

## 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なっている。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を推進している。

### 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, Y. Yoshida, A. Kohyama, Y. Kitagawa,<sup>a</sup> Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, M. Tadokoro,<sup>b</sup> N. Ikeda,<sup>c</sup> M. Okumura,<sup>a</sup> and M. Kurmoo<sup>d</sup> (<sup>a</sup>阪大院理、<sup>b</sup>大阪市大理、<sup>c</sup>JASI/SPring-8、<sup>d</sup>Université Louis Pasteur): Syntheses, Structures and Solid-State Properties of MMX Mixed-Valence Chains,  $[\text{Ni}^{\text{II/III}}_2(\text{RCS}_2)_4\text{I}]_\infty$  (R = Et, *n*-Pr and *n*-Bu): Evidence of a Spin-Peierls Transition, *Inorg. Chem.*, **48**, 6680-6691 (2009).
- I-2 S. Ikeuchi,<sup>a,b</sup> Y. Yamamura,<sup>b</sup> Y. Yoshida, M. Mitsumi, K. Toriumi, and K. Saito<sup>b</sup> (<sup>a</sup>阪大院理、<sup>b</sup>筑波大院数理): Calorimetric Study of MMX Chain Complexes Having Alkyl Groups,  $\text{Ni}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$  and  $\text{Ni}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**(9), 094704 (2009).
- I-3 S. Ikeuchi,<sup>a,b</sup> Y. Yamamura,<sup>a</sup> M. Mitsumi, K. Toriumi, H. Saitoh,<sup>c</sup> T. Atake,<sup>d</sup> and K. Saito<sup>a</sup> (<sup>a</sup>筑波大院数理、<sup>b</sup>阪大院理、<sup>c</sup>埼玉大、<sup>d</sup>東工大): Effects of Alkyl Length in Ligands in Mixed Valence MMX Complexes: Properties of  $\text{Pt}_2(n\text{-HexCS}_2)_4\text{I}$  (*n*-Hex = *n*-Hexyl Group), *Chem. Letters*, **38**(12), 1190-1191 (2009).
- I-4 M. Mitsumi, S. Yamasaki, S. Itoda, H. Arashiro, and K. Toriumi: Crystal Structure and Magnetic Property of Chiral Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), PS3-12, Niseko (Hokkaido), Japan, Sept. 12–17, 2009.
- I-5 脇田三喜正・満身 稔・松尾篤史・鳥海幸四郎：一次元 d 電子系白金錯体の構造と物性、第 59 回錯体化学討論会（長崎、2009）2Bb-09
- I-6 新城博史・満身 稔・鳥海幸四郎：キラール一次元ロジウム(I)–セミキノナト錯体の合成と磁性、第 59 回錯体化学討論会（長崎、2009）1PA088
- I-7 相賀悠子・満身 稔・鳥海幸四郎：ハニカムシート構造を持つ混合原子価三核鉄錯体の合成と構造、日本化学会第 90 春季年会（東大阪、2010）3PA081
- I-8 江崎一成・満身 稔・鳥海幸四郎：キラール一次元ロジウム(I)–セミキノナト錯体の合成、構造、磁性、日本化学会第 90 春季年会（東大阪、2010）3PA89
- II-1 C.-F. Sheu,<sup>a</sup> K. Chen,<sup>a</sup> S.-M. Chen,<sup>a</sup> Y.-S. Wen,<sup>a</sup> G.-H. Lee,<sup>a</sup> J.-M. Chen,<sup>b</sup> J.-F. Lee,<sup>b</sup> B.-M. Cheng,<sup>b</sup> H.-S. Sheu,<sup>b</sup> N. Yasuda,<sup>c</sup> Y. Ozawa, K. Toriumi, and Y. Wang<sup>a</sup> (<sup>a</sup>National Taiwan

- Univ., <sup>b</sup>National Synchrotron Radiation Research Center, <sup>c</sup>JASRI/SPring-8): Structure and Electronic Configuration of an Iron(II) Complex in a LIESST State: A Pump and Probe Method, *Chem. Eur. J.*, **15**, 2384-2393 (2009).
- II-2 N. Yasuda,<sup>a</sup> H. Murayama,<sup>b</sup> Y. Fukuyama,<sup>a</sup> J. Kim,<sup>a</sup> S. Kimura,<sup>a</sup> K. Toriumi, Y. Tanaka,<sup>c</sup> Y. Moritomo,<sup>d</sup> Y. Kuroiwa,<sup>e</sup> K. Kato,<sup>a</sup> H. Tanaka,<sup>c</sup> and M. Takata<sup>a,c</sup> (<sup>a</sup>JASRI/SPring-8, <sup>b</sup>中央大理工、<sup>c</sup>理研/SPring-8、<sup>d</sup>筑波大院数理、<sup>e</sup>広島大院理) : X-ray diffractometry for the structure determination of a submicrometre single powder grain, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 352-357 (2009).
- II-3 M. Sadakane,<sup>a</sup> K. Yamagata,<sup>a</sup> K. Kodato,<sup>a</sup> K. Endo,<sup>a</sup> K. Toriumi, Y. Ozawa, T. Ozeki,<sup>b</sup> T. Nagai,<sup>c</sup> Y. Matsui,<sup>c</sup> N. Sakaguchi,<sup>a</sup> W. D. Pyrz,<sup>d</sup> D. J. Buttrey,<sup>d</sup> D. A. Blom,<sup>e</sup> T. Vogt,<sup>e</sup> and W. Ueda<sup>a</sup> (<sup>a</sup>北大、<sup>b</sup>東工大大院理工、<sup>c</sup>NIMS、<sup>d</sup>Univ. Delaware Newark、<sup>e</sup>Univ. South Carolina): Synthesis of Orthorhombic Mo-V-Sb Oxide Species by Assembly of Pentagonal Mo<sub>6</sub>O<sub>21</sub> Polyoxometalate Building Blocks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1-5 (2009).
- II-4 北川白馬・小澤芳樹・川村春樹・鳥海幸四郎 : キュバン型銅(I)錯体[Cu<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]の多形結晶の高圧下での発光特性、第 59 回錯体化学討論会 (長崎、2009) 1Ba-05
- II-5 藤原冨佳・鳥海幸四郎・橋本将一・金物浩史・小澤芳樹・満身 稔・中井英隆<sup>a</sup>・宮野洋佑<sup>a</sup>・林 宣仁<sup>a</sup>・磯辺 清<sup>a</sup> (<sup>a</sup>金沢大院自) : ジチオナイト基を含むロジウム複核錯体の光誘起及び熱相転移と光誘起異性化反応、第 59 回錯体化学討論会 (長崎、2009) 1PB-001
- II-6 藤岡裕子・小澤芳樹・鳥海幸四郎 : エチルピリジンチオラト銀(I)金(I)混合金属錯体[Ag<sub>4</sub>Au<sub>2</sub>(epyt)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]の合成と結晶構造、2009 年度日本結晶学会年会 (西宮、2009) PB-10
- II-7 北川白馬・小澤芳樹・赤浜裕一・川村春樹・鳥海幸四郎 : 結晶中で柔軟に変形するキュバン型銅(I)錯体[Cu<sub>4</sub>L<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]の構造と発光挙動、2009 年度日本結晶学会年会 (西宮、2009) PB-11
- II-8 藤原冨佳・鳥海幸四郎・橋本将一・金物浩史・小澤芳樹・満身 稔・中井英隆<sup>a</sup>・宮野洋佑<sup>a</sup>・林 宣仁<sup>a</sup>・磯辺 清<sup>a</sup> (<sup>a</sup>金沢大院自) : 結晶相異性化反応を示すロジウム複核錯体の光誘起相転移と温度相転移、2009 年度日本結晶学会年会 (西宮、2009) PB-12
- 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、構造および発光特性、日本化学会第 90 春季年会 (東大阪、2010) 3PA118
- III-1 松本未来<sup>a</sup>・小澤芳樹・矢ヶ崎 篤<sup>a</sup> (<sup>a</sup>関西学院大理工) : 有機ロジウム担持したデカニオブ酸及び有機溶媒に可溶なイソポリタantal酸の合成、日本化学会第 90 春季年会 (東大阪、2010) 1C4-08

## 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

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

北川白馬 : キュバン型ヨウ化銅(I)四核錯体結晶の発光挙動に関する構造化学的研究

藤原冨佳 : ロジウム複核錯体の結晶相異性化反応と光誘起相転移に関する研究

藤岡裕子 : 金(I)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 : キラル一次元ロジウム - セミキノナト錯体の合成、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 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 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業(CREST) 平成 16~21 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

## 受賞

北川白馬 : 2009 年度日本結晶学会年会 (西宮、2009) ポスター賞受賞