

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-セミ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-セミ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 Koshiro Toriumi, Yasuhiro Horimoto, Takahiro Yamazaki, Takaaki Inoue, Aki Takazaki, Daisuke Yamashita, Hiroaki Yamanaka, Minoru Mitsumi, Yoshiki Ozawa, Chulho Song (JASRI/SPring-8), Osami Sakata (NIMS/SPring-8): Development of Grazing Incidence X-ray Single Crystal Structure Analysis of a Surface-Shallow Layer, *SPring-8/SACLA Research Reports*, Vol. 3, Section A, (2015)
- 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: 金属錯体と構造化学と放射光—結晶中の分子の形とその動きの解析—、第7回中国四国地区錯体化学研究会 (岡山、2014.4.26)
- I-4 鳥海幸四郎・堀本泰洋・満身 稔・小澤芳樹: 結晶構造が異なるハロゲン架橋一次元白金(II,IV)錯体のエピタキシャル結晶作製、錯体化学会第64回討論会 (東京、2014.9) 2PB-034
- I-5 鳥海幸四郎・堀本泰洋・満身 稔・小澤芳樹: 結晶構造が異なる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、日本結晶学会平成26年度年会 (東京、2014.11) PB-018
- II-1 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): ピリジンチオラト銅(I)多核錯体の溶液内平衡反応のダイナミクス、錯体化学会第64回討論会 (東京、2014.9) 1C-03
- II-2 西山愛美・久保雅裕・小澤芳樹・赤浜裕一・鳥海幸四郎: キュバン型ヨウ化銀(I)錯体の多形結晶の構造および発光特性、錯体化学会第64回討論会 (東京、2014.9) 1PA-001
- II-3 馬場一豪・今川理恵・小澤芳樹・安田伸広 (JASRI/SPring-8)・鳥海幸四郎: 銀(I)銅(I)混合金属六核錯体の合成、結晶構造および発光特性、日本結晶学会平成26年度年会 (東京、2014.11) 3-OB-08 (PB-017)
- II-4 久保雅裕・西山愛美・小澤芳樹・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)六核錯体の \square 粉末X線構造解析、日本化学会第95春季年会 (千葉、2015.3) 2PA-052
- III-1 Minoru Mitsumi, Takashi Nishitani, Shota Yamasaki, Nayuta Shimada, Yuuki Komatsu, Koshiro Toriumi, Yasutaka Kitagawa (阪大院理), Mitsutaka Okumura (阪大院理), Yuji Miyazaki (阪大院理), Natalia Górska (阪大院理), Akira Inaba (阪大院理), Akinori Kanda (阪大院理), and Noriaki Hanasaki (阪大院理): Bistable Multifunctionality and Switchable Strong Ferromagnetic-to-Antiferromagnetic Coupling in a One-dimensional Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7026–7037 (2014)
- III-2 Minoru Mitsumi, Shoji Ohtake, Yuki Kakuno, Yuuki Komatsu, Yoshiki Ozawa, Koshiro Toriumi, Nobuhiro Yasuda (JASRI/SPring-8), Nobuaki Azuma (阪大院理), and Yuji Miyazaki (阪大院理): Multifunctional One-Dimensional Rhodium(I)-Semiquinonato Complex: Substituent Effects on Crystal Structures and Solid-State Properties, *Inorg. Chem.*, **53**, 11710-11720 (2014)
- III-3 Minoru Mitsumi, Kazunari Ezaki, Yuuki Komatsu, Koshiro Toriumi, Tatsuya Miyatou (金沢大院自然), Motohiro Mizuno (金沢大院自然), Nobuaki Azuma (阪大院理), Yuji Miyazaki (阪大院理), Motohiro Nakano (阪大院理), Yasutaka Kitagawa (阪大院工), Takayasu Hanashima (総合科学研究機構), Ryoji Kiyonagi (原子力機構), Takashi Ohhara (原子力機構), and Kazuhiro Nakasuji (福井工大): Proton Order-Disorder Phenomena in a Hydrogen-Bonded Rhodium- η^5 -Semiquinone Complex: A Possible Dielectric Response Mechanism, *Chem. Eur. J.*, **21**, 1–16 (2015)

- III-4 小松裕貴・満身 稔・江崎一成・鳥海幸四郎・宮東達也（金沢大院自然）・水野元博（金沢大院自然）・東 信晃（阪大院理）・宮崎裕司（阪大院理）・中野元裕（阪大院理）・花島隆泰（総合科学研究機構）・鬼柳亮嗣（原子力機構）・大原高志（原子力機構）：水素結合型ロジウム-セミキノン錯体の秩序-無秩序転移とプロトンダイナミクス、錯体化学会第64回討論会（東京、2014.9）2Bb-09
- III-5 小松裕貴・満身稔・江崎一成・鳥海幸四郎・宮東達也（金沢大院自然）・水野元博（金沢大院自然）・東信晃（阪大院理）・宮崎裕司（阪大院理）・中野元裕（阪大院理）・花島隆泰（総合科学研究機構）・鬼柳亮嗣（原子力機構）・大原高志（原子力機構）：水素結合型ロジウム-セミキノン錯体の秩序-無秩序転移とプロトンダイナミクス、日本結晶学会平成26年度年会（東京、2014.11）1-OB-05 (PB-016)
- IV-1 堀内佳之・覚野祐樹・満身 稔・鳥海幸四郎・赤司治夫（岡山理大自然研）：亜鉛ポルフィリン錯体に基づく多孔性配位高分子の合成と構造、錯体化学会第64回討論会（東京、2014.9）1PA-061

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 上島道子：イミノチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の発光寿命に関する研究
- 久保雅裕：ピリジンチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の構造と発光挙動に関する研究
- 小松裕貴：一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の構造相転移と磁性、伝導性に関する研究
- 菅田優美：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、発光挙動に関する研究
- 西山愛美：キューバン型ハロゲン化銀(I)四核錯体における発光挙動の温度および圧力との相関に関する研究
- 馬場一豪：ピリジンチオール誘導体を配位子とする d^{10} 混合多核金属錯体の合成に関する研究

科学研究費補助金等

- 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
- 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 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

受賞

小松裕貴、日本結晶学会平成 26 年度年会（東京、2014.11）ポスター賞受賞