

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550162

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Creation of Magnetic Ferroelectrics Based on Hydrogen-Bonded Benzosemiquinone Complexes

研究代表者

満身 稔(MITSUMI, Minoru)

兵庫県立大学・物質理学研究科・助教

研究者番号：20295752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二種類の水素結合型 p-ベンゾセミキノン錯体を新規に合成し、これらの錯体がプロトンの秩序-無秩序転移による二次相転移を起こし、室温相は常誘電相であり、低温相では反強誘電相となることを明らかにした。固体 ^{13}C NMR スペクトルと誘電率測定から、プロトンは非常に高速で運動しているが、短距離秩序を形成しており、その境界でプロトン移動と分子内電子移動がカップルしてトポロジ的に生じるハイドロキノンやペゾキノンのキルク欠損が存在していると考えられる。電場の印加によって、キルク欠損がプロトンと電子の移動を伴い移動するプロトニックソリトンによって、誘電応答を示していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized one-dimensional hydrogen-bonded rhodium(II)-5-semiquinone complexes $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-p-HQ-Me}_4)]\text{X}$ ($\text{X}=\text{PF}_6$ (1), CF_3SO_3 (2)) that exhibits a paraelectric-antiferroelectric second-order phase transition at 237.1 and 207.8 K, respectively. The ^{13}C CP/MAS NMR spectra demonstrate that the proton is dynamically disordered in the RT phase. To maintain short-range protonic correlations, kink defects known as protonic solitons are expected to form topologically on the boundary of short-range order areas. The protonation/deprotonation of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-p-HQ-Me}_4)]^+$ led to hapticity changes of semiquinone ligand accompanied by reduction/oxidation by the η^5 -bonded rhodium fragment, giving stable η^6 -hydroquinone and η^4 -benzoquinone complexes, respectively. Therefore, kink defects presumably consist of these stable η^6 - and η^4 -coordinated complexes. The generated protonic solitons migrate rapidly in the H-bonded chain through successive proton transfer coupled with electron transfer.

研究分野：錯体化学

キーワード：セミキノン錯体 プロトン秩序-無秩序転移 プロトンダイナミクス 固体高分解能NMR 誘電性

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は基幹材料であり、チタン酸バリウムや鉛系酸化物などの金属酸化物やポリフッ化ビニリデンなどの有機ポリマーが知られている。前者での分極の起源はイオンの変位であり、後者では個々の極性を持つ置換基の分子鎖の軸周りの回転によって起きる電気双極子の秩序化である。新たな分極の機構で強誘電性を発現する画期的な物質を開発していくことは、強誘電体の性能を飛躍的に高める上で重要な意義を持つと考えられる。そのような分極の起源の一つとして、水素結合内のプロトンによる分極が挙げられる。強い水素結合をもった物質では、プロトンの位置に関して二極小ポテンシャルとなり、プロトンの位置に依存して電気双極子が生じる。水素結合型 π 共役電子系では、水素結合内のプロトンの位置と π 電子系の互変異性による分極が期待され、さらに、外部電場によって極性反転が可能であれば、強誘電性を示すことが期待される (図1)¹。

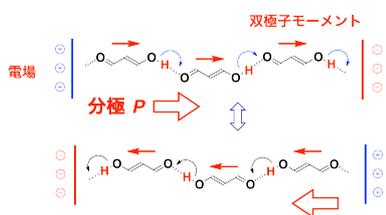


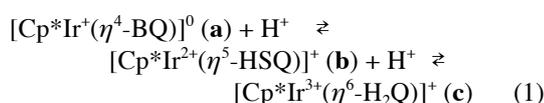
図1. 3-ヒドロキシエノンの分極反転。

これまで、水素結合型 π 電子系において次の研究が知られている。四角酸($C_4H_2O_4$)の構造と誘電相転移の詳細は、J. Feder らによって報告されている²。この物質では 375 K でプロトンの秩序-無秩序相転移を起こし、室温の反強誘電相から高温側の常誘電相へ転移することが明らかにされている。持田智行教授 (現神戸大) らは、ヒドロキシフェナレンにおいて分子内水素結合内のプロトン移動に関して極性反転が起こり、プロトンの量子揺らぎによってプロトンが局在化せず量子常誘電性を示すことを見出している³。さらに、堀内佐智雄博士 (産総研) らは、クロコン酸 (五角酸, $C_5H_2O_5$) が室温以上で高い分極を示す強誘電体であることを見出している⁴。しかしながら、これらの性質に加え、スピンによる磁性を発現する系はまったく知られていない。磁性を導入できれば、強誘電性と強磁性の多重機能性の発現が期待され、誘電性 (磁性) の磁場 (電場) による制御の点から重要な意義を持つと考えられる。

2. 研究の目的 我々は、水素結合内のプロトンによるダイナミクスや強誘電性発現に加えて、① セミキノールラジカル配位子あるいは磁性金属イオンによる磁性発現と② プロトン移動と電子移動がカップルして特異な電子状態を生じる系の創出を目指した。

①の対象化合物として、 Cp^*Ru ユニット ($Cp^* =$ ペンタメチルシクロペンタジエニル)

に *p*-ベンゾセミキノールが配位した水素結合型 *p*-ベンゾセミキノールルテニウム錯体 [$Cp^*Ru(\eta^5-HSQ-Me_4)$] ($HSQ-Me_4 = 2,3,5,6$ -テトラメチル-1,4-ベンゾセミキノール) の合成を検討した。次に、②の対象化合物として、 Cp^*Rh ユニットに *p*-ベンゾセミキノールが配位した水素結合型 *p*-ベンゾセミキノール錯体 [$Cp^*Rh^{2+}(\eta^5-HSQ-Me_4)]^+$ (**b**) に着目して研究を行った。このタイプのロジウムやイリジウムの錯体では、強い水素結合により一次元水素結合鎖を形成することが可能である。また、イリジウム錯体では、プロトンの付加・脱離によって配位子の多座性が変化し、18電子則を満たすために次のような興味深い金属-配位子間での分子内電子移動を起こすことが知られている (BQ: *p*-ベンゾキノール, HSQ: *p*-ベンゾセミキノール, H_2Q : ヒドロキノール)。



これまで、 $[Cp^*Rh(\eta^5-HSQ-Me_4)]X$ ($HSQ-Me_4 = 2,3,5,6$ -テトラメチル-1,4-ベンゾセミキノール, $X = PF_6$ (**1**), CF_3SO_3 (**2**)) の合成に成功し、それぞれ $T_{ts} = 237.1$ K, 207.8 K でプロトンの秩序-無秩序相転移による構造相転移と誘電異常を見出した。その詳細を X 線、中性子線結晶構造解析、熱容量測定、DFT 計算、固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトル測定によって明らかにした。

3. 研究の方法

合成化学的立場から、配位子と有機金属錯体の合成を行い、得られた物質について結晶構造を明らかにするとともに、プロトンダイナミクスに関する物性評価を行った。

4. 研究成果

[水素結合型 *p*-セミキノールルテニウム錯体]

水素結合型 *p*-セミキノールルテニウム錯体 [$Cp^*Ru(\eta^5-HSQ-Me_4)$] を得る目的で、その原料となるヒドロキノールルテニウム錯体 [$Cp^*Ru^{2+}(\eta^6-H_2Q-Me_4)](CF_3SO_3)$ の合成を行ったが、合成途中の中間体が非常に不安定であり、目的とするルテニウム錯体を合成することができなかった。

[水素結合型 *p*-セミキノールロジウム錯体]

アセトン中、 $[Cp^*Rh(\mu-Cl)Cl]_2$ と $AgPF_6$ あるいは $AgCF_3SO_3$ を反応させ、 $[Cp^*Rh(OCMe_2)_3]X_2$ ($X = PF_6$ または CF_3SO_3) を合成した。これらと 2,3,5,6-テトラメチルヒドロキノールを反応させ、目的とする $[Cp^*Rh(\eta^5-HSQ-Me_4)]X$ ($HSQ-Me_4 = 2,3,5,6$ -テトラメチル-1,4-ベンゾセミキノール, $X = PF_6$ (**1**), CF_3SO_3 (**2**)) の合成・結晶化を行った。ここでは、錯体 **1** を中心に研究成果を報告する。

$[Cp^*Rh(\eta^5-HSQ-Me_4)]PF_6$ (**1**) について熱容量測定を行い、 $T_{ts} = 237.1$ K で二次相転移を起こすことを明らかにした (図2)。観測さ

れた転移エンタルピーとエン転移エントロピーはそれぞれ $1.035 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $5.216 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である. 水素結合内のプロトンが完全に独立にディスオーダーした場合に期待される転移エントロピーは $k_B \ln 2^{NA} = R \ln 2 = 5.763 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり, 観測された転移エントロピーはこの値より小さな値である. さらに, この値には, 相転移に伴う振動状態の変化による寄与が含まれているため, 実際のプロトンの秩序-無秩序相転移による転移エントロピーは $R \ln 2$ よりさらに小さいことが予想される.

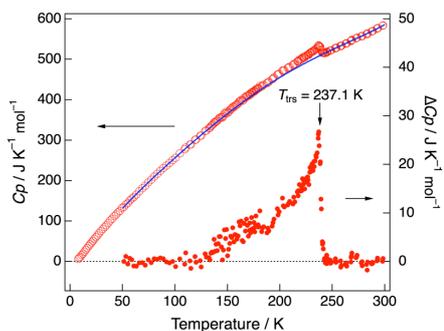


図 2. 錯体 **1** の熱容量の温度依存性.

錯体 **1** の結晶構造を明らかにするために, X線結晶構造解析を行うとともに, プロトンの位置を決定するために J-PARC の SENJU を利用した中性子線結晶構造解析を行った. 図 3 に 83 K で決定した中性子線結晶構造を示す. 空間群は $P2_1/c$ であり, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-HSQ-Me}_4)]^+$ カチオンは $\text{O1}\cdots\text{O2}^*$ 距離が $2.514(5) \text{ \AA}$ の強い水素結合によって繋がり, b 軸に平行なジグザグな水素結合鎖を形成している. 水素結合内のプロトンは O1 原子側で局在しており, その結果, 一次元鎖は分極しているが, c 軸に沿って隣接する鎖は c 映進面によって互いに逆向きとなり, 分極は互いに打ち消し合っている.

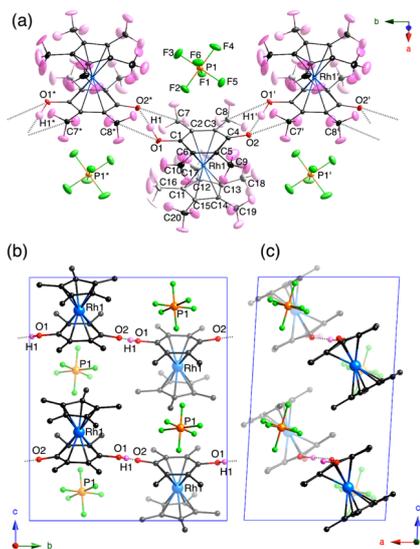


図 3. 錯体 **1** の低温相の中性子線結晶構造 (83 K).

図 4 に 256 K における室温相の X線結晶構造を示す. 二次相転移に伴い室温相では, Cp^* と PF_6^- イオンにディスオーダーが観測され, これにより, 低温相で見られた映進面が消滅し, 格子の体積が半分へ変化している. さらに, X線結晶構造解析のフーリエ図と 256 K における室温相の中性子結晶構造から, 室温相ではプロトンは二ヶ所でディスオーダーしていることを明らかにした.

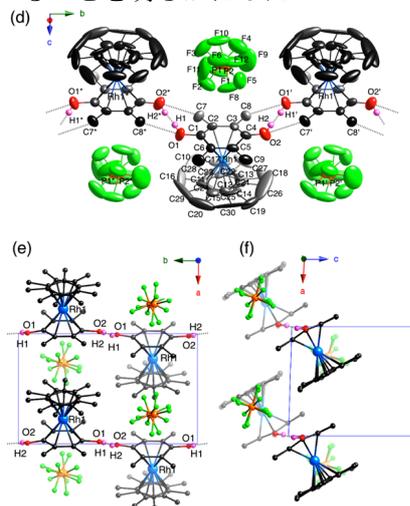


図 4. 錯体 **1** の室温相の X線結晶構造 (256 K).

セミキノン錯体カチオン $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-HSQ-Me}_4)]^+$ とそのプロトン付加体, 脱プロトン体の電子構造を明らかにするために, DFT 計算を行った. セミキノンは有機ラジカルであるが, この錯体では Rh(II) イオンとのカップリングによって閉核構造であることが示された. この錯体の HOMO と LUMO は分子全体に広がっており, Cp^* とセミキノン配位子の π 軌道がそれぞれ in phase と out of phase で相互作用している. 構造最適化により得られた構造において, セミキノンは η^5 -配位で配位しており, 中性子線と X線による結晶構造解析から得られた $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-HSQ-Me}_4)]^+$ の構造を再現することができた. さらに, セミキノン錯体のプロトン付加体と脱プロトン体について構造最適化を行ったところ, 単にセミキノン錯体にプロトンがそれぞれ付加, 脱離した $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-H}_2\text{SQ-Me}_4)]^{2+}$ と $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-SQ-Me}_4)]$ ではなく, 先に述べた (1) 式と同様に, η^6 -ヒドロキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^6\text{-p-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ と η^4 -ベンゾキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-p-BQ-Me}_4)]$ が安定であることがわかった.

錯体 **1** の単結晶を用いて, 交流誘電率の温度依存性を調べた (図 5). 300 K における一次元鎖方向 ($E \parallel [010]$) の交流比誘電率 ϵ_b' は 127 であり, $[100]$, $[001]$ 方向で測定した ϵ_a' (5.0), ϵ_c' (3.3) に比べはるかに大きな値であり, 誘電応答の高い異方性を示した. ϵ_b' は温度の低下に伴い増加し, 熱容量測定の結果と一致して, 238 K 付近で急激に減少した. さらに, 水素結合内のプロトンを重水素で置換すると, 転移温度が 237.1 K まで上昇した.

この同位体効果は重水素のゼロ点エネルギーの低下によるものであり、プロトンの秩序-無秩序転移が相転移機構に主要な役割を果たしていることを示す。さらに、室温相における ϵ_b' の値は、交流電場の周波数 (10^2 – 10^6 Hz) にあまり依存せず、電気双極子が極めて高い振動電場に追従できることがわかった。

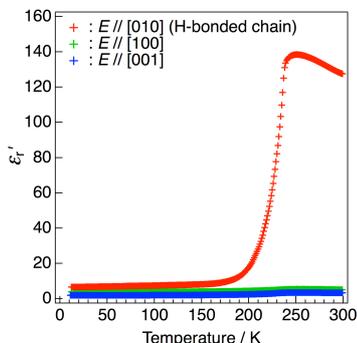


図 5. 錯体 **1** の交流比誘電率の温度依存性.

錯体 **1** が強誘電性を示すかどうかを調べるために強誘電体テストを用いて分極-電場特性の温度依存性を調べた。二次相転移温度付近で測定を行ったが、強誘電体に特徴的なヒステリシスは観測されなかった。245 K のデータでループに開きが認められた。これは強誘電性によるものではなく、温度上昇に伴う伝導性の増加によるものである。低温相で強誘電性を示さなかった理由は、*c* 軸で隣接する鎖が互いに逆向きであり、反強誘電相であるためと考えられる。

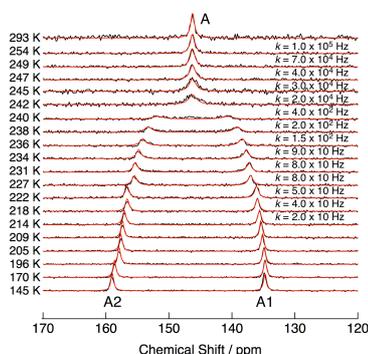


図 6. 固体 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル.

錯体 **1** について、固体高分解能 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルの温度依存性を調べた。一例として、カルボニル、フェノール炭素共鳴領域のスペクトルを図 6 に示す。低温相では、プロトンの局在と一致して、 $\text{C}=\text{O}$ と $\text{C}-\text{OH}$ 炭素共鳴が観測され、温度の上昇に伴いこれらのピークは徐々に近づき、相転移に伴い 1 本のピークにコアレスすることがわかった。この結果より、結晶構造で観測されたプロトンのディスオーダーが静的ではなく、NMR のタイムスケールで動的であり、さらに、すでに低温相においてプロトンの交換が起きていることを明らかにした。これは、熱容量測定で観測された二次相転移と一致する。

メチル基の炭素、ジエン部分の炭素においてもプロトンの秩序-無秩序転移によるコアレスが観測された。二つのサイトの化学交換を仮定したモデルに基づくシミュレーションから求めた速度定数 k の温度依存性を図 7 に示す。240–270 K の温度範囲での速度定数 k は 10^{-4} から 10^{-6} s のオーダーであり、室温に外挿すると 10^{-8} s であり、 ϵ_b' のほとんど周波数に依存しない挙動はこの超高速プロトン移動によることを明らかにした。

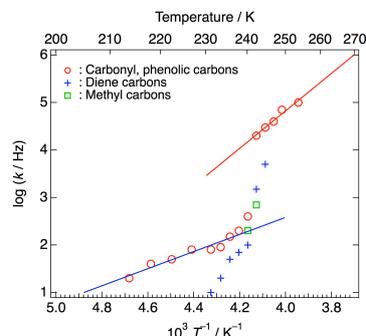


図 7. 交換速度 k の温度依存性.

これまでの結果より、プロトンダイナミクスと誘電応答の関係について考察を行った。まず、セミキノンは、プロトンの位置に依って内部変換を起こす π 共役電子系であるので、誘電応答は水素結合内のプロトンによるばかりでなく、 π 結合した Cp^*Rh ユニットの含む π 共役系の内部変換よると考えられる。プロトンダイナミクスと誘電応答を考えた場合、誘電応答に及ぼす秩序化したプロトン配列の影響として、プロトンの長距離秩序と短距離秩序の場合が考えられる。図 8 に水素結合鎖内のプロトンの配列とプロトンポテンシャルエネルギーの関係を示した。図 8 a に示すように、長距離でプロトンが秩序化した水素結合鎖において、すべてのプロトンが集団的に同じ方向へ移動する場合、熱揺らぎに打ち勝つために非常に多くのエネルギーを必要とするので、エネルギー的に不利である。したがって、非常に高速で起こる誘電応答の起源としては考え難い。次に、短距離秩序について考える。(1) 式と DFT 計算から、 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^5\text{-p-HSQ-Me}_4)]^+$ カチオンのプロトン化、脱プロトン化は、 π 結合した Cp^*Rh ユニットによる還元または酸化とカップルしたセミキノン配位子の段階的な多座性の変化を起こし、それぞれ安定な η^6 -ヒドロキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}^{3+}(\eta^6\text{-p-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ と η^4 -ベンゾキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}^+(\eta^4\text{-p-BQ-Me}_4)]$ を与えることが期待される。従って、プロトンが短距離秩序を保った場合、短距離秩序の境界にトポロジ的に図 8 b–d に示すキック欠損が形成されると期待される。図 8 b では、隣接する分子どうしでプロトン移動が起こり、一対の η^6 -ヒドロキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}^{3+}(\eta^6\text{-p-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ と η^4 -ベンゾキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}^+(\eta^4\text{-p-BQ-Me}_4)]$ のキック欠損が生じる場合であり、そのキック欠損の両側

での短距離秩序の分極の向きは同じであり、反転には図 8 a と同様に非常に多くのエネルギーを必要とすると考えられる。

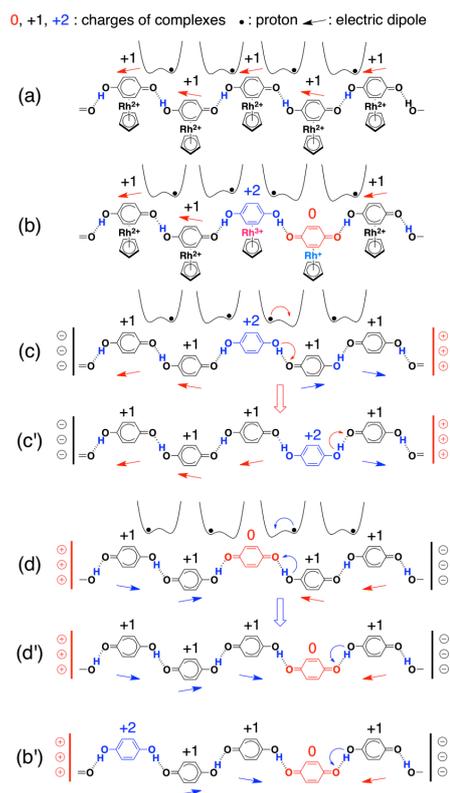


図 8. 水素結合鎖内でのプロトンの配列様式とプロトンポテンシャル. (a) 長距離で秩序化したプロトン配列を持つ水素結合鎖. (b)–(c) 水素結合内でのプロトンの短距離秩序. (b) 一对の η^6 -ヒドロキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}^3+(\eta^6\text{-}p\text{-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ と η^4 -ベンゾキノン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Rh}^+(\eta^4\text{-}p\text{-BQ-Me}_4)]$ から成るキック欠損. (c, d) $[\text{Cp}^*\text{Rh}^3+(\eta^6\text{-}p\text{-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ または $[\text{Cp}^*\text{Rh}^+(\eta^4\text{-}p\text{-BQ-Me}_4)]$ から成るキック欠損. (c-c' と d-d') 電場印加に伴う一次元鎖内での $[\text{Cp}^*\text{Rh}^3+(\eta^6\text{-}p\text{-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ または $[\text{Cp}^*\text{Rh}^+(\eta^4\text{-}p\text{-BQ-Me}_4)]$ のプロトニックソリトンの移動. 簡略化のため, (a), (b)を除くすべての Cp^*Rh ユニット, すべてのメチル基は省略している.

一次元鎖内で $[\text{Cp}^*\text{Rh}^3+(\eta^6\text{-}p\text{-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ または $[\text{Cp}^*\text{Rh}^+(\eta^4\text{-}p\text{-BQ-Me}_4)]$ から成るキック欠損が生じた場合 (図 8 c, d), そのキック欠損の両側の短距離秩序の分極は互いに逆向きである. このようなキック欠損は一次元水素結合系におけるプロトニックソリトンとして知られている⁵. このプロトニックソリトンメカニズムは, bisquaric acid や dabcoHX (dabco = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, $\text{X}^- = \text{Br}^-$, Γ^- , and BF_4^-) の一次元水素結合鎖で観測された誘電応答の起源として考えられている^{6, 7}. 強い水素結合によって繋がった 3-ヒドロキシエノン誘導体の一次元水素結合鎖では, 2500 cm^{-1} 付近で観測されるブロードな O–H 伸縮振動に加えて, S バンドと呼ばれるキン

ク欠損まわりでの O–H 伸縮振動に帰属される吸収を示すことが知られている¹. 錯体 1 では, 1720 cm^{-1} に S バンドに帰属される弱くブロードな吸収が観測され, キック欠損の存在を支持する. さらに, 錯体 1 で観測された転移エントロピーは完全に独立なプロトンのディスオーダーに期待される $R \ln 2$ よりも小さく, 短距離のプロトン秩序が存在することを示している. 図 8 c, d に示すこれらのキック欠損でのプロトンのポテンシャル曲線は, 正電荷を持つプロトンの付加あるいは脱離のために, それぞれ短距離秩序でのそれらよりわずかに不安定化または安定化しており, 図 8 c における隣接サイトへのプロトン移動, または図 8 d における隣接サイトからのプロトン移動を容易にすると考えられる. このような状況下で電場を印加すると, 一次元鎖内で生じたプロトニックソリトンは, 次々と起こるプロトン移動によって一次元鎖内を非常に高速で移動でき, 誘電応答は印加電場に対して安定な分極を持つ短距離秩序の領域が広がることによって起きていていると考えられる. したがって, $[\text{Cp}^*\text{Rh}^3+(\eta^6\text{-}p\text{-H}_2\text{Q-Me}_4)]^{2+}$ または $[\text{Cp}^*\text{Rh}^+(\eta^4\text{-}p\text{-BQ-Me}_4)]$ から成るプロトニックソリトンの移動では, プロトン移動に連動して分子内電子移動が起きていると考えられる.

本研究では, Cp^*Rh ユニットにセミキノン配位子が π 結合した錯体を用いることによって, 分子内電子移動を伴うプロトン移動を示す錯体 1, 2 の開発に成功したが, これらの錯体は非磁性であった. プロトンダイナミクスに加えて磁性を発現させるために, セミキノンのスピンの直接, 金属イオンと打ち消し合うのを防ぐことが可能なインデニル骨格を有する配位子を用いた p -ベンゾセミキノン錯体の開発を行っている.

引用論文

- Moritomo, Y. et al. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8507–8513.
- Feder, J. *Ferroelectrics* **1976**, *12*, 71–83.
- 持田ら, 固体物理 **2006**, *41*, 507–517.
- Horiuchi, S. et al. *Nature* **2010**, *463*, 789–792.
- Antonchenko, V. Y. et al. *physica status solidi (b)* **1983**, *115*, 631–640.
- Takasu, I. et al. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18495–18499.
- Szafrański, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9479–9488.

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- M. Mitsumi, K. Ezaki, Y. Komatsu, K. Toriumi, T. Miyatou, M. Mizuno, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, Y. Kitagawa, T. Hanashima, R. Kiyangi, T. Ohhara, and K. Nakasuji,

Proton Order–Disorder Phenomena in a

Hydrogen-Bonded Rhodium- η^5 -Semiquinone Complex: A Possible Dielectric Response Mechanism, *Chem. Eur. J.* 査読有, **2015**, *21*, in press. DOI: 10.1002/chem.201500796.

② M. Mitsumi, T. Nishitani, S. Yamasaki, N. Shimada, Y. Komatsu, K. Toriumi, Y. Kitagawa, M. Okumura, Y. Miyazaki, N. Górska, A. Inaba, A. Kanda, and N. Hanasaki

Bistable Multifunctionality and Switchable Strong Ferromagnetic-to-Antiferromagnetic Coupling in a One-Dimensional Rhodium(I)-Semiquinonato Complex

J. Am. Chem. Soc. 査読有, **2014**, *136*, 7026–7037. DOI: 10.1021/ja5017014.

③ M. Mitsumi, S. Ohtake, Y. Kakuno, Y. Komatsu, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Yasuda, N. Azuma, and Y. Miyazaki

Multifunctional One-Dimensional Rhodium(I)-Semiquinonato Complex: Substituent Effects on Crystal Structures and Solid-State Properties

Inorg. Chem. 査読有, **2014**, *53*, 11710–11720. DOI: 10.1021/ic5019532.

[学会発表] (計 12 件)

① 小松裕貴・満身稔・江崎一成・鳥海幸四郎・宮東達也・水野元博・東信晃・宮崎裕司・中野元裕・花島隆泰・鬼柳亮嗣・大原高志, 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, 平成 26 年度日本結晶学会年会, 1-OB-05 (PB-016), 2014 年 11 月 1 日~3 日, 東京大学農学部 (東京都文京区弥生 1-1-1)

② 小松裕貴・満身稔・江崎一成・鳥海幸四郎・宮東達也・水野元博・東信晃・宮崎裕司・中野元裕・花島隆泰・鬼柳亮嗣・大原高志, 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, 2Bb-09, 2014 年 9 月 18 日~20 日, 中央大学後楽園キャンパス (東京都文京区春日 1-13-27)

③ 堀内佳之・覚野祐樹・満身稔・鳥海幸四郎・赤司治夫, 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, 1PA-061, 2014 年 9 月 18 日~20 日, 中央大学後楽園キャンパス (東京都文京区春日 1-13-27)

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・宮崎裕司, 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, 2013 年度日本結晶学会年会, 12-OB-01 (12-P2B-07), 2013 年 10 月 12 日~13 日, 熊本大学黒髪キャンパス (熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1)

⑤ 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・宮崎裕司, 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, 1Ba-02, 2013 年 11 月 2 日~4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町千原 1 番地)

⑥ 覚野祐樹・満身稔・鳥海幸四郎・安田伸広: 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, 1PA-100, 2013 年 11 月 2 日~4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町千原 1 番地)

⑦ 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, 1PB-029, 2013 年 11 月 2 日~4 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町千原 1 番地)

⑧ 小松裕貴・橋本将大・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, 2PA-112, 2013 年 3 月 22 日~25 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑨ 江崎一成・上島道子・満身稔・鳥海幸四郎・中筋一弘 (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, 2012 年 10 月 25 日~26 日, 東北大学片平キャンパス (宮城県仙台市)

⑩ 江崎一成・上島道子・満身稔・鳥海幸四郎・中筋一弘 (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, 1Bb-19, 2012 年 9 月 21 日~23 日, 富山大学五福キャンパス (富山市五福 3190)

⑪ 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, 2PB-19, 2012 年 9 月 21 日~23 日, 富山大学五福キャンパス (富山市五福 3190)

⑫ 覚野祐樹・満身稔・鳥海幸四郎・安田伸広 (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, 2PB-26, 2012 年 9 月 21 日~23 日, 富山大学五福キャンパス (富山市五福 3190)

[図書] (計 2 件)

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*; Yamashita, H.; Okamoto, H., Eds.; Springer-Verlag: Wien, **2013**; pp 151–205.

② 満身稔 日本^の結晶学 (II) – その輝かしい発展 –, 日本結晶学会 第一部 結晶学の発展, 第 4 章, 「伝導性金属錯体 (構造と相転移, 構造揺らぎ)」担当, pp. 250–251, **2014**年

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

満身稔 (MITSUMI, Minoru)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教
研究者番号: 20295752