橋本 廉・中村 瞭汰・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 74 回討論会 (岐阜大学/長良川国際会議場, 2024.09) .
- II-6 "Luminescence Changes of Tricarbonyl and Tetracarbonylrhenium(I) Complexes Induced by Protonation/Deprotonation on the Bidentate Azolylpyridine Ligands" Sodai Miyamoto (大阪大), Yuki Matsuda, Masaaki Abe, Takashi Yoshimura (大阪大), 錯体化学会第 74 回討論会 (岐阜大学/長良川国際会議場, 2024.09) .
- II-7 "In-Situ Observation of Guest-Induced Crystal-to-Crystal and Amorphous-to-Crystal Dynamic Transformation in a Photoluminescent Rhenium(I) Complex" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara (香川大), Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari (大阪大), Takumi Konno (大阪大), Kuniyama Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi (JASRI), Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, 錯体化学会第 74 回討論会 (岐阜大学/長良川国際会議場, 2024.09) .
- II-8 "In-Situ Observation of Guest-Induced Crystal-to-Crystal and Amorphous-to-Crystal Dynamic Transformation in a Photoluminescent Rhenium(I) Complex" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara (香川大), Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari (大阪大), Takumi Konno (大阪大), Kuniyama Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi (JASRI), Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, 5th UOH-FZU-OMU Joint International Symposium on Photocatalysis, Photofunctional Materials, Photon-Science, Nano-Science & Technology (アクリエひめじ, 2024.11) .
- II-9 「銀(I)配位高分子の高圧構造及び発光ピエゾクロミズム」土谷 到・小澤 芳樹・佐藤 寛泰・阿部 正明, 日本結晶学会 2024 年会 (名古屋大, 2024.11) .
- II-10 「ハーフランタン型白金(II)2 核錯体の高圧印加による発光挙動の調整」土谷 到・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 105 春季年会 (関西大, 2025.03) .

- II-11 "Cyclometalated Pt(II) Complex Appending a Pyridyl Ligand with a Benzothienobenzothiophene (BTBT) Unit: Synthesis, Photophysical Properties, and an Unusual Shift of Centered Ligands in Excited States" Keishiro Tahara (香川大), Akihito Kobayashi, Mamoru Fujitsuka (大阪大), Yasuko Osakada (大阪大), Ken Tokunaga (工学院大), Takashi Ikeda, Masaaki Abe, *Organometallics*, **2024**, *43*, 8, 840.
- II-12 "Mechanical Properties of Modulative Undulating Layers in Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks" Yuudai Iwai (九州大), Sotaro Kusumoto (神奈川大), Ryo Suzuki (横浜市大), Masaru Tachibana (横浜市大), Kazuki Komatsu (東京大), Takashi Kikuchi (リガク), Saori I. Kawaguchi (JASRI), Hirokazu Kadobayashi (JASRI), Yuji Masubuchi (北海道大), Yuzuki Yamamoto (北海道大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Kenji Hirai (北海道大), Benjamin Le Ouay (九州大), Masaaki Ohba (九州大), and Ryo Ohtani (九州大), *Chem. Mater.*, **2024**, *36*, 5446.
- II-13 "Solvent Effect for the Structural Control of Molecular Architectures Consisting of Trinuclear Ruthenium Clusters and Ligands at the HOPG Surface" Aoi Inoue (熊本大), Masaaki Abe, Soichiro Yoshimoto (熊本大), *Langmuir*, **2024**, *40*, 32, 16921.
- II-14 "Crystal structures of two polymorphs for fac-bromidotricarbonyl[4-(4-methoxyphenyl)-2-(pyridin-2-yl)thiazole- κ^2 N,N']rhenium(I)" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2024**, *80*, 12, 1283.
- III-1 「発光性銅(I)多核錯体に基づく水素結合ネットワーク結晶構築」須原 凜・藤岡 舜・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本結晶学会 2024 年会 (名古屋大, 2024.11) .
- III-2 「銅(I)多核錯体の結晶構造における水素結合ネットワーク構築と外部刺激による発光応答性」須原 凜・小澤 芳樹・高原 一真・阿部 正明, 日本化学会第 105 春季年会 (関西大, 2025.03) .
- III-3 "Iodo-bridged dicopper(I) complex containing a benzothienobenzothiophene unit: structure, characterization, and crystal-packing effects on solid-state photoluminescence" Takashi Ikeda, Keishiro Tahara (香川大), Tomofumi Kadoya (甲南大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Chem. Lett.*, **2024**, *53*, No 5.
- IV-1 「パドルホイール型銀(I)六核錯体結晶のゲスト包接による外部刺激発光応答性の制御」竹中 裕紀・小澤 芳樹・高原 一真・阿部 正明, 第 35 回配位化合物の光化学討論会 (青山学院大, 2024.08) .
- IV-2 「イミノチオラト架橋銅(I)多核錯体における核数変換平衡反応の速度論とその機構」野本 康平・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 74 回討論会 (岐阜大学／長良川国際会議場, 2024.09) .
- IV-3 「イミノチオラト Au(I)四核錯体結晶の発光とその多形依存応答性」仙波 舜平・中内 健司・高原 一真・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 74 回討論会 (岐阜大学／長良川国際会議場, 2024.09) .
- IV-4 「ベンズイミダゾールチオラト架橋 Au(I)四核錯体の結晶マルチカラー発光とその多形、溶媒、配位子依存性および外部刺激応答性」仙波 舜平・中内 健司・小澤 芳樹・高原 一真・阿部 正明, 日本化学会第 105 春季年会 (関西大, 2025.03) .

- V-1 "Possibility for "Absolute Spontaneous Resolution": Zinc(II) and Lanthanoid(III) Trinuclear Complexes" 高原 一真、岡田 航太郎、小澤 芳樹、阿部 正明、鈴木 孝義 (岡山大), 日本結晶学会 2024 年会 (名古屋大, 2024.11) .
- V-2 "Absolute Spontaneous Resolution for Transition-Metal(II) and Lanthanoid(III) Complexes" Kazuma Takahara, Koutarou Okada, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Takayoshi Suzuki (岡山大), The 18th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2024) (Kuala Lumpur Convention Centre (Malaysia), 2024.12) .
- V-3 「銅(I)キュバン型錯体の固体発光キラルサーモクロミズム」村上 諒汰・高原 一真・小澤 芳樹・今井 喜胤 (近畿大)・阿部 正明, 日本化学会第 105 春季年会 (関西大, 2025.03) .
- V-4 「三脚型多座配位子からなる新規 Zn^{II}-Dy^{III} 錯体の分子構造と分子磁性」岡田 航太郎・阿部 正明・小澤 芳樹・高原 一真・山口 明, 日本化学会第 105 春季年会 (関西大, 2025.03) .

受賞 List of Awards

1. 松田雄貴 錯体化学会第 74 回討論会 学生講演賞 "In-Situ Observation of Guest-Induced Crystal-to-Crystal and Amorphous-to-Crystal Dynamic Transformation in a Photoluminescent Rhenium(I) Complex" (岐阜大学／長良川国際会議場, 2024.09)
2. 松田雄貴 第 5 回兵庫県立大学-福州大学-大阪公立大学合同国際シンポジウム ポスター賞 "In-Situ Observation of Guest-Induced Crystal-to-Crystal and Amorphous-to-Crystal Dynamic Transformation in a Photoluminescent Rhenium(I) Complex" (アクリエひめじ, 2024.11)
3. 須原 凜 令和 6 年度技術・人材マッチング交流会 ポスター賞 一位受賞「発光性銅(I)多核錯体に基づく水素結合ネットワーク結晶構築」(先端科学技術支援センター, 2024.12)

物質科学専攻

博士後期課程

松田雄貴: Studies on guest-induced structural transformation dynamics in network crystal structures of photoluminescent transition-metal complexes (発光性遷移金属錯体のネットワーク結晶構造におけるゲスト誘起型構造変換ダイナミクスに関する研究)

博士前期課程

鎌田知希: ホスフィン系配位子を導入したルテニウム三核錯体の合成と構造および多段階酸化還元挙動

住川 舜: クロム(III)三核錯体を作る水素結合性層状ハニカム構造の磁気異方性と結晶電気化学

竹中裕紀: パドルホイール型六核錯体結晶の発光応答性における温度・圧力・ゲスト吸着効果

野本康平: ベンズイミダゾールチオラト銅(I)多核錯体の溶液内クラスター核数変換平衡反応の解明

橋本 廉: ピリジルチアゾール配位子を含む新規白金(II)錯体の合成と構造およびその固体物性

須原 凜: ヨウ化銅(I)多核クラスターに基づく水素結合ネットワーク錯体構築と光エネルギー移動・発光環境応答

仙波舜平: N,S キレート架橋金(I)多核錯体の合成、構造と発光の外部刺激応答

土谷 到: 高圧外部刺激が誘起する遷移金属多核錯体の分子歪みと固体発光特性

星尾隆徳: 構造・軌道制御に基づくマルチクロミック錯体の開発と薄膜機能

科学研究費補助金等

1. 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
2. 科学研究費補助金 研究活動スタート支援 2024～2025 年度 課題番号：24K23108
研究課題 「キラルクロミズム・スイッチング」創造：外場印加による構造—発光色—キラル
応答性
研究代表者 高原 一真
3. 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団 教育研究助成 2024 年度
研究課題 銅(I)多核錯体のキラルサーモクロミズムの開拓と構造的な理解
研究代表者 高原 一真
4. 2024 年度 熊本大学産業ナノマテリアル研究所 共同研究
研究課題 配位結合と分子間相互作用による自己組織化構造体の構築と電極界面モルフォロ
ジー制御および HER・OER 活性発現
研究代表者 阿部 正明
5. 2024 年度 物質・デバイス領域共同研究拠点 基盤共同研究課題
研究課題 発光性ペイポクロミック錯体の光励起状態の解明とそのネットワーク結晶のモル
フォロジー・粒径制御
研究代表者 阿部 正明
6. 2024 年度 S P R I N G プログラム（次世代研究者挑戦的研究プログラム）
研究課題 ピリジルチアゾールを配位子とする遷移金属錯体の固体発光ペイポクロミズム
研究代表者 松田 雄貴