

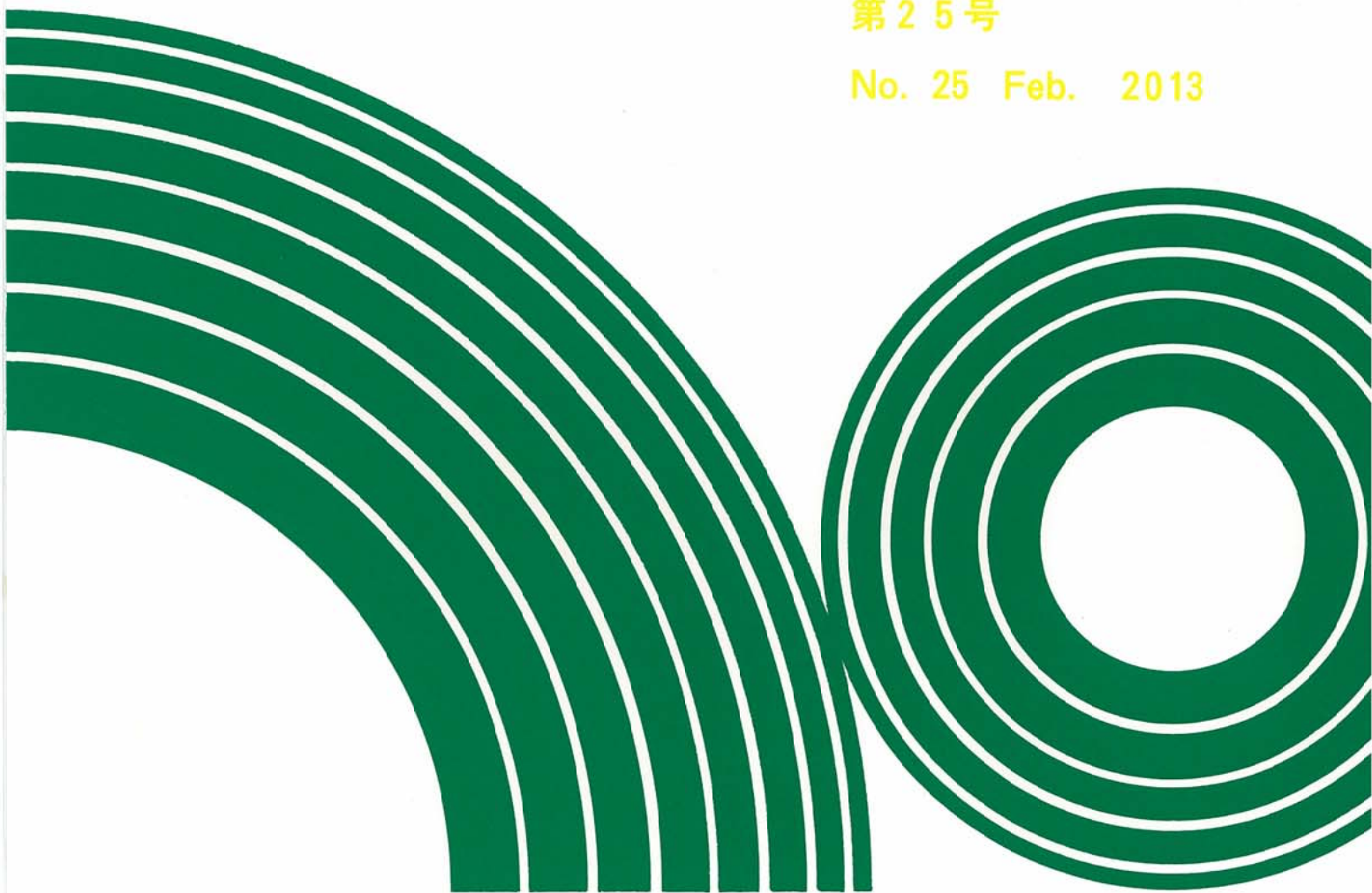
ISSN 0916-2054

理工学総合研究所 研究報告

Science and Technology

第25号

No. 25 Feb. 2013



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

2013 February

Annual Reports by Research Institute for Science and Technology
ISSN 0916-2054 Science and Technology (Higashiosaka, Osaka)

No. 25

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

HIROSHI UDA

宇田 宏

The Head of

Research Institute for Science and Technology

Printed in Kinki University, Printing Department

CONTENTS

The long-range interactions between 2 quasi-line solitons: Solutions to the Davey-Stewartson I equation Takahito Arai	1
The observation of isocyano cobalt(III)-Schiff base complexes Zhong Yu, Takayoshi Kuroda-Sowa, Akihiro Okamoto, Atsuhiro Nabei, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa	11
Parameters identification for Interior Permanent Magnet Synchronous Motor driven by sensorless control Manabu Kosaka and Hiroshi Uda	21
Purification of Water by Aquatic Plants Katsuhito Morimitsu and Tatsuo Kawahigashi	31
淀水系河川水中の溶存希土類元素の地球化学的研究 Geochemical studies on the dissolved rare earth elements in the Yodo River system Yuzuru Nakaguchia, Junya Kabuki, Harue Masuda and Takeshi Nakajo	37
マクスウェルの電磁気学と物理教育 Maxwell's Treatise and Physics Education Masayoshi Kiguchi and Yasushi Kondo	49
Talks given at RIST Colloquium	57
Annual Reports of RIST	59

Talks

given at

RIST Colloquium

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. 312 March 6, 2012

近畿大学の発展と共に過ごした30年

湯浅学

近畿大学理工学総合研究所

Abstract:

湯浅所長は1982年に本学に赴任されて以来30年間の長きにわたり近畿大学の学生の教育と研究に携わって来られましたが、本年3月をもって御退官されることとなりました。今回が本学での最後の講演となります。多数の皆様の御来聴を頂けますようご案内申し上げます。

No. 313 November 21, 2012

大阪東部地域と連携した近大発・金型プロジェクト

西藪和明

近畿大学理工学部

Abstract:

本講演は、文部科学省「平成 24 年度 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」に選定された研究プロジェクト「大阪東部地域連携による先進的な金型技術の高度化研究」について、その概要を説明させていただきます。

本研究は、大阪東部地域の金属プレス・プラスチック射出成形・鋳造の金型製造業や川下企業の要請に対して、暗黙知の金型技術をデジタル化し地域の財産として継承し、これを研究者の専門分野と関連付け、金型の材料・設計・製造の先進的な研究と教育により地域で活躍できる金型人材を育て、大阪東部地域が金型産業の拠点として維持できるよう、地域と大学が共に発展する環境を提供するという、地域密着型のプロジェクトです。

Annual Reports of RIST

This report describes researches performed from April 2011 through March 2013 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 2011 – March 2013

Division	Project Theme	Representative	Researchers
1	Study on various dynamical systems in space and earth science	M. Yuasa	T. Arai (RIST) I. Sano (Dept. of Information) M. Yasumoto (Faculty of Applied Sociology) M. Nakata (Faculty of Applied Sociology)
2	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)
3	What is the modern-physics in general education in university	M. Kiguchi	Y. Kondo (Dept. of Physics)
4	On the movement of chemical substances in macro-environment	T. Kawahigashi	Y. Nakaguchi (Dept. of Chemistry) H. Yamazaki (Dept. of Life Science) T. Minami (Dept. of Life Science)

平成 23, 24 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

- 新居 毅人 (理工学総合研究所)
佐野 到 (理工学部情報学科)
中田 真木子 (総合社会学部総合社会学科環境系専攻)
保本 正芳 (総合社会学部総合社会学科環境系専攻)

2. 総括

本プロジェクト研究では、それぞれ下記の様な分担研究を行った。

- (1) 新居は、空間2次元で可積分な方程式である Kadomtsev-Petviashvili 方程式および Davey-Stewartson 方程式に注目し、line soliton, periodic soliton, quasi-line soliton が関連するソリトン間の相互作用についての研究を行った。研究成果は下記の[1]～[5]である。
- (2) 佐野と中田は、大気エアロゾル特性解明のため、1)衛星からのエアロゾル導出、2)地上計測器を用いたエアロゾル計測、3)エアロゾル特性を利用した PM2.5 濃度推定、4)SEM-EDX を用いた個別エアロゾル粒子解析。特に項目2において、近畿大学及び米国 NASA が主体となり、西日本、並びに大阪地区でエアロゾル集中観測 (DRAGON-Japan 2012)を 2012 年春期に(一部計測サイトは 2013 年春期まで)実施した。研究成果は下記の [6]～[22]である。
- (3) 保本は、文系学部での学生が、主体的に情報分野の科目を受講し、環境情報処理 (環境データ解析, 衛星データ処理等)が行えるように、授業運営方法の工夫・検討を行った。研究成果は下記の [23]～[25]である。

3. 研究成果

- [1] T. Arai, Resonant interaction between two y -periodic solitons: Solutions to the Davey-Stewartson I equation, Sciences and Technology, No. 23, pp. 11-17, 2011
- [2] M. Tajiri and T. Arai, Quasi-line soliton interactions of the Davey-Stewartson I equation: on the existence of long-range interaction between two quasi-line solitons through a periodic soliton, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 44, 235204, 2011
- [3] M. Tajiri and T. Arai, On existence of parameter-sensitive region: quasi-line soliton interactions of the Kadomtsev-Petviashvili I equation, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 44, 335209, 2011

- [4] T. Arai, The quasi-line soliton: Solutions to the Davey–Stewartson I equation, *Sciences and Technology*, No. 24, pp. 25–31, 2012
- [5] 田尻昌義, 新居毅人, Quasi-line soliton interactions: KP I 及び DS I 方程式の解, 京都大学数理解析研究所講究録「非線形波動現象の研究の新たな進展」, 1800, 107, 2012
- [6] Itaru Sano, Sonoyo Mukai, Makiko Nakata, Nobuo Sugimoto, Brent N. Holben, Local distribution of PM_{2.5} concentration over Osaka based on space and ground measurements, 2012, *Proc. SPIE*, vol. 8534, 85340C, doi: 10.1117/12.974434.
- [7] Makiko Nakata, Itaru Sano, Sonoyo Mukai, Individual particle analysis in suburban Osaka, 2012, *Proc. SPIE*, vol. 8534, 85340S, doi: 10.1117/12.974429.
- [8] Sonoyo Mukai, Itaru Sano, Makiko Nakata, Algorithms for radiative transfer simulations for aerosol retrieval, 2012, *Proc. SPIE*, vol. 8534, 85340T, doi: 10.1117/12.974430.
- [9] Nick Schutgens, Makiko Nakata and Teruyuki Nakajima, Estimating Aerosol Emissions by Assimilating Remote Sensing Observations into a Global Transport Model, 2012, *Remote Sens.*, 4(11), 3528–354, doi:10.3390/rs4113528.
- [10] Itaru Sano, Sonoyo Mukai, Brent N. Holben, Makiko Nakata, M. Yonemitsu, N. Sugimoto, T. Fujito, T. Hiraki, N. Iguchi, K. Kozai, M. Kuji, K. Muramatsu, Y. Okada, Y. Okada, Y. Sadanaga, S. Tohno, Y. Toyazaki, K. Yamamoto, DRAGON–West Japan campaign in 2012: Regional aerosol measurements over Osaka, 2012, *Proc. SPIE*, vol. 8523, 8523–55.
- [11] Makiko Nakata, Sonoyo Mukai, Itaru Sano, Yuzuru Nakaguchi, Brent N. Holben and Nobuo Sugimoto, DRAGON–Osaka Experiment with Local pollutants and long-range transported Asian aerosols, 2012, *Proc. SPIE*, vol. 8523, 8523–54.
- [12] Sonoyo Mukai, Takuma Yokomae, Itaru Sano, Makiko Nakata, 2012, Interpretation of aerosol events in terms, *Proc. IEEE/IGARSS*, 978–1–4637–1159–5, pp.2548–2549.
- [13] Makiko Nakata, Tomio Nakano, Itaru Sano, Sonoyo Mukai, Spatial-temporal variation of atmospheric particles in local scale, 2012, *Proc. IEEE/IGARSS*, 978–1–4637–1159–5, pp.2554–2555.
- [14] Makiko Nakata, Itaru Sano and Sonoyo Mukai, Estimation of particulate matter based on the classification of aerosol properties, 2012, 近畿大学・理工学総合研究所・紀要・*Science and Technology*, No 24, pp33–37.
- [15] Sonoyo Mukai, Takuma Yokomae, Itaru Sano, Makiko Nakata and Alexsnder Kohkanovsky, Multiple scattering in a dense aerosol atmosphere, 2012, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 5, 881–907.
- [16] Takuma Yokomae, Makiko Nakata, Itaru Sano and Sonoyo Mukai, Size distribution model

- for aerosols, 2012, *NAIS Journal*. vol.7, 22-25.
- [17] Makiko Nakata, Itaru Sano and Sonoyo Mukai, Relationship between AOT and PM based on multi-measurements and model simulations, 2012, *NAIS Journal*, vol.7, 17-21.
- [18] Makiko Nakata, Tomio Nakano, Takaaki Okuhara, Itaru Sano and Sonoyo Mukai, Estimation of particulate matter from simulations and measurements, 2011, *Proc. SPIE*, vol. 8177, 8177-48.
- [19] Sonoyo Mukai, Takuma Yokomae, Itaru Sano and Makiko Nakata, The successive scattering in radiative transfer theory and its application for aerosol retrieval, 2011, *Proc. SPIE*, vol. 8177, 8177-17.
- [20] Itaru Sano, Sonoyo Mukai, Makiko Nakata, Brent N. Holben, and Nobuyuki Kikuchi, Optical properties of biomass burning aerosols during Russian forest fire events in 2010, 2011, *Proc. SPIE*, vol. 8177, 8177-15.
- [21] Makiko Nakata, Takuma Yokomae, Toshiyuki Fujitob, Itaru Sano and Sonoyo Mukai, Characterization of aerosols based on the simultaneous measurements, 2011, *Proc. IEEE/IGARSS*, 978-1-4577-1005-6/11, pp.4164-4167.
- [22] Itaru Sano, Sonoyo Mukai, Makiko Nakata, Brent N. Holben, and Nobuyuki Kikuch, Retrieval of biomass burning aerosols with combination of near-UV and near-IR polarization, 2011, *Proc. IEEE/IGARSS*, 978-1-4577-1005-6/11, pp.4026-4029.
- [23] 田中晃代, 保本正芳: 学生主導型フィールド学習と支援プログラムの導入にむけて, 近畿大学総合社会学部紀要, Vol.1, No.1, pp.43-48, 2011.
- [24] 大野司郎, 保本正芳, 小川善弘, 久 隆浩: ICT 利用による環境教育の実践, ICT 利用による教育改善研究, pp.26-27, 2011.
- [25] 保本正芳: 文系学生のためのプログラミング教育教材の開発, 近畿大学総合社会学部紀要, Vol.1, No.2, pp.25- 29, 2012.

平成23, 24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 (理工総合研究所・教授)
共同分担者(兼任)： 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・准教授)
大久保貴志 (理学科化学コース・准教授)

(3) 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。

分担課題(1)：アニオンテンプレート法による新規なCu(I)-エチレン配位高分子の構築 (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興味を持たれている。しかしながら、Coin metal (Cu(I), Ag(I), Au(I))のエチレン付加体は極めて熱、空気、水分などに不安定であり、なかでもCu(I)-エチレン錯体はその置換活性な性質から、単離・単結晶化が困難であり、これまで合成および構造的特徴付けがなされていないのが現状である。本研究では、Cu(I)イオンと多座窒素配位子である4,4'-ビピリミジン(bpm)およびその類縁配位子であるMe₂bpmを用いて、アニオンテンプレート法により、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を自己集積化させることを試みた。以下にその研究成果を示す。

(a) Cu(I)-bpm錯体：C₂H₄下、MeOH中、[Cu(CH₃CN)₄]BF₄とbpmを反応させると、メタラカリックス[3]構造が二次元シート状に繋がられた二次元Cu(I)-エチレン付加体{[Cu₄(bpm)₃(C₂H₄)₃(CH₃OH)](BF₄)₄•2H₂O•3CH₃OH}_n (1)が生成することを見出し、その空孔内にBF₄⁻が捕捉されることを明らかにした。同様にBF₄⁻、ClO₄⁻、NO₃⁻およびPF₆⁻を対アニオンとする出発Cu(I)錯体とbpmをMe₂CO中において反応させると、錯体1とは異なり、空孔内にBF₄⁻あるいはClO₄⁻が捕捉された一次元はしご型構造を有する{[Cu₃(bpm)₂(C₂H₄)₂](BF₄)₃}_n (2)および{[Cu₃(bpm)₂(C₂H₄)₂](ClO₄)₃}_n (3)、一次元ジグザグ鎖構造を有する{[Cu₂(bpm)(C₂H₄)](NO₃)₂}_n (4)、さらにH₂OとPF₆⁻が捕捉された三次元カラム状構造を有する{[Cu₆(bpm)₆](PF₆)₆•2H₂O}_n (5)が自己集積化することを明らかにした。またAr下、MeOH中において[Cu(CH₃CN)₄]BF₄とbpmを反応させた後、C₂H₄を通気すると錯体1とは異なり、2つのメタラカリックス[3]構造がお互い組みあった三次元構造が形成され、その空孔内にSiF₆²⁻を捕捉した{[Cu₂(bpm)₂]SiF₆}_n (6)が生成することを明らかにした。以上、6種のCu(I)-bpm錯体の自己集積化において、対アニオンがアニオンテンプレートとして大きく機能していることを実証した。これらの研究成果は、学術論文(8)として発表した。

(b) Cu(I)-Me₂bpm/C₂H₄：bpmの6,6'-位にMe基を導入したMe₂bpmを用いて同様の実験を行った。錯体1と同様、C₂H₄下、MeOH中において、BF₄⁻およびClO₄⁻を対アニオンとする出発Cu(I)錯体とMe₂bpmを反応させると、それぞれ{[Cu₄(Me₂bpm)₃(C₂H₄)₃(CH₃CN)](BF₄)₄•0.33CH₃OH}_n (7)および{[Cu₄(Me₂bpm)₃(C₂H₄)₃(CH₃OH)_{0.33}](ClO₄)₄}_n (8)が自己集積化した。錯体7, 8は錯体1と同様、メタラカリックス[3]構造が繋がられた二次元シート構造を有し、錯体7は空孔内にBF₄⁻とMeOHを、錯体8はClO₄⁻を捕捉しており、これらの結果は先の錯体1~6に加えて、数少ない優れたアニオンレセプターとなりうることを明らかにした。これらの研究成果は、学術論文(10)として発表した。

分担課題(2)：大きな協同効果を示す鉄スピントスオーバー(SCO)錯体の高機能化

(黒田担当部分)

分子双安定性の代表的な例である Spin-crossover(SCO)現象は、スピン状態が物理的外部条件で相互変換する現象のことであり、ヒステリシスを有することから記録媒体やメモリーなどへの応用が期待されている。これまでに知られている SCO 錯体は Fe(II)錯体が圧倒的に多く、中でも窒素系配位子による N₆ 配位環境のものが多く報告されている。一方、当研究室ではこれまで N₄O₂ 型配位環境を有する [Fe(qnal)₂]系における急峻な SCO 挙動を報告してきた。本研究では、Hqnal 配位子の誘導体である Hqnal-12 やカルボキシル基を有する H₂qsalc 配位子を用いることにより、配位子間相互作用が Fe(II)錯体の SCO 挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

ナフタレン環を有する N₂O 型配位子 Hqnal-12 を用いることにより、[Fe^{II}(qnal-12)₂]-2C₆H₆ (**1**) が得られ、その構造を単結晶 X 線構造解析により決定した。錯体 **1** の磁化率の温度依存性を測定した結果、 $c_M T$ 値は 300 K において 3.27 cm³Kmol⁻¹ を示しさらに温度を下げていくと 140 K 以下から $c_M T$ 値が緩やかに上昇し、9 K で極大値 4.4 cm³Kmol⁻¹ を示した後、5 K で 3.98 cm³Kmol⁻¹ まで減少した。**1** は SCO を示さず、これはナフタレン環同士の π - π 相互作用の影響により鉄イオン周りの配位構造が歪んでいるためであると考えられる。

一方、カルボキシル基を有する N₂O 型配位子 H₂qsalc を用いて得られた錯体は [Fe^{II}(Hqsalc)₂] (**2**)であった。**2** は 100 K 及び 300 K での粉末 X 線構造解析により構造を決定した。パッキング構造から、**2** は 100 K 及び 300 K においても、隣り合う分子と互いに、カルボン酸部位の酸素原子と Fe(II)に配位している酸素原子の相補的な水素結合により二量体を形成している。また二量体の末端のカルボキシル基は隣の二量体の配位酸素と水素結合することにより、二次元的なネットワークを形成していることがわかった。錯体 **2** の磁化率の温度依存性を測定した結果、昇温測定において 150 K で急激に $c_M T$ 値が上昇し、降温測定においても 129 K で急激に $c_M T$ 値が低下し 21 K のヒステリシスを有する Spin-crossover 挙動が観測された。さらに 5 K までの急冷後の昇温測定により 70 K 以下で High-spin 状態が観測された。これは低温で High-spin 状態が安定に存在できることを示唆している。これらの研究成果を学術論文(4)として発表した。

分担課題(3)：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氣的性質

(末永担当部分)

酸化還元活性であるカテコラート配位子は、遷移金属に配位することで分子内電子移動が起こり、原子価互変異性を示す事が知られている。このような金属錯体をもちいた双安定性化合物は多様な分子設計が可能であり、将来の分子デバイスへの応用が期待されている。本研究では、レドックス部位を複数有するカテコラート配位子を合成し、その磁氣的性質を明らかにすることを目指した。

(a) Co三核錯体・Co四核錯体の合成と構造：アルデヒド基を有するカテコールと *p*-フェニレンジアミンのシッフ塩基反応からビスカテコールを合成した後、さらに酢酸コバルトを反応させる事により、[Co₃(phen)₃(Biscat)₂] (**1**) (phen: 1,10-phenanthroline, Biscat: 1,4-*p*-phenylenediamino-bis(2,3-dihydroxy)benzaldazine)の組成からなる三核錯体と [Co₄(DMphen)₄(Biscat)₃] (**2**) (DMphen: 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline, Biscat: 1,4-*p*-phenylenediamino-bis(2,3-dihydroxy)benzaldazine)の組成からなる四核錯体を得た。単結晶X線構造解析の結果、錯体(**1**)はN₄O₂で配位した中心のCo 1つと N₃O₃で配位した両末端のCo 2つが存在し、Coイオン間をビスカテコールが架橋した構造をとっていた。すべてのCoイオンは二価であり、phenが1分子とビスカテコールの4つの水酸基のうち3つが脱プロトンし、カテコラートアニオンとして配位していた。錯体(**2**)も同様にCoイオン間をビスカテコールが架橋配位し、両末端のCoはN₃O₃、内側2つのCoは、N₄O₂で四核錯体をとっていた。SQUIDによる温度可変における磁気挙動を追跡したところ、高スピン型のCo(II)イオン

の典型的な挙動を示すことが明らかになった。

(b) 単核Co錯体の二核化反応：Co(II)二核錯体を合成する別法として、単核Co(II)錯体のシッフ塩基反応を試みた。単核錯体の単結晶X構造解析から $[\text{Co}(\text{phen})_2(\text{Sq})](\text{BF}_4)$ (**3**) (Sq: 2,3-dihydroxybenzaldehyde)の組成を有したCo(II)高スピン型であることがわかった。カテコラートは1電子酸化されたセミキノン (Sq) として配位していた。この単核錯体と*p*-フェニレンジアミンをメタノール中で反応させた結果、濃茶色の沈殿物が得られた。元素分析の結果から、目的の二核錯体の生成を確認できた。SQUIDによる温度可変の磁気挙動から高スピン型Co(II)イオンの挙動をとっていることがわかったが、単結晶は得られていない。

(c) Co三核錯体の合成：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1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane (triphos)を用いた結果、元素分析値からトリフェニレン環に不対電子が1個あるCo(III)三核錯体として単離することに成功した。

分担課題(4)：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

(大久保担当部分)

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) 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配位高分子の合成：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。

(b) 混合原子価配位高分子のキャリア輸送特性：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 $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(\text{n-Bu}_2\text{dtc})_2]_n$ である。キャリア移動度は $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い値を示し、更に異常に長い光励起キャリア寿命を有することも明らかになった。また、この化合物はディスオーダーしたテトラヘドラル構造を有する銅一価イオンの変位に起因する強誘電的な挙動も確認している。現在、上記の長寿命キャリアが生成する理由として、強誘電

性骨格による励起子ボア半径の増大によるものではないかと考え、新しい太陽電池材料としての可能性を模索している。

(c) 混合原子価配位高分子の色素増感太陽電池への応用：本研究では最近上記の混合原子価配位高分子が色素増感太陽電池の色素として利用できることを見いだした。これら配位高分子が色素増感太陽電池として利用できる大きな理由として可視領域に強い吸収を有することが挙げられる。通常、銅錯体のd-d遷移は禁制遷移であるため吸収は非常に小さい。しかしながら、ジチオカルバミン酸を配位子とした銅(II)錯体では前述の理由により、d軌道と配位子のHOMOが大きく混成し、d電子の非局在化がおこっている。そのために電子遷移の禁制が弱められ可視領域に非常に強い吸収を示す。本研究の配位高分子は、上述のジチオカルバミン酸単核銅錯体を、更にHOMOのエネルギーレベルが近接した臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)で架橋しているために、よりd電子の非局在化が起こり、その結果可視領域の吸収は単核錯体に比べて大きくなる。この様なd電子の非局在化が通常の銅錯体にはない強い可視領域での吸収を実現し、太陽電池における短絡電流密度の増大に寄与している。

(d) 混合原子価配位高分子のバルクヘテロ型太陽電池への応用：有機薄膜太陽電池の一つとしてドナー性有機ポリマーとアクセプター性分子からなるバルクヘテロ型太陽電池が知られている。バルクヘテロ型薄膜太陽電池は製造プロセスが単純であり、またすでに市場に出回っている有機エレクトロルミネッセンス (EL) の封止技術なども応用できるため、実用化への期待が高まっている。本研究では上記で合成した混合原子価配位高分子 $[\text{Cu}_5\text{I}_3(\text{Pip-dtc})_4]_n$ をバルクヘテロ型薄膜太陽電池の添加剤として加えることで短絡電流密度が増大し、効率が向上することを見いだした。ドナー性ポリマーであるP3HTとアクセプター性分子PCBMを溶かした溶液に $[\text{Cu}_5\text{I}_3(\text{Pip-dtc})_4]_n$ を添加し、導電性ポリマーPEDOT-PSSを塗布した透明電極ITO上にスピコート法にて成膜し、バルクヘテロ型薄膜太陽電池を作製したところ、従来のP3HTとPCBMからなるバルクヘテロ型薄膜太陽電池に対して約50%の光電変換効率の増大が確認された。現在のところ、本研究のバルクヘテロ型薄膜太陽電池では添加した配位高分子は増感色素として機能していると考えている。すなわち、 $[\text{Cu}_5\text{I}_3(\text{Pip-dtc})_4]_n$ のHOMOは-5.3 eVとP3HTのHOMO (-5.1 eV) より低く、LUMOは-4.3 eVとPCBMのLUMOより高い。このため、配位高分子上で光照射によって生じたホールと電子は、P3HTのHOMOおよびPCBMのLUMOにそれぞれ受け渡されることで、電荷分離効率の向上が実現したものと考えている。実際、PCBMよりも低いLUMOを有する配位高分子を用いた際は短絡電流密度が減少し、変換効率が小さくなることを確認している。以上のことから、本研究で合成した配位高分子を添加剤として加えることで従来のバルクヘテロ型太陽電池の光電変換効率を大きく改善できる可能性があることが示唆された。

(4) 本プロジェクト研究に関連した主な研究成果 (2011-2012)

(a) 学術論文：

(1) 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.*, 2011, **40**, 2218-2224.

(2) Intervalence charge-transfer system by 1D assembly of new mixed-valence octanuclear $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ cluster units, T. Okubo, H. Kuwamoto, K. H. Kim, S. Hayami, A. Yamano, M. Shiro, M. Maekawa, and T. Kuroda-Sowa, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2708-2710.

(3) Synthesis and conducting properties of a new mixed-valence Cu(I)-Cu(II) 1-D coordination polymer bridged by morpholine dithiocarbamate, K. H. Kim, T. Ueta, T. Okubo, S. Hayami, H. Anma, K. Kato, T.

Shimizu, J. Fujimori, M. Maekawa, and T. Kuroda-Sowa, *Chem. Lett.*, 2011, **40**(10), 1184-1186.

(4) Effects of weak interactions on spin crossover properties of iron(II) complexes with extended π -conjugated Schiff-base ligands, T. Kuroda-Sowa, K. Kimura, J. Kawasaki, T. Okubo, and M. Maekawa, *Polyhedron*, **30**(18), 2011, 3189-3192.

(5) 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.

(6) Synthesis and characterization of a tri-nuclear Co(II) complex with a bis(catecholate) ligand, Y. Suenaga, Y. Nakaguchi, Y. Fujishima, H. Konaka, and K. Okuda, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 440-443.

(7) Syntheses, crystal structures and electrochemical properties of bis(catechol)s with acetylene group, Y. Suenaga, Y. Hirano, Y. Umehata, K. Kamei, and M. Maekawa, *近畿大学理工学総合研究所研究報告*, 2011, **23**, 23-33.

(8) Framework dimensionality of copper(I) coordination polymers of 4,4'-bipyrimidine controlled by anions and solvents, M. Maekawa, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, and S. Kitagawa, *CrystEngComm*, 2012, **14**(4), 1345-1353.

(9) Syntheses, crystal structures, spectroscopic characterization and unusual thermal robustness of mono- and dinuclear Iridium(III) hydride complexes of 2,2'-bipyrimidine, M. Maekawa, Y. Kubo, K. Sugimoto, T. Minematsu, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, and M. Munakata, *Polyhedron*, 2012, **40**(1), 145-152.

(10) Structural controls of 2-D sheet copper(I) ethylene and carbonyl coordination polymers directed by anions and solvents, M. Maekawa, T. Tominaga, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, and S. Kitagawa, *CrystEngComm*, 2012, **14**(18), 5955-5962.

(11) Dye-sensitized solar cells with new one-dimensional halide-bridged Cu(I)-Ni(II) heterometal coordination polymers containing hexamethylene dithiocarbamate ligand, T. Okubo, N. Tanaka, H. Anma, K. H. Kim, M. Maekawa, and T. Kuroda-Sowa, *Polymer*, 2012, **4**, 1613-1626.

(12) Synthesis of a New Mixed-valence Decanuclear Cu(I)-Cu(II) Cluster with a Hexamethylene Dithiocarbamate Ligand, T. Okubo, N. Tanaka, M. Maekawa, and T. Kuroda-Sowa, *近畿大学理工学総合研究所研究報告*, 2012, **24**, 53-57.

(13) 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.*, in press (DOI: 10.1039/c2cc37137e).

(14) 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.*, in press (DOI: 10.1039/c2dt32649c).

(15) Air-stable cyclohexasulfur as cocrystal, K. Sugimoto, H. Uemachi, M. Maekawa, A. Fujiwara, *Cryst. Growth Des.*, in press (DOI: 10.1021/cg301526f).

(b) 学会発表：

- (1) 水素結合ネットワークを有するFe(II)SCO錯体の構造とヒステリシス挙動 (近畿大理工・近畿大理工総研・高輝度光科学研究センター)○木村佳樹・増田隆之・大久保貴志・前川雅彦・杉本邦久・黒田孝義, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, 口頭発表(3A3-29).
- (2) ジチオカルバミン酸誘導体を架橋配位子とした三次元混合原子価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・阪大院工)○大久保貴志・田中直也・金 敬鎬・犬塚淑恵・関 修平・佐伯昭紀・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, 口頭発表(4A3-12).
- (3) bpb架橋配位子により構築された鉄チオシアナト金属錯体のフレームワーク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・鈴木詩織・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, ポスター発表(1PB-073).
- (4) ビピリミジン系架橋配位子を用いた新規なIr(III)ヒドリド錯体の合成および構造 (近畿大理工・近畿大理工総研)○久保有希実・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, ポスター発表(1PB-110).
- (5) 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91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, ポスター発表, (1PB-132).
- (6) ビピリミジン系配位子により構築された新規なCu(I)配位高分子の合成, 構造および性質 (近畿大理工・近畿大理工総研)○南野 愛・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 日本化学会第91春季年会, 平成23年, 神奈川大学横浜キャンパス, 1ポスター発表(1PB-133).
- (7) ジチオカルバミン酸誘導体を用いた新規一次元混合原子価配位高分子の構造および電気伝導性 (近畿大理工・JSTさきがけ)○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91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, ポスター発表(1PB-140).
- (8) ジチオカルバミン酸を用いたCu(I)-Cu(III)混合原子価二次元配位高分子の合成と電子状態 (近畿大理工・JSTさきがけ)○桑本紘安・金 敬鎬・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, ポスター発表(1PB-141).
- (9) ジチオカルバミン酸誘導体を用いた混合原子価配位高分子の結晶構造, 伝導性および色素増感太陽電池への応用 (近畿大理工・JSTさきがけ) ○田中直也・山田武史・金 敬鎬・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, ポスター発表(1PB-142).
- (10) 新規臭素架橋Cuクラスターの構造とその物性 (近畿大理工・JSTさきがけ) ○少路 巧・金 敬鎬・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第91春季年会, 平成23年3月, 神奈川大学横浜キャンパス, ポスター発表(1PB-143).

- (11) Silver(I) coordination complex with porous structure consist of bulky thiophenylether substituted aromatic compounds, ○Y. Suenaga, The 242nd. American Chemical Society National Meeting, Denver, USA, Aug.28-Sep.1, 2011, Poster, Paper ID 10359.
- (12) 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影響 (近畿大理工・近畿大理工総研・高輝度光科学研究センター)○黒田孝義・木村佳樹・杉本邦久・江里口実嘉・大久保貴志・前川雅彦, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, 口頭発表(1Ba-06).
- (13) アニオンラジカルを配位子とする初めてのCu(I)-エチレン錯体の合成, 構造およびキャタリゼーション (近畿大理工総研・近畿大理工)○宮崎武志・前川雅彦・大久保貴志・宗像恵・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(1PA-09).
- (14) アニオンおよび溶媒に導かれた4,4'-ビピリミジン類を配位子とする新規なCu(I)配位高分子の自己組織化 (近畿大理工総研・近畿大理工)○南野 愛・前川雅彦・大久保貴志・宗像 恵・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(1PA-91).
- (15) TCNQを層間に取り込んだ二次元銅配位高分子の構造および電気伝導性 (近畿大理工・近畿大理工総研)○安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(1PB-08).
- (16) ピリジン系化合物を軸配位子とする平面性tetra-Sciff塩基Fe錯体の合成と磁気的特性 (近畿大理工・近畿大理工総研)○山野正貴・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(2PA-58).
- (17) ビピリミジン系多座窒素配位子を有する新規なイリジウム(III)ヒドリド錯体の合成と構造化学的特徴付け (近畿大理工総研・近畿大理工)○久保有希実・前川雅彦・大久保貴志・宗像恵・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(2PA-88).
- (18) チオシアン酸鉄(III)と架橋配位子bpbによって構築される新規梯子型一次元錯体の構造と物性 (近畿大理工・近畿大理工総研)○増田隆之・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(2PA-102).
- (19) ジチオカルバミン酸誘導体を用いた混合原子価配位高分子の結晶構造, 伝導性および色素増感太陽電池への応用 (近畿大理工・近畿大理工総研)○田中直也・犬塚淑恵・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(2PB-11).
- (20) 新規ヨウ素架橋配位高分子の結晶構造と物性 (近畿大理工・近畿大理工総研)○少路 巧・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(2PB-16).
- (21) ビスカテコールからなるCo多核錯体の合成と性質 (近畿大理工)○中口祐樹, 末永勇作, 増田隆之, 黒田孝義, 第61回錯体化学討論会, 2011年9月, 岡山理科大学, ポスター発表(2PA-080).
- (22) オクタ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 (近畿大理工)○安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, 口頭発表(1G2-01).

- (23) 強誘電性配位高分子のキャリア輸送特性 (近畿大理工・阪大院工)○大久保貴志・徳川健太・安間晴穂・関 修平・佐伯昭紀・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, 口頭発表(1G2- 02).
- (24) 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様々なCu(I)-エチレン錯体の合成および構造 (近畿大理工総研・近畿大理工)○前川雅彦・宮崎武志・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, 口頭発表(1G2-37).
- (25) 多座窒素配位子を用いた新規なCu(I)-エチレン錯体の合成, 構造および性質 (近畿大理工総研・近畿大理工)○南野 愛・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 076).
- (26) フェナジンから誘導された新規S 字型6座配位子による新規鉄二価多核錯体の合成と磁性 (近畿大理工・近畿大理工総研・高輝度光科学研究センター)○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92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 080).
- (27) 多座窒素配位子を有する新規なIr(III)ヒドリド錯体の合成, 構造および性質 (近畿大理工総研・近畿大理工)○久保有希実・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 085).
- (28) ジペンチルジチオカルバミン酸銅を配位子とした新規混合原子化配位高分子の結晶構造および伝導性 (近畿大理工)○徳川健太・安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 107).
- (29) Tetra-Schiff 塩基配位子とピリジン系化合物からなるFe(II)錯体の合成と磁気特性 (近畿大理工)○山野正貴・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 111).
- (30) ポリエーテル基を有するsalophen- Fe(II)錯体によるゲストカチオン取り込みとそれに伴う磁性の変化 (近畿大理工)○雄埜敦史・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 112).
- (31) 三座シッフ塩基配位子を用いた新規Mn 多核クラスターの合成と磁性 (近畿大理工・近畿大理工総研)○新家直弥・増田隆之・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 113).
- (32) ジチオカルバミン酸配位高分子を用いたバルクヘテロ接合型太陽電池の開発 (近畿大理工)○中谷研二・安間晴穂・田中直也・金 敬鎬・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 139).
- (33) ジチオカルバミン誘導体を用いた三次元配位高分子の電気伝導性と結晶構造 (近畿大理工)○鈴木慎平・田中直也・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(1PB- 140).

- (34) 配位高分子を用いた色素増感太陽電池の特性とその粒径依存性 (近畿大理工)○田中秀征・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第92春季年会, 平成24年3月, 慶應大学日吉キャンパス, ポスター発表(IPB-176).
- (35) ジチオカルバミン酸を配位子とした強誘電性配位高分子の結晶構造, 誘電性およびキャリア輸送特性 (近畿大理工・阪大院工)○安間晴穂・徳川健太・関 修平・佐伯昭紀・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, 口頭発表(1Ba-18).
- (36) ハロゲン化銅(I)ラダー骨格を含む配位高分子の構造, キャリア輸送特性および太陽電池への展開 (近畿大理工・北見工業大)○大久保貴志・安間晴穂・中谷研二・田中秀征・金 敬鎬・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, 口頭発表(1Ba-19).
- (37) Tetra-Schiff 塩基配位子を用いた N_4O_2 型配位構造を有するFe(II)錯体の合成と磁気的特性 (近畿大院理)○山野正貴・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(1PA-016)
- (38) 水素結合により連結されたFe(II)スピントスオーバー錯体における重水素化置換効果 (近畿大理工・近畿大理工総研)○雛埜敦史・木村佳樹・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(1PA-032).
- (39) キレート配位部位を有する三座配位子を用いた新規Mn多核錯体の合成と磁性 (近畿大理工)○新家直弥・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(1PA-080).
- (40) ピペリジンジチオカルバミン酸誘導体を用いた二次元配位高分子の結晶構造と電気伝導性 (近畿大理工)○鈴木慎平・安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(1PB-06).
- (41) 強誘電性配位高分子のインピーダンス特性 (近畿大理工・近畿大理工総研)○少路 巧・徳川健太・安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(1PB-28).
- (42) 多座窒素配位子を有する新規なCu(I)-エチレン錯体の合成, 構造および性質 (近畿大理工総研・近畿大理工)○南野 愛・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(2PA-001).
- (43) Ir(III)ヒドリド錯体を連結した新規な一次元Ir(III)-Ag(I)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)○久保有希実・前川雅彦・大久保貴志・黒田孝義・宗像 恵, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(2PA-006).
- (44) フェナジン誘導体配位子を用いた金属三核錯体の合成と磁性 (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62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(2PA-023).
- (45) ジチオカルバミン酸ニッケル錯体を用いた強誘電性配位高分子の合成および誘電性 (近畿

大理工)○徳川健太・安間晴穂・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(2PB-03).

(46) 単核Co錯体の合成とその二核Co錯体の性質 (近畿大理工)○末永勇作・猪俣成生・中口祐樹, 第62回錯体化学討論会, 2012年9月, 富山大学五福キャンパス, ポスター発表(2PA-088).

(47) Novel mono- and dinuclear Iridium(III) hydride complexes of 2,2'-bipyrimidine, ○Y. Kubo, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Valencia, Spain, 9/9-13, 2012, Poster, MS.A3-P-122.

(48) A novel 3-fold interpenetrated iron(II) framework structure with SCO property, ○T. Kuroda-Sowa, T. Masuda, T. Okubo, M. Maekawa, The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Valencia, Spain, 9/9-13, 2012, Poster, MS.A3-P-123

(49) Structural controls of Cu(I) C_2H_4 coordination polymers of 4,4'-bipyrimidine, ○M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Valencia, Spain, 9/9-13, 2012, Poster, MS.A3-P-125

(50) First Cu(I) coordination polymers of 4,4'-biquinazoline and the C_2H_4 adduct, ○A. Minamino, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, The 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Valencia, Spain, 9/9-13, 2012, Poster, MS.A3-P-128.

以 上

平成 23, 24 年度プロジェクト研究 (3) 「大学の一般教育における近代物理学の位置づけ」

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、前々回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。

前々回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、全巻の翻訳が終り、誤りを正す、特にマクスウェルが物理とはどういうものだと考えていたかを正しく捉える文章になっているかを検証する段階に入っている。

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ので、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。

平成 23 年度は、物理教育を論じるためには、物理学の存在意義がどこにあるのかを明らかにする必要があるため、19 世紀後半に実験に基づく数理物理学がどのように成立したかを論じた。ここで、19 世紀の後半、マクスウェルがトリイーズを表した頃、それに接したケンブリッジの学生たちがそれをどのように誤解したかを論じ、その後、電磁気学を作り上げた学生たちがそれとどのように格闘したかを、マクスウェルのオリジナルな理論をまとめながら論じた。

3. 研究業績

研究課題に直接関連したもの

- (1) M. Kiguchi and Y. Kondo, 2013, *Marxwell's Treatise and Physics Education*, Science and Technology, No. 25, p.49.
- (2) Y. Kondo and M. Kiguchi, 2012, *Marxwell's Approach on Coulomb's Inverse-Square Law* Science and Technology, No. 24, p. 67.

その他

近藤康

- (3) Masamitsu Bando, Tsubasa Ichikawa, Yasushi Kondo, and Mikio Nakahara, *Concatenated Composite Pulses Compensating Simultaneous Systematic Errors*, J. of the Phys. Soc. of Japan 82 (2013) 014004-1 7.
- (4) Tsubasa Ichikawa, Masamitsu Bando, Yasushi Kondo, and Mikio Nakahara, *Geometric aspects of composite pulses*, Phil. Trans. R. Soc. A 370 (2012) 4671-4689.
- (5) Elham Hosseini Lapasar, Koji Maruyama, Daniel Burgarth, Takeji Takui, Yasushi Kondo and Mikio Nakahara, *Estimation of coupling constants of a three-spin chain: a case study of Hamiltonian tomography with nuclear magnetic resonance* New Journal of Physics 14 (2012) 013043-1 15.
- (6) Tsubasa Ichikawa, Masamitsu Bando, Yasushi Kondo, and Mikio Nakahara *Designing robust unitary gates: Application to concatenated composite pulses*, Phys. Rev. A 84 (2011) 062311
- (7) Elham Hosseini LAPASAR, Kenichi KASAMATSU, Yasushi KONDO, Mikio NAKAHARA, and Tetsuo OHMI, *Scalable Neutral Atom Quantum Computer with Interaction on Demand: Proposal for Selective Application of Two-Qubit Gate* J. of the Phys. Soc. of Japan 80 (2011) 114003-1 10.
- (8) Yasushi Kondo and Masamitsu Bando, *Geometric quantum gates, composite pulses, and Trotter-Suzuki formulas*, J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 054002-1 4.
- (9) Mohammad Ali Fasihi, Shu Tanaka¹, Mikio Nakahara, and Yasushi Kondo, *Hamiltonian Determination with Restricted Access in Transverse Field Ising Chain* J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 044002-1 7.

平成 23, 24 年度プロジェクト研究

研究課題：環境に影響を与える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

環境に関わる問題は、物理・化学・生物などの作用が原因となり多岐にわたって生じる。中でも、主たる原因は化学物質が複合的に作用する場合が多く、これらの問題発生メカニズムに影響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、分担者の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、気圏・水圏・地圏の枠組みを中心とした環境に影響を与える化学物質の動態に関して総括を試みたものである。

特に、黄砂、放射線問題も取り扱い、マクロレベルでの課題解明も試みている。

以下に研究課題に関する各研究分担者の研究内容を要約する。

(3) 研究分担課題

課題（1）：水圏環境内での化学物質の動態に関し、以下の対象に分けて検討した。

水環境として浄水場施設の処理段階での水に含まれる特定イオンの変化を追跡調査した。その結果、各段階に設定されている水処理で特定イオンの増減と原因が推定できた。次に、水環境での富栄養化に対する水生植物の浄化機能を実験室レベルで多角的に調査した。その結果、使用する水生植物にもよるが、いくつかの水生植物においても富栄養化に対する浄化機能のあることがモデル実験で確認できた。

（川東龍夫 担当）

課題（2）：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継続的に調査した。黄砂を含むエアロゾル試料は 3 月 17 日から 5 月 7 日にかけて近畿 38 号館屋上でサーモサイエンティフィック社製 2022 型エアーサンプラーを用い 24 時間毎フィルター上採取した。フィルターは 1/4 にカットし、純水を加えイオン成分の抽出を行い、Dionex 社製イオンクロマトグラム ICS-1500 型にて SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の分析を行った。その結果、東大阪市上空大気中の人為起源の指標と考えられる非海塩性硫酸イオン（ $\text{nss}\cdot\text{SO}_4^{2-}$ ）は NH_4 や K^+ と有意な正の相関性を示し、ともに人為起源である可能性が示唆された。また、 Pb については、同位体（ ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb ）の分析を行い、同位体比を解析した結果、東大阪市上空大気はロシアや韓国を起源にして可能性が示唆された。

（中口 讓 担当）

課題（3）：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。

さらに、福島第一原発事故によって排出された放射性核種による放射能汚染は、環境中の物質循環のトレーサーとしても有用だと考えることが出来る。そのような観点から、本研究では福島第一原発に起因する放射能汚染の環境動態についても解析した。

（山崎秀夫 担当）

課題（4）：福島第一原発事故では拡散した放射性セシウムとストロンチウムを除去することが大きな課題である。カリウムとセシウム、カルシウムとストロンチウムは化学的性質が似ており同じように生体内へ取込まれることから、植物へ吸収させて除去する方法が考えられる。本研究では近大薬草園という限られた敷地内に生息する一年生植物 18 種と多年生植物 45 種類の葉に含まれるカリウムとカルシウム含量を測定し、最もセシウム・ストロンチウムを吸収しやすい植物を検討することを目的としている。現在まで、カリウムは 1 年草でシロザ (*Chenopodium album*)、多年草でオオムラサキツユクサ (*Tradescantia virginiana*)、カルシウムは 1 年草でイチビ (*Abutilon avicennae*)、多年草でクズ (*Pueraria lobata*) が最も含量が高かった。今後、季節的な違いなども加味してさらに検討したい。

（南 武志 担当）

（4）研究業績

- 1) K.Yanagida, T.Kawahigashi:Ionic behavior of treated water at a water purification plant, *Science and Technology*, **24**, 39-43(2012)
- 2) K.Morimitsu, T.Kawahigashi:Purification of Water by Aquatic Plants, *Science and Technology*, in press
- 3) 中口譲、株木純也、益田晴恵、中条武司:淀水系河川水中の溶存希土類元素の地球化学的研究、近畿大学理工学総合研究所研究報告、印刷中
- 4) 中口譲、冬野正史、山中康平、益田晴恵、中条武司:淀川水系のスペシエーション、近畿大学理工学総合研究所研究報告、**23**, 59-65(2011)
- 5) 中口譲、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)－溶存態生体活性微量金属の鉛直分布－、*日本海水学会誌*、**64**、99-108(2010)
- 6) 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)

- 7) 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(2-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-、日本海水学会誌、**64**、17-224(2010)
- 8) 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)
- 9) E. Hirakawa, A. Murakami-Kitase, T. Okudaira, J. Inoue, H. Yamazaki, S. Yoshikawa: The spatial and temporal distribution of spheroidal carbonaceous particles from sediment core samples from industrial cities in Japan and China, *Environ. Earth Sci.*, **64**, 833-840 (2011)
- 10) M. Ishida, R. Nakagawa, K. Umetsu, M. Sugimoto, Y. Yamaguchi, H. Yamazaki: Geographical distribution of radionuclides released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident in the metropolitan area, Japan, *Proceedings of "International Symposium on Environmental Monitoring and Dose Estimation of Residents After Accident of TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Stations"*, in press
- 11) R. Nakagawa, M. Ishida, D. Baba, S. Tanimoto, Y. Okamoto, H. Yamazaki: Spatial and temporal distribution of ^{134}Cs and ^{137}Cs derived from Fukushima Daiichi Nuclear Power Station in the sediment of Tokyo Bay, Japan, *Proceedings of "International Symposium on Environmental Monitoring and Dose Estimation of Residents After Accident of TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Stations"*, in press
- 12) 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)
- 13) 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)
- 14) 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)
- 15) 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)
- 16) 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)
- 17) 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)
- 18) 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)

- 19) Y. Tohno, S. Tohno, N. Ongkana, P. Suwannahoy, C. Azuma, T. Minami, A. Sinthubua, P. Mahakkanukrauh.: Relationships among the hippocampus, dentate gyrus, mammillary body, fornix, and anterior commissure from a viewpoint of elements. *Biological Trace Element Research*, 140: 35-52 (2011)
- 20) Y. Tohno, S. Tohno, H. Satoh, M. Hayashi, T. Oishi, T. Minami, P. Mahakkanukrauh: Gender differences in the phosphorus content of the Sino-Atrial nodes and other cardiac regions of monkeys. *Biological Trace Element Research*, 143, 871-881 (2011)
- 21) Tohno, Setsuko; Ishizaki, Tsuyoshi; Shida, Yusuke; Tohno, Yoshiyuki; Minami, Takeshi; Mahakkanukrauh, Pasuk: Element Distribution in Visual System, the Optic Chiasma, Lateral Geniculate Body, and Superior Colliculus. *Biological Trace Element Research*, 142(3), 335-349 (2011)
- 22) Y. Tohno, S. Tohno, P. Mahakkanukrauh, T. Minami, A. Sinthubua, P. Suwannahoy, N. Ongkana, S. Laowathanaphong, C. Azuma: Gender difference in accumulation of calcium and phosphorus in the left coronary arteries of Thais. *Biological Trace Element Research*, 144: 17-26 (2011)
- 23) Y. Tohno, S. Tohno, P. Mahakkanukrauh, T. Minami, A. Sinthubua, P. Suwannahoy, P. Khanpetch, C. Azuma: Accumulation of calcium and phosphorus in the coronary arteries of Thai subjects. *Biological Trace Element Research*, 145 (3), 275-282 (2012)
- 24) Kaeko Murota, Mai Yoshida, Nana Ishibashi, Hideo Yamazaki, Takeshi Minami Direct Absorption of Methyl Mercury by Lymph. *Biological Trace Element Research*, 145 (3), 349-354 (2012)
- 25) 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)
- 26) 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)
- 27) 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)
- 28) 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)
- 29) 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.* **23**, 35-42 (2012)

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

近畿大学理工学総合研究所 研究報告 第 25 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