

I 放射光を用いた単結晶構造解析：

光励起・光誘起分子、極微小・表面薄膜単結晶の構造解析

Synchrotron Radiation Crystallography: Structural Studies of
Micrometer Size or Thin Film Single Crystals, and Photo-Excited or Photo-Induced Molecules

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

光励起分子や光誘起反応活性種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成功した。また、高精度 X 線回折計と X 線マイクロビームの利用によりサブミクロンサイズの単結晶構造解析にも成功した。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単結晶 X 線構造解析の実現を進めている。

II 発光性多核金属錯体の合成と発光挙動の構造科学的研究

Synthesis, Photo-Physical Properties, and Chemical Crystallography of Photo-Luminescent
Coinage Multi-Metal Complexes having Flexible Metal-Ligand Frameworks

小澤芳樹・鳥海幸四郎
Ozawa, Y., Toriumi, K.

d^{10} 電子配置を持つ一価の貨幣金属 (Cu(I), Ag(I), Au(I)) 同士をハロゲンあるいはイオウ原子で架橋した、金属クラスター骨格をもつ多核金属錯体には、紫外光照射により可視光領域に強い発光を示す化合物が知られている。クラスター骨格内の複数の金属原子の軌道間の重なりにより、クラスター中心軌道が形成され、特徴的な発光に関係していると考えられている。一方、この金属クラスター骨格構造は金属-配位子間の弱い結合で形成されており、圧力や温度などの外場の変化、配位子の化学修飾などにより、結晶中で分子が柔軟に変形し、他に例を見ない特徴的な性質を示す。最近、結晶を冷却するとクラスター骨格が収縮して発光がレッドシフトすること、溶液中で四核錯体と六核錯体が化学平衡にあり骨格構造の開裂と再構成がみられるなどが明らかになりつつある。これらの柔軟な内部構造を持ち、フォトルミネッセンスを示す分子性の多核金属錯体について、結晶中で圧力や温度にตอบสนองして発光エネルギー等の光物性が変化する機構を結晶化学的手法などにより解明するとともに、発光状態を制御できる物質の開発を目指す。

Ⅲ 磁性、伝導性、誘電性などの多重機能性を示す 機能性金属錯体の開発

Development of Functional Metal complexes Exhibiting Multifunctionality
Based on Magnetic, Conductive, and Dielectric Properties

満身 稔・鳥海幸四郎
Mitsumi, M., Toriumi, K.

金属錯体は、酸化還元、混合原子価、金属イオンや配位子の電子スピン、金属-配位子間電荷移動（原子価互変異性）、光誘起電子移動、水素結合などを起源とするバラエティに富んだ機能・物性を発現することが可能な物質群である。これらの性質を利用すれば、d 電子系無機物や π 電子系有機物のそれぞれが単独では実現不可能な多重機能性を実現できるという視点から、磁性、伝導性、誘電性など多重機能性金属錯体の開発を行なっている。本研究では、強磁性と高伝導性を示す一次元ロジウム-セスキノネート錯体の開発と評価、プロトンダイナミクスに基づく誘電性と金属-配位子間電荷移動により特異な電子状態を示す水素結合型金属-セスキノン錯体の開発について研究を行っている

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 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).
- I-2 鳥海幸四郎・安田伸広 (JASRI/SPring-8) : 放射光が拓く化学の現在と未来、化学同人、2014、161 (86~93).
- I-3 鳥海幸四郎・堀本泰洋・山崎隆博・井上敬章・高崎亜希・山下大輔・山中宏晃・満身 稔・小澤芳樹・宋 哲昊 (JASRI/SPring-8)・坂田修身 (NIMS/SPring-8) : 表面薄膜単結晶のX線構造解析と一次元白金混合原子価錯体のエピタキシャル薄膜結晶作製、日本結晶学会平成25年度年会 (熊本、2013.10) 13-OB-05.
- I-4 鳥海幸四郎・堀本泰洋・山崎隆博・井上敬章・高崎亜希・山下大輔・山中宏晃・満身 稔・小澤芳樹・宋 哲昊 (JASRI/SPring-8)・坂田修身 (NIMS/SPring-8) : 表面薄膜単結晶のX線構造解析とハロゲン架橋一次元白金(II,IV)錯体のエピタキシャル薄膜結晶作製、錯体化学会第63回討論会 (沖縄、2013.11) 1Ba-06.
- II-1 小澤芳樹・北川白馬 (POSTECH)・赤浜裕一・川村春樹・鳥海幸四郎 : 発光性4核銅錯体 $[Cu_4I_4(PPH_3)_4]$ の高圧粉末結晶構造解析、日本結晶学会平成25年度年会 (熊本、2013.10) 13-OB-01.
- II-2 久保雅裕・小澤芳樹・今川理恵・鳥海幸四郎・矢ヶ崎篤 (関西学院大院理工)・安田伸広 (JASRI/SPring-8) : 発光性ピリジンチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の構造異性化反応と発光挙動、錯体化学会第63回討論会 (沖縄、2013.11) 2C-06.
- II-3 山崎祥太・小澤芳樹・鳥海幸四郎 : キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の発光寿命の温度依存性、錯体化学会第63回討論会 (沖縄、2013.11) 1PB-012.
- II-4 上田紘平・菅田優美・久保雅裕・小澤芳樹・鳥海幸四郎・安田伸広 (JASRI/SPring-8) : ベンズイミダゾールチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の合成、構造、発光挙動、錯体化学会第63回討論会 (沖縄、2013.11) 2PA-068.
- II-5 山崎祥太・小澤芳樹・鳥海幸四郎 : dual-emission を示すキュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体のエネルギー移動、日本化学会第94春季年会 (名古屋、2014.3) 2PB-097.
- II-6 久保雅裕・西山愛美・小澤芳樹・安田伸広・赤浜裕一・鳥海幸四郎 : 発光性ピリジンチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の発光挙動の圧力依存性、日本化学会第94春季年会 (名古屋、2014.3) 2PB-098.
- II-7 小澤芳樹・松本未来^a・矢ヶ崎 篤 (関西学院大院理工)・楊 哲 (関西学院大院理工) : デカタンタル酸の合成および新規イソポリタングステン酸の探索、錯体化学会第63回討論会 (沖縄、2013.11) 3Ac-13.
- II-8 小澤芳樹・矢ヶ崎 篤 (関西学院大院理工)・劉 尊奇 (関西学院大院理工) : p-クロロフェニルスチボン酸を用いた分子性アンチモン酸化物の合成、錯体化学会第63回討論会 (沖縄、2013.11) 1PA-023.
- III-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.
- III-2 M. Mitsumi, T. Nishitani, S. Yamasaki, N. Shimada, Y. Komatsu, K. Toriumi, Y. Kitagawa (阪大院理) , M. Okumura (阪大院理) , Y. Miyazaki (阪大院理) , N. Górska (阪大院理) , A. Ina-ba (阪大院理) , A. Kanda (阪大院理) , and N. Hanasaki (阪大院理) : Bistable Multifunctionality and Switchable Strong Ferromagnetic to Antiferro-magnetic Coupling in One-dimensional Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7026–7037 (2014).
- III-3 小松裕貴・橋本将大・満身 稔・鳥海幸四郎・坪 広樹・山田順一・中辻慎一・東信晃 (阪大院理)・宮崎裕司 (阪大院理) : 一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の構造相転移と導電性、磁性、日本結晶

学会平成 25 年度年会（熊本、2013.10）12-OB-01 (12-P2B-07).

- III-4 小松裕貴・橋本将大・満身 稔・鳥海幸四郎・坪 広樹・山田順一・中辻慎一・東 信晃（阪大院理）・宮崎裕司（阪大院理）：一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の結晶構造、導電性、磁性、錯体化学会第63回討論会（沖縄、2013.11）1Ba-02.
- III-5 大西祐典・小松裕貴・満身 稔・鳥海幸四郎：水素結合型ロジウム-p-ベンゾセミキノン錯体の合成、構造、誘電性、錯体化学会第63回討論会（沖縄、2013.11）1PB-029.
- IV-1 覚野祐樹・満身 稔・鳥海幸四郎・安田伸広^a（^aJASRI/SPring-8）：多孔性ポルフィリン亜鉛錯体の合成と構造、錯体化学会第63回討論会（沖縄、2013.11）1PA-100.

大学院物質理学研究科

博士前期課程

覚野祐樹：ポルフィリン亜鉛錯体に基づく多孔性配位高分子の合成、構造、機能性に関する研究

山崎祥太：フォトルミネッセンスを示すハロゲン化銅(I)四核錯体結晶における発光過程に関する研究

上島道子：イミノチオラト二座配位子を用いた発光性多核金属錯体の合成と構造に関する研究
久保雅裕：銅(I)多核錯体の構造異性化反応と発光挙動に関する研究

小松裕貴：水素結合型 p-ベンゾセミキノン錯体の合成と構造、物性評価に関する研究

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 挑戦的萌芽研究 平成 25～26 年度 課題番号：25620064
研究課題 液相からの機能性錯体分子の薄膜単結晶の作製法に関する研究
研究代表者 鳥海幸四郎
- 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