

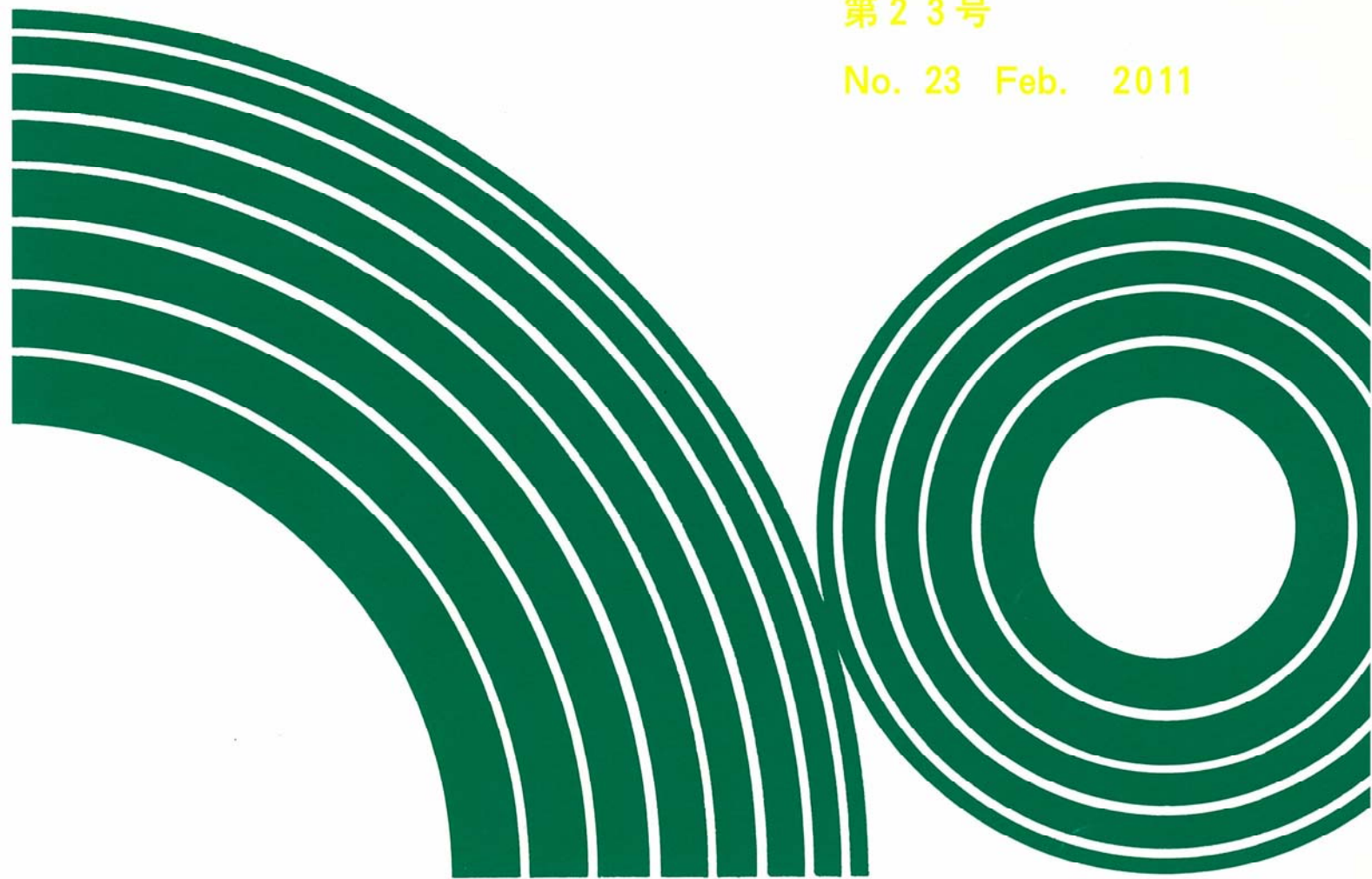
ISSN 0916-2054

理工学総合研究所 研究報告

Science and Technology

第23号

No. 23 Feb. 2011



Kinki University
Research Institute for Science and Technology
Higashi-osaka, Osaka 577-8502 Japan

近畿大学 理工学総合研究所

2011 February

Annual Reports by Research Institute for Science and Technology

No. 23

ISSN 0916-2054 Science and Technology (Higashiosaka, Osaka)

近畿大学理工学総合研究所紀要

Science and Technology

Published by Kinki University

MASAYOSHI KIGUCHI

木口 勝義

Managing Editor

MASAHIKO MAEKAWA

前川 雅彦

Vice-Managing Editor

PUBLICATIONS BOARD

TATSUO KAWAHIGASHI

川東 龍夫

TAKAHITO ARAI

新居 毅人

KAZUO KUSUDA

楠田 一夫

Cover Design

Department of Architecture

MANABU YUASA

湯浅 学

The Head of

Research Institute for Science and Technology

CONTENTS

Energy Variability and Chaos in Ueda Oscillator Bharti, L. M. Saha and Manabu Yuasa	1
Resonant interaction between two y -periodic solitons: Solutions to the Davey-Stewartson I equation Takahito Arai	11
Application of mononuclear metal complexes with a hexamethylene-dithiocarbamate ligand as photosensitizers for dye-sensitized solar cells Kyung Ho Kim, Yoshie Inuzuka, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa	19
Syntheses, crystal structures and electrochemical properties of bis(catechol)s with acetylene group Yusaku Suenaga, Yasuhiro Hirano, Yukiko Umehata, Kuniaki Kamei and Masahiko Maekawa	23
Multi-Element Determination of Japanese Green Tea Leaves and Tea Infusions Takeshi Minami, Kosuke Kurumano, Shuhei Kameyama, Mai Yoshida	35
Estimation of Steel Corrosion by Salt Attack in Concrete Tatsuo Kawahigashi	43
Historical trend of the contamination and the chemical species of lead in aquatic sediment of the Kinki district, central Japan 近畿圏の水圏底質の鉛汚染とその化学種の歴史的変遷 Mika Arifuku, Hiroyuki Yamaguchi, Shinji Tanaka and Hideo Yamazaki	51
Selenium speciation in the Yodo River system 淀川水系のセレンのスペシエーション Yuzuru Nakaguchi, Masashi Fuyuno, Kohei Yamanaka, Harue Masuda and Takeshi Nakajo ..	59
Maxwell's Concept of Charge and Current マクスウェルの考えた電荷と電流 Masayoshi Kiguchi and Yasushi Kondo	67
Talks given at RIST Colloquium	77
Annual Reports of RIST	79

Talks

given at

RIST Colloquim

We
understand
that the diversity
of the content should be
the energy to construct sound cul-
tural message tomorrow. RIST is thank-
ful to guest speakers for their talks.

No. 307 November 24, 2010

Periodic Soliton Resonances

Takahito Arai

Research Institute for Science and Technology

No. 308 December 22, 2010

Dynamical Systems, Chaos and Multifractals

M. K. Das

Institute of Informatics and Communication University of Delhi

Annual Reports of RIST

This report describes researches performed from April 2009 through March 2011 by researchers in RIST. Researches at RIST are primarily performed by members of RIST together with faculty members of Science and Engineering in Kinki University. In every two years, which is the director's term of office, research projects are initiated and completed. The research projects in this term are as follows:

Research Programs carried out during the period April 2009 – March 2011

Division	Project Theme	Representative	Researchers
1	Study on various dynamical systems in space and earth science	M. Yuasa	I. Sano (Dept. of Information) M. Yasumoto (Faculty of Applied Sociology)
2	Study on the effectiveness of physical understanding and the transfer of the knowledge to next generation	M. Kiguchi	Y. Kondo (Dept. of Physics)
3	On the movement of chemical substances in macro-environment	T. Kawahigashi	T. Minami (Dept. of Life Science) H. Yamazaki (Dept. of Life Science) Y. Nakaguchi (Dept. of Chemistry)
4	Syntheses, structures and properties of coordination polymers with multi-functions	M. Maekawa	T. Kuroda-Sowa (Dept. of Chemistry) Y. Suenaga (Dept. of Chemistry) T. Okubo (Dept. of Chemistry)

平成 21, 22 年度プロジェクト研究(1) 「宇宙・地球科学における種々の力学系の研究」

1. 研究者

湯浅 学 (理工学総合研究所) , 佐野 到 (理工学部情報学科)
保本正芳 (総合社会学部総合社会学科)

2. 総括

本プロジェクト研究では、それぞれ下記のような分担研究を行った。

- (1) 湯浅は、日本学術振興会と Department of Science and Technology, India (インド科学技術庁) との間で行われている二国間交流事業の日本側 principal investigator として、インドのデリー大学の Dr. M.K. Das (Institute of Informatics and Communication, University of Delhi) と連星系や太陽・木星系における微小天体の運動についての研究を行った。また、2007 年度における交流相手であった Dr. L.M. Saha (当時、デリー大学数学科所属で現在は Mathematical Sciences Foundation 所属) とは力学系におけるカオス運動の識別についての研究を続けて来た。そして、下記の研究成果[1]~[7]のような成果を得た。
- (2) 佐野は、地球大気エアロゾルに関する研究を行った。特に 2009 年度より新しく稼働した温室効果ガス観測技術衛星 (GOSAT) 搭載の雲エアロゾルイメージャ (CAI) データを用いて、森林火災由来のエアロゾル特性解析を行った。また、計画中の地球環境変動観測ミッション (GCOM) 衛星計画向けに、より高次のエアロゾル解析アルゴリズムとして、紫外及び近赤外の偏光情報を用いた解析手法の検討を行った。応用研究として宇宙から PM2.5 粒子推定手法の検討を行い、大阪地域における PM2.5 分布図導出を行った。研究成果は下記の[8]~[18]の成果を得た。
- (3) 保本は、都市域における大気エアロゾル特性の解明を目的として、近畿大学東大阪キャンパスにて地上からの放射観測と浮遊微粒子状物質 (SPM) の濃度計測を実施した。研究成果は下記[19]である。

3. 研究成果

[1] M. Yuasa, M.K. Das, P. Narang and M. Umetani

Stability of Retrograde Motion of a Particle in Sun-Jupiter and Binary Stellar System RW-Monocerotis, Science and Technology, No.21, pp. 1-9, 2009

[2] M. K. Das, P. Narang, S. Mahajan and M. Yuasa

Effect of Radiation on the stability of a retrograde Particle Orbit in Different Stellar Systems, Planetary and Space Science, vol. 57 pp. 836-845, 2009

- [3] M. K. Das, P. Narang, S. Mahajan and M. Yuasa
On Out of Plane Equilibrium Points in Photo-Gravitational Restricted Three –Body Problem, *Journal of Astrophysics and Astronomy*, vol. 30, pp. 177-185, 2009
- [4] L. M. Saha, Bharti and M. Yuasa
Energy Variability in Chaotic Dynamical Systems, *Science and Technology*, No.21, pp. 1-8, 2010
- [5] M.K. Das, P. Narang, M. Yuasa and L.M. Saha
Simulation and Characterization of Trajectories in Sun-Jupiter-Comet System, *Indian Journal of Radio and Space Physics*, vol. 39, pp. 237-239, 2010
- [6] M. K. Das, N. K. Bhatraju, M. Yuasa and S. Ghosh
Wavelet Analysis of Dynamical Systems, *Review Bulletin of Calcutta Mathematical Society*, vol. 18, No. 2, to appear
- [7] Bharti, L. M. Saha and M. Yuasa
Energy Variability and Chaos in Ueda Oscillator, *Science and Technology*, No.22, in press
- [8] T.Takamura, H.Takenaka, Y.Cui, T.Y.Nakajima, A.Higurashi, S.Fukuda, N.Kikuchi, T.Nakajima, I.Sano and R.T.Pinker, Aerosol and cloud validation system based on SKYNET observations : Estimation of shortwave radiation budget using ADEOS-II/GLI data, *J. Rem. Sens. Soc. Jpn*, 29(1), pp.40-53, 2009.
- [9] I.Sano, Y.Okada, M.Mukai and S.Mukai, Retrieval algorithm based on combined use of POLDER and GLI data for biomass aerosols, *J. Rem. Sens. Soc. Jpn*, 29(1), pp.54-59, 2009.
- [10] 向井, 佐野, 黄砂 (4.3.8 執筆担当), 古今書院, ISBN: 978-4-7722-3125-1, 岩坂, 西川, 山田, 洪, pp.154-160, 2009.
- [11] I.Sano, S.Mukai, M.Mukai, B.Holben and I.Slutsker, Estimation algorithm for aerosol properties from CAI on GOSAT, *Proc. SPIE*, 7475, 74751E, doi:10.1117/12.830155, 2009.
- [12] M.Mukai and I.Sano, Evaluation of seasonal change of aerosol properties from satellite and simulations, *Proc. SPIE*, 7475, 74751F, doi:10.1117/12.829606, 2009.
- [13] S.Mukai, T.Yokomae, M.Mukai and I.Sano, Synthetic monitoring of Asian dust from space, ground and/or simulations, *Proc. SPIE*, 7475, 74751G, doi:10.1117/12.829738, 2009.
- [14] 中田 (向井) 真木子, 佐野到, 飯塚卓也, 横前琢磨, 向井苑生, 東アジアにおけるダストエアロゾル粒子の検出と解析, *日本リモートセンシング学会誌*, 30(1), pp.1-10, 2010.
- [15] I. Sano, M. Nakata, N. Iguchi, and S. Mukai, Suspended Particulate Matter sampling at an urban AERONET site in Japan, part 2. Relationship between column

- aerosol optical thickness and PM2.5 mass concentration, *J. Appl. Remote Sensing*, 4, 043504, 2010.
- [16] M. Nakata, T. Ohshima, T. Fujito, I. Sano, and S. Mukai, Relationship between aerosol characteristic and altitude based on multi-measurements and model simulations, *Proc. of SPIE*, 7859, 7859-13, 2010.
- [17] S. Mukai, T. Yokomae, M. Nakata and I. Sano, Multiple light scattering for aerosol retrieval, *Proc. of SPIE*, 7859, 7859-24, 2010.
- [18] I. Sano, Tanabe, T. Kamei, M. Nakata and S. Mukai, Carbonaceous aerosols over Siberia and Indonesia with GOSAT/CAI, *Proc. of SPIE*, 7859, 7859-25, 2010.
- [19] Masayoshi Yasumoto, Sonoyo Mukai and Itaru Sano
東大阪上空大気粒子のクラスター 東大阪上空大気粒子のクラスター分析, *Science and Technology*, No.22, pp. 45-48, 2010

平成 21, 22 年度プロジェクト研究 (2) 「宇宙・世界の物理的理解の有効性とその次世代への伝達に関する諸問題の研究」

1. 研究者

木口 勝義 (理工学総合研究所), 近藤 康 (理工学部理学科)

2. 総括

本プロジェクトは近畿大学の理工学部における学生の、物理を典型とする科学の、習得度がきわめて低くなっていることに危機を感じて、どのような解決策があるかの研究を始めたものである。

木口は天体物理を専攻する理論系の研究者であり、近藤は固体物理を専攻する実験系の研究者である。この 2 人が毎週集まり、前年度のプロジェクトとして、まずアメリカにおける科学教育の考え方を調べることから始めたものである。

前年度のプロジェクトを進めるなかで、近代の物理学の物理教育での取り上げ方が、物理の一般教育の目的からみて、非常に問題があることを痛感させられ、近代の物理学を確立した著書であるマクスウェルの Treatise を日本語に翻訳して、物理学を教えるものがその著書を簡単に読めるよう、出版を目指すことにした。

現在、第一巻の三分の二ほどの翻訳が進んでるが、いまだ完了していない。このため、中間報告として、教育面からみて重要と思われる論点を紀要で発表している。

平成 21 年度は、電磁気学を確立する上で重要になった物理量の次元について論じた。電磁気現象は時間概念、空間概念、エネルギー概念の上で記述されるものであり、マクスウェルの電磁気学の記述は、この力学的な次元の解説から始まっている。物理を理解するうえで、この重要性に喚起を促した。

平成 22 年度は、マクロな電磁気学を初学者が如何に学ぶべきかを考えるため、マクスウェルが、マクロな実験のうえに、電荷、電流の概念をどのように構成したかを論じた。現在の電磁気学は電子の存在の上に立ったミクロな物理法則を基本にしている。しかし、マクスウェルの電磁気学はマクロな実験事実の上に立ったマクロな理論である。初学者が物理学として行う実験はマクロな実験であり、そこからミクロな法則に近付いて行かねばならぬ以上、マクロな理論をどのように考えるべきかを評価しておく必要があると考えたからである。

3. 研究業績

研究課題に直接関連したもの

(1) M. Kiguchi, and Y. Kondo, "Physics in General Education in Science Oriented Collage: Concerning the System of Units", " 大学教育における物理学について：特に単位系に関連して" Science and Technology, 2010, No, 22, pp.55-61.

(2) M. Kiguchi and Y. Kondho, "Maxwell's Concept of Charge and Current", " マクスウェルの考えた電荷と電流", Science and Technology, 2011, no. 23.

その他

木口 勝義

(3) M. Kiguchi, "Numerical Arts in the Simulation of Star Formation", Science and Technology, 2010, no. 22. pp.9-13.

近藤康

(4) Y. Ota, Y. Kondo, "Composite pulses in NMR as nonadiabatic geometric quantum gates", Phys. Rev. A 80 (2009) p023402-1 4.

(5) Y. Ota, Y. Goto, Y. Kondo, M. Nakahara, Geometric quantum gates in liquid-state NMR based on a cancelation of dynamic phases, Phys. Rev. A 80 (2009) p052311-1 7.

(7) Y.Kondo, "Molecular Realizations of Quantum Computing 2007", Chap. 1, " Liquid-state NMR quantum computer: Working Principle". World Scientific. 2009. pp.1-53.

平成 21, 22 年度プロジェクト研究 (3)

研究課題：マクロ環境における化学物質の動態に関する研究

(1) 研究者

川東龍夫 (理工学総合研究所), 中口 讓 (理工学部・理学科化学コース)
山崎秀夫 (理工学部・生命科学科), 南 武志 (理工学部・生命科学科)

(2) 研究目的と総括

マクロな環境に関わる問題は、物理・化学・生物学など広領域にわたる。また、問題の主たる原因には化学物質由来が多く、これら問題発生メカニズムに関連する原因物質の特定と作用さらには動態の解明は重要である。

当該チームは、各研究分野における主たる研究テーマを遂行することにより、研究課題のマクロ環境である水圏・気圏・地圏における化学物質の動態に関して総括を試みたものである。

以下に研究課題に関する各研究分担者の経過報告概要を要約する。

(3) 研究分担課題

課題 (1)：材料としてセメント硬化体を、また作用環境としての外部要因を酸に特定し、セメント硬化体の劣化過程を検討した。その結果、外部要因の作用強度が最も大きな因子と考えられるが、セメント硬化体の配合である内部要因も大きく関与するものと考えられた。そこで、硬化体の組織構造について検討した。

その結果、セメント硬化体への酸による腐食・劣化過程は作用する酸の強度にも影響を受けるが、硬化体の組織構造も内部要因として影響を与えることがわかった。

(川東龍夫 担当)

課題 (2)：本年度も継続して東大阪市に飛来する「黄砂」の形態学的研究ならびに元素組成による起源、人為起源物質の越境汚染の可能性について調査した。黄砂試料は近畿大学 22 号館屋上でエアープンプを接続したパーソナルエアースンプラーを用いて、粒子サイズ別に (PM₁₀: 2.5~10 μm、PM_{2.5}: 2.5 μm以下) 採取した。2010 年は 3~5 月に頻繁に黄砂が観測された。今回は 3 月 14 日と 3 月 21 に観測された黄砂時に採取した試料を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX) により粒子像の撮影ならびに元素組成分析を行った。3 月 14 日の黄砂は PM₁₀ 濃度が 0.36 mg/m³ と比較的規模が大きく、タイプ別分類の結果からは Si-rich 粒子が約 90% を占めていた。それに対し 3 月 14 日の試料は Na-rich 粒子が約 6% 含まれていた、さらに Si-Na 粒子が約 58% と高い割合を示したことより、14 日の黄砂は輸送途中で海塩の影響を受けている可能性が高いと考えられた。また人為起源硫酸化物量は黄砂の規模が大きい場合は少なく、それに対し黄砂の規模が小さいほど、大きいことがわかった。

(中口 讓 担当)

課題 (3) : 環境に排出された汚染物質は大気や河川を經由して輸送され、水圏の底質へ移行する。従って、水圏底質は環境汚染物質の最終シンクであると考えられることができる。本研究では、水圏底質に記録された汚染物質の濃度変動を時空間解析することで、わが国における環境汚染の現況とその歴史的変遷をその人間活動、産業活動の盛衰と関連付けて解明した。また、環境変遷が生態系に及ぼす影響についても解析を行った。フィールドとしては主に近畿圏の湖沼を対象に研究を実施したが、タイムマーカーとしての有用性から、長崎原爆の痕跡を残している長崎西山貯水池や長崎湾の底質も分析した。さらに、研究の過程で大陸からの越境重金属汚染の可能性が示唆されたので、沖縄から北海道までの僻地・離島に位置する湖沼や中国大陸の湖沼底質についても解析を行った。 (山崎秀夫 担当)

課題 (4) : 植物に含まれる微量元素がヒトの健康にどのような影響を与えるかを調べる目的で、世界中で好まれる飲み物である茶に注目し、茶に含まれる様々な金属含量が産地によって異なるかを調べ、さらに抽出時間との関係を検討した。世界の茶は、発酵させる紅茶と発酵させない緑茶、それに部分発酵させるウーロン茶に分類される。そこで日本人に好まれる緑茶に注目し、緑茶を湿式灰化した液、熱湯で1分抽出した液、熱湯を加えて1晩放置して得られた液の3種類で常在金属と希土類金属含量を比較した。その結果、産地によって金属含量に差があること、1分の熱水処理でMg、K、Znは60%以上が溶出するが、Ca、Feは5%未満しか溶出されないことが明らかとなった。また、Ca、Feは1晩抽出しても1分抽出より溶出していなかった。茶に含まれる金属類がヒトにどのような影響を与えるか、また紅茶やウーロン茶に含まれる金属類は緑茶と異なるか、今後検討を加えていく。 (南 武志 担当)

(4) 研究業績

- 1) T.Kawahigashi: Assessment of Concrete Corrosion by Carbonic Acid, Science and Technology, **21**, 45-52(2009)
- 2) 川東龍夫: モルタル腐食現象への構造組織が与える影響、近畿大学理工学総合研究所研究報告、**22**, 49-53(2010)
- 3) 中口讓、藤田昭紀、中川蓉子、下島公紀:西部熱帯太平洋の生体活性微量金属に関する研究(1)ー溶存態生体活性微量金属の鉛直分布ー、日本海水学会誌、**64**、99-108(2010)
- 4) Mitsuo Uematsu, Hiroshi Hattori, Tokuhiko Nakamura, Yasushi Narita, Jinyoung Jung, Kiyoshi Matsumoto, Yuzuru Nakaguchi, M. Dileep Kumar: Atmospheric transport and deposition of anthropogenic substances from the Asia to the East China Sea, Mar. Chem., **120**, 08-115(2010)
- 5) 中口讓、藤田昭紀、中川蓉子、下島公紀:西部熱帯太平の生体活性微量金属に関する研究(2ー浮遊粒子状物質の個別粒子分析による生体活性微量金属の起源推定ー、日本海水学会誌、**64**、17-224(2010)
- 6) 中口讓、山口和宏、佐野到、向井苑生:東大阪市大気中の揮発性有機化合物、PM1そして光学的黒色炭素の連続測定、近畿大学理工学総合研究所研究報告、**22**、41-44(2010)

- 7) 高坂由依子、加田平賢史、森脇洋、山崎秀夫、國分（齋藤）陽子、吉川周作：重金属濃度と鉛同位体比から見た長崎湾底質コアにおける環境変遷史、第18回環境地質学シンポジウム論文集、145-150 (2008)
- 8) 北川陽一郎、吉川周作、瀬越君代、山崎秀夫：大阪城内堀堆積物の花粉分析から見た江戸時代末期以降における植生変化と花粉飛散状態、日本花粉学会誌、**55**、15-24 (2009)
- 9) 三好浩文、福田吉洋、山崎秀夫：イオン交換膜電気透析装置を用いたグリシンの濃縮、膜、**34**、89-93 (2009)
- 10) K. Katahira, M. Ishitake, H. Moriwaki, O. Yamamoto, T. Fujita, H. Yamazaki, S. Yoshikawa: Statistical Analysis of Metal Concentrations in a Sediment Core to Reveal Influences of Human Activities on Atmospheric Environment for 200 Years, *Water Air Soil Pollut.*, **204**, 215-225 (2009)
- 11) 桧尾亮一、山崎秀夫、稲垣直史、川端正男：底質コア採泥時に用いる柱状不攪乱採泥器の問題点に関する研究、環境と測定技術、**37**、12-28 (2010)
- 12) H. Yamazaki, S. Yamamoto, H. Nishida, K. Bessyo, A. Kawashima, K. Kobashi: Historical Trend of ^{137}Cs Released from Nagasaki Atomic Bomb Recorded in Sediment Core of Nishiyama Reservoir at Nagasaki, Japan, *Sci. Tech., Res. Inst. Sci. Tech., Kinki Univ.*, **22**, 23-26 (2010)
- 13) 山崎秀夫：水圏底質に記録された環境汚染の歴史、海洋化学研究、**23**、63-69 (2010)
- 14) S. Tohno, M. Kobayashi, H. Shimizu, Y. Tohno, P. Suwannaboy, C. Azuma, T. Minami, A. Sinthubua, P. Mahakkanukrauh: Age-related changes of the concentrations of select elements in the prostates of Japanese, *Biological Trace Element Research*, **127**, 211-227 (2009)
- 15) Y. Tohno, P. Suwanahoy, S. Tohno, A. Sinthubua, C. Azuma, F. Nishiwaki, Y. Moriwake, T. Kumai, T. Minami, S. Laowatthanaphong, P. Mahakkanukrauh, T. Oishi, M. Hayashi: Age-related changes of elements in the tendons of the peroneus longus muscles in Thai, Japanese, and Monkeys, *Biological Trace Element Research*, **133**, 291-303 (2010)
- 16) N. Ongkana, S. Tohno, Y. Tohno, P. Suwannahoy, P. Mahakkanukrauh, C. Azuma, T. Minami: Age-related changes of elements in the anterior commissures and the relationships among their elements, *Biological Trace Element Research*, **135**, 86-97 (2010)
- 17) Y. Tohno, S. Tohno, N. Ongkana, P. Suwannahoy, C. Azuma, T. Minami, P. Mahakkanukrauh: Age-related changes of elements and relationships among elements in human hippocampus, dentate gyrus, and fornix, *Biological Trace Element Research*, **138**, 42-52 (2010)
- 18) T. Minami, K. Kurumano, S. Kameyama, M. Yoshida: Multi-element determination of Japanese green tea leaves and tea infusion, *Sci. Tech., Res. Inst. Sci. Tech., Kinki Univ.*, in press

平成21, 22年度プロジェクト研究の総括

(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

共同研究者： 黒田孝義 (兼任教員，理学科化学コース)

末永勇作 (兼任教員，理学科化学コース)

大久保貴志 (兼任教員，理学科化学コース)

(3) 総括：金属イオンと有機配位子を用いて，合目的的に様々な配位高分子化合物の合成を試み，その構造および性質を明らかにした。研究内容および研究成果は以下の通りである。

分担課題(1)：アニオンテンプレート法による新規なCu(I)メタラマクロサイクリック-エチレンおよび一酸化炭素付加体の自己集積化 (前川担当部分)

Zeise塩の発見以来，遷移金属-アルケン付加体は生物化学，分離，触媒作用など幅広い分野において，広く興味を引き続けている。しかしながら，単離可能で熱的に安定なコインメタル(Cu(I), Ag(I), Au(I))-エチレン付加体は極めて少なく，なかでもCu(I)-エチレン錯体はCu(I)-C₂H₄相互作用の置換活性な性質から，これまで十分な特徴付けがなされておらず，多核および配位高分子のエチレン付加体の合成および構造研究例については極めて少ないのが現状である。

ところで，近年，ホスト-ゲスト化学の分野において，無機のレセプター化合物の合目的な設計は，クラウンエーテルやカリックスアレンのような有機のレセプター化合物と対比して，発展しつつある超分子化学の分野における興味深いトピックスの1つとなっている。

本研究では，配位子として二座キレート窒素配位部位とターミナルの橋かけ窒素配位部位を有する4,4-(2-ピリジル)ピリミジン(pprd)を用い，アニオンテンプレート法を用いて，無機のアニオンレセプターを指向した新規なCu(I)メタラマクロサイクリック化合物を自己集積化すること試み，アニオンおよび合成溶媒選択的に，Cu(I)-エチレン配位高分子，カリックス[3]アレン型およびカリックス[4]アレン型構造を有する三核および四核メタラマクロサイクリックエチレンおよび一酸化炭素付加体，イス型構造を有する六核メタラマクロサイクリックエチレン付加体の合成に成功し，その結晶構造および溶液内構造を単結晶X線構造解析および二次元NMR法より明らかにした。また，ハロゲン化銅(CuCl, CuBr, CuI)とpprdを反応させることにより，3種の一次元ならびに二次元配位高分子の合成に成功し，その分解過程をTG-DTA法により解明した。

分担課題(2)：平面性Schiff塩基配位子による新規なFe(II)スピנקロスオーバー-錯体の開発 (黒田担当分)

スピנקロスオーバー(SCO)錯体は，熱や光などの外部刺激に応じてスピン状態が変化するため記録素子やスイッチング素子として期待されている。SCO現象を示すFe(II)錯体ではこれまでN₆配位のFe(II)錯体が多く報告されているが，近年N₄O₂配位のFe(II)錯体においてもSCO現象が報告されている。本研究では，多様な配位子設計が可能なSchiff塩基配位子に着目し，種々の新規なN₄O₂配位のFe(II)SCO錯体を合成し，その構造と磁性を明らかにすることにより，π-π相互作用や水素結合などの弱い配位子間相互作用がSCO挙動に及ぼす影響について検討した。

その結果，平面型N₂O₂配位のbis-Schiff塩基配位子と，ピラジンなどの窒素系架橋配位子の組み合わせにより構築される一次元鎖状鉄(II)錯体において150 K付近で急峻な立ち上がりを示すSCO現象を確認できた。このbis-Schiff塩基配位子のベンゼン環をナフタレン環に置換した配位子を用いた錯体においては隣接する一次元鎖間の配位子間のπ-π相互作用により配位子場が弱くな

りSCOを示さないことがわかった。

一方、平面型 N_2O 三座配位子として、ナフタレン環を有するHqnal-12あるいはカルボキシル基を有する H_2qsalc がビス配位した鉄(II)錯体を合成した。これらの磁性は前者では全温度域で高スピンであったが、後者においては150 K付近で21 Kのヒステリシスを有するSCO挙動が観測された。X線構造解析の結果、前者では結晶溶媒として取り込まれたベンゼン分子との π - π 相互作用によりFe(II)イオン周りの配位構造が正八面体構造から大きくズレており、これがSCOを示さない理由と考えられる。後者ではカルボキシル基が隣接分子の配位酸素原子と水素結合を形成しており、この水素結合を介した二次元的なネットワークが急峻かつヒステリシスを有するSCO挙動につながったものと考えられる。なお、後者の錯体においては光照射によるスピン転移であるLIESST現象も確認できた。

分担課題(3)：酸化還元活性を示す新規なカテコール配位子の合成とその金属錯体の構造、磁気的性質(末永担当分)

酸化還元活性な有機配位子と遷移金属からなる金属錯体化合物は、有機物の電子移動と遷移金属の電子移動が協同し、磁性や伝導性といった興味ある物性を示すことが知られている。例えば、 $[Co^{III}(TBCA)(TBSQ)]$ (TBCA: di-*t*-butylcatecholate, TBSQ: di-*t*-butylsemiquinone) は、熱・光によって、 $[Co^{II}(TBSQ)(TBSQ)]$ へ変換されると同時に、電子スペクトルも変化する。このようにCoイオンの価数が三価の低スピン状態から二価の高スピン状態に変化することは、外場に応じて磁気的性質が可逆的に変えられることを意味し、分子変換素子としても注目を集めている。これまで、酸化還元活性な有機配位子にカテコールが用いられていたが、我々は、新たに、分子内にカテコール部位を複数有する有機化合物を合成、その金属錯体の性質と構造を明らかにすることにより、新規な多核金属錯体を生み出すことを目的に研究してきた。

本研究では、カテコールをアセチレンやアゾメチンで架橋したビスカテコールを合成した。アセチレンで架橋した二核Co(III)錯体は、単結晶化できなかつたが、化学的酸化や電気化学的酸化により、電子スペクトルも変化した。配位子の構造やN-N末端配位子(例えば、2,2'-bipyridine, 2,2'-bipyridylamine, 1,10-phenanthrolineなど)の種類により、酸化挙動が変化することを明らかにした(学術論文(10))。アゾメチンで架橋したビスカテコールからは、期待した二核Co錯体ではなく、三核・四核錯体が得られ、単結晶X線構造解析結果から、Co(II)の高スピン状態であることがわかった。磁気的性質もこの結果を支持した(学術論文(11))。遷移金属とカテコールとの電子移動を示す実験結果は得られなかつたが、有機配位子の分子設計と、金属錯体の合成方法を検討していく今後の指針は得られた。

分担課題(4)：ジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした新規混合原子価集積型金属錯体の合成とキャリア輸送特性に関する研究(大久保担当分)

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、混合原子価金属クラスターや混合原子価配位高分子など、種々の集積型金属錯体が合成できることを見いだした。これらはいずれも銅一価と銅二価、銅一価と銅三価、あるいは銅一価と銅二価と銅三価が共存する配位高分子もしくは金属クラスターである。この様な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に関しての系統的な研究はそれほど行われておらず、本研究ではこれら新たに合成した混合原子価集積型金属錯体に対して特にそのキャリア輸送特性を明らかにし、太陽電池を始めとする種々の光電子デバイスへ応用する事を目的に研究を行った。ジチオカルバミン酸単核銅(II)錯体は銅イオンのd軌道とジチオカルバミン酸配位子のHOMO(最高被占有軌道)のエネルギーレベルが近接

しているために、銅イオンの不対電子があるHOMOの軌道が配位子の硫黄原子にまで広がった特徴的な電子状態を有している。本研究の配位高分子はその単核銅錯体を更にエネルギーレベルの近接した臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)で架橋した構造を有しているため、HOMOの軌道は更に広がり、不対電子間に強い磁氣的相互作用を与える。同時にこの配位高分子は積極的なキャリア注入を行うこと無しに半導体的な挙動を示す。これはこの系の従来の配位高分子とは異なる大きな特徴の一つである。これらのキャリア輸送特性に関してはインピーダンス分光測定とマイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度の測定から明らかにした。その中でも最も高い移動度を示した化合物は混合原子価二次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(n\text{-Bu}_2\text{dte})_2]_n$ である。キャリア移動度は $2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ とアモルファスシリコンに匹敵する高い移動度を示し、更に異常に長い光励起キャリアの寿命を有することも明らかになった。

(4) 上記期間中の本プロジェクトに関連した主な研究成果

(a) 学術論文

(1) A unique chair-shaped hexanuclear Cu(I) metallamacrocyclic C_2H_4 adduct encapsulating a BF_4^- anion, M. Maekawa, A. Nabei, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Minemastu, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 2009, (3), 415–417.

(2) Novel Cu(I) ethylene complexes with 6,6'-diphenyl-4,4'-bipyrimidine three-dimensionally self-assembled by an intermolecular π - π stacking interaction and a C-H \cdots N contact, M. Maekawa, T. Tominaga, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, (28), 4225–4231.

(3) π - π 相互作用により自己集積化された6,6'-ジフェニル-4,4'-ビピリミジン配位子とする新規な一次元銅(I)-エチレン錯体の合成および構造, 富永登志, 前川雅彦, 大久保貴志, 黒田孝義, 宗像 恵, *近畿大学理工学総合研究所研究報告*, 2010, 22, 35–40.

(4) Novel 1D Cu(I) coordination polymers formed by the combination of Cu(I) halides and 4-(2-pyridyl)pyrimidine, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Polyhedron*, 2010, 29(14), 2807–2813.

(5) Ferromagnetic interaction in iron(II) bis-Schiff base complexes, Nabei, A.; Kuroda-Sowa, T.; Shimizu, T.; Okubo, T.; Maekawa, M.; Munakata, M., *Polyhedron*, 2009, 28, 1734–1739.

(6) {6,6'-Dimethoxy-2,2'-[naphthalene-2,3-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}thiocyanato-cobalt(III) diethyl ether dichloromethane solvate, Z. Yu, T. Kuroda-Sowa, A. Nabei, M. Maekawa and T. Okubo, *Acta Cryst. allogr* (2009). E65, m257–m258.

(7) {6,6'-Dimethoxy-2,2'-[o-phenylenebis(nitrilomethylidyne)]diphenolato}cobalt(II) dichloromethane disolvate, A. Nabei, T. Kuroda-Sowa, T. Okubo, M. Maekawa and M. Munakata, *Acta Cryst. allogr* (2009). E65, m188–m189.

(8) Effects of Metal Doping on the Spin-Crossover Properties of an Iron(II) Complex with Extended π -Conjugated Schiff-base Ligand Having an N_4O_2 Donor Set, Z. Yu, T. Kuroda-Sowa, H. Kume. T. Okubo, M. Maekawa and M. Munakata, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, **82**, 333–337.

(9) Columnar Structure Formed by Dimeric Fe(II) Schiff Base Complex: Twisted-overlap Salophen Platforms and Ferromagnetic Interaction, Z. Yu, T. Shimizu, T. Tominaga, T. Okubo, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, **82**, 1274–1276.

(10) Syntheses and characterization of Co(III) binuclear complexes with bis(catecholate) ligands containing an acetylene linker, Y. Suenaga, Y. Hirano, Y. Umehata and T. Minematsu, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, (365) 505–512.

(11) Synthesis and characterization of a tri-nuclear Co(II) complex with a bis(catecholate) ligand, Y. Suenaga, Y. Nakaguchi, H. Konaka and K. Okuda, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, in press.

(12) Magnetic and Conducting Properties of New Halide-Bridged Mixed-Valence Cu^I-Cu^{II} Coordination Polymers Including a Hexamethylene Dithiocarbamate Ligand, T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Yone and M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 3700–3702.

(13) Dye-Sensitized Solar Cells with Halide-Bridged Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymers with Hexamethylene-Dithiocarbamate Ligand, K. H. Kim, T. Okubo, N. Tanaka, N. Mimura, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 792–793.

(14) Hierarchical Organization of Hydrogen-Bonded Dipolar Dyes into Vesicular and Helical Nanoarchitectures, S. Yagai, Y. Nakano, S. Seki, A. Asano, T. Okubo, T. Isoshima, Y. Kikkawa, T. Karatsu and A. Kitamura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9990.

(15) Crystal Structure and Carrier Transport Properties of a New 3D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymer Including Pyrrolidine Dithiocarbamate Ligand, T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Anma, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Dalton Trans.*, in press.

(b)学会発表

(1) 4,4'-ビピリミジン類縁配位子による新規なCu(I)メタラマクロサイクリック-エチレン付加体の自己集積化, (近畿大理工・近畿大理工総研・京大院工)富永登志・鍋井淳宏・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 日本化学会第89春季年会 (2009), 口頭発表, 4K1-32.

(2) アニオンテンプレート法による新規なCu(I)メタラマクロサイクリック-カルボニル付加体の自己集積化, (近畿大理工総研・近畿大理工・京大院工)前川雅彦・富永登志・鍋井淳宏・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 日本化学会第89春季年会 (2009), 口頭発表, 4K1-33.

(3) 4,4'-ビピリミジン類を配位子とする新規なCu(I)配位高分子の合成と構造, (近畿大理工・近畿大理工総研・JASRI・理研/SPring-8・京大院工)富永登志・前川雅彦・杉本邦久・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵・北川 進, 第59回錯体化学討論会 (2009), 口頭発表, 2Ac-03.

(4) Synthesis of Cu(I) and Ag(I) metallamacrocycles as structurally and functionally new inorganic anion receptors, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, The second Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), Nanjing, China, 11/1–4, 2009, Poster-96.

(5) Novel Cu(I) ethylene complexes three-dimensionally self-assembled by an intermolecular π - π stacking interaction and a C-H \cdots N contact, T. Tominaga, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, The second Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), Nanjing, China, 11/1–4, 2009, Poster-175.

(6) テトラジンアニオンラジカルを有する新規なCu(I)-エチレン錯体の合成および構造, (近畿大理工・近畿大理工総研)宮崎武志・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 日本化学会第90春季年会 (2010), ポスター発表, 3PA-040.

(7) テトラジンアニオンラジカルを有する新規なCu(I)-エチレン錯体の合成と構造, 近畿大理工・近畿大理工総研)宮崎武志・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第60回錯体化学討論会 (2010), ポスター発表, 2PA-59.

(8) Novel Cu(I) metallamacrocycles toward structurally and functionally new inorganic anion receptors, M. Maekawa, T. Okubo, T.Kuroda-Sowa, M. Munakata and S. Kitagawa, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2010, Poster-640.

(9) 強磁性的相互作用を示すbis-Schiff塩基配位子を有した新規Fe(II)錯体の合成及び構造(近畿大理工・近畿大理工総研)清水俊行・鍋井淳宏・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月, 船橋, 口頭発表, 1K2-50.

(10) bis-Schiff塩基配位子を有する一次元鎖Fe錯体の構造と磁気特性 (近畿大理工・近畿大理工総研)鍋井淳宏・大久保貴志・前川雅彦・宗像 恵・黒田孝義
日本化学会第89春季年会, 2009年3月, 船橋, ポスター発表, 2PA-020.

(11) 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 由来のイソシアニド配位を有する Schiff 塩基コバルト錯体の合成(近畿大理工・近畿大理工総研)川崎 惇・余 中・鍋井淳宏・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月, 船橋, ポスター発表, 2PA-021.

(12) カルボキシル基を有するN₂O型Schiff Base配位子によるFe錯体の合成とその多核化(近畿大理工・近畿大理工総研)木村佳樹・玉浦裕貴・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月, 船橋, ポスター発表, 2PA-109.

(13) N₄O₂型配位環境を有する一次元鎖Fe(II)スピントスオーバー錯体の合成と構造 (近畿大理工・近畿大理工総研)清水俊行・富永登志・鍋井淳宏・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月, 長崎, ポスター発表, 1PB-019.

(14) 架橋能を有するterpy系Co(II)及びCu(II)錯体による配位高分子の合成と物性 (近畿大理工・近畿大理工総研)泉 貴文・富永登志・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月, 長崎, ポスター発表, 2PA-016.

(15) S字型架橋配位子を用いた多核鉄錯体の合成 (近畿大理工・近畿大理工総研)諸富 匠・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月, 長崎, ポスター発表, 2PA-050.

(16) Salphen系配位子を用いた平面性コバルト(II)錯体の構造と物性 (近畿大理工・近畿大理工総研)川崎 惇・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月, 長崎, ポスター発表, 2PB-012.

(17) N₂O型Schiff塩基配位子による鉄錯体の合成と物性 (近畿大理工・近畿大理工総研)木村佳

樹・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月, 長崎, ポスター発表, 2PB-015.

(18) Columnar Structure Formed by Dimeric Fe^{II} Schiff Base Complex: Twisted-Overlap Salphen Platforms and Ferromagnetic Interaction, Kuroda-Sowa, Takayoshi; Yu, Zhong; Shimizu, Toshiyuki; Tominaga, Toshi; Okubo, Takashi, Maekawa, Masahiko, The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC2), 2009, Nanjing, China, Poster PP-139.

(19) チオシアン酸コバルトとbpb架橋配位子により構築された3次元相互貫入フレームワーク錯体の構造とゲスト分子吸脱着特性(近畿大理工・近畿大理工総研)増田隆之・大島有紀子・富永登志・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月, 大阪, ポスター発表, 3PA-074.

(20) 平面性コバルト(II)Salphen系錯体の積層構造と物性(近畿大理工・近畿大理工総研)川崎 惇・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月, 大阪, ポスター発表, 3PA-075.

(21) カルボキシル基を有するFe(II)SCO錯体における水素結合の効果(近畿大理工・近畿大理工総研)木村佳樹・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月, 大阪, ポスター発表, 3PA-132.

(22) クロラニル酸を架橋基とした新規な一次元鎖鉄錯体の合成と磁気的性質(近畿大理工・近畿大理工総研)諸富 匠・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月, 大阪, ポスター発表, 1PA-66.

(23) 平面性Schiff塩基配位子を有するFe錯体の合成・構造とSCO挙動(近畿大理工・近畿大理工総研)木村佳樹・川崎 惇・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月, 大阪, ポスター発表, 1PB-17.

(24) CN架橋基を有するCoシッフ塩基錯体の合成と構造(近畿大理工・近畿大理工総研)川崎 惇・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月, 大阪, ポスター発表, 2PA-68.

(25) チオシアン酸鉄と架橋配位子bpbによって構築されたフレームワーク構造を有する錯体の構造と物性(近畿大理工・近畿大理工総研)増田隆之・鈴木詩織・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月, 大阪, ポスター発表, 2PA-69.

(26) Wide hysteresis observed in iron(ii)-hqsalc sco system with hydrogen-bonded dimer structure, Takayoshi Kuroda-Sowa, Kana Kimura, Jun Kawasaki, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa, International Conference on Molecule-based Magnets(ICMM2010), Beijing, Poster, PA-109.

(27) チオエーテル基置換芳香族化合物によるAg(I)-ジカルボン酸直鎖状錯体の高次元化, (近畿大理工)上田章悟・末永勇作, 日本化学会第89春季年会, ポスター発表, 2PA-022.

(28) ビスカテコール配位子からなるCo三核錯体の合成と性質, (近畿大理工・近畿大理工総研・近畿大薬) 藤島康紘・中口祐樹・末永勇作・富永登志・前川雅彦・峯松敏江, 第59回錯体化学討論会, ポスター発表, 1PA-040.

(29) Synthesis and characterization of Co(III) binuclear complexes with bis(catecholate) ligands

containing acetylene linker, Y. Suenaga, Y. Hirano, Y. Umehata, T. Minematsu, C. G. Pierpont, The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, Nanjing, China, 11/1-4, 2009, Poster-173.

(30) ビスカテコールで架橋されたCo三核および、四核錯体の構造と性質, (近畿大理工・リガク・日本電子)中口祐樹・藤島康紘・末永勇作・小中 尚・奥田晃史, 日本化学会第90春季年会, ポスター発表, 3PA-073.

(31)Co(II)多核錯体の構造と磁気的性質, (近畿大理工・リガク・日本電子) 中口祐樹・末永勇作・小中 尚・奥田晃史, 第60回錯体化学討論会, ポスター発表, 1PA-064.

(32) Synthesis and characterization of tri-nuclear Co mixed-valence complex with 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene, Y. Suenaga, Y. Umehata, T. Minematsu, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2010, Poster-861.

(33) Synthesis and magnetic property of tri-nuclear Co(II) complex with bis(catecholate) ligand, Y. Nakaguchi, Y. Suenaga, H. Konaka, K. Okuda, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2010, Poster-1583.

以 上

平成 23 年 2 月 25 日 印刷
平成 23 年 2 月 28 日 発行

近畿大学理工学総合研究所 研究報告 第 23 号

編集兼発行者 近畿大学理工学総合研究所
〒577-8502 東大阪市小若江 3-4-1
電 話 (06) 6721-2332

印 刷 所 近畿大学 管理部 用度課(出版印刷)

(非売品)



近畿大学

KINKI UNIVERSITY