

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。

IV 多孔性配位高分子に基づく光捕集系の構築と

光電変換システムの創製

Construction of light-harvesting system based on porous coordination polymers and creation of photovoltaic system

満身 稔

Mitsumi, M.

化石燃料の枯渇によるエネルギー問題や地球温暖化による環境問題は、人類が存続していく上で必ず解決しなければならない深刻な問題である。この問題の解決策として、太陽光エネルギーを電気や化学エネルギーへ変換する太陽電池や人工光合成などが挙げられる。本研究では、吸収した光が緩和せず、励起エネルギー移動を起こすポルフィリン亜鉛錯体を基本単位に用いて、空間制御された多孔性配位高分子を利用して、高効率で光捕集と超高速励起エネルギー移動を示す光捕集系を構築する。さらに、ポルフィリン亜鉛錯体と電荷移動型励起子の生成が可能なフラーレンを空間空隙内に内包することによって、高い電荷分離効率と長寿命の電荷分離状態を示す電荷輸送系を構築し、近未来の有機薄膜太陽電池の礎となる光電変換システムの創製を目指す。

発表論文 List of Publications

- I-1 M. Mitsumi: Crystal Structures and Properties of MMX-Chain Compounds Based on Dithiocarboxylato-Bridged Dinuclear Complexes; In *Material Designs and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds*, M. Yamashita, H. Okamoto, Eds., Springer-Verlag: Wien, 2013, pp. 151–205.
- I-2 M. Mitsumi, M. Hashimoto, K. Toriumi: Multifunctional Materials: Conductivity and Ferromagnetic Coupling in 1-D Rh-Dioxolene, 40 *International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)*, (Spain, 2012.9) MS.A4.C.04.

- I-3 M. Mitsumi, K. Ezaki, M. Kamishima, and K. Toriumi: Structural Phase Transition and Dielectric Property of Hydrogen Bonded *p*-Benzosemiquinone Complex, *International Symposium on Material Science Opened by Molecular Degree of Freedom* (MDF2012), (Miyazaki, Dec. 1-4, 2012) P-34.
- I-4 江崎一成・上島道子・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相転移と誘電性、錯体化学会第62回討論会(富山、2012.9) 1Bb-19.
- I-5 橋本将太・小松裕貴・満身 稔・鳥海幸四郎: 一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の合成、構造、物性、錯体化学会第62回討論会(富山、2012.9) 2PB-19.
- I-6 覚野祐樹・満身 稔・鳥海幸四郎・安田伸広^a(^aJASRI/SPring-8): 一次元ロジウム(I)-セミキノナト錯体の合成、構造、磁性、錯体化学会第62回討論会(富山、2012.9) 2PB-26.
- I-7 江崎一成・上島道子・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相転移と誘電性、2012年度日本結晶学会年会(仙台、2012.10) 25-OB-03.
- I-8 江崎一成・上島道子・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相転移と誘電性、2012年度日本結晶学会年会(仙台、2012.10) 25-PB-03.
- I-9 小松裕貴・橋本将太・満身 稔・鳥海幸四郎: 一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の結晶構造と磁性・導電性、日本化学会第93春季年会(草津、2013.3) 2PA-112.
- 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 $[M(H_2O)_6][M(dipic)_2]$ and $(atrH)_2[M(dipic)_2]$ ($M = Zn, Ni$, dipic = dipicolinate; atr = 3-amino-1H-1,2,4-triazole) with isostructural crystal systems, *Polyhedron* **33**, 336-340 (2012).
- II-2 Y. Ozawa, M. Kim and K. Toriumi: A one-dimensional platinum mixed-valence complex with bridging thiocyanate S atoms: $[[Pt^{II}(en)_2](\mu-SCN)[Pt^{IV}(en)_2](\mu-SCN)](ClO_4)_4$ (en is ethane-1,2-diamine), *Acta Cryst.*, **C69**, 146-149 (2013).
- II-3 上田紘平・小澤芳樹・鳥海幸四郎: メルカプトイミダゾール誘導体配位子を用いた発光性多核銅(I)および銀(I)錯体の合成と構造、および発光挙動、錯体化学会第62回討論会(富山、2012.9) 1PA-072.
- II-4 鳥海幸四郎・井上敬章・山崎隆博・山中宏晃・満身 稔・小澤芳樹・坂田修身^a(^aNIMS/SPring-8): エピタキシャル成長法を用いた白金混合原子価錯体の薄膜単結晶の作製と表面薄膜結晶の構造解析、錯体化学会第62回討論会(富山、2012.9) 1PB-16.
- II-5 山本和矢・小澤芳樹・中島嵩太・安田伸広^a・鳥海幸四郎(^aJASRI/SPring-8): 発光性ヨウ化銅(I)多核錯体の結晶相反応、2012年度日本結晶学会年会(仙台、2012.10) 26-OB-06.
- II-6 鳥海幸四郎・井上敬章・山崎隆博・山中宏晃・満身 稔・小澤芳樹・坂田修^a(^aNIMS/SPring-8): すれすれ入射 X 線回折法を用いた表面薄膜単結晶の構造解析法の開発: 白金混合原子価錯体のエピタキシャル薄膜単結晶の作製と利用、2012年度日本結晶学会年会(仙台、2012.10) 25-PB-13.
- III-1 A. Fukui,^a Y. Ozawa, and A. Yagasaki^a (^a関西学院大院理工): Synthesis and structure of vanadoperiodate, *Polyhedron*, **42**, 149-152 (2012).
- III-2 M. Matsumoto,^a Y. Ozawa, and A. Yagasaki^a (^a関西学院大院理工): Long Hydrogen-Bonded Rod of Molecular Oxide: A Hexatantalate Tetramer, *Inorg. Chem.*, **51**, 5991-5993 (2012).
- III-3 小澤芳樹・福井明子^a・矢ヶ崎 篤^a(^a関西学院大院理工): バナド過ヨウ素酸イオンの合成と構造(富山、2012.9) 1Ad-07.

大学院物質理学研究科

博士前期課程

上田紘平：イミダゾールチオラト配位子を用いた六核銅および銀錯体の合成、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白金錯体の合成、構造、物性に関する研究

覚野佑樹： μ_3 -オキソ架橋三核錯体に基づく配位高分子の合成、構造、機能性に関する研究

山崎祥太：キユバン型ヨウ化銅(I)四核錯体の結晶構造と発光特性との相関に関する研究

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 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
- 3 科学研究費補助金 基盤研究(C) 平成 24～26 年度 課題番号：24550162
研究課題名 水素結合型ベンゾセミキノン錯体に基づく磁性強誘電体の創製
研究代表者 満身 稔
- 4 平成 24 年度ひょうご科学技術協会一般学術研究助成
研究課題名 水素結合型 *p*-ベンゾセミキノン錯体に基づく強誘電性と磁性発現
研究代表者 満身 稔
- 5 平成 24 年度兵庫県立大学特別研究助成金 一般研究
研究課題名 柔軟な多核金属コアをもつ発光性錯体の結晶中での外場応答に関する研究
研究代表者 小澤 芳樹
- 6 平成 24 年度財団法人 兵庫県立大学科学技術後援財団教育研究助成
研究課題名 発光性多核銅(I)および銀(I)錯体結晶の発光寿命に関する研究
研究代表者 小澤 芳樹

受賞

- 1 上島道子、2012 年度日本結晶学会年会（仙台、2012）ポスター賞受賞