

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)の利用、および低温真空 X 線カメラや時分割多重露光法の導入などにより光励起構造解析に成功した。さらに、種々の発光性の多核金属錯体に着目して光励起構造解析を目指している。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。また、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単結晶 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 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 -2 T. Fujinami,^a K. Nishi,^a R. Kitashima,^a K. Murakami,^a N. Matsumoto,^a S. Iijima,^b and K. Toriumi (^a熊本大理、^b産総研) : One-Step and Two-Step Spin Crossover Binuclear Iron(III) Complexes Bridged by 4,4'-Bipyridine, *Inorg. Chim. Acta* **376**, 136-143 (2011).
- I -3 相賀悠子・満身 稔・鳥海幸四郎 : μ^3 -オキソ混合原子価三核鉄錯体に基づく配位高分子の構造と物性、錯体化学会第61回討論会 (岡山、2011.9) 2Ba-20.
- I -4 薬丸 昇・満身 稔・鳥海幸四郎 : 部分酸化型一次元複核白金錯体の構造と電気伝導性、錯体化学会第61回討論会 (岡山、2011.9) 1PB-15.
- I -5 江崎一成・満身 稔・鳥海幸四郎・中筋一弘^a (^a福井工大) : 水素結合型 *p* - ベンゾセミキノン錯体の構造と誘電性、錯体化学会第61回討論会 (岡山、2011.9) 1PB-24.
- II -1 M. Tabatabaee,^a M. Tahriri,^a M. Tahriri,^a Y. Ozawa, B. Neumuller,^b H. Fujioka, K. Toriumi (^aIslamic Azad University, Iran; ^bUniversität Marburg, Germany) : Preparation, crystal structures, spectroscopic and thermal analyses of two co-crystals of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}(\text{dipic})_2]$ and $(\text{atrH})_2[\text{M}(\text{dipic})_2]$ (M = Zn, Ni, dipic = dipicolinate; atr = 3-amino-1H-1,2,4-triazole) with isostructural crystal systems, *Polyhedron* **33**, 336-340 (2012).
- II -2 Y. Ozawa, T. Ishida, K. Toriumi: Photoexcited state crystallography of luminescent hexanuclear d^{10} metal complexes, XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2011), (Madrid, Spain, 2011.8) MS.80.5. *Acta Cryst.* (2011) A67, C178.
- II -3 K. Toriumi, H. Yamanaka, A. Takazaki, D. Yamashita, M. Mitsumi, Y. Ozawa, O. Sakata^a (^aNIMS/SPring-8): Development for X-ray Crystal Structure Analysis of a Surface-Shallow

Layer, XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2011), (Madrid, Spain, 2011.8) MS45.P06. *Acta Cryst.* (2011) A67, C522.

- II-4 藤岡裕子・小澤芳樹・安田伸広^a・鳥海幸四郎 (^aJASRI/SPring-8) : 発光性金(I) - 銅(I)および金(I) - 銀(I)六核混合金属錯体の合成と構造、錯体化学会第61回討論会 (岡山、2011.9) 2Ab-06.
- II-5 山本和矢・小澤芳樹・鳥海幸四郎 : 発光性ハロゲン化銅(I)ポリマー錯体[Cu₂I₂(PPh₃)₂(pz)]_∞の多形結晶とメカノクロミズム、錯体化学会第61回討論会 (岡山、2011.9) 1PB-12.
- II-6 鳥海幸四郎・山中宏晃・高崎亜希・山下大輔・満身 稔・小澤芳樹・坂田修身^a (^aNIMS/SPring-8) : 表面薄膜結晶の構造解析法の開発と白金混合原子価錯体の薄膜単結晶の作製、錯体化学会第61回討論会 (岡山、2011.9) 2PB-13.
- II-7 小澤芳樹・今川理恵・安田伸広^a・鳥海幸四郎 (^aJASRI/SPring-8) : 発光性銅(I)ペリジンチオラト多核錯体の極微小単結晶構造解析、平成23年度日本結晶学会年会 (札幌、2011) PB-09.
- II-8 増永あずさ・小澤芳樹・安田伸広^a・鳥海幸四郎 (^aJASRI/SPring-8) : 2-キノリンチオールを配位子とする六核銀(I)および銅(I)錯体の構造と発光挙動、日本化学会第92春季年会 (横浜、2012) 1PB-106.
- II-9 山崎祥太・小澤芳樹・鳥海幸四郎 : 3-ピコリンを配位子とするキュバン型ヨウ化銅(I)四核錯体の多形結晶の構造と発光特性の温度依存性、日本化学会第92春季年会 (横浜、2012) 2PA-272.
- III-1 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 [Ta₆O₁₉]^{8-?} - Synthesis and Structural Characterization of [H₂Ta₆O₁₉]⁶⁻, *Inorg. Chem. Commun.*, **14**, 115-117 (2011).
- III-2 S. Konaka,^a Y. Ozawa, T. Shonaka,^a S. Watanabe,^b and A. Yagasaki^a (^a関西学院大院理工、^b名大ベンチャービジネスラボ) : [H_xTeV₉O₂₈]^{(5-x)-} (x = 1 and 2): Vanadotellurates with Decavanadate Structure, *Inorg. Chem.*, **50**, 6183-6188 (2011).
- III-3 M. Matsumoto,^a Y. Ozawa, and A. Yagasaki^a (^a関西学院大院理工) : Syntheses and structures of protonated isopolytantalates, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2011 (Bremen, Germany, 2011.9).
- III-4 小澤芳樹・松本未来^a・矢ヶ崎 篤^a (^a関西学院大院理工) : 水素結合により四量化したヘキサタンタル酸アニオン、錯体化学会第61回討論会 (岡山、2011.9) 2Ac-09.
- 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) : 水素結合により四量化したヘキサタンタル酸アニオン、日本化学会第92春季年会 (横浜、2012.3) 3-F1-28.

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

博士前期課程

相賀悠子 : μ₃-オキソ架橋混合原子価三核鉄 (II, III, III) 錯体に基づく配位高分子の合成、構造、物性に関する研究

今川理恵 : ペリジンチオール誘導体配位子を用いた多核銅(I)銀(I)混合錯体の合成、構造、発光特性に関する研究

- 江崎一成：水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン金属錯体の合成、構造、誘電性に関する研究
 山本和矢： M_2X_2 ひし形ユニットを持つハロゲン化銅(I)、銀(I)錯体の発光メカノクロミック特性に関する研究
 上田紘平：メルカプトイミダゾール誘導体配位子を用いた多核銅(I)、銀(I)錯体の合成、結晶構造と発光挙動に関する研究
 薬丸 昇：部分酸化型一次元複核金属錯体の合成、構造、物性に関する研究

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 23～25 年度 課題番号：23350012
 研究課題 結晶表面薄膜の精密 X 線構造解析の開発と機能性結晶薄膜の作製に関する研究
 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 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
- 3 科学研究費補助金 新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」 平成 23～24 年度
 研究課題名 分子双安定性を示す磁性伝導体の創出
 研究代表者 満身 稔
- 4 平成 23 年度兵庫県立大学特別教育研究助成金 学内 GP プロジェクト
 研究課題 有機 - 無機複合系物質に基づく新しいスピン・電子状態の創出
 研究代表者 鳥海幸四郎