

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、電気伝導度測定、磁気測定、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旨とする。

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と考えられたためほとんど試みられなかったが、高輝度放射光源 (SPring-8) および新たに開発した低温真空 X 線カメラの利用により光励起構造解析に成功した。さらに、光励起構造解析の測定精度向上を目的とした時分割多重露光法を利用し、種々の多核金属錯体について光励起構造解析を推進している。また、結晶相で起こる光誘起現象および化学反応を結晶構造解析法を用いて解明する研究も推進している。

また、科学技術振興機構の CREST プロジェクト「反応現象の X 線ピンポイント構造計測」(代表 高田昌樹(理研/SPring-8))に参加し、X 線集光系を利用したサブマイクロメートルオーダーの極微小単結晶の構造解析の実現を目指している。

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て新しい酸化物、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, H. Ueda, K. Furukawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, and M. Kurmooa (Université Louis Pasteur): Constructing Highly Conducting Metal - Metal Bonded Solids by Electrocrystallization of $[Pt^{II}_2(RCS_2)_4]$ (RCS_2^- = Dithiocarboxy lato, R=MethylorEthyl), *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14102-14104 (2008).
- I-2 M. Mitsumi, et al. : Odd Electron Chains (*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14102-14104 (2008)), Editor's Choice, *Science* **322**(17), 348, 2008.
- I-3 H. Tanaka,^a H. Nishiyama,^a S. Kuroda,^a T. Yamashita, M. Mitsumi, and K. Toriumi (^a名大院工) : ESR Observation of Optically Generated Solitons in the Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Diplatinum Complex $Pt_2(n\text{-pentylCS}_2)_4I$, *Phys. Rev.* **B78**, 033104 (2008).
- I-4 M. Mitsumi, T. Nishitani, N. Shimada, Y. Ozawa, K. Toriumi : Crystal Structure, Magnetic and Dielectric Property of Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, 21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), P07.10.54, Osaka, Aug. 24, 2008.
- I-5 M. Mitsumi, S. Itoda, Y. Ozawa, and K. Toriumi : Magnetic and Dielectric Properties of Chiral Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008), P1.68, Florence, Italy, Sept. 21-24, 2008.
- I-6 山崎翔太・満身 稔・小澤芳樹・鳥海幸四郎 : キラルロジウム(I)-セミキノナト錯体の合成と構造、日本化学会第 89 春季年会(船橋、2009) 2PA-014.
- II-1 H. Nakai,^a T. Nonaka,^a Y. Miyano,^a M. Mizuno,^a Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga,^b T. Nishioka,^c M. Irie,^d and K. Isobe^a (^a金沢大院自、^b名大、^c大阪市大、^d立教大) : Photochromism of an Organorhodium Dithionite Complex in the Crystalline-State: Molecular Motion of Pentamethylcyclopentadienyl Ligands Coupled to Atom Rearrangement in a Dithionite Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17836-17845 (2008).
- II-2 S. Sekiguchi,^a M. Akagi,^a J. Naito,^a Y. Yamamoto,^a H. Taji,^a S. Kuwahara,^a

- M. Watanabe,^a Y. Ozawa, K. Toriumi, and N. Harada^{a,b} (^a東北大多元研、^bコロンビア大) : Synthesis of Enantiopure Aliphatic Acetylene Alcohols and Determination of Their Absolute Configurations by ¹H NMR Anisotropy and/or X-ray Crystallography, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2313-2324.
- II-3 Y. Fukuyama,^a N. Yasuda,^a J. Kim,^a H. Murayama,^a T. Ohshima,^{a,c} Y. Tanaka,^{a,d} S. Kimura,^a H. Komioka,^{a,b} Y. Moritomo,^{a,b} K. Toriumi, H. Tanaka,^{a,c} K. Kato,^{a,d} T. Ishikawa,^{c,d} and M. Takata^{a,d} (^aJASRI/ SPring-8, ^b筑波大院数理, ^cXFEL/SPring-8, ^d理研/SPring-8) : Ultra-High-Precision Time Control System over any Long Time Delay for Laser Pump and Synchrotron X-ray Probe Experiment, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 045107 (2008).
- II-4 K. Toriumi, S. Hashimoto, H. Kanamono, Y. Ozawa, M. Mitsumi, H. Nakai,^a Y. Miyano,^a Y. Hayashi,^a and K. Isobe^a (^a金沢大院自) : Photo Induced Crystalline State Isomerization Reaction and Phase Transition of an Organo-Dirhodium Dithionite Complex, 21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), P08.03.02, Osaka, Aug. 26, 2008.
- II-5 Y. Ozawa, S. Yoshida, N. Kitayama, M. Mitsumi, K. Toriumi, K. Tsuge,^a H. Araki,^a Y. Sasaki^a (^a北大院理) : Single Crystal Structure Analysis of Photo-Excited State of Halogen-Bridged Dicopper(I) Complexes, 21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), P20.12.33, Osaka, Aug. 26, 2008.
- II-6 M. Hoshino,^a H. Uekusa,^a S. Ishii,^a T. Otsuka,^a Y. Kaizu,^a Y. Ozawa, K. Toriumi (^a東工大院理工) : Different Emission Colors and Photoexcited Structures of [AuCl(PPh₃)₂] in Two Polymorphic Crystals, 21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), P20.12.32, Osaka, Aug. 26, 2008.
- II-7 石田 通・木村公洋・小澤芳樹・満身 稔・鳥海幸四郎 : 6-エチルピリジン-2-チオラト銅(I)及び銀(I)六核錯体の合成、構造と単結晶光励起構造解析、第 58 回錯体化学討論会 (金沢、2008) 3Bb-10.
- II-8 星野 学^a・植草秀裕^a・石井 聡^a・大塚拓洋^a・海津洋行^a・小澤芳樹・鳥海幸四郎 (^a東工大院理工) : 多形結晶中における [AuCl(PPh₃)₂] の光励起構造の X 線解析、第 58 回錯体化学討論会 (金沢、2008) 3Bb-11.
- II-9 石田 通・小澤芳樹・満身 稔・鳥海幸四郎・馬越啓介^a (^a長崎大工) : 3,5-ジメチルピラゾレートで架橋された白金-銀多核錯体 [Pt₂Ag₄(μ-dmpz)₈] の単結晶光励起構造解析、第 58 回錯体化学討論会 (金沢、2008) 2PB-019.
- II-10 北川白馬・小澤芳樹・満身 稔・鳥海幸四郎 : キュバン構造を持つハロゲン化銀(I)四核錯体の合成、構造と単結晶光励起構造解析、第 58 回錯体化学討論会 (金沢、2008) 2PB-017.
- II-11 鳥海幸四郎・橋本将一・金物浩史・藤原冨佳・小澤芳樹・満身 稔・中井英隆^a・宮野洋佑^a・林 宜仁^a・磯辺 清^a (^a金沢大院自) : ジチオナイト基をもつロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応と光誘起相転移、第 58 回錯体化学討論会 (金沢、2008) 2PC-001.
- II-12 石田 通・小澤芳樹・満身 稔・鳥海幸四郎 : 6-エチルピリジン-2-チオラト銅(I)および銀(I)六核錯体の単結晶光励起構造解析、日本化学会第 89 春季年会(船橋、2009) 2PA-015.
- II-13 北川白馬・小澤芳樹・満身 稔・鳥海幸四郎 : キュバン型構造を持ちトリフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)四核錯体の新奇多形結晶の結晶構造と発光特性、日本化学会第 89 春季年会(船橋、2009) 3PB-190.

III-1 S. Konaka,^a Y. Ozawa, and A. Yagasaki^a (^a 関学理): Tetrahedral Tellurate, *Inorg. Chem.* **47**, 1244-1245 (2008)

III-2 小澤芳樹・松本未来・矢ヶ崎 篤^a (^a 関学理): イソポリニオブ酸の合成・構造及びその可逆的な反応、第 58 回錯体化学討論会 (金沢、2008) 2C-15.

大学院物質理学研究科

博士後期課程

高橋一真: 非対称ジチオレン錯体の合成・構造・物性に関する研究

博士前期課程

石田 通: 2-ピリジンチオラト誘導体を配位子とする銅(I)および銀(I)多核錯体の合成と光励起構造解析に関する研究

山中宏晃: ペンセット型二核白金(II)錯体の結晶構造と発光挙動に関する研究

北川白馬: ハロゲン化銅(I)および銀(I)多核錯体の合成と光励起構造解析に関する研究

藤原冴佳: ロジウム複核錯体の結晶相光異性化反応に関する構造科学的研究

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 年度～平成 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 19 年度～平成 20 年度 課題番号 19550069
研究課題 単結晶 X 線構造解析による発光性金属錯体の光励起構造と発光挙動との相関の解明
研究代表者 小澤芳樹
- 3 科学研究費補助金 基盤研究(C) 平成 20 年度～平成 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
- 4 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 平成 16 年度～平成 21 年度
研究課題 反応現象の X 線ピンポイント構造計測 (研究代表者 高田昌樹 (JASRI))
研究分担者 鳥海幸四郎・小澤芳樹
- 5 財団法人杉山報公会・研究助成 平成 20 年度
研究課題 発光性多核金属錯体の開発と単結晶 X 線構造解析による光励起構造の解明
研究者代表 小澤芳樹
- 6 池谷科学技術振興財団 平成 20 年度 研究助成
研究課題 電荷整列を利用した混合原子価金属錯体強誘電体の創製
研究代表者 満身 稔
- 7 松籟科学技術振興財団 平成 20 年度 研究助成
研究課題 キラル一次元金属錯体に基づくマルチフェロイクスの創製
研究代表者 満身 稔