

『平成27～28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
(Syntheses, structures and properties of functional coordination polymers)

(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) 本プロジェクト研究における研究概要：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。主な研究概要は，以下の通りである。

研究分担課題(1)：Ir(III)ヒドリド錯体配位子による新規な異種金属配位高分子の合成，構造および性質【前川担当】

CH₃Cl中，[Ir(H)₂(PPh₃)₂(Me₂CO)₂]X (X=BF₄, PF₆)と，4-(2-ピリジル)ピリミジン (pprd)，6,6'-ジメチル-4,4'-ビピリジミン (Me₂bpm)，4,4'-ビキナゾリン (biqz) との反応は，5つの単核Ir(III)ヒドリド錯体[Ir(H)₂(PPh₃)₂(pprd)]BF₄・2CHCl₃ (1)，[Ir(H)₂(PPh₃)₂(Me₂bpm)]BF₄・CHCl₃ (2)，{[Ir(H)₂(PPh₃)₂(Me₂bpm)]PF₆・CHCl₃}₄ (3)，[Ir(H)₂(PPh₃)₂(biqz)]BF₄・2CHCl₃ (4) および[Ir(H)₂(PPh₃)₂(biqz)]PF₆ (5)を与えた。X線結晶解析の結果は，錯体1のpprdの3つのN原子のうち，架橋部位にある1つのN原子が配位不飽和であり，一方，錯体3および5のMe₂bpmまたはbiqzの4つのN原子のうち，架橋部位にある2つのN原子が配位不飽和であることがわかった。続いて，Ar雰囲気下，Me₂CO中，前駆体錯体1，3および5とAgCF₃COOとの反応は，3種類の異種金属Ag(I)-Ir(III)ヒドリド配位高分子，{[Ir(H)₂(μ-pprd)(PPh₃)₂Ag(η-CF₃COO)]BF₄・Me₂CO}_n (6)，{[Ir(H)₂(μ-biqz)(PPh₃)₂Ag₂(μ-CF₃COO)₃]・Me₂CO}_n (7)および{[Ir(H)₂(μ-Me₂bpm)(PPh₃)₂Ag₂(μ-CF₃COO)₂]PF₆・2Me₂CO}_n (8)を与えた。配位高分子6は，Ag(I)原子がη¹-配位様式のCF₃COO⁻アニオン，pprdの末端架橋部位のN原子および2つの異なる[Ir(H)₂(PPh₃)₂(pprd)]³⁺ユニットにより配位され，これら[Ir(H)₂(PPh₃)₂(pprd)]³⁺ユニットがAg(I)原子を介して連結することにより，一次元ジグザグ鎖構造を形成している。一方，配位高分子7の2つのAg(I)原子は，μ-η¹,η¹-架橋様式で3つのCF₃COO⁻アニオンによって三重に架橋され，3枚羽根のプロペラ構造を有する二核[Ag₂(μ-CF₃COO)₃]ユニットを形成し，これらの二核[Ag₂(μ-CF₃COO)₃]ユニットが，2つの異なる[Ir(H)₂(PPh₃)₂(biqz)]³⁺ユニットにあるbiqzの2つの末端N原子を介して連結され，一次元ジグザグ鎖構造を形成している。配位高分子7とは異なり，配位高分子8の2つのAg(I)原子は，μ-η¹,η¹-架橋様式で2つのCF₃COO⁻アニオンによって二重架橋され，二核[Ag₂(μ-CF₃COO)₂]骨格を形成し，これら[Ag₂(μ-CF₃COO)₂]骨格が，Me₂bpmの2つの末端N原子と2つの異なる[Ir(H)₂(PPh₃)₂(Me₂bpm)]³⁺ユニットのIr(III)原子を介して連結することにより，波状の長方形の空洞を形成している。さらにこれらの波状の長方形の空洞が互いに連結することにより，二次元シート構造を形成している。これら研究成果は，Ir(III)-{pprd, Me₂bpm, biqz}錯体1～5が，異なる配位様式を有する異種金属Ag(I)-Ir(III)配位高分子6～8を構築するための新しいタイプの金属配位子となりうることを始めて実証した研究例であり，学術論文として公表した。

研究分担課題(2)：鉄(II)スピנקロスオーバー錯体における置換基効果【黒田担当】

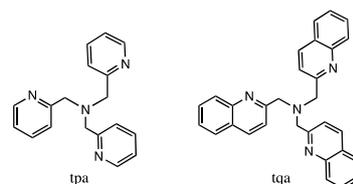
本研究では，Hqsalの5位に電子吸引性のハロゲンを導入した一連の配位子 Hqsal^X = N-(8'-quinolyl)-2-hydroxy-5-halogeno-1-salicylaldimine を用いて，鉄錯体を合成し，置換基の違いがスピ

ンクロスオーバー(SCO)特性にどのような影響をおよぼすかを明らかにすることを目的とした。Hqsal^X (X = F, Cl, Br, I)のCH₂Cl₂溶液とFe(BF₄)₂・6H₂OのMeOH溶液をアルゴン嫌気下においてモル比2:1で混合することにより、いずれも黒色沈殿として鉄(II)錯体 **1** (X = F), **2** (X = Cl), **3** (X = Br), **4** (X = I)を得た。また、界面法を用いた合成により黒色ブロック状結晶(**1**)および黒色針状結晶(**2, 3, 4**)が得られた。これらの構造解析の結果、いずれも[Fe(qsal^X)₂]の組成で鉄(II)イオンにqsal^Xが meridional 型に bis 配位した構造を有していることがわかった。しかしながらそれらのパッキングには違いが見られ、**1** では、F•••H の強い水素結合により配位子の平面性が損なわれ一つの配位子が隣の二つの配位子と π-π 相互作用をしているのに対し、**2, 3, 4** では配位子の平面性は高く、一つの配位子は隣の一つの配位子と π-π 相互作用をしていることがわかった。これらの磁化率測定を行ったところ、**1** ではすべての温度範囲で高スピン状態を示すのに対して、**2, 3, 4** ではいずれも SCO 特性を示しそれらの転移温度はそれぞれ 308 K、341 K、340 K であった。このように、配位子の電子吸引性の違いにより SCO 特性に大きな影響があることが明らかになった。以上の結果は、国内および国際学会で発表し、現在 Polyhedron 誌に投稿中である。

研究分担課題 (3) : 酸化還元活性な配位子を含有したCo多核錯体の合成、構造とその性質【末永担当】

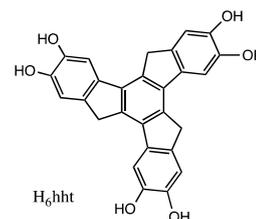
(1) アゾメチンで連結したビスカテコールを用いたCo二核錯体の構造と末端配位子の効果

ビスカテコールに 3,3',4,4'-tetrahydroxy-5,5'-di-*tert*-butylbenzalazine、末端配位子に tpa(*tris*(2-pyridylmethyl)amine) とピリジン環の6位にメチル基を置換した Me₂tpa (*bis*(6-methyl-2-pyridylmethyl)-2-pyridylmethylamine) を用いてCo二核錯体の合成を行った結果、tpaでは、*ls*-Co(III)の二核錯体が単結晶として単離でき、その単結晶X線構造を明らかにすることができた。一方、Me₂tpaでは、構造は明らかにできなかったが、電子スペクトル、電気化学的な性質から、*hs*-Co(II)二核錯体として同定した。固体状態での温度可変の磁化率測定結果から、室温付近で磁化率の急激な上昇が見られ、スピン転移の可能性を示唆する結果が得られた。現在、論文投稿中である。ピリジン環に変えてキノリン環を有する末端配位子 tqa (*tris*(2-quinolylmethyl)amine)をあらたに合成し、研究を継続する予定である。



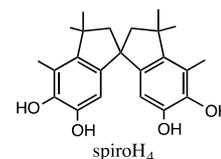
(2) トリキセン骨格を有するCo(III)三核錯体の合成

5,6-dimethoxy-1-indanoneを出発原料にトリキセン環に6つのヒドロキシ基を有する配位子H₆hht (2,3,6,7,10,11-hexahydroxytruxene)を合成した。末端配位子に tpaを用いてCo三核錯体を合成した。単結晶化には至らなかったが、SQUID測定から、低温で磁化率が上昇する強磁性的挙動が観察された。



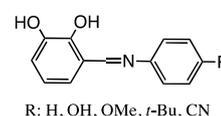
(3) スピロ環含有ビスカテコール配位子の合成とそのCo二核錯体

3,3,3',3',4,4'-hexamethyl-1,1'-spirobis(indane-5,5',6,6'-tetrol) (spiroH₄) を 3-methylcatecholから1段階で合成した。カテコール部位が、環状脂肪族によって連結した化合物である。末端配位子に tpaやMe₂tpaを用いて二核錯体を合成した。電子スペクトルやサイクリックボルタムメトリーによる電気化学的な性質から tpaでは*ls*-Co(III)、Me₂tpaでは*hs*-Co(II)と思われる挙動が確認された。



(4) Co単核錯体の合成—置換基効果の検討—

Co単核錯体の電気化学的な性質と磁気的挙動を調べるために、-H, -OH, -OMe, -*t*-Bu, -CN基をベンゼン環に持つカテコールを合成した。-H と -



OMe基を含むカテコールからなるCo単核錯体は、単結晶化に成功し、その構造を明らかにした。tpaを末端配位子に使用すると、Co配位周りの原子間距離と結合角からCoは+III価の八面体型6配位構造を形成していた。電気化学的性質をサイクリックボルタムメトリー法で追跡した結果、末端配位子にMe₂tpaを使用したCo単核錯体では、Sq→Catへの還元波が観察され、SQUID測定からhs-Co(II)の磁化率を示したが、スピン転移挙動は表われなかった。また、当初期待した顕著な置換基効果も見られなかった。

研究分担課題（4）：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】

金属イオンと架橋有機配位子からなる配位高分子はポリマー構造を有する無機・有機複合材料であり、そのそれぞれの成分のエネルギー準位を十分に考慮して設計することで、導電性や光吸収特性を制御できることから、今後新たな電子材料としての応用が期待できる。本研究ではこれまで臭化銅(I)とアクセプター性配位子を組み合わせることで、様々な半導体材料を合成しており、現在薄膜太陽電池の応用に向けての研究を行っている。これまでの研究で臭化銅(I)とヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル (HAT-CN₆) という平面性の配位子を組み合わせることで、電荷移動吸収に起因する可視領域での強い吸収と半導体特性を併せ持つ新たな光電子材料を合成し、その電子状態の解明と、薄膜太陽電池への応用を行ってきた。具体的には、アクセプター配位子ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル (HAT-(CN)₆) とハロゲン化銅(I)を反応させることで可視領域に強い吸収をもつ半導体材料[Cu_mX_m(HAT-(CN)₆)_n] (X = Br or I; m = 1~12) を合成した。吸収スペクトルを測定した結果、m ≥ 3の錯体において500 nmの吸収係数α(cm⁻¹)は太陽電池の標準材料であるP3HT/PCBMの値を超えており、太陽電池の半導体材料としても期待できる。また、光電子分光測定よりHOMO準位を見積もり、吸収端から得られたバンドギャップE_gを用いて、LUMO準位を算出した。その結果、E_g (0.72 eV~0.63 eV) は太陽電池の半導体材料としては若干小さく、またLUMO準位 (-4.89 eV~-5.19 eV) も従来の有機薄膜太陽電池のデバイス構造をそのまま利用するには低すぎるということがわかった。得られた[Cu_mX_m(HAT-(CN)₆)_n]の電気伝導度および誘電性をインピーダンス分光測定および電流I-電圧V特性を調べることで評価した。その結果、電気伝導度σ、誘電率εともにmの増大に伴い増加することが明らかになった。特に[Cu₉X₉(HAT-(CN)₆)_n]に関しては誘電率ε = 146と大きな値を示し、温度依存性の測定からもこの材料が強誘電性を有していることが示唆された。この強誘電性は三方両錘構造を有する銅(I)イオンのアキシアル軸方向への変位に起因して発現することが、これまでの研究で明らかになっており、この化合物も同様の機構により強誘電性が発現しているものと考えている。また、I-V特性を調べたところ、高電圧側では電圧の2乗に比例する空間電荷制限電流 (SCLC) 領域が観測され、fittingによりキャリア移動度を算出した。ただし、[Cu₃X₃(HAT-(CN)₆)_n]に関しては有機半導体などの分子性固体に適用されるPoole-Frenkelモデルに従うことから、キャリアは電子が担いHAT-(CN)₆のπスタックにより形成されるカラムが導電パスとして機能していることが示唆された。[Cu_mX_m(HAT-(CN)₆)_n]を用いた薄膜太陽電池に関して、いくつかのデバイス構造を検討したが、何れも変換効率は極めて低かった。これは上述の通り[Cu_mX_m(HAT-(CN)₆)_n]のLUMOが低すぎるためであると考えている。また、より高いLUMOレベルを有する配位子を利用した薄膜太陽電池の作製も行った。具体的には、臭化銅(I)とヘキサアザトリナフチレン誘導体 (HATNA -Me) を有機溶媒中で反応させ乾固することで目的の配位高分子[Cu₉Br₉(HATNA-Me)]_nを合成した。得られた粉末サンプルをITO基板上に真空蒸着することで[Cu₉Br₉(HATNA-Me)]_nの薄膜を作製し、光電子分光測定によりHOMOの準位 (-5.2 eV) を決定した。UV-Vis-NIRスペクトルよりバンドギャップを見積もり、結果を用いてエネルギー準位 (-4.3 eV) を決定した。以上にに基づき様々な薄膜太陽電池を作製し、その特性の評価を行った。その一例を以下に記す。透明電極ITO基板にホ

ール輸送材料PEDOT:PSSをスピンコートし、その基板上に $[\text{Cu}_9\text{Br}_9(\text{HATNA-Me})]_n$ を蒸着した。更に電子輸送層としてC60、ホールブロッキング層としてBCP、電極としてAgをそれぞれ順次真空蒸着することで、目的の薄膜太陽電池を作製した。電流密度(J)–電圧(V)測定を行い、太陽電池素子を評価したところ短絡電流密度 $J_{\text{SC}} = 1.289 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $V_{\text{OC}} = 0.590 \text{ V}$ 、フィルファクター $\text{FF} = 0.542$ 、光電変換効率 $\text{CPE} = 0.412\%$ であった。現在、上記の他にも様々なヘキサアザトリナフチレン誘導体を用いた配位高分子の合成と薄膜太陽電池の作製を行っている。今回作製した薄膜太陽電池は二層積層型太陽電池であるため高効率化は期待できないが、今後共蒸着によりバルクヘテロ層を導入することで配位高分子を用いた薄膜太陽電池の高効率化を目指す。

(4) 本プロジェクト研究により公表した主な研究成果 (平成27～28年度)

(a) 学術論文：

- (1) Dinuclear and polymeric copper(I) ethylene adducts bridged by bis-pyridyl derivatives of 1,2,4-triazole and 1,2,4,5-tetrazine, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **426**, 64-70.
- (2) Synthesis, crystal structure, and electroconducting properties of a 1D mixed-valence Cu(I)-Cu(II) coordination polymer with a dicyclohexyl dithiocarbamate ligand, K. Nakatani, K. Himoto, Y. Kono, Y. Nakahashi, H. Anma, T. Okubo, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *Crystals*, 2015, **5**, 215-225.
- (3) Spin-crossover behaviors in solvated cobalt(II) compounds, S. Hayami, M. Nakaya, H. Ohmagari, A. Saliu Alao, M. Nakamura, R. Ohtani, R. Yamaguchi, T. Kuroda-Sowa and J. K. Clegg, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9345-9348.
- (4) 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*, 2015, **27**, 25-34.
- (5) Synthesis and carrier transport properties of a new mixed-valence 1-D coordination polymer with an isopropyl dithiocarbamate ligand, Y. Nakahashi, S. Suzuki, Y. Ota, T. Okubo, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *近畿大学理工学総合研究所研究報告*, 2015, **27**, 35-42.
- (6) Carrier transport properties of copper-phthalocyanine thin films based on impedance spectroscopy, K. Himoto, T. Okubo, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, *近畿大学理工学総合研究所研究報告*, 2015, **27**, 43-48.
- (7) Heterometallic Ag(I)-Ir(III) hydride coordination polymers bridged by Ir(III) metalloligands, M. Maekawa, Y. Kubo, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, (1), 78-91.
- (8) Structurally diverse polynuclear copper(I) complexes bridged by pyrimidine-, pyrazine- and triazine-based ligands with several 2-pyridyl groups, M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa and M. Munakata, *ChemistrySelect*, 2016, **1** (13), 3812-3822.

(b) 学会発表：

国内学会：

- (1) 三座Schiff塩基配位子を用いた鉄(III)錯体における構造とSCO特性, (近畿大理工) ○山尾典

史・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，日本化学会第95春季年会(2015)，2015年3月26日(木)～29日(日)，日本大学理工学部船橋キャンパス，2PA-023，ポスター発表

(2) ジチオカルボン酸ニッケル錯体を用いた配位高分子の合成とキャリア輸送特性，(近畿大理工・JSTさきがけ) ○谷嶋晃樹・中橋裕貴・大地悠輔・河野由樹・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，日本化学会第95春季年会(2015)，2015年3月26日(木)～29日(日)，日本大学理工学部船橋キャンパス，2PA-037，ポスター発表

(3) オクタメチレンジチオカルバミン酸銅配位高分子微粒子の合成と有機薄膜太陽電池への応用，(近畿大理工・JSTさきがけ) ○中谷研二・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，日本化学会第95春季年会(2015)，2015年3月26日(木)～29日(日)，日本大学理工学部船橋キャンパス，2PA-051，ポスター発表

(4) HATNA誘導体を配位子とするd- π 複合体を用いた薄膜太陽電池の開発(近畿大理工・JSTさきがけ) ○河野由樹・藤野宏樹・坂田稜磨・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95春季年会(2015)，2015年3月26日(木)～29日(日)，日本大学理工学部船橋キャンパス，2PA-053，ポスター発表

(5) ジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした三次元配位高分子の構造と伝導性，(近畿大理工・JSTさきがけ) ○大久保貴志・中橋裕貴・樋元健人・河野由樹・中谷研二・前川雅彦・黒田孝義，日本化学会第95春季年会(2015)，2015年3月26日(木)～29日(日)，日本大学理工学部船橋キャンパス，3F5-10，口頭発表

(6) HAT誘導体とハロゲン化銅からなる半導体材料の開発及びキャリア輸送特性評価，(近畿大理工・JSTさきがけ) ○樋元健人・河野由樹・中谷研二・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，日本化学会第95春季年会(2015)，2015年3月26日(木)～29日(日)，日本大学理工学部船橋キャンパス，3F5-11，口頭発表

(7) S字型6座配位子による鉄(II)四核錯体の合成と磁氣的性質(近畿大学・理工総研)，○村田寛樹・石崎聡晴・山尾典史・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，第65回錯体化学討論会，2015年9月21-23日，奈良(奈良女子大学)，ポスター発表，2PA-18

(8) ベンゼンジチオカルボン酸誘導体を配位子としたニッケル錯体の合成および物性評価，(近畿大理工・JSTさきがけ) ○谷嶋晃樹・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，第65回錯体化学討論会，2015年9月21-23日，奈良(奈良女子大学)，ポスター発表，2PA-24

(9) 三座Shiff塩基配位子を用いた鉄スピノクロスオーバー錯体における蛍光特性，(近畿大学) ○山尾典史・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，第65回錯体化学討論会，2015年9月21-23日，奈良(奈良女子大学)，ポスター発表，2PD-04

(10) ハロゲン化銅とtetrazineからなる新規配位高分子の合成と物性評価，(近畿大理工・JSTさきがけ) ○谷嶋晃樹・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，日本化学会第96春季年会(2016)，2016年3月24日(木)～27日(日)，同志社大学京田辺キャンパス，1D6-18，口頭発表

- (11) HAT誘導体とハロゲン化銅からなる $d-\pi$ 複合体薄膜の製膜法の検討と薄膜太陽電池への応用, (近畿大理工・JSTさきがけ)○樋元健人・中村加奈・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 1D6-19, 口頭発表
- (12) 鉄-qsal系スピノクロスオーバー錯体における置換基効果, (近畿大理工・近畿大理工総研)○黒田孝義・磯部里奈・山尾典史・大久保貴志・前川雅彦, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2E5-60, 口頭発表
- (13) アルキルチオ基を導入したHATNA誘導体を用いた配位高分子の合成と物性評価, (近畿大理工)○武田和樹・中谷研二・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PA-084, ポスター発表
- (14) ハロゲン化銅とHATNA-Me6からなる $d-\pi$ 複合体を用いた太陽電池の作製, (近畿大理工・JSTさきがけ)○堀井俊也・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PA-092, ポスター発表
- (15) チオシアン酸銅をバッファ層としたペロブスカイト太陽電池の作製と評価, (近畿大理工・JSTさきがけ)○向井康智・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PA-096, ポスター発表
- (16) ハロゲン化銅とHAT-CN6からなる $d-\pi$ 複合体を用いた薄膜太陽電池の高効率化, (近畿大理工・JSTさきがけ)○中村加奈・樋元健人・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PA-098, ポスター発表
- (17) フェノチアジン骨格を有するp型半導体材料の合成および有機薄膜太陽電池への応用, (近畿大理工・JSTさきがけ)○中谷研二・安原 稔・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PA-102, ポスター発表
- (18) Co-カテコール単核錯体の構造と性質に及ぼす置換基効果, (近畿大理工・近畿大理工総研)末永勇作・○山下慎太郎・山尾典史・大久保貴志・黒田孝義・前川雅彦, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PB-019, ポスター発表
- (19) S字型6座配位子による三核鉄(III)錯体の合成と磁氣的性質, (近畿大理工)○村田寛樹・石崎聡晴・山尾典史・杉本邦久・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PB-020, ポスター発表
- (20) salen系キラル配位子による新規ランタノイド錯体の合成とその磁性及び発光特性, (近畿大理工)○吉原潤治・山尾典史・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日(木)~27日(日), 同志社大学京田辺キャンパス, 2PB-021, ポスター発表
- (21) 臭化銅とtetrazine からなる新規配位高分子の結晶構造と電子状態およびその電気伝導性, (近畿大理工・名工大・NIMS・SPring-8)○谷嶋晃樹・野田祐輔・中山将伸・杉本邦久・大久保貴

志・前川雅彦・黒田孝義，第66回錯体化学討論会，2016年9月10-12日，福岡（福岡大学七隈キャンパス），口頭発表，1B-01

(22) キラルなシクロヘキサンジアミン誘導体配位子による希土類系単一分子磁石の合成とその磁性及び発光特性，(近大総理)○吉原潤治・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，第66回錯体化学討論会，2016年9月10-12日，福岡（福岡大学七隈キャンパス），ポスター発表，1PA-102

(23) Flexibleな六座Schiff 塩基配位子を用いた多核鉄錯体の合成とその性質，(近大院総理)○村田寛樹・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，第66回錯体化学討論会，2016年9月10-12日，福岡（福岡大学七隈キャンパス），ポスター発表，2PA-026

(24) Crystal structure and spin transition behavior of di-nuclear Co complex with conjugated bis(catecholate) ligand，(近畿大理工・近畿大理工総研)○末永勇作・岩下真也・大久保貴志・前川雅彦・黒田孝義，第66回錯体化学討論会，2016年9月10-12日，福岡（福岡大学七隈キャンパス），ポスター発表，2PB-06

国際学会：

(1) Synthesis and carrier transport properties of semiconducting materials consisting of HAT derivatives and copper halides, K. Himoto, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-562).

(2) Development of thin film solar cells of d- π complexes using HATNA-Cl₆, Y. Kono, K. Himoto, K. Nakatani, K. Tanishima, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-566).

(3) Synthesis of nanoparticles of a copper coordination polymer with octamethylene dithiocarbamate and application to organic photovoltaics, K. Nakatani, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-568).

(4) Crystal structures and conducting properties of 3D coordination polymers with dithiocarbamate derivatives, K. Tanishima, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-569).

(5) Diverse copper(I) ethylene complexes with related 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine ligands, M. Maekawa, T. Okubo, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-686).

(6) Effect of the direction of naphthalene moiety in [Fe(qnal)₂] system, N. Yamao, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-991).

(7) Effect of the hydrogen-bond network in [Fe(qsal-c)₂] spin crossover system, T. Kuroda-Sowa, A. Hinano, K. Sugimoto, T. Okubo, M. Maekawa, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-997)

(8) Crystal structures and carrier transport properties of mixed-valence coordination polymers with dithiocarbamate derivatives, T. Okubo, K. Tanishima, Y. Kono, K. Himoto, K. Nakatani, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Oral (INOR-1187).

(9) Crystal structure and property of dinuclear Co(III) complex with conjugated *bis*(catecholate) ligand, Y. Suenaga, K. Uwai, S. Iwashita, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 12/15-20, 2015, Poster (INOR-1905).

(10) Photoluminescence and SMM property of novel lanthanoid complexes with a chiral salen ligand, J. Yoshihara, N. Yamao, T. Okubo, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016), Sendai, Japan, September 4-8, 2016, Poster (6P-081).

(11) Halogen Substituent Effect on the Spin-Crossover Property of Fe-qsal^X Complexes, T. Kuroda-Sowa, R. Isobe, N. Yamao, T. Okubo, M. Maekawa, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016), Sendai, Japan, September 4-8, 2016, Poster (7P-085).

[EOF]