科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 26 年 6月18日現在

機関番号: 1 2 1 0 2 研究種目: 挑戦的萌芽研究 研究期間: 2012 ~ 2013

課題番号: 24655042

研究課題名(和文)金属多核錯体による二酸化炭素の多電子還元

研究課題名(英文) Multielectron reduction of carbon dioxide by polynuclear coordination complexes

研究代表者

大塩 寛紀 (OSHIO, Hiroki)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号:60176865

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文): 二酸化炭素が配位可能な空間を有する新規複核錯体の開発を目指し、シクロヘキサンスペーサーをもちいてビピリジンを長鎖アルキルで2つ繋いだ架橋配位子を新規に合成した。さらに、ルテニウムーターピリジン錯体と反応させることで、ルテニウム2核錯体を得ることに成功した。このルテニウム2核錯体は配位子およびルテニウム中心に由来する可逆な酸化還元過程が観測された。二酸化炭素雰囲気下で電解することで、触媒電流が観測された。ガスクロマトグラフィーによる生成ガスの分析を行った結果、一酸化炭素の生成が観測された。以上の結果から、ルテニウム2核錯体は二酸化炭素の還元触媒として働くことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文): In order to develop novel dinuclear complexes with coordination space for binding of carbon dioxide, a new bridging ligand, which includes a cyclohexane moiety as a spacer and two bipyridine groups as coordination sites, was synthesized. The reaction of the ligand with mononuclear ruthenium terpyridine complexes allowed the isolation of a dinuclear ruthenium complex. The dinuclear complex shows reversible redox properties originated from the ligand and ruthenium centers. In electrochemical measurem ents under CO2 conditions, catalytic currents was observed. Analyses by gas chromatography confirmed that CO was the only detectable gas phase product. These results show that flexibly bridged dinuclear ruthenium complexes can act as carbon dioxide reduction catalysts.

研究分野: 化学

科研費の分科・細目: 基礎化学・無機化学

キーワード: 二酸化炭素還元触媒 ルテニウム錯体 複核錯体 多電子酸化還元 均一触媒 金属多核錯体 エネル

ギー問題

1. 研究開始当初の背景

東北大震災とそれに続く福島第一原子力 発電所事故により、我が国はこれ迄にない未 曾有の国家的危機に直面しており、被災地の 迅速な復興だけでなく、早急にエネルギー問 題を解決することが必要である。申請者は、 これまで「分子磁性に関する基礎研究」に研 究の主軸を置いていた。しかし、このような 国家的危機状態にある我が国、福島の隣県に ある筑波大学の化学者として何ができるか を考え、「エネルギー問題の解決」に大きく 研究の舵を切ることを決意した。

当面,原子力エネルギーの代替燃料として 化石燃料に頼るしかないが、将来的にはクリ ーンなエネルギー源である太陽光, 風力, 地 熱を利用する技術開発が必須である.しかし, 化石燃料から放出される二酸化炭素を液体 燃料に変換することができれば、環境問題と エネルギー問題を同時に解決することがで きる. 自然界では、Ni-Fe-S あるいは Mo-Cu 錯体骨格をもつ酵素 (Carbon monoxide dehydrogenase : CODH) ガ, CO + H2O ≥ CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻の反応を高効率に触媒して いる. このように二酸化炭素を一酸化炭素へ 変換できれば、Fisher-Tröpsh 反応により二 酸化炭素を飽和炭化水素(燃料に)として利 用することができる. 勿論, 太陽光エネルギ ーを利用し、水の酸化と二酸化炭素の還元を 同時に行う系を創ることが理想であるが,こ のためには、プロトンと多電子移動がカップ ルした (Proton coupled multi-electron process) 系の創出が不可欠であり、この問題 克服は乗り越えるべき課題が多い. 本研究で は、深夜余剰電気を利用することを前提とし、 二酸化炭素還元電解触媒を開発することを 目的とした.

2. 研究の目的

本申請研究では、二酸化炭素を高効率で還元する金属多核錯体多電子電解触媒を開発することが目的である。これまで、コバルト、ニッケル、パラジウム低原子価単核錯体や鉄ポルフィリンが二酸化炭素の還元を触媒することが報告されたが、電流効率とターンがることが報告されたが、電流効率とり開発点点でいる。これら単核電解触媒の問題に表であるいは一酸化炭素付加)錯体が不安定であることにある。本研究では複数の金属イオンが二電子(多電子)還元反応を触媒する金属多核錯体を合成し、高効率二酸化炭素元電解触媒の合成を目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

本申請研究は,本研究では複数の金属イオンが二電子(多電子)還元反応を触媒する金属多核錯体を合成し,高効率二酸化炭素還元

電解触媒の合成を目的としている. 具体的には,新奇金属多核錯体をもちい,次の4点に関して研究を進めた.

(1) 二酸化炭素二電子還元電解触媒複核錯 体の合成

二酸化炭素から一酸化炭素の還元反応($CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$ (-0.53 V))を効率よく進めるには、二電子還元できる電解触媒が有効であると考えられる.一方、これまでの二酸化炭素還元触媒は、Ru(0)錯体 $\rightarrow Ru(II)$ 錯体などの数例を除き、低原子価単核錯体が殆どであった.そこで、本研究では二酸化炭素が配位可能な空間を有する金属複核錯体の合成を行った.

(2) 均一触媒による二酸化炭素還元触媒としての評価

窒素下での電気化学的性質を評価した後,金属複核錯体の水溶溶に pH 6 で二酸化炭素を飽和させ,二酸化炭素の電解還元を試みた.生成物などの同定は NMR,ガスクロマトグラフィーなどで行った.

- (3) 多電子還元型三核・四核錯体の合成 二酸化炭素をより低電位で還元するには,二 酸化炭素の反結合性軌道により多くの電子 を逆供与すれば可能である. 本研究ではポリ アミン化合物に tren やテトラアザマクロサ イクルをぶら下げた新奇配位子を設計し,三 核・四核(Ru, Ni, Cu)錯体の合成を試みた.
- (4) 修飾電極をもちいた不均一触媒への展

二酸化炭素の電解還元効率を高めるために, 金属複核錯体で修飾した Glassy Carbon 電極 をもちい, 二酸化炭素の還元を試みた.

4. 研究成果

二酸化炭素が配位可能な空間を有する新規複核錯体の開発を目指し、シクロへキサンスペーサーをもちいてビピリジンを長鎖にかまれて、2つ繋いだ架橋配位子を新規に合った。さらに、ルテニウムターピリジン錯体と反応させることで、ルテニウム2核錯体を得ることに成功した。このルテニウム2核錯体を得ることに成功した。このルテニウム2核錯体は配位子およびルテニウム中心に由来する可逆な酸化還元過程が観測された。二世紀末の生成が観測された。ガスクロマトグラフィーに表で、触媒とが観測された。以上の結果、一酸化炭素の生成が観測された。以上の結果、一酸化炭素の生成が観測された。以上の結果から、ルテニウム2核錯体は二酸化炭素の還元触媒として働くことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

[雑誌論文] (計 25 件)

- 1) G.N. Newton, K. Mitsumoto, R.-J. Wei, F. Iijima, T. Shiga, H. Nishikawa, <u>H. Oshio</u>, "Lability-Controlled Syntheses of Heterometallic Clusters", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2941-2944. Inside Back Cover DOI: 10.1002/anie.201309374. 查読有
- Y. Sekine, M. Nihei, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, <u>H. Oshio</u>, "X-ray-induced phase transitions by selective excitation of heterometal ions in a cyanide-bridged Fe—Co molecular square", *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4050-4052. Back Cover picture DOI: 10.1039/C3CC48820A. 查読有
- 3) T. Shiga, M. Takeo, F. Iijima, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Two-dimensional Chiral Coordination Polymers Based on a Tetradentate Chiral Ligand", New J. Chem., **2014**, 38 1946-1949. DOI: 10.1039/c3nj01128c. 查読有
- 4) T. Shiga, T. Tetsuka, F. Iijima, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "Self-assembly of a Cobalt Octacyanotungstate Network into a Giant Chiral Helix", *Polyhedron*, **2013**, 68, 157-163. DOI: 10.1016/j.poly.2013.10.004. 查読有
- M.L. Baker, Y. Kitagawa, Т. Nakamura, K. Tazoe, Y. Narumi, Y. Kotani, F. Iijima, G.N. Newton, M. Okumura, H. Oshio, H. Nojiri, "X-ray Magnetic Circular Dichroism Investigation of the Electron Transfer Phenomena Responsible for Magnetic Switching in a Cyanide-Bridged [CoFe] Chain", Inorg. Chem., 2013, 52, 13956-13962. 10.1021/ic402580n. 査読有
- 6) H. Nishihara, <u>H. Oshio</u>, "Coordination programming: science of molecular superstructures towards chemical deviced", *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 15825. DOI: 10.1039/C3DT90157B. 查読有
- 7) T. Shiga, M. Noguchi, H. Sato, T. Matsumoto, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "Triple-stranded ferric helices: a π-π interaction-driven structural hierarchy of Fe₅, Fe₇, and Fe₁₇ clusters", *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16185-16193. DOI: 10.1039/C3DT51480C. 查読有
- 8) H. Sato, L. Miya, K. Mitsumoto, T. Matsumoto, T. Shiga, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "Multiredox Active [3 × 3] Copper Grids", *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 9714-9716. DOI: 10.1021/ic401445u.

杳読有

- 9) M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Oshio, "Bidirectional Kera, Η. Photomagnetic Conversions in a Spin-Crossover Complex with Diarylethene Moiety", Chem. Eur. J., 6946-6949. 2013. 19, DOI: 10.1002/chem.201300767. 查読有
- 10) G.N. Newton, H. Sato, T. Shiga, <u>H. Oshio</u>, "Stepwise replacement of nickel with cobalt ions in a [Ni₆] cluster", *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 6701-6704. DOI: 10.1039/C3DT50429H. 查読有
- 11) Y. Kitagawa, T. Matsui, N. Yasuda, H. Hatake, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Nihei, M. Okumura, H. Oshio, K. Yamaguchi, "DFTcalculations effective exchange integrals at the complete basis set limit on complex", oxo-vanadium ring Polyhedron, 2013, 66, 97-101. DOI: 10.1016/j.poly.2013.02.040. 查読有
- 12) J.M. Cameron, G.N. Newton, C. Busche, D.-L. Long, <u>H. Oshio</u>, L. Cronin, "Synthesis and characterisation of a lanthanide-capped dodecavanadate cage", *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3395-3397. DOI: 10.1039/C3CC40912K. 查読有
- 13) K.S. Murray, <u>H. Oshio</u>, J.A. Real, "Spin-Crossover Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *5-6*, 577-580. DOI: 10.1002/ejic.201300062. 查読有
- 14) T. Shiga, E. Oshiro, N. Nakayama, K. Mitsumoto, G.N. Newton, H. Nishikawa, <u>H. Oshio</u>, "Dimerized spin-crossover iron(II) complexes as supramolecular anion capsules", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *5-6*, 781-787. DOI: 10.1002/ejic.201201365. 查読有
- 15) C. Krüger, P. Augustín, I. Nemec, Z. Trávníček, <u>H. Oshio</u>, R. Boča, F. Renz, "Spin Crossover in Iron(III) Complexes with Pentadentate Schiff Base Ligands and Pseudohalido Coligands", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *5-6*, 902-915. DOI: 10.1002/ejic.201201038. 查読有
- 16) N. Hoshino, T. Shiga, <u>H. Oshio</u>, T. Akutagawa, "Single molecule magnets with *m*-fluorobenzoate and difluoromethylacetate as polar ligands", *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 4377-4385. DOI: 10.1039/C2DT32498A. 查読有
- 17) N. Hoshino, F. Iijima, G.N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, <u>H. Oshio</u>, "Three-way switching in a

- cyanide-bridged [CoFe] chain", *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 921-926. DOI: 10.1038/NCHEM.1455. 查読有
- 18) T. Shiga, F. Iijima, T. Tetsuka, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "[M₆M'₄] Cage Compounds with Chiral Bidentate Ligands", *Macromol. Symp.*, **2012**, 317-318, 286-292. DOI: 10.1002/masy.201200018. 查読有
- 19) C. Krüger, H. Sato, T. Matsumoto, T. Shiga, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "A rectangular Ni-Fe cluster with unusual cyanide bridges", *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 11270-11272. DOI: 10.1039/C2DT31152F. 查読有
- 20) K. Mitsumoto, H. Nishikawa, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "Encapsulation controlled single molecule magnetism in tetrathiafulvalene-capped cyanide-bridged cubes", *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13601-13608. Inside front cover DOI: 10.1039/C2DT30908D. 查読有
- 21) H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, T. Shiga, <u>H. Oshio</u>, "One-pot synthesis of Cu(II) complex with partially oxidized TTF moieties", *Crystals*, **2012**, *2*, 935-945. DOI: 10.3390/cryst2030935. 查読有
- 22) F. Iijima, K. Hasumi, T. Shiga, G.N. Newton, <u>H. Oshio</u>, "Linking Magnetic Clusters: Ferrimagnetic Interactions in a Nonanuclear Nickel(II) Cluster", *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 691-692. DOI: 10.1246/cl.2012.691. 查読有
- 23) M. Nihei, Y. Okamoto, Y. Sekine, N. Hoshino, T. Shiga, I.P.-C. Liu, H. "A Oshio, Light-Induced Phase Exhibiting Slow Magnetic Relaxation a Cyanide-Bridged $[Fe_4Co_2]$ complex", Angew. Chem., Int. Ed., **2012**, *51*, 6361-6364. Backcover **Picture** DOI: 10.1002/anie.201202225. 查読有
- 24) G.N. Newton, T. Shiga, <u>H. Oshio</u>, "An Antiferromagnetic {Mn₈} ring supported by planar multidentate ligands", *Sci. Chin. Chem.* **2012**, *55*, 973-977. DOI: 10.1007/s11426-012-4548-3. 查読有
- 25) H. Nishikawa, R. Kitabatake, K. Mitsumoto, <u>H. Oshio</u>, "Syntheses and properties of new metal complexes based on TTF-ligands with multidentate", *Phys. Stat. Col. C* **2012**, *9*, 1140-1142. DOI: 10.1002/pssc.201100626. 查読有

〔学会発表〕(計 39 件) 1) 河合 佑哉・二瓶 雅之・<u>大塩 寛紀</u>、"イ

- ミダゾレート架橋白金多核錯体の合成と物性"、日本化学会 第94春季年会(2014)、2014年3月27日(木)~30日(日)、名古屋大学東山キャンパス(名古屋市千種区不老町)
- 2) 井田 博道・志賀 拓也・大塩 寛紀、"アルコキソ架橋混合原子価錯体[Mn19]および[Mn21]の合成と磁性"、日本化学会 第94春季年会(2014)、2014年3月27日(木)~30日(日)、名古屋大学東山キャンパス(名古屋市千種区不老町)
- 3) 佐藤 悠貴・志賀 拓也・ニュートン グラ ハム・大塩 寛紀、"[3 x 3]グリッド型錯 体[CusFe]の構造と物性"、日本化学会 第 94春季年会(2014)、2014年3月 27日(木)~30日(日)、名古屋大学東 山キャンパス(名古屋市千種区不老町)
- 4) 関根 良博・二瓶 雅之・大塩 寛紀、"外 場応答性 FeCo 環状四核錯体からなる水 素結合集積体の構築"、日本化学会 第9 4春季年会(2014)、2014年3月27日(木)~30日(日)、名古屋大学東山 キャンパス(名古屋市千種区不老町)
- 5) 大塩 寛紀、"金属錯体における配位シナジー機能の探究"、日本化学会 第94春季年会(2014)、2014年3月27日(木)~30日(日)、名古屋大学東山キャンパス(名古屋市千種区不老町)
- Yoshihiro Yuta Yanai, Sekine, Nihei, Masayuki Hiroki Oshio, "Three-step Phase Transition in a Cyanide-Bridged Fe-Co Tetranuclear Complex with Proton-Donors"、国際シ ンポジウム International Symposium Coordination Programming (ISCP2014)、2014年1月20日(月)~ 22 日 (水)、伊藤国際学術研究センター (東京大学)
- Yukihide, Suzuki, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio Photo-isomerization-Controlled Magnetic Switching in Spin-Crossover Complex with Diarylethene moiety"、国際シンポジウ International Symposium Coordination Programming (ISCP2014)、2014年1月20日(月)~ 22 日 (水)、伊藤国際学術研究センター (東京大学)
- 8) Masayuki Nihei, Yuki Okamoto, Takuva Shiga, Hiroki Oshio 、 " Light-induced Slow Magnetic Cyanide-bridged Relaxation in a Hexanuclear Complex"、国際シンポジ ウム International Symposium on Coordination Programming (ISCP2014)、2014年1月20日(月)~ 22 日 (水)、伊藤国際学術研究センター (東京大学)
- 9) Hiroki Oshio, "Metal complexes with

- multi-bistability"、国際シンポジウム International Symposium on Coordination Programming (ISCP2014)、2014年1月20日(月)~22日(水)、伊藤国際学術研究センター(東京大学)
- 10) 大塩 寛紀、"新学術領域研究の国際戦略"、 新学術領域研究 第2回 配位化学の将来 展望に関する総括班会議、2013年12月 28日(土)~29日(日)、東京大学大学 院理学系研究科 西原教授室
- 11) Newton N. Graham, Tomoya Fukui, Hiroki Oshio "Multifunctional Systems based on Transition Metal Complexes of Organically-hybridized Polyoxometalates"、RSC Macrocyclic and Supramolecular Chemistry meeting (MASC2013)、2013年12月16日(月)~17日(火)、University of Glasgow (UK)
- 12) <u>Hiroki Oshio</u>、"Metal complexes with multi-bistability"、配位プログラミング A01-A02 班 第 10 回合同班会議、2013 年 12 月 13 日(金)~14 日(土)、ホテル錦江楼 (鹿児島県指宿市)
- 13) <u>Hiroki Oshio</u>、"Metal complexes with multi-bistability"、Zing Conferences: Coordination Chemistry Conference 2013、2013年12月5日(木)~9日(月)、Playa del Carmen, Mexico
- 14) Newton N. Graham, Tomoya Fukui, Hiroki Oshio , "Multifunctional Systems based on Transition Metal Complexes of Organically-hybridized Polyoxometalates", COST Action: CM1202 & CM1203 Joint meeting, 2013年12月1日(日)~3日(火)、University of Ulm, Germany
- 15) Shotaro Terashima, Takuya Shiga, Hiroki Oshio, "Electronic Structures of Novel Trinuclear Complexes With a Pyridine-pyrazolate Ligand"、The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices、2013年11月17日(日)~20日(水)、Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Japan
- 16) Fumichika Iijima, Norihisa Hoshino, Norifumi Yoshida, Takuya Shiga, Graham N. Newton, Akiko Nakao, Youichi Murakami, Kou Tazoe, Michael Baker, Hiroyuki Nojiri, Hiroki Oshio, "Switching properties of a [CoFe] chiral 1-D chain complex"、4th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2013 年 11 月 4 日 (月) ~7 日 (木)、International Convention Center, Jeju, Korea
- 17) Takuto Matsumoto, Graham N.

- Newton, Takuya Shiga, Hidenobu Kamihata, Shinya Hayami, Yuta Matsui, Hiroshi Okamoto, Reiji Kumai, Youichi Murakami, <u>Hiroki Oshio</u>, "Multi-step Spin-crossover Iron $[2 \times 2]$ Grids"、4th Asian Conference on Coordination Chemistry、2013年11月4日(月)~7日(木)、International Convention Center, Jeju, Korea
- 18) Yoshihiro Sekine, Masayuki Nihei, Reiji Kumai, Hironori Nakao, Youichi Murakami, <u>Hiroki Oshio</u>, "Excitation Energy Dependent Phase Transitions in a Cyanide-bridged Fe-Co Molecular Square"、4th Asian Conference on Coordination Chemistry、2013年11月4日(月)~7日(木)、International Convention Center, Jeju, Korea
- 19) Graham N. Newton, Tomoya Fukui, Hiroki Oshio "Multifunctional Systems based on Transition Metal Complexes of Organically-hybridized Polyoxometalates"、4th Asian Conference on Coordination Chemistry、2013年11月4日(月)~7日(木)、International Convention Center, Jeju, Korea
- 20) <u>Hiroki Oshio</u>、"Metal complexes with multi-bistability "、 4th Asian Conference on Coordination Chemistry、2013 年 11 月 4 日 (月) ~7 日 (木)、International Convention Center, Jeju, Korea
- 21) 井田博道、志賀拓也、<u>大塩寛紀</u>、"アルコキソ架橋混合原子価錯体[Mn₁₂] および [Mn₄Cu₂] の合成と物性"、錯体化学会第63回討論会、2013年11月2日(土) ~4日(月)、琉球大学千原キャンパス(沖縄県西原町)
- 22) 山口桃世、志賀拓也、<u>大塩寛紀</u>、"シッフ 塩基を配位子にもつ Ca-Mn クラスター の合成"、錯体化学会第63回討論会、 2013年11月2日(土)~4日(月)、琉 球大学千原キャンパス (沖縄県西原町)
- 23) 村上晴樹、鈴木幸英、柳井佑太、関根良博、二瓶雅之、大塩寛紀、"三つのカルボキシル基を持つ新規三脚型トリシアノ鉄 錯体の合成と集積化挙動の検討"、錯体化学会第63回討論会、2013年11月2日 (土)~4日(月)、琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町)
- 24) 宮嵜芙由子、Graham N. Newton、<u>大塩</u> <u>寛紀</u>、"プロトン共役配位子を導入したハ イブリッド POM の合成"、錯体化学会第 63回討論会、2013年11月2日(土) ~4日(月)、琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町)
- 25) 堀籠朋子、志賀拓也、<u>大塩寛紀</u>、"分子内 水素結合をもつ配位子を導入したテトラ シアノ鉄酸錯体の集積化の研究"、錯体化

- 学会第63回討論会、2013年11月2日 (土)~4日(月)、琉球大学千原キャン パス (沖縄県西原町)
- 26) 倉持達司、Graham N. Newton、<u>大塩寛</u> <u>紀</u>、"多電子酸化還元触媒能の発現を目的 とした Ru 複核錯体の合成"、錯体化学会 第63回討論会、2013年11月2日(土) ~4日(月)、琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町)
- 27) 河合佑哉、二瓶雅之、大塩寛紀、"酸塩基 応答性イミダゾール多座配位子による金 属イオンの集積化"、錯体化学会第63回 討論会、2013年11月2日(土)~4日 (月)、琉球大学千原キャンパス (沖縄 県西原町)
- 28) 櫻井隆広、志賀拓也、<u>大塩寛紀</u>、"オキサラト架橋一次元錯体の磁性と誘電性の研究"、錯体化学会第63回討論会、2013年11月2日(土)~4日(月)、琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町)
- 29) 福井智也、Graham N. Newton、<u>大塩寛</u> <u>紀</u>、"触媒機能を示す Ru-POM ハイブリッド錯体の合成"、錯体化学会第63回討論会、2013年11月2日(土)~4日(月)、琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町)
- 30) 佐藤悠貴、志賀拓也、Graham N. Newton、 大塩寛紀、"多彩な電子状態をもつ銅・鉄 [3 x 3]グリッド型錯体系の構造と物性"、 錯体化学会第63回討論会、2013年11 月2日(土)~4日(月)、琉球大学千原 キャンパス (沖縄県西原町)
- 31) Graham N. Newton, Tomoya Fukui, <u>Hiroki Oshio</u>, "Hybrid Polyoxometalate Ligands in Functional Transition Metal Complexes"、日本化学会 東北支 部70周年記念国際会議、2013年9月 28日(土)~30日(月)、東北大学 萩 ホール
- 32) Yuya Kawai, Masayuki Nihei, <u>Hiroki Oshio</u>、" Redox properties if imidazolate-bridged dinuclear complexes [Ru-M] (M = Mn, Co, Ni, Cu)"、日本化学会 東北支部70周年記念国際会議、2013年9月28日(土)~30日(月)、東北大学 萩ホール
- 33) Hiroki Sato, Takuya Shiga, Graham N. Newton, <u>Hiroki Oshio</u>、"Valence State Controlled Nonanuclear [3 x 3] Grid-Shaped Complexes"、日本化学会東北支部70周年記念国際会議、2013年9月28日(土)~30日(月)、東北大学萩ホール
- 34) Hiromichi Ida, Michikazu Inaba, Akihiro Sakaki, <u>Hiroki Oshio</u>, Atsushi Okazawa, Norimichi Kojima, Masaya Enomoto, "Effects of Nonmagnetic and Magnetic Substitution on the Property of an Iron Mixed-Valence complex, (n-C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] (dto =

- $C_2O_2S_2^2$)"、日本化学会 東北支部 7 0 周年記念国際会議、2013 年 9 月 28 日(土) ~ 30 日(月)、東北大学 萩ホール
- 35) 関根良博・二瓶雅之・熊井玲児・中尾裕 則・村上洋一・大塩寛紀、"Fe-Co 環状四 核錯体における可視光及び高輝度 X 線誘 起相転移"、第7回分子科学討論会 2013 京都、2013年9月24日(火)~27日(金)、 京都テレサ
- 36) <u>Hiroki Oshio</u>、"Metal Complexes with Multi-bistability"、新学術領域研究会 一配位シナジー:柔軟な構造・電子状態による高次機能創発—"、2013 年 8 月 1 日(木)、つくば国際会議場,つくば
- 37) <u>Hiroki Oshio</u>、"Metal Complexes with Multi-bistability " 、 Second International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterial (ACIN2013)、2013 年 7 月 15 日 (月) ~19 日 (金)、Namur, Belgium
- 38) <u>Hiroki Oshio</u>、"Metal Complexes with Multi-bistability"、新学術領域研究「配位プログラミング」 分子超構造体の科学と化学素子の創製」 第 9 回全体会議・班会議(A02 班)、2013 年 6 月 11 日 (火)、東京大学 小柴ホール(東京)
- 39) <u>Hiroki Oshio</u>、"Metal Complexes with Multi-bistability"、 Fifth North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic materials (5th NAGC)、2013年5月22日(水)~26日(日)、Limassol, Cyprus

〔その他〕 ホームページ等 http://nao.chem.tsukuba.ac.jp/oshio/

6. 研究組織

(1)研究代表者

大塩 寛紀 (OSHIO, Hiroki) 筑波大学・数理物質系・教授 研究者番号: 60176865