

I 金属錯体分子集合体の合成、構造、物性

Synthetic, Crystallographic, and Solid State Studies of Novel Low-Dimensional Compounds
Consisted from Metal Complexes

満身 稔・小澤芳樹・鳥海幸四郎
Mitsumi, M., Ozawa, Y., Toriumi, K.

金属錯体を構成単位とする低次元分子集合体は、中心金属の d 電子に由来する強い電子格子相互作用、電子相関、電荷揺らぎなどに関連した伝導性・磁性・誘電性、金属 - 配位子間の電子移動などに関連した光誘起現象など、新しい物性の発現が期待され、さらにナノワイヤーなどの機能性分子素子としての発展も期待される。本研究では、金属 - 配位子間の分子軌道制御に基づいた錯体化学合成や電気化学的結晶化法など多様な方法を用いて低次元金属錯体集合体の結晶作成を行い、放射光構造解析、電気伝導度・磁気・誘電率測定、分光測定などにより、結晶構造 - 構造ダイナミクス - 固体物性の相関を明らかにすることを目指す。

II 放射光結晶構造解析と光励起構造解析への応用

Synchrotron Radiation Crystallography and Its Application to the Study of
Photo-Induced Structural Changes of Metal Complexes

小澤芳樹・満身 稔・鳥海幸四郎
Ozawa, Y., Mitsumi, M., Toriumi, K.

励起分子の立体構造に関する情報は、分子の反応性や物性を理解する上で極めて重要である。光励起分子の X 線構造解析は、結晶中での光励起分子の濃度が非常に小さいためほとんど試みられなかったが、高輝度放射光源(SPring-8)および低温真空 X 線カメラなどの利用により光励起構造解析に成功した。さらに、時分割多重露光法などを導入して光励起構造解析の測定精度を向上し、種々の多核金属錯体について光励起構造解析を行っている。また、結晶相で起こる光誘起の発光現象や化学反応などを物質合成や結晶構造解析法などを駆使して構造化学的に解明する研究も推進している。さらに、結晶表面・界面で起こる光誘起反応や物質輸送現象の解明および薄膜単結晶の構造解析などを目的として、X線すれすれ入射法を用いた結晶表面層の精密 X 線構造解析の実現を進めている。

III 多核金属クラスター化合物の合成と構造

Synthetic and Structural Studies for Multinuclear Metal-Oxide and -Sulfide Clusters

小澤芳樹

Ozawa, Y.

複数の遷移金属原子が、酸素あるいは硫黄原子により架橋されたクラスター化合物は、有機硫黄化合物における脱硫反応の触媒作用を持つ金属酸化物、硫化物のモデル化合物としてその構造、性質が注目されている。有機金属基と Mo, W などの遷移金属原子を組み合わせることで新しい酸化物、硫化物クラスター化合物を合成し、小分子との反応性やその反応過程でのクラスターの構造変化を中間化合物の結晶構造解析により明らかにする。

発表論文 List of Publications

- I-1 S. Ikeuchi,^a Y. Yamamura,^b Y. Yoshida, M. Mitsumi, K. Toriumi, and K. Saito^b (^a阪大院理、^b筑波大院数理) : Calorimetric Study of Correlated Ligand Dynamics in Mixed-Valence MMX Chain Complex [$\{\text{Ni}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\}\text{I}$], *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**(3), 261-266 (2010).
- I-2 M. Mitsumi, T. Yamashita, Y. Aiga, K. Toriumi, H. Kitagawa,^a T. Mitani,^a and M. Kurmoo^b (^a北陸先端大、^bUniversité Louis Pasteur) : On the Nature of the Multiple Ground States of the MMX Mixed-Valence Chain Compound, $[\text{Pt}^{\text{II/III}}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}]_\infty$, *Inorg. Chem.*, **50**, 4368-4377 (2011).
- I-3 満身 稔・松尾篤史・脇田三喜正・鳥海幸四郎・羽瀧隆文^a・島田賢也^a (^a広大院理) : One-Dimensional Metallic Behavior Observed in Partially Oxidized One-Dimensional Diplatinum Complex, 第60回錯体化学討論会 (大阪、2010) 11a-02.
- I-4 山崎翔太・満身 稔・西谷 崇・鳥海幸四郎・北河康隆^a・ゴルス ナタリア^a・宮崎裕司^a・稲葉 章^a (^a阪大院理) : 一次元ロジウム(I)-セミノナト錯体の構造相転移と強磁性、第60回錯体化学討論会 (大阪、2010) 4B-13
- I-5 江崎一成・満身稔・鳥海幸四郎 : キラル一次元ロジウム(I)-セミノナト錯体の構造と磁性、第60回錯体化学討論会 (大阪、2010) 2PB-13
- I-6 相賀悠子・満身 稔・鳥海幸四郎・小林義男 (理研) : スター格子を持つ混合原子価三核鉄(II,III,III)錯体の構造と物性、第60回錯体化学討論会 (大阪、2010) 2PB-15
- I-7 羽瀧隆文^a・満身 稔・島田賢也^b・松尾篤史・脇田三喜正・岩澤英明^b・姜 健^a・林 博和^a・平山大裕^a・生天目博文^b・谷口雅樹^{a,b} (^a広大院理、^b広大放射光セ) : 一次元 Pt 錯体の高分解能光電子分光、日本物理学会 2010年秋季大会 (大阪、2010) 24pRE-6
- I-8 羽瀧隆文^a・満身 稔・島田賢也^b・松尾篤史・脇田三喜正・岩澤英明^b・姜 健^a・林 博和^a・平山大裕^a・生天目博文^b・谷口雅樹^{a,b} (^a広大院理、^b広大放射光セ) : 一次元 Pt 錯体の高分解能光電子分光、第24回日本放射光学会年会 (つくば、2010) 7B003
- I-9 T. Habuchi,^a M. Mitsumi, K. Shimada,^b H. Iwasawa,^b J. Jiang,^a H. Hayashi,^a D. Hirayama,^a H. Namatame,^b M. Taniguchi^{a,b} (^a広大院理、^b広大放射光セ) : One-dimensional Pt Complex

- [Pt₂(MeCS₂)₄]₂ClO₄, The 37th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010), (Vancouver, Canada, 2010), 3P069.
- II-1 M. Hoshino,^a H. Uekusa,^a S. Ishii,^a T. Otsuka,^a Y. Kaizu,^a Y. Ozawa, and K. Toriumi (^a東工大 理工): Polymorphic Crystal Approach to Changing the Emission of [AuCl(PPh₃)₂], Analyzed by Direct Observation of the Photoexcited Structures by X-ray Photocrystallography, *Inorg. Chem.*, **49**, 7257-7266 (2010).
- II-2 H. Kitagawa, Y. Ozawa, and K. Toriumi: Flexibility of cubane-like Cu₄I₄ framework: Temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of [Cu₄I₄(PPh₃)₄] in two polymorphic crystalline state, *Chem. Commun.*, **46**, 6302-6304 (2010).
- II-3 北川白馬・小澤芳樹・赤浜裕一・川村春樹・鳥海幸四郎: Structural change and luminescent properties of [Cu₄I₄(PPh₃)₄] under high pressure, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA (大阪、2010) 1PI-58.
- II-4 山中宏晃・山下大輔・満身稔・小澤芳樹・鳥海幸四郎・坂田修身 (SPRING-8/JASRI) : Epitaxial Growth of Halogen-Bridged Mixed-Valence Platinum Complexes and Structure Analysis by X-ray diffraction Method of Crystal Surface, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA (大阪、2010) 1PI-68.
- II-5 山本和矢・小澤芳樹・鳥海幸四郎: メカノクロミズムを示す発光性ハロゲン化銀(I)ポリマー錯体、第60回錯体化学討論会 (大阪、2010) 1PB-13
- II-6 Hiroko Fujioka, Yoshiki Ozawa, and Koshiro Toriumi: Syntheses, structures and photoluminescence properties of hexanuclear gold(I)-silver(I) mixed metal complexes, The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010) (Busan, Korea, 2010), MS02-P06.
- II-7 Yoshiki Ozawa, Toru Ishida, Kimihiro Kimura, and Koshiro Toriumi: Single crystal structure analyses of photo-excited states of photoluminescent hexanuclear d¹⁰ metal complexes, The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010) (Busan, Korea, 2010), MS08-P08.
- II-8 Hiroaki Yamanaka, Daisuke Yamashita, Aki Takazaki, Minoru Mitsumi, Yoshiki Ozawa, Koshiro Toriumi, and Osami Sakata (SPRING-8/JASRI): Development for X-ray crystal structure analysis of a surface-shallow layer and its application to the epitaxial crystals of halogen-bridged platinum(II,IV) complexes, The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010) (Busan, Korea, 2010), MS14-P12.
- II-9 今川理恵・小澤芳樹・鳥海幸四郎: 銀(I)銅(I)混合金属六核錯体の合成、結晶構造および発光特性、2010年度日本結晶学会年会 (吹田、2010) OB-I-01
- II-10 上田紘平・小澤芳樹・鳥海幸四郎: 結晶中で柔軟に変形する銀(I)六核錯体の構造と発光挙動、2010年度日本結晶学会年会 (吹田、2010) OB-I-02
- II-11 H. Yamanaka, D. Yamashita, M. Mitsumi, Y. Ozawa, K. Toriumi, and O. Sakata (SPRING-8/JASRI): Development for accurate crystal-structure analysis of a surface-shallow layer by X-ray diffraction and its application to the epitaxial crystals of halogen-bridged platinum(II,IV) complexes, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

- (PACIFICHEM 2010), (Honolulu (USA), 2010). ID# 410.
- II-12 Y. Ozawa, T. Ishida, K. Toriumi: Direct observation of photo-excited state geometrical change of copper(I) hexanuclear complex by crystallographic studies under photo-illumination, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), (Honolulu (USA), 2010). ID# 1236.
- II-13 H. Kitagawa, Y. Ozawa, Y. Akahama, H. Kawamura, K. Toriumi: Flexible cubane-like framework in crystalline state: Structure and luminescent properties of $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), (Honolulu (USA), 2010). ID# 1258.
- II-14 小澤芳樹・北川白馬・今川理恵・上田紘平・鳥海幸四郎：結晶中で柔軟に変形する発光性d10金属多核錯体の構造と物性、日本化学会第91春季年会（横浜、2011）2G6-50
- III-1 M. Matsumoto,^a Y. Ozawa, A. Yagasaki^a (^a関西学院大院理工) : Reversible dimerization of decaniobate, *Polyhedron*, **29**, 2196-2201(2010).
- III-2 M. Matsumoto,^a Y. Ozawa and A. Yagasaki^a (^a関西学院大院理工) : Which Is The Most Basic Oxygen in $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$? -- Synthesis and Structural Characterization of $[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$, *Inorg. Chem. Commun.*, **14**, 115-117 (2011).
- III-3 松本未来^a・小澤芳樹・矢ヶ崎 篤^a (^a関西学院大院理工) : Synthesis and reaction of $[\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$, and synthesis of decaniobate-supported organorhodium complex, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA (大阪、2010) 2PI-28.
- III-4 小澤芳樹・胡中彩貴^a・正中崇博^a・矢ヶ崎 篤^a・渡邊真太^b (^a関西学院大院理工、^b名大ベンチャービジネスラボ) : バナドテルル酸アニオンのプロトネーションサイト、日本化学会第91春季年会（横浜、2011）1A4-34.
- III-5 小澤芳樹・松本未来^a・矢ヶ崎 篤^a (^a関西学院大院理工) : 有機溶媒中でのイソポリタンタル酸の合成、日本化学会第91春季年会（横浜、2011）1A4-36.

大学院物質理学研究科

博士後期課程

- 山中宏晃：結晶表面層の X 線構造解析法の高度化と利用に関する研究
北川白馬：ハロゲン化銅(I)および銀(I)多核錯体の発光挙動に関する構造化学的研究

博士前期課程

- 藤岡裕子：金(I)を含む発光性多核錯体の合成と光励起構造解析に関する研究
山崎翔太：一次元ロジウム(I) - セミキノナト錯体の構造相転移とトリプレットダイマーに基づく反強磁性 - 強磁性転移に関する研究
相賀悠子：ハニカムシート構造を持つ三核金属錯体の合成、構造、物性に関する研究
今川理恵：銀(I)銅(I)混合金属六核錯体の合成、構造、発光特性に関する研究
江崎一成：キラル一次元ロジウム(I) - セミキノナト錯体の合成、構造、磁性に関する研究
山本和矢： Ag_2X_2 ひし形ユニットを持つ銀(I)錯体の光励起構造解析に関する研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 基盤研究(B) 平成 20～22 年度 課題番号:20350068
研究課題 光誘起異性化反応の X 線結晶解析を基礎とした反応空間解析法の確立
研究代表者 鳥海幸四郎
- 2 科学研究費補助金 基盤研究(C) 平成 20～22 年度 課題番号:20550130
研究課題 キラル一次元金属錯体に基づく強磁性強誘電体の創出
研究代表者 満身 稔
- 3 科学研究費補助金 基盤研究(C) 平成 21～23 年度 課題番号:21550065
研究課題 10 属一価遷移金属多核錯体の構造と発光特性に関する結晶化学研究
研究代表者 小澤芳樹
- 4 平成 22 年度兵庫県立大学特別教育研究助成金 一般研究
研究課題 一次元 d 電子系金属錯体における一次元金属の証明と高圧下での伝導挙動
研究代表者 満身 稔