

## 『平成25～26年度 化学系グループのプロジェクト研究総括』

(1) 研究課題： 機能性配位高分子錯体の合成，構造および物性研究

(2) 研究代表者： 前川雅彦 (理工総合研究所・教授)

共同分担者(兼任教員)： 黒田孝義 (理学科化学コース・教授)

末永勇作 (理学科化学コース・教授)

大久保貴志 (理学科化学コース・准教授)

(3) 研究総括： 金属イオンと有機配位子を用いて，多様な配位高分子を合成し，その構造および物性を明らかにした。研究内容および研究成果は，以下の通りである。

### 研究分担課題(1)【前川担当】：3,6-ビス(2-ピリジル)-1,2,4,5-テトラジンを配位子とする多様なCu(I)-エチレン付加体の合成，構造および性質

Zeise塩の発見以来，遷移金属-アルケン付加体は生物化学から工業化学的な分離，触媒化学に至る幅広い分野において興味を持たれている。しかしながら，Cu(I)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体はその置換活性な性質から単離が困難であり，その合成および構造研究が十分なされていない。3,6-ビス(2-ピリジル)-1,2,4,5-テトラジン(bptz)は，2つのキレート配位部位を有する多座窒素配位子であり，金属イオンと錯形成をした場合，トランス形あるいはシス型の立体配置を取ることが可能であり，単核から多核錯体に至る多様な金属錯体の生成が期待される。本研究では，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>雰囲気下，Cu(I)イオンとbptzを反応させ，これまで報告例が少ない多核Cu(I)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体を合目的に合成することに挑戦し，12種の新規な二核および四核Cu(I)-bptz-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>付加体を単離・単結晶化することに成功し，その構造および性質を特徴付けると共に，これら研究成果を[(a)学術論文：(2),(8),(17)]として公表した。以下に，その概要を記す。

(a) Cu(I)-bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-ClO<sub>4</sub>錯体：C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>雰囲気下，Me<sub>2</sub>CO溶媒中，金属Cuを用いてCu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>OをCu(I)に還元し生成した[Cu(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>とbptzを反応させると，{[Cu<sub>2</sub>(bptz<sup>•</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>} (1) および[Cu<sub>2</sub>(2,5-H<sub>2</sub>bptz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・2Me<sub>2</sub>CO (2)が得られた。錯体1はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位した2つのCu(I)イオンがbptzのキレート部位にトランス形配位し，bptzのテトラジン環部分が還元されたアニオンラジカルを配位子とする初めての二核Cu(I)-bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体である。一方，錯体2はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位した2つのCu(I)イオンが2,5-H<sub>2</sub>bptzにトランス形配位した二核Cu(I)-2,5-H<sub>2</sub>bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体である。さらにFe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を共存させて，錯体1と同様の実験を行なうと，新たに[Cu<sub>2</sub>(bpdpyz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・Me<sub>2</sub>CO (3) (bpdpyz=3,6-bis(2-pyridyl)-4,5-dihydropyridazine)が得られた。錯体3はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位した2つのCu(I)イオンがbpdpyzのキレート部位にシス形配位した珍しい二核Cu(I)-bpdpyz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体である。またブタノン中において同様の実験を用いて行なうと，錯体3と同様，シス形構造を有する[Cu<sub>2</sub>(bpdpyz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4)が生成した。さらに過剰量のCu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを用いて同様の実験を行なうと，錯体1に加えて，新たに[Cu<sub>4</sub>(4,5-H<sub>2</sub>bptz)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>・2Me<sub>2</sub>CO (5)および{[Cu<sub>2</sub>(2,5-H<sub>2</sub>bptz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>・Me<sub>2</sub>CO (6)が生成した。錯体5は4つのCu(I)イオンが4つの4,5-H<sub>2</sub>bptzのキレート部位にシス形配位したグリッド型構造を有する四核Cu(I)-4,5-H<sub>2</sub>bptz錯体であり，錯体6は錯体2と同様，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位した2つのCu(I)イオンが2,5-H<sub>2</sub>bptzにトランス形配位した二核Cu(I)-2,5-H<sub>2</sub>bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体である。

(b) Cu(I)-bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>3</sub>錯体：錯体5と同様の方法で，金属Cu，過剰量のCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>Oおよびbptzを反応させると，グリッド型構造を有する四核Cu(I)-4,5-H<sub>2</sub>bptz錯体とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>および2つのNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が配位したアニオン性のCu(I)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体からなる[Cu<sub>4</sub>(4,5-H<sub>2</sub>bptz)<sub>4</sub>][Cu(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・

2Me<sub>2</sub>CO (7)が生成した。

(c) **Cu(I)-bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-BF<sub>4</sub>錯体**：錯体3と同様の方法で、金属Cu、Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>Oとbptzを反応させると、{[Cu<sub>2</sub>(2,5-H<sub>2</sub>bptz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (8)および[Cu<sub>2</sub>(bpdpyz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (9)が得られた。錯体8はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位した2つのCu(I)イオンが2,5-bptzにトランス形配位した二核Cu(I)-2,5-bptz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体であり、錯体2に比べてテトラジン環がさらに船形に歪んでいることを見出した。また錯体9はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位した2つのCu(I)イオンがbpdpyzにシス形配位した二核Cu(I)-bpdpyz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体であり、錯体3に比べてジヒドロピラジン環が大きくねじれていることを明らかにした。錯体8および錯体9に対して、錯体5と同様の方法で、金属Cu、過剰量のCu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>Oとbptzを反応させるとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が配位した2つのCu(I)イオンがbpdpyzにシス形配位した二核Cu(I)-bpdpyz/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>錯体[Cu<sub>2</sub>(bpdpyz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10) and [Cu<sub>2</sub>(bpdpyz)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (11)およびグリット型構造を有する四核Cu(I)-4,5-H<sub>2</sub>bptz錯体[Cu<sub>4</sub>(4,5-H<sub>2</sub>bptz)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>•Me<sub>2</sub>CO (12)が生成することを見出した。

### 研究分担課題(2)【黒田担当】：大きな協同効果を示す鉄スピנקロスオーバー(SCO)錯体の高機能化

スピנקロスオーバー(SCO)現象とは、3d遷移金属錯体においてのみ観測される現象で、d<sup>4</sup>-d<sup>7</sup>の電子配置を有する系において、配位子場の強弱により低スピン(LS)及び高スピン(HS)電子配置が非常に近接したエネルギーを有し、温度変化や圧力変化などの周囲の刺激により容易に移り変わる現象をいう。中でも鉄(II)SCO錯体は、LS(S=0)とHS(S=2)の電子配置変化に伴う磁化の変化が大きいため、メモリーなどへの応用を考えた際には実現の可能性が大きいことから、これまで盛んに研究されて来た。我々はこれまで、Schiff塩基系配位子をベースにした[Fe(qnal)<sub>2</sub>]錯体において、その配位子の平面性に基づくπ-π相互作用による急峻な転移等を観測している。またこの系のスピン転移の挙動に及ぼす金属ドーピングの影響について詳細に検討し報告して来た。本研究課題では、この系に対する種々の置換基の影響を検討し、その結晶構造とSCO特性の関連について明らかにした。

(1)：カルボキシル基を有する鉄(II)qsalc錯体[Fe(qsal-5c)<sub>2</sub>]において21Kと大きなヒステリシスを有し、かつ急峻な転移を135Kで示すことを見出した。またその構造も粉末構造解析から明らかにし、水素結合により2量体を形成し、それが2次元的なネットワーク構造を形成していることを明らかにした。qsal-5c系における同位体効果も明らかにした。カルボキシル基の置換位置の異なるqsal-4cにおいてはSCO特性は示さず、その構造は水素結合により4量体が形成され、ネットワーク構造は形成されていないことが明らかとなった。

(2)：水酸基を有するqsal-nOH系 (nは置換位置n=3,4,5) では、n=5において、水素結合による1次元的な鎖状構造が確認できたが、SCO特性を示さないことがわかった。n=5以外ではqsal-5cで見られたような2量体を形成する水素結合は形成されておらずSCO特性を示さないことが明らかとなった。

(3)：Hqnal-21 (N-(8'-quinolyl)-2-hydroxy-1-naphthaldimine, HL2)配位子ではその鉄錯体[Fe(L2)<sub>2</sub>]は260K付近でSCO特性を示すことが明らかになっているが、ベンゼン環の位置が異なるHqnal-12 (HL1)やHqnal-32 (HL3)を用いることにより得られる鉄錯体ではいずれもSCO特性を示さず、[Fe(L1)<sub>2</sub>]•2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>では極低温で弱い強磁性相互作用を示すのに対して、[Fe(L3)<sub>2</sub>]では、低温までなだらかな反強磁性相互作用を示した。これらの磁性の違いは、結晶構造およびパッキングの違いを反映しており、L2錯体では、平面性3座配位子のπ系が鉄への配位部位の反対側に広がっていることから、隣の鉄錯体の配位子と容易に1:1でπ-π相互作用ができ、配位子の平面性が高く保たれているのに対して、L1錯体やL3錯体では、一つの配位子が隣の2分子の鉄錯体と別々にπ-π相互作用を形成するため配位子の平面性が保たれておらず、このことが中心金属への配位子場を弱くし、結果的にSCO特性を示さなかったものと考えられる。

これらの知見は、これまでに得られた水素結合の重要性と合わせて、今後、室温付近でヒステリシスを有するSCO特性を示す新材料開発において重要な示唆を与えるものである。

### 研究分担課題(3)【末永担当】：酸化還元活性有機配位子を用いたCo複核錯体の合成とその磁気的性質

酸化還元活性な有機配位子と遷移金属イオンからなる金属錯体は、配位子の電子移動に応じて金属イオンの価数に変化し、同時にスピン転移が起こる。この双安定性状態が外場により可逆的に変換できる化合物は原子価互変異性錯体として知られている。たとえば、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cat})(\text{Sq})(\text{N-N})] \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sq})(\text{Sq})(\text{N-N})]$ が報告されている。本研究は、酸化還元活性なカテコール部位を1分子中に複数有する化合物を有機合成し、そのCo多核錯体の構造と性質を明らかにすることである。 $\pi$ 電子拡張系のトリフェニレン環に3つのカテコール部位をもつhhtpからCo三核錯体を合成し、その磁気的性質を検討した。総括すると以下ようになる。

(a) **Co三核錯体の構造と磁気的性質**：2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (hhtp)を用いたCo三核錯体を $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ を出発原料にメタノール溶液から合成した。末端配位子に[\text{Co}\_3(\text{hhtp})(\text{tpa})\_3](\text{BF}\_4)\_4に成功した。hhtpのO原子にキレート配位したCoイオンは六配位八面体構造であり、原子間結合距離から、すべて低スピン状態の三価であった。興味深いことにトリフェニレン環上には孤立スピンが存在していることがわかった。これまで末端配位子をbpy; 2,2'-dipyridyl, phen; 1,10-phenanthroline, dpa; 2,2'-dipyridylamine, dmbpy; 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridine, triphos; tris(diphenylphosphinomethyl)ethaneなどに変換し得られた化合物の推定構造と同じであったが、X線結晶構造解析から明らかにすることができた。ピリジン環の6位にメチル基を導入したMetpa; (6-methyl-2-pyridylmethyl)bis(2-pyridylmethyl)amine,  $\text{Me}_2\text{tpa}$ ; bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine,  $\text{Me}_3\text{tpa}$ ; tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amineを合成した。メチル基の立体障害により、Coイオンの価数が変化する例が報告されていたため、既報にしたがい、Co三核錯体 $[\text{Co}_3(\text{hhtp})(\text{Metpa})_3](\text{BF}_4)_4$ と $[\text{Co}_3(\text{hhtp})(\text{Me}_2\text{tpa})_3](\text{BF}_4)_3$ を合成した。その結果、単結晶化による構造解析にはいたらなかったが、メチル基導入に伴い、磁化率の上昇が見られた。このことは、Coイオンが三価から二価高スピン状態に転移していることを示している。目的である温度変化にともなう磁化率の顕著な上昇は観察されなかったが、今後の分子設計に有益な錯体合成に成功したと考えている。

(b) **Co二核錯体の合成と構造**：先のCo三核錯体を合成する過程で2種の新規な二核錯体の単結晶X線構造解析に成功した。 $\text{Me}_3\text{tpa}$ を末端配位子に用いるとhhtpを含まないCo二核錯体 $[\text{Co}_2(\mu\text{-F})_2(\text{Me}_3\text{tpa})_2](\text{BF}_4)_2$ が単結晶として得られた。Coイオンは原子間距離から二価であり、二つのCoイオンをFイオンで二重架橋した構造であった。メチル基のかさ高さのために、hhtpが配位しなかったと思われる。また、hhtp非存在下で、 $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ とtpaからFイオンとパーオキシ(-O-O-)からなる二重架橋体 $[\text{Co}_2(\mu\text{-F})(\mu\text{-O}_2)(\text{tpa})_2](\text{BF}_4)_3$ が得られた。Fイオンの起源は対アニオンの分解物であり、-O-O-は、空気中の酸素が起源と考えられる。X線構造解析の論文誌[(a)学術論文：(14), (15)]に掲載された。

(c) **t-Bu基置換ビスカテコールの合成と二核金属錯体の合成**：3,4-dihydroxybenzaldehyde にt-Bu基を導入した3-t-butyl-4,5-dihydroxybenzaldehyde を合成した後、カテコールにアミノ基を持つ化合物とschiff塩基反応によりアゾメチン-N=CH-で結合したビスカテコールを合成した。アミノカテコールのアミノ基保護化合物から塩基存在下でビスカテコールを合成、その反応溶液に金属化合物を加えることで、二核錯体の合成を行なった。 $[\text{Co}_2(\text{cat-sq})(\text{tpa})_2](\text{BF}_4)_3$ と元素分析の結果から同定した。

### 研究分担課題(4)【大久保担当】：混合原子価配位高分子の構造・キャリア制御と薄膜太陽電池への応用

配位高分子は多様な電子状態を取りうる金属イオンと柔軟な有機骨格から構成されるポリマー構造を有する無機・有機複合体であり、従来の無機・有機化合物では実現できない特異な構造と電子状態を有するユニークな材料である。特に異なる原子価の金属イオンが共存する混合原子価集積型金属錯体は、原子価間電荷移動など電荷の高い内部自由度に起因する新しい機能性の発現が期待される。本研究ではこれまで硫黄原子を含むジチオカルバミン酸誘導体を架橋配位子として用いる事で、様々な混合原子価配位高分子を開発し、その誘電性やキャリア移動特性に関して研究を行ってきた。また、最近では合成した一連の金属錯体や配位高分子を用いた太陽電池の開発にも取り組んでいる。以下にこれまでの研究成果の概要を記す。

**(a) 配位高分子のバンドギャップおよびキャリア制御と強誘電性配位高分子の開発：**本研究では含硫黄有機物であるジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした銅二価単核錯体とハロゲン化銅を有機溶媒中で反応させることで、種々の混合原子価配位高分子が合成できることを見いだしている。これらはいずれも銅一価と銅二価もしくは銅一価と銅三価が共存する配位高分子であり、銅イオンとジチオカルバミン酸配位子、ハロゲンとが交互に連結することでポリマー構造を形成している。この様な異なる原子価の金属イオンが共存した混合原子価配位高分子に関する系統的な研究はほとんど行われておらず、本研究ではこれら新たに合成した混合原子価配位高分子に対して各種物性測定及びデバイス化を試みることで新しい光電子材料としての可能性を探究した。その中でも特に、強誘電性と半導体特性が共存する配位高分子の合成に成功している。これら配位高分子は光励起により長寿命キャリアを生成することがあきらかになっており、このことを利用して高効率薄膜太陽電池が実現できるものと考えている。しかしながら、実際合成した化合物のバンドギャップは0.5eVと小さく太陽電池材料として利用するためには、よりバンドギャップの大きな強誘電性配位高分子の開発を実現する必要がある。そこでH25～H26年度はジエチルジチオカルバミン酸、エチルプロピルジチオカルバミン酸、ジプロピルジチオカルバミン酸を配位子とすることで三次元骨格を有する新規配位高分子を合成した。これらは何れもディスオーダーした銅イオンを含んでいたことから強誘電性の発現を期待したものの、実際は強誘電性を示さず、通常の半導体であることが明らかとなった。ただし、ジエチルジチオカルバミン酸を配位子とした配位高分子は細孔構造を有していることから、今後リチウムイオン電池の正極材料として有用ではないかと考えている。また、可視領域においてより強い光吸収を示すジチオ安息香酸を配位子としたニッケル錯体の合成も行った。従来この系統のニッケル錯体は有機溶媒への溶解性が低かったため、今回エチル基もしくはプロピル基を有するジチオ安息香酸を配位子とすることで、その溶解性を改善することができた。

**(b) 配位高分子の薄膜化技術の開発：**配位高分子を様々な光電子デバイスとして利用する場合、その薄膜化を実現する必要がある。そこでH25～H26年度は配位高分子の薄膜化技術の開発を試みた。具体的には(a)配位高分子の自己組織化による直接成膜法の確立、(b)配位高分子微粒子を用いた薄膜作製法の開発などの項目に関して研究を行った。(a)の項目に関して、三種類の強誘電性配位高分子に関して成膜条件の検討を行った。これらは何れも基板滴下後にアニール処理を行うことで、結晶性が向上することが確かめられた。また、スプレー塗布によっても基板上に成膜可能であることを確かめた。(b)配位高分子微粒子を用いた薄膜作製法の開発に関して、上記の配位高分子のナノ粒子化に成功した。(a)で調製した配位高分子を溶解した溶液を、貧溶媒であるエーテルもしくはジブチルエーテル中にシリンジを用いて噴出することで、粒径120nmの配位高分子微粒子が生成することが確認された。また、これら微粒子の分散液を用いてスプレー塗布を行うことで、基板上に配位高分子微粒子を用いた薄膜が作製できることを確認した。

**(c) 配位高分子を用いた薄膜太陽電池の開発：**上述の研究で得られた配位高分子および成膜法を用いて薄膜太陽電池の作製を行った。具体的には、滴下法にて薄膜化が可能であるCuBrBu2Dの強誘電性配位高分子を用いて薄膜太陽電池の作製を行った。その結果、ITO/PEDOT:PSS/

CuBrBu2D/C60(20nm)/BCP/Alの構造を有する素子ではCuBrBu2Dが150nm付近で最も短絡電流密度が増大することが明らかになった。ただし、CuBrBu2Dはバンドギャップが小さく、LUMOが低いため、開放電圧が極めて小さく、最も良い性能を示す素子でも変換効率は0.086%であった。

#### (4) 本プロジェクト研究に関連した主な研究成果 (平成25~26年度)

##### (a) 学術論文 :

(1) Air-stable cyclohexasulfur as cocystal, K. Sugimoto, H. Uemachi, M. Maekawa and A. Fujiwara, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 433-436.

(2) Structural diversity among copper(I) ethylene adducts of 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine, M. Maekawa, T. Miyazaki, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2013, **42** (12), 4258-4266.

(3) Tris( $\mu_4$ -azepane-1-carbodithioato)bis( $\mu_3$ -azepane-1-carbodithioato)- $\mu_9$ -bromido-tetra- $\mu_2$ -bromido-octacopper(I)-copper(II), T. Okubo, H. Anma, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Acta Cryst.*, 2013, **E69**, m275-m276.

(4) Crystal structure and carrier transport properties of a new semiconducting 2D coordination polymer with a 3, 5-dimethylpiperidine dithiocarbamate ligand, T. Okubo, H. Anma, N. Tanaka, K. Himoto, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Chem. Commun.*, 2013, **49** (39), 4316-4318.

(5) Halido-bridged 1D mixed-valence  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  coordination polymers bearing a piperidine-1-carbodithioato ligand: Crystal structure, magnetic and conductive properties, and application in dye-sensitized solar cells, N. Tanaka, T. Okubo, H. Anma, K. H. Kim, Y. Inuzuka, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, (19), 3384-3391.

(6) Crystal structure and spin-crossover behavior of Iron(III) complex with nitroprusside, T. Togo, S. A. Amolegbe, R. Yamaguchi, T. Kuroda-Sowa, M. Nakaya, K. Shimayama, M. Nakamura, S. Hayami, *Chem. Lett.*, 2013, **42**, 1542-1544.

(7) The observation of isocyano cobalt(III)-Schiff base complexes, Z. Yu, T. Kuroda-Sowa, A. Okamoto, A. Nabei, T. Okubo and M. Maekawa, *近畿大学理工学総合研究所研究報告 (Science and Technology)*, 2013, **25**, 11-19.

(8) Preparations and structural diversity of copper(I) ethylene adducts with related 3, 6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine ligands, M. Maekawa, T. Miyazaki, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Inorg. Chim. Acta.*, 2014, **410**, 46-53.

(9) New one-dimensional mixed-valence coordination polymers including an iodine-bridged pentanuclear copper(I) cluster unit, T. Okubo, H. Anma, Y. Nakahashi, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Polyhedron*, 2014, **69**, 103-109.

(10) 共結晶中に見られた安定な環状 $\text{S}_6$ 分子の構造, 杉本邦久, 藤原明比古, 上町裕史, 前川雅彦, *日本結晶学会誌*, 2014, **56** (1), 49-53.

(11) The first copper(I) coordination polymers self-assembled by 4, 4'-biquinazoline, M. Maekawa, A. Minamino, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta.*, 2014, **414**, 257-263.

(12) Crystal structure and characterization of trinuclear cobalt(III) complex with 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene, Y. Suenaga, H. Inada, M. Inomata, R. Yamaguchi, T. Okubo, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Chem. Lett.*, 2014, **43** (4), 562-564.

(13) ポリ(オリゴ)チオフェンで被覆した単分散型高分子微粒子の合成とその性質, 西峯 准・末永勇作, *高分子論文集*, 2014, **71**(6), 272-278.

(14) Crystal structure of a dinuclear Co<sup>II</sup> complex with bridging fluoride ligands: di- $\mu$ -fluorido-*bis*{*tris*[(6-methylpyridin-2-yl)methyl]amine}dicobalt(II) *bis*(tetrafluoroborate), M. Inomata, Y. Suenaga, *Acta Cryst.* 2014, **E70**, m359-m360.

(15) Crystal structure of a dinuclear Co complex with doubly bridged fluoride and peroxo ligands:  $\mu$ -fluoro  $\mu$ -peroxo *bis*{*tris*(2-pyridylmethyl)amine}dicobalt(III) *tris*(tetrafluoroborate), [Co<sub>2</sub>( $\mu$ -F)( $\mu$ -O<sub>2</sub>)(tpa)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Y. Suenaga, M. Inomata, K. Uwai, K. Okuda, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *X-ray Struct. Anal. Online*, 2014, **30**, 56-57.

(16) Conductance with stochastic resonance in Mn<sub>12</sub> redox network without tuning, Y. Hirano, Y. Segawa, T. Kuroda-Sowa, T. Kawai, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**, 233104.

(17) Dinuclear and polymeric copper(I) ethylene adducts bridged by bis-pyridyl derivatives of 1,2,4-triazole and 1,2,3,4-tetrazine, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **426**, 64-70.

(18) Role of bulky thiophenylether substituted aromatic compounds as a linker in porous silver(I) coordination polymers, Y. Suenaga, S. Ueda, Y. Umehata and M. Maekawa, *近畿大学理工学総合研究所研究報告 (Science and Technology)*, in press (2015).

## (b) 学会発表 :

### 国内学会 :

(1) phenazine 誘導体配位子による三角形型Fe<sup>II</sup>及びMn<sup>II</sup>三核錯体の構造と磁性, (近畿大理工・近畿大理工総研)○山口遼太郎・杉本邦久・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 1B5-31, 口頭発表.

(2) ジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした一次元配位高分子の構造とキャリア輸送特性, (近畿大理工・JST さきがけ)○大久保貴志・安間晴穂・樋元健人・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 3B5-08, 口頭発表.

(3) ジチオカルバミン酸配位高分子を用いた電界効果トランジスタの作製と物性評価, (近畿大理工・JSTさきがけ)○樋元健人・安間晴穂・徳川健太・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 3B5-09, 口頭発表.

(4) ジチオカルバミン酸配位高分子を添加したバルクヘテロ接合型太陽電池の開発, (近畿大理工・北見工大・JST さきがけ)○中谷研二・安間晴穂・金敬鎬・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝

義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 3B5-10, 口頭発表.

(5) S字型6座配位子からなる多核鉄錯体の合成と磁気特性, (近畿大理工)○前田幸彦・山口遼太郎・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PA-033, ポスター発表.

(6) SCO特性を有する鉄(II)錯体配位子によるランタノイド錯体の合成と磁性, (近畿大理工・近畿大理工総研)○松井竜彦・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PA-034, ポスター発表.

(7) ジチオカルバミン酸を配位子とした新規Cu(I)-Pd(II)混合金属配位高分子の合成と結晶構造, (近畿大理工・JSTさきがけ)○徳川健太・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PA-059, ポスター発表.

(8) ジチオカルバミン誘導体を用いた一次元配位高分子の結晶構造と電気伝導性, (近畿大理工・JSTさきがけ)○鈴木慎平・安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PA-092, ポスター発表.

(9) 自己組織化単分子膜を用いた配位高分子のTiO<sub>2</sub>基板上への結晶成長, (近畿大理工・JST さきがけ)○田中秀征・三反田敦輝・廣田亜夕美・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22日(金)~25日(火), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PA-093, ポスター発表.

(10) 単核錯体のシッフ塩基反応を利用した二核Co錯体の合成と性質, (近畿大理工)○猪俣成生, 末永勇作, 中口祐樹, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22-25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PA-026, ポスター発表.

(11) オリゴチオフェンで表面修飾した単分散型高分子微粒子の合成と性質, (近畿大理工)○西峯 准, 岡村慎太郎, 末永勇作, 日本化学会第93春季年会(2013), 平成25年3月22-25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2PC-095, ポスター発表.

(12) ポリチオフェンで被覆した高分子微粒子の合成と性質, (近畿大理工)○西峯 准, 末永勇作, 第59回高分子研究発表会(神戸)平成25年7月12日, 神戸(兵庫県民会館), Pa-42, ポスター発表.

(13) トリフェニレン環をもつCo三核錯体の合成と性質, (近畿大理工)○猪俣成生, 藪本しおみ, 稲田帆波, 末永勇作, 錯体化学会第63回討論会, 平成25年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2Ba-16, 口頭発表.

(14) 2,3,6,7-テトラヒドロキシトリフェニレンからなるFe二核錯体の合成と性質, (近畿大理工)○梶ヶ谷元希, 末永勇作, 錯体化学会第63回討論会, 平成25年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PA-003, ポスター発表.

(15) アゾメチンで結合したビスカテコールからなるCo二核錯体の合成と性質, (近畿大理工)○

上井和也, 大嶋祐貴, 西峯 准, 末永勇作, 錯体化学会第63回討論会, 平成25年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PA-032, ポスター発表.

(16) ドデカメチレンジチオカルバミン酸銅錯体を用いた新規配位高分子の合成と結晶構造およびキャリア輸送特性, (近畿大理工・JSTさきがけ・奈良先端大物創)○中橋裕貴・勝田修平・山田容子・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 1PB-020, ポスター発表.

(17) ピペリジンジチオカルバミン酸誘導体を用いた一次元配位高分子の結晶構造と電気伝導性, (近畿大理工・JSTさきがけ)○鈴木慎平・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 1PB-023, ポスター発表.

(18) カルボキシ基を有するFe錯体配位子を用いたランタノイド錯体の合成と磁性, (近大院理工)○松井竜彦・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PA-041, ポスター発表.

(19) 三座Schiff塩基鉄(II)錯体における置換基効果とスピנקロスオーバー特性, (近畿大学)○山尾典史・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PA-094, ポスター発表.

(20) 新規なヘテロ金属Ag(I)-Ir(III)ヒドリド配位高分子の合成および構造, (近畿大理工総研・近畿大理工)○前川雅彦・久保有希実・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PA-102, ポスター発表.

(21) ジチオカルバミン酸を配位子としたCu(I)-Pd(II)混合金属配位高分子の結晶構造と誘電性, (近畿大理工・JSTさきがけ)○徳川健太・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PB-007, ポスター発表.

(22) 歪んだS字型架橋配位子を用いた三角形型金属三核錯体の構造およびその物性, (近畿大理工・近畿大理工総研)○山口遼太郎・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PB-034, ポスター発表.

(23) ジチオカルバミン酸銅配位高分子の単結晶を用いた電気伝導度の評価, (近畿大理工・JSTさきがけ)○樋元健人・太地輔・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PF-019, ポスター発表.

(24) 配位高分子微粒子の薄膜化と色素増感太陽電池への応用, (近畿大理工・JSTさきがけ)○田中秀征・樋元健人・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 2PF-050, ポスター発表.

(25) ジチオカルバミン酸配位高分子を添加したバルクヘテロ接合型太陽電池の作製と素子評価, (近畿大理工・JSTさきがけ)○中谷研二・柳へい秀・田川康祐・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 3Fb-13, 口頭発表.

(26) 強誘電性配位高分子の微粒子化および成膜法の探索, (近畿大理工・JSTさきがけ)○大久保貴志・樋元健人・河野由樹・田中秀征・前川雅彦・黒田孝義, 第63回錯体化学討論会, 2013年11



月2-4日, 那覇(琉球大学千原キャンパス), 3Fc-12, 口頭発表.

(27) 共結晶体による環状S6硫黄の分子安定化, (JASRI利用研究促進部門)○杉本邦久・上町裕史・前川雅彦・藤原明比古, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス, 1H1-51, 口頭発表.

(28) 置換基の異なる三座Schiff塩基配位子を用いた鉄(II)錯体における置換基効果とSCO特性, (近畿大理工)○山尾典史・山口遼太郎・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス, 2PB-062, ポスター発表.

(29) ジチオカルバミン酸配位高分子を用いた有機薄膜太陽電池の開発, (近畿大理工・JSTさきがけ)○河野由樹・樋元健人・中谷研二・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス, 2PB-096, ポスター発表.

(30) Spin crossover特性を有する鉄錯体配位子によるジスプロシウム錯体の合成と磁性, (近畿大院総理工)○松井竜彦・山口遼太郎・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス, 2PB-170, ポスター発表.

(31) ビスSchiff塩基配位子で構築される希土類系二核錯体の合成と磁気, (近畿大理工)細川拓真・山口遼太郎・大久保貴志・前川雅彦・○黒田孝義, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス, 2PB-171, ポスター発表.

(32) ジチオカルバミン酸配位高分子薄膜の電気伝導性の評価, (近畿大理工・JSTさきがけ)○樋元健人・鈴木慎平・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス, 4F2-41, 口頭発表.

(33) ヘキサメチレンジチオカルバミン酸を配位子とした混合原子価配位高分子の結晶構造および電気伝導性, (近畿大院総理工・JSTさきがけ)○中橋裕貴・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27日(木)~30日(日), 名古屋大学東山キャンパス, 4F3-03, 口頭発表.

(34) ポリチオフェンで被覆した高分子微粒子の合成と性質—分子量の効果—, (近畿大理工)○西峯 准, 浦山真衣奈, 末永勇作, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス, 2PC-103, ポスター発表.

(35) フッ素架橋Co二核錯体の構造と性質, (近畿大理工)○猪俣成生, 藪本しおみ, 末永勇作, 日本化学会第94春季年会(2014), 平成26年3月27-30日, 名古屋大学東山キャンパス, 2PB-082, ポスター発表.

(36) アクリル酸を表面修飾した単分散型高分子微粒子の合成と性質, (近畿大理工)○浦山真衣奈, 末永勇作, 第60回高分子研究発表会(神戸)平成26年7月24-25日, 神戸(兵庫県民会館), Pa-8, ポスター発表.

(37) 三座Schiff塩基配位子を用いたメトキシ架橋鉄(III)二核錯体における構造と磁気的特性, (近畿大理工・近畿大理工総研)○山尾典史・山野裕二・松井竜彦・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第64回錯体化学討論会, 2014年9月18-20日, 東京(中央大学後楽園キャンパス), 口頭発表, 2Ba-

(38) Salophen系配位子で構築される希土類系二核錯体の構造と磁気特性, (近畿大学院)○松井竜彦・細川拓真・居神央典・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第64回錯体化学討論会, 2014年9月18-20日, 東京(中央大学後楽園キャンパス), 2PA-046, ポスター発表

(39) ジチオカルバミン酸銅錯体を用いた三次元配位高分子の結晶構造とキャリア輸送特性, (近畿大理工・JSTさきがけ)○中橋裕貴・樋元健人・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第64回錯体化学討論会, 2014年9月18-20日, 東京(中央大学後楽園キャンパス), 2PB-012 ポスター発表.

(40) *t*-Bu基を導入したビスカタコールの合成とそのCo二核錯体の性質, (近畿大理工)○上井和也, 末永勇作, 錯体化学会第64回討論会, 平成26年9月18-20日, 東京(中央大学後楽園キャンパス), 2PA-064, ポスター発表.

(41) トリスカテコールからなるCo多核錯体の構造と性質, (近畿大理工)○猪俣成生, 末永勇作, 錯体化学会第64回討論会, 平成26年9月18-20日, 東京(中央大学後楽園キャンパス), 2PB-004, ポスター発表

(42) 高分子微粒子表面を利用した水溶性モノマ-の重合とその性質, (近畿大理工)○浦山真衣奈・末永勇作, 第18回高分子ミクروسフェア討論会, 平成26年11月5-7日, 福井(福井大学文京キャンパス), 37B, 口頭発表.

#### 国際学会 :

(1) Structure and SMM property of Dy triple-decker complex with salophen, ○T. Kuroda-Sowa, T. Hosokawa, R. Yamaguchi, T. Okubo, M. Maekawa, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets(ICMM2014), Saint Petersburg, Russia, 7/5-10, 2014, Poster (P-653).

(2) Development of Semiconducting Coordination Polymers for Thin-Film Solar Cells, ○T. Okubo, K. Nakatani, K. Himoto, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 41), Singapore, 7/21-25, 2014. Oral-432.

(3) Structures and Magnetic Properties of Novel M(II) Triangular Tri-Nuclear Complexes with an S-Shaped Hexadentate Ligand derived from Phenazine, ○T. Kuroda-Sowa, R. Yamaguchi, K. Sugimoto, T. Okubo, M. Maekawa, The 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 41), Singapore, 7/21-25, 2014. Oral-648.

(4) Photovoltaic Properties of Bulk Heterojunction Solar Cells Including Coordination Polymers, ○K. Nakatani, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 41), Singapore, 7/21-25, 2014. Poster-017 (608).

(5) Structurally Diverse Copper(I) Ethylene Adducts with Related 3, 6-BIS(2-PYRIDYL)-1, 2, 4, 5-Tetrazine Ligands, ○M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa The 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 41), Singapore, 7/21-25, 2014. Poster-119 (186).

(6) Crystal Structure and Magnetic Property of Tri-nuclear Co Complex containing Triphenylene Ring, ○M. Inomata, Y. Suenaga, S. Yabumoto, The 41th International Conference on Coordination Chemistry

(ICCC 41), Singapore, 7/21-25, 2014. Poster-090 (350).

(7) Syntheses and Characterization of Di-nuclear Co Complexes containing Tetrahydroxytriphenylene, ○Y. Suenaga, G. Kajigaya, Y. Ohshima, The 41th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 41), Singapore, 7/21-25, 2014. Poster-092 (360).

(8) Photovoltaic Properties of Bulk Heterojunction Solar Cells Including Metal-Organic Frameworks, ○K. Nakatani, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF 2014), Kobe, 9/28-10/1, 2014, Poster (P1-074).

(9) Structural Controls of Cu(I)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Coordination Polymers with 4, 4'-Bipyrimidine Directed by Anions and Solvents, ○M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF 2014), Kobe, 9/28-10/1, 2014, Poster (P1-086).

(10) Crystal Structures and Charge-Carrier Transport Properties of Metal-Organic Frameworks with Dithiocarbamate Derivatives, ○T. Okubo, Y. Nakahashi, K. Himoto, K. Nakatani, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF 2014), Kobe, 9/28-10/1, 2014, Poster (P2-052).

[EOF]