

# 新機能多孔性物質の合成・構造・物性

新機能多孔性物質（課題番号：127002）

研究期間：平成 26 年 7 月 26 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者：山口敏男 研究員：川田 知、栗崎 敏

## ①研究成果

近年、高機能性を有する新規物質の合成が盛んに行われている。我々は、（１）1990年代初めに発見された規則的構造型メソ多孔性物質（MCM-41やSBA-16等）（山口）、（２）金属錯体がある秩序構造をもって集積した金属錯体集積体（川田）、および（３）種々のポリアザ環化合物の金属錯体（栗崎）に注目して、合成、構造、機能に関する研究を行った。規則的構造型メソ多孔性物質とは、細孔径2～50nmの均一孔を有する多孔物質であり、現在、触媒、燃料電池、光デバイス、センサー、Drug Delivery System（DDS）、生体材料、水素貯蔵材料などへの実用化に向けた研究が進められている。本研究では、疎水性有機基と親水性シリカを骨格中に均一に分散させた有機無機ハイブリッド多孔性物質PMOの合成し、PMO中の分子液体の熱特性、構造とダイナミクスを調べた。一方、金属錯体集積体は、物性科学的、あるいは触媒化学、生命科学的な機能発現が期待され、様々な化合物が合成されている。本研究では、構造的柔軟性を持たせるために、特異的な機能、物性を有するディスクリットな金属錯体を水素結合、スタッキングなどの柔軟性を持つ弱い相互作用で集積した集合体を合成し、ビルディングブロックが持つ物性（磁性、電導性等）を外場によりコントロールすることで、光、電場、化学的刺激等の外場に対する応答性を検討した。また、ポリアザ環化合物の金属錯体はリン酸ジエステルの加水分解反応における触媒として用いられている。リン酸ジエステル結合はDNAやRNAの部分構造であり、この結合を効率よく切断できる触媒の研究は医学や薬学の分野で期待されている。中でも、生体化合物のモデルであるbis-(4-nitrophenyl) phosphate (BNPP) の加水分解反応を用いて、天然の酵素とは違う識別能を持った人工制限酵素の開発が精力的に行われている。そこで、本研究では、トリアザ環の環サイズを変化させた、9から12員トリアザ環配位子をもつ銅（II）錯体を合成し、得られた

銅（II）錯体を触媒として用いて、異なるpHでBNPPの加水分解反応を調べた。以下に研究成果を要約する。

## 1. MCM-41 C10中の吸着水のダイナミクス

MCM-41 C10（細孔径2.1nm）中単層吸着および毛管凝縮吸着した重水の中性子スピンエコー測定を190–298 Kで行った。中間散乱関数をKohlrausch-Williams-Watts拡張指数関数で解析した。毛管凝縮吸着した重水の緩和時間は、298-220 KではVogel-Fulcher-Tammann式に従うが、220 K以下ではArrhenius型の挙動を示した。すなわち、バルク水では見られないFragile-to-Strong (FTS) dynamic crossoverが細孔水中で存在することを示した。一方、単層吸着した重水では、緩和時間は測定した全温度範囲でArrhenius型のみを示した。これらの結果から、FTS dynamic crossoverは細孔中心部の四面体類似構造をしている水が関わっていると結論した。

## 2. MCM-41細孔中における金属銀クラスター生成

MCM-41 C10（細孔径2.1nm）およびC14（2.8nm）中に閉じ込めた1.5 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸銀水溶液の構造をシンクロトロンX線吸収分光法により決定した。2.1nm細孔中では銀イオンは4個の水分子が配位した水和イオンとして存在するが、2.8nm細孔中では水和銀イオンは還元されて金属銀クラスターを形成することを明らかにした。Ag–Ag間距離は0.280nmである。

## 3. メソ多孔性有機シリカ (PMO) 中の吸着水の熱挙動、構造およびダイナミクス

フェニレン基をシリカマトリックス中に規則的に導入したメソ多孔性有機シリカ（PMO）（細孔径3.0 nm）中に毛管凝縮状態で吸着した水の、示差走査熱量（DSC）測定、X線回折（XRD）、および準弾性中性子散乱（QENS）測定を200-330 Kで行った。PMO細孔中では水の一部は228 Kで凍結して、立方氷Icが生成する。XRDから、PMO細孔中の水の四面体ネットワークはバルクに比べ

て大きく歪んでいることが明らかになった。しかしながら、過冷却温度域では、温度が低下するにつれて水の四面体構造が回復する。QENSデータから、PMO細孔中の水分子の並進拡散運動はバルク水の値に近いことがわかった。しかしながら、細孔界面の疎水性が増加するにつれて、水分子の並進運動や回転運動の活性化エネルギーは小さくなることが明らかになった。これらの結果から、疎水性細孔中では水分子は細孔中心部に存在し、一方、親水性細孔中では水分子は細孔界面のシラノール基と強い水素結合を形成していると結論した。

#### 4. 高分子ゲルSephadex G15中に閉じ込めた水の熱挙動、構造、およびダイナミクス

高分子ゲルSephadex G15中に種々の水和率 (= 吸着水の質量/乾燥ゲルの質量) で吸着させた水について、298 - 173Kの温度範囲で、示差走査熱量 (DSC) 測定、X線回折、準弾性中性子散乱、中性子スピンエコー測定により調べた。DSCデータの解析から、G15細孔中には3種類の水、すなわち自由水、凍結性結合水、不凍水からなることが明らかになった。水和率0.24における不凍水のX線動径分布関数は、細孔中の水はG15ゲル界面の水酸基と水素結合を形成することにより、自由水や凍結性結合水に比べて、水素結合ネットワークが大きく歪んでいることを示した。QENS解析から、G15細孔中の水分子は、290Kで拡散係数  $(0.65 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  をもち、およそ0.44nm半径内で局所運動をしていることが明らかになった。この運動の活性化エネルギーは  $(44.2 \pm 1.5) \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、MCM-41 C10 (細孔径2.1 nm) 中の水の値  $(15-36 \text{ kJ mol}^{-1})$  より大きい。この結果は、G15細孔中に水分子は細孔界面のゲル骨格中の水酸基と強く水素結合をしていることを示唆している。

#### 5. MCM-41中に毛管凝縮吸着した水の相挙動とダイナミクス

MCM-41中に毛管凝縮吸着した水の相挙動を細孔径の関数として100-298Kで熱容量と非弾性中性子散乱 (INS) により調べた。細孔中の水の熱容量の値は、測定した全温度範囲でバルク水や液体水の値より大きい。細孔内部の水のエントロピー値は液体および凍結状態のいずれにおいてもMCM-41中に閉じ込めることにより増加した。これは、細孔内において水の構造が歪んでいるか、ダイナミクスが変化するためと考えられる。50Kで凍結した細孔水のlibrational modeに帰属できるINSスペクトルは、細孔水の性質は、結晶水よりは非晶質水の性質に近いことを示した。また、2.1nm細孔中の水のlibrational bandは高エネルギー側にわずかにシフトし、低密度水 - 高密度水転移が225-250Kで起こることを示唆した。

#### 6. ポリペプチドやたんぱく質の水和水の熱挙動と構造

ポリグリシン、ポリリシン、ミオグロビン、リゾチーム、BSA (牛血清アルブミン) 粉末に水を吸着させた試料 (水和率 = 水の質量/乾燥タンパク質の質量 = 0.4と0.8) について、示差走査熱量 (DSC) とX線回折 (XRD) 測定を298-180Kで行い、ポリペプチドやたんぱく質の水和水の熱挙動と構造を調べた。DSC曲線から、水和率が0.57から0.8では240 ~ 260 K付近で氷形成のピークが見られた。不凍水の割合はポリペプチド、タンパク質について約0.38であった。一方、水和率約0.4以下では氷結ピークは見られず、測定温度領域では水和水は凍結しないことが分かった。すべての水和水が不凍水となる水和率約0.4の試料のX線回折測定から、ポリリシン周りの水和水の構造に対する温度変化は、ポリグリシンやタンパク質よりも大きいことがわかった。この結果は、ポリリシンがランダム構造をとっていること、柔軟な側鎖を持っていることと関連していると思われる。温度を下げるとポリペプチドやタンパク質周りの水和水ネットワーク構造が発達することを示した。一方、ミオグロビンおよびBSAでは水和水の温度依存性がほとんど見られなかったことから、タンパク質自身の構造のゆらぎ易さが水和水構造に影響を与えていると考えられる。

#### 7. 配位子の構造柔軟性を利用した四核金属錯体の構築と空間制御

多孔性配位高分子 (PCP) は集積構造内部に規則性の高い空間を有する金属錯体集積体である。最近ではPCPに構造の柔軟性を持たせ、外場応答性や多重物性を発現させようとする研究が進められている。しかし、配位結合で組み上げられるPCPは剛直な構造で柔軟性に欠け、それ自体に柔軟性を持たせることは困難である。そこで、柔軟かつディスクリートな金属錯体を弱い相互作用を用いて集積化させ、分子内外に空間を有する新たな集積体の構築をヒンジ様の配位子  $\text{N}_2\text{bhnq}$  を用いて検討した。

Ni (II) 四核錯体二種類とCu (II) 四核錯体  $([\text{M}_4 (\text{bhnq})_4 (\text{H}_2\text{O})_8] (\text{solvent})_n)$  の合成に成功した。これらはいずれも  $\text{bhnq}^{2-} 4$  が金属イオン4つに配位した内部に空間を持った柔軟な椅子型の骨格構造であり、溶媒が錯体周りに形成する水素結合ネットワークにより歪んだ四角形となっている。その集積構造には錯体自身の分子内空間と錯体同士の分子外空間が存在する二重細孔が見られる。Ni (II) 四核錯体においては、溶媒を変えて合成したところ、構造の歪みの異なる二種類の錯体が得られた。これらの事実は、分子外空間に存在する溶媒分子の水素結合ネットワークの違いが内部空間に影響を与えることを示唆している。一方、Cu (II) の系においては、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンと混合させることで、同様の椅子型構造を有するCu (II) 四核錯体が初めて得られた。この錯体は、Ni (II) の系よりも大きな構造の歪みが見られ、Niとは異なる集積構造を有していた。さらに、Ni (II) 四核錯体の分子

内空間にも着目し、種々のゲスト分子を用いて合成したところ、ピラジン (pyz) をゲスト分子として導入した四核錯体  $[\text{M}_4(\text{bhnq})_4(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{solvent})_n$  の結晶化に成功した。この錯体は、他の四核錯体とは大きく異なる一次元チャンネル状の特殊な分子外空間を有する集積構造であった。ピラジン導入により、内部空間の水分子による立体障害が取り除かれ、最近接の四核錯体のナフトキノンがより接近する事で  $\pi$ - $\pi$  スタッキングを形成し集積構造が変化したと考えられる。以上の結果は、溶媒や金属種および分子内空間への分子導入によって、空間と集積構造の制御が可能である事を示している。

## 8. Hbpypzを用いた二核金属錯体の特殊な反応場の物性探索

我々はこれまでに、Hbpypzを用いて様々な平面型二核錯体を合成し、それらが示す特異的な物性を明らかにしてきた<sup>1)</sup>。この平面型二核錯体が形成する特殊な場を利用し、伝導性を持つテトラシアノキノジメタン (TCNQ) や伝導性と共に様々な分解反応過程が報告されているテトラシアノエチレン (TCNE) をトラップした錯体の合成と外場応答物性の探索を行った。

硫酸銅 (II) 五水和物、Hbpypz、TCNQを用いることで、 $[\text{Cu}_2(\text{bpypz})_2(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})_2$  が得られた。また、硫酸銅 (II) 五水和物、Hbpypz、TCNEをメタノール中で反応させることで、TCNEの2つのシアノ基がメトキシとオキシニウムイオンに変化したジシアノメチルアセテート (DCMA) が配位した  $[\text{Cu}_2(\text{bpypz})_2(\text{DCMA})_2]$  が得られた。さらに、TCNEのTHF溶液と、硫酸銅 (II) 五水和物とHbpypzのMeOH溶液を混合静置することで  $[\text{Cu}_2(\text{bpypz})_2(\text{SO}_4\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$  が得られた。

$[\text{Cu}_2(\text{bpypz})_2(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ})_2$  は、TCNQで架橋された一次元鎖構造であった。一次元鎖間には非配位のTCNQが存在し、これらTCNQは構造の違いから異なる電荷を持つことが推定される。非配位のTCNQは鎖内のTCNQとともに一次元鎖に直交するカラムを形成しており、伝導性を有することが期待される。 $[\text{Cu}_2(\text{bpypz})_2(\text{DCMA})_2]$  はTCNE分解反応中間体であるDCMAがシス位に配位していることが明らかになった。 $[\text{Cu}_2(\text{bpypz})_2(\text{SO}_4\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$  は  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$  がトランス位に配位した構造となっていた。このことからCu (II) とbpypzからなる平面型二核錯体は、配位困難なイオンであるDCMAや  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$  を配位させることが可能な特殊な場を形成していることが示唆される。

## 9. 多座配位子 $\text{H}_2\text{tdpd}$ の配位多様性を利用した金属錯体集積体の合成と動的物性探索

金属錯体集積体は、単一の金属錯体では見られない新しい物性、新しい機能の発現が期待されている。この集積体の合成法として自己集積化によるボトムアップ合成

が盛んに行われているが、自己集積のコントロールは難しく、精密な分子設計は容易ではない。そこで本研究では、自己集積化による金属錯体集積体の精密制御法の確立と集積体の物性制御を目指した。自己集積をコントロールするために、6つの配位部位を有する1,4,5,6-テトラヒドロ-5,6-ジオキソ-2,3-ピラジンジカルボニトリル ( $\text{H}_2\text{tdpd}$ ) とコバルト (II) あるいは亜鉛 (II) イオンからなる金属錯体をビルディングブロックとする集積体の構造制御をビピリジン、ピラジンを用いて行った。

酢酸コバルト (II) 四水和物、 $\text{H}_2\text{tdpd}$ 、ピラジン水を水溶液中混合、放置することにより橙色の単結晶  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})][\text{Co}(\text{tdpd})_2(\text{pyz})]6\text{H}_2\text{O}]_n$  が得られた。また、同様に酢酸亜鉛 (II) 二水和物を用いることにより無色の単結晶が得られた。単結晶X線構造解析の結果、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})][\text{Co}(\text{tdpd})_2(\text{pyz})]6\text{H}_2\text{O}]_n$  はコバルト (II) イオンに水が4個配位した  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  をピラジンで架橋した一次元鎖と、コバルト (II) イオンに  $\text{tdpd}^{2-}$  が2個配位した  $[\text{Co}(\text{tdpd})_2]^{2-}$  をピラジンで架橋した一次元鎖が交互に並ぶ構造をとることが明らかとなった。また、亜鉛で得られた結晶も同様の構造をとることが明らかとなった。さらに、水を10分子含む二種類の一次元鎖構造から水を2分子含む二次元シート構造への構造変化が確認され、溶媒水及び配位水の可逆的な吸脱着をトリガーとする集積構造の動的な構造変化が明らかになった。

## 10. 新規クラスターヘリケートの合成と物性探索

我々はこれまでに、Hbpypzを配位子とする金属錯体が複雑な電子状態や多様な幾何構造の構築が可能であることを利用して、らせんキラル空間内に  $\text{M}_3\text{O}$  を内包し、特異的な磁氣的フラストレーションを有する五核錯体、Homo cluster helicate<sup>1)</sup>について報告した。しかし、これまでは  $\text{M}_3\text{O}$  部分が二等辺三角形や不等辺三角形を形成しており、キラリティとフラストレーションの相関に関する詳細な知見は得られていない。そこで、三回軸を有するシュウ酸クロムを対イオンとして用いて、正三角形の  $\text{M}_3\text{O}$  を内包する五核錯体の合成を試みた。一方、同様の五核錯体において、異なる金属種からなるHetero cluster helicateの合成は、2種の元素が協同することから単一の金属種の場合には見られない磁気物性の発現が期待される。そこで、 $\text{M}_3\text{O}$  部分の対称性の制御とHetero cluster helicateの合成を検討した。

金属の酢酸塩とHbpypzのメタノール溶液、シュウ酸クロム (III) の水溶液を混合静置することで、シュウ酸クロム (III) を対イオンとするHomo cluster helicate  $[\text{M}(\mu\text{-bpypz})_3]_2\text{M}_3(\mu\text{-O}/\text{OH})]^{3n-}$  ( $\text{M}=\text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) が得られた。また、酢酸銅 (II) 一水和物と酢酸ニッケル (II) 四水和物、Hbpypzのメタノール溶液とシュウ酸クロム (III) の水溶液を同じ体積比で混合静置す



ることにより、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンと bpyz から成る上下の2つのトリス体が、3つの  $\text{Cu}^{2+}$  イオンから成る中央の三角クラスター ( $\text{M}_3\text{O}$ ) を内包した Hetero cluster helicate  $[\text{Ni}(\mu\text{-bpyz})_3]_2\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が得られた。この錯体の金属イオンの配位環境は、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンが六配位、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンが五配位となっている。今後さらに Homo cluster helicate と Hetero cluster helicate の物性の相違を検討する予定である。

## 11. 層構造を有する遷移金属-クロラニル酸錯体の構造制御と物性探索

無機層間化合物は、その二次元構造を保持したまま層間に分子やイオンなどを取り込むことの出来る化合物であり、イオンの組み合わせを変えることによって、層状構造の組成や構造、機能を緻密かつフレキシブルに設計・制御が可能である。本研究では、これまでに例を見ない金属錯体層をホスト層とする層間化合物の構築を目的としている。多彩な層構造の構築が可能なクロラニル酸 ( $\text{H}_2\text{CA}$ ) を配位子とする金属錯体層間に、両親媒性でありアルキル鎖に自由度を有する長鎖アルキルアミンが挿入された層間化合物  $\{(\text{Hha})[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})]_n\}$ 、 $\{(\text{Hha})[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})_2]_n\}$ 、 $\{(\text{Hha})_2[\text{Zn}_2(\text{CA})_3] \cdot 2\text{EtOH}\}_n$  を合成し、その構造と物性の検討を行った。

単結晶 X 線構造解析から、 $\{(\text{Hha})[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})]_n\}$  と  $\{(\text{Hha})[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})_2]_n\}$  はどちらも単核錯体が水素結合により層状に配列した錯体層と、ゲスト層であるアミンが交互に積層したハイブリッド層状構造を有することが明らかとなった。金属錯体層間にはプロトン化されたアミンが挿入され、錯体層と水素結合することにより安定化している。 $\{(\text{Hha})[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})]_n\}$  は分子間相互作用により運動が制御されているアミンと、活発に運動しているアミンの二種類のアミンが存在し、 $\{(\text{Hha})[\text{Cu}(\text{CA})_2(\text{EtOH})_2]_n\}$  は一種類のアミンしかみられなかった。また、層間の雰囲気はアルキル鎖によって疎水的となっていた。一方、 $\{(\text{Hha})_2[\text{Zn}_2(\text{CA})_3] \cdot 2\text{EtOH}\}_n$  は配位結合で連結したハニカム構造を有する錯体層をホストとする集積体であった。層間に存在するアミンは、そのアルキル鎖部分を錯体層の空孔に挿入することで安定化されており、アミンの運動は制限されている。さらに、プロトン化したアミノ基は層間に存在するエタノールと水素結合ネットワークを形成していることから、層間の雰囲気は親水的になっていた。以上のことから、クロラニル酸とアルキルアミンを用いた層間化合物では、ホスト層の構造の違いにより、アミンの運動性の制御と層間の雰囲気制御が可能であることを示唆している。

## 12. トリアザ環配位子を用いた銅 (II) 錯体による BNPP の加水分解反応

9 から 12 員トリアザ環配位子として 1,4,7-triazacyclononane

(L1)、1,4,7-triazacyclodecane (L2)、1,4,8-triazacycloundecane (L3)、1,5,9-triazacyclododecane (L4) を用いた銅 (II) 錯体を合成し、得られた銅 (II) 錯体を触媒として用いて、異なる pH で BNPP の加水分解反応を行った。測定の結果得られた速度定数は環サイズが 9 から 12 員環へと増加するにつれて大きくなり、また、pH が 7.2 から 9.2 に高くなるにつれて大きくなった。これらの結果から、トリアザ環銅 (II) 錯体を触媒として用いたリン酸ジエステル結合の加水分解反応では環サイズと pH が密接に影響していることが示唆される。

## 13. 9 から 12 員環銅 (II) 錯体の固体および溶存構造

XAFS スペクトル測定の結果、固体の銅 (II) 錯体の XANES スペクトルは環サイズが増加するにつれてピーク形状の変化が観測された。また、すべての環サイズの銅 (II) 錯体で 8994 eV 付近に明らかなショルダーが観測された。一方、水溶液中の銅 (II) 錯体の XANES スペクトルでは環サイズによる明らかなピーク形状の変化は観測されなかった。また、固体の銅 (II) 錯体の XANES スペクトルとは異なり、8994 eV 付近のショルダーが観測されなかった。この結果は、固体と水溶液中で銅 (II) 錯体の局所構造に明らかな違いがあることを示唆している。そこで、固体の銅 (II) 錯体の構造を明らかにするために単結晶データを基にクラスターモデルを構築し DV-X $\alpha$  分子軌道法を用いて理論 XANES スペクトルの計算を行い実測スペクトルとの比較を行った。得られた結果はスペクトルの最初の立ち上がり部分やショルダー部分において理論と実測スペクトルの良い一致が観測された。計算の結果、8994 eV 付近のピークは 4 種類の銅 (II) 錯体全てで塩化物イオンの寄与が観測された。これらの結果より、固体中では銅 (II) イオンは塩化物イオンと結合を作っているが、水溶液中では塩化物イオンが外れ、水や水酸化物イオンが配位した構造を取っていることが推測される。最後に固体および水溶液中の 9 員環銅 (II) 錯体の EXAFS スペクトルの解析を行った。得られた結果、固体では中心の銅イオンは配位子 L1 の三個の窒素原子と二個の塩化物イオンによって配位された五配位構造を取っていることが示された。一方、水溶液中では中心の銅 (II) イオンは配位子 L1 の三個の窒素原子と二個の水分子によって配位された五配位構造を取っていることが示され、XANES や DV-X $\alpha$  分子軌道法の計算と同様の結果が得られた。

## ② 研究業績

### 原著論文 (すべて査読あり)

1. 吉田亨次, 山口敏男, 量子ビームで見るタンパク質の水和現象, 分析化学, 64, 283-293 (2015).
2. 山口敏男, 李孝成, 山内希夫, 福山菜美, 吉田亨次, ラマン散乱, X線回折, 及び Empirical Potential

- Structure Refinementモデリングによる亜臨界硝酸マグネシウム水溶液の三次元構造の可視化、分析化学、**64**, 295-308 (2015) .
3. R. Ishikawa and S. Kawata, Synthesis and magnetic properties of a hybrid molecular salt [Fe(qsal)<sub>2</sub>][Fe(CA)(qsal)Cl]·MeNO<sub>2</sub>, *Synt. Met.*, **2015**, DOI:10.1016/J. Synthmet.2015.05.009.
  4. R. Ohtani, K. Shimayama, A. Mishima, M. Ohba, R. Ishikawa, M. Nakamura, L. F. Lindoy, and S. Hayami, Impact of halogen ions on the guest dependent spin crossover behavior and the porous property in Co (II) one-dimensional coordination polymers [Co (4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2"-terpyridine) X<sub>2</sub>] (X = Cl and Br), *J. Mater. Chem. C.*, **2015**, DOI:10.1039/C5TC00864F.
  5. W. Sato, S. Komatsuda, R. Mizuuchi, N. Irioka, S. Kawata, and Y. Ohkubo, Atomic-level observation of Ag-ion hopping motion in AgI, *Hyperfine Interact.* **2015**, 231, 107-113, DOI: 10.1007/s10751-014-1091-y.
  6. 山口敏男, 吉田亨次, 「中性子散乱による原子・分子のダイナミクスの観測Ⅲ—1 細孔中の水のダイナミクス 過冷却水の相転移」, *RADIOISOTOPES*, **63** (6) , 331-342 (2014).
  7. K. Yoshida, T. Yamaguchi, D. Kawana, T. Yokoo, S. Itoh, Neutron Brillouin scattering of hydrated  $\beta$ -lactoglobulin, *MLF Annual report* **2013**, 33-34 (2014).
  8. K. Ito, K. Yoshida, M.-C. Bellissent-Funel, T. Yamaguchi, Dynamic Properties of Water Confined in Sephadex G15 Gel by Quasi-elastic Neutron Scattering and Neutron Spin Echo Measurements, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 603-608 (2014).
  9. K. Yoshida, Y. Fukushima, T. Yamaguchi, A study of alcohol and temperature effects on aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin by viscosity and small-angle X-ray scattering measurements, *J. Mol. Liquids* **189**, 1-8 (2014).
  10. W. Sato, R. Mizuuchi, N. Irioka, S. Komatsuda, S. Kawata, A. Taoka, and Y. Ohkubo, Extranuclear dynamics of <sup>111</sup>Ag (-><sup>111</sup>Cd) doped in AgI nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 609,104-107.
  11. M. Sy, F. Varret, K. Boukheddaden, G. Bouchez, Ing. J. Marrot, S. Kawata, and S. Kaizaki, Structure-Driven Orientation of the High-Spin-Low-Spin Interface in a Spin-Crossover Single Crystal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53* (29) ,7539-7542.
  12. Y. Tsunazumi, K. Matsumoto, S. Hayami, A. Fuyuhiko, and S. Kawata, Bis[tetrakis (pyridin-2-yl) methane-*k*<sup>3</sup>*N,N',N''*]cobalt (II) tetrakis (thio-cyanato-*kN*) cobaltate (II) methanol monosolvate, *Acta Crystallogr. E*, **2014**, *E70*, m96-m97.
  13. S. Tanaka, A. Himegi, T. Ohishi, A. Fuyuhiko, and S. Kawata, *catena*-Poly[[bis (ethanol-*kO*) manganese (II)]- $\mu$ -2,5-dichloro-3,6-dioxocyclo hexa-1,4-diene-1,4-bis (olato) -*k*<sup>4</sup>*O*<sup>1</sup>,*O*<sup>6</sup>:*O*<sup>3</sup>,*O*<sup>4</sup>], *Acta Crystallogr. E*, **2014**, *E70*, m90-m91.
  14. A. Himegi and S. Kawata, Bis (n-dodecylammonium) bis (chloranilato) diethanolcuprate (II), *Acta Crystallogr. E*, **2014**, *E70*, m63-m64.
  15. N. Katsuta, A. Mishima, A. Fuyuhiko, S. Hayami, and S. Kawata, Bis[ $\mu$ -3,5-bis (pyridin-2-yl) -1*H*-pyrazole]-bis[dibromidoiron (III)], *Acta Crystallogr. E*, **2013**, *E69*, m574.
  16. A. Mishima, N. Katsuta, M. Furushou, A. Fuyuhiko, and S. Kawata, Bis[ $\mu$ -3,5-bis (pyridin-2-yl) pyrazolato]bis[ (hexafluorophosphato) copper (II)], *Acta Crystallogr. E*, **2014**, *E69*, m455-m456.
  17. K. Matsubara, A. Kumamoto, H. Yamamoto, Y. Koga, and S. Kawata, Synthesis and Structure of Cobalt (II) Iodide Bearing a Bulky N-Heterocyclic Carbene Ligand, and Catalytic Activation of Bromoalkanes, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *727*, 44-49.
  18. T. Kurisaki; M. Etou; Y. Okaue; H. Wakita; T. Yokoyama, Acid Properties and Al<sup>3+</sup> Complex Formation of Synthesized 2, 3-Dihydroxyterephthalic Acid, (DHTPA) at pH 3 as a Model Compound of Inogashira Fulvic Acid (IFA), *Polyhedron* **72**, 135-139, (2014).
  19. Y. Obana, T. Kurisaki, C. Numako, S. Nagano, T. Yokoyama, T. Yamaguchi, Analysis of Historical Iron Samples Distribution all over Japan by Means of ICP-MS and Portable Type XRF, *Proc. 4<sup>th</sup> International Symposium on History of Indigenous Knowledge*, **4**, 138-144 (2014).
  20. 吉田 亨次, 藤村 恒児, 内 和哉, 片山 芳則, 山口 敏男 「エネルギー分散X線回折とEPSR法による高温高圧水の構造解析」 高圧力の科学と技術, **23** (4), 309-318 (2013).
  21. C. Tahara, Y. Toyose, H. I. Ogawa, T. Yamaguchi, T. Yoshinaga, Specificity of lucigenin solubility, and solvent and base effects on lucigenin chemiluminescence, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86** (5), 635-641 (2013).
  22. S. Kittaka, S. Takahara, H. Matsumoto, Y. Wada, T. Satoh, T. Yamaguchi, Low temperature phase properties of water confined in mesoporous silica MCM-41: Thermodynamic and neutron scattering study, *J. Chem. Phys.* **138**, 204714 (9 pages) (2013) .

23. K. Fujii, M. Shibayama, T. Yamaguchi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Seki, H. Uchiyama, A.Q.R. Baron, Y. Umebayashi, Collective dynamics of room-temperature ionic liquids and their Li ion solutions studied by high-resolution inelastic X-ray scattering, *J. Chem. Phys.* **138**, 151101 (5 pages) 2013.
24. K. Ito, K. Yoshida, K. Ujimoto, T. Yamaguchi, Thermal behavior and structure of low-temperature water confined in Sephadex G15 Gel by differential scanning calorimetry and large-angle X-ray diffraction measurements, *Anal. Sci.* **29**, 353-359 (2013).
25. M. Aso, K. Ito, H. Sugino, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, S. Inagaki, T. Yamaguchi, Thermal behavior, structure, and dynamics of low-temperature water confined in mesoporous organosilica by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and quasi-elastic neutron scattering, *Pure Appl. Chem.* **85**, 289-305 (2013).
26. H. Kumagai, S. Kawata, and Y. Sakamoto, catena-Poly[[[bis (4-pyridinealdoxime- $kN^1$ ) zinc]-l-benzene-1,4-dicarboxylato- $k^2O^1:O^4$ ]4-pyridinealdoxime monosolvate], *Acta Crystallogr. E*, **2013**, E69, m216.
27. Y. Nishimura, A. Himegi, A. Fuyuhiko, S. Hayami, and S. Kawata, catena-Poly[[[ (2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ ) manganese (II) ]- $\mu$ -(2,5-dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,4-diolato) - $k^4O^1,O^6:O^3,O^4$ ] ethanol disolvate], *Acta Crystallogr. E*, 2013, E69, m119-m120.
28. Y. H. Lee, M. R. Karim, Y. Ikeda, T. Shimizu, S. Kawata, A. Fuyuhiko, and S. Hayami, Tris-Alkoxyphenylterpyridine Cobalt (II) Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic and Mesomorphic Behaviors, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, 23 (1) , 186-192.
29. T. Kurisaki, Y. Matsuki, H. Wakita, Synthesis and Equilibrium Study of Nickel (II), Copper (II), and Zinc (II) Complexes with N,N',N'',N''',N''',N''''-Hexakis (2-aminoethyl) -1,4,7,10,13,16 -hexaazacyclooctadecane in an Aqueous Solution *Polyhedron* **65**, 200-205, (2013).
30. M. Etou, T. Kurisaki, Y. Okaue, H. Wakita, T. Yokoyama,  $^{13}C$  and  $^{27}Al$  NMR Study of Complexation between Aluminium Ion and Simple Dicarboxylic Acids under an Acidic Condition: New Peak Assignments of  $^{27}Al$  NMR Spectra of Mixed Solutions of  $Al^{3+}$  and Simple Dicarboxylic Acids, *Anal. Sci.*, **29** 843-848, (2013).
31. M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, H. Wakita, Characterization and photocatalytic activity of nitrogen-doped titanium (IV) oxide prepared by doping titania with TiN powder, *Appl. Catal. A*, 455 (30) 86-91 (2013).
32. M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, O. O. Prieto-Mahaney, B. Ohtani, H. Wakita, Visible-light photocatalysis with phosphorus-doped titanium (IV) oxide particles prepared using a phosphide compound. *Appl. Catal. B*, **132-133** (27) 39-44 (2013).
33. T. Kurisaki, M. Hamano, H. Wakita, [Bromo (1,4,7,10,13-pentaazacyclohexadecane) cobalt (III) Bromide] Dihydrate. *Acta Cryst.*, E69, m179-m180 (2013).
34. T. Yamaguchi, S. Imura T. Kai, K. Yoshida, Structure of Hexafluoroisopropanol-Water Mixtures by Molecular Dynamics Simulations, *Z. Naturforsch.* **68a**, 145-151 (2012) .
35. T. Yamaguchi, K. Fujimura, K. Uchi, K. Yoshida, Y. Katayama, Structure of water from ambient to 4 GPa revealed by energy-dispersive X-ray diffraction combined with empirical potential structure refinement modeling, *J. Mol Liquids* **176**, 44-51 (2012).
36. 吉田亨次・早田 葵・麻生真以・伊藤華苗・橘高茂治・稲垣伸二・山口敏男, メソポーラスシリカならびに規則性メソポーラス有機シリカ内に閉じ込められた水の構造とダイナミクス, 分析化学, **61** (12), 989-998 (2012).
37. 池田一貴・大友季哉・鈴谷賢太郎・三沢正勝・木下英敏・坪田雅巳・金子直勝・瀬谷智洋・福永俊晴・伊藤恵司・亀田恭男・山口敏男・吉田亨次・丸山健二・社本真一・樹神克明・川北至信・藤崎布美佳・高強度中性子全散乱装置NOVAによる水素貯蔵材料の構造解析、水素エネルギーシステム、**37** (4)、(2012)。
38. K. Ito, K. Yoshida, S. Kittaka, T. Yamaguchi, Pore Size Dependent Behavior of Hydrated  $Ag^+$  Ions Confined in Mesoporous, *Anal. Sci.* **28**, 639-41 (2012).
39. K. Yoshida, K. Vogtt, Z. Izaola, M. Russina, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel, Alcohol Induced Structural and Dynamic Changes in  $\beta$ -Lactoglobulin in Aqueous Solution: A Neutron Scattering Study, *BBA - Proteins and Proteomics*, **1824**, 502-510 (2012).
40. K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, P. Fouquet, Neutron spic echo measurements of monolayer and capillary condensed water in MCM-41 at low temperatures, *J. Phys: Condens. Matter* **24**, 064101 (9pp) (2012).
41. T. Washizaki, R. Ishikawa, K. Yoneda, S. Kitagawa,

- S. Kaizaki, A. Fuyuhiko, and S. Kawata, Reversible Solid State Hydration and Dehydration Process Involving Anion Transfer in a Self-Assembled  $\text{Cu}_2$  System, *RSC Advances*, **2012**, 2(32), 12169–12172.
42. H. Kumagai, Y. Sakamoto, S. Kawata, S. Matsunaga, and S. Inagaki, Synthesis, Crystal Structures and Properties of a Series of Coordination Polymers Employing  $\text{R}_4\text{terephthalate}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) and 4,4'-bipyridine as Bridging Ligands, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, 85(10), 1102–1111 (selected papers).
43. K. Matsubara, T. Sueyasu, M. Esaki, A. Kumamoto, S. Nagao, H. Yamamoto, Y. Koga, S. Kawata, and T. Matsumoto, Cobalt (II) Complexes Bearing a Bulky N-Heterocyclic Carbene for Catalysis of Kumada–Tamao–Corriu Cross-Coupling Reactions of Aryl Halides, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3079–3086.
44. Y. H. Lee, E. Kubota, A. Fuyuhiko, S. Kawata, J. M. Harrowfield, Y. K. and S. Hayami, Synthesis, structure and luminescence properties of Cu (II), Zn (II) and Cd (II) complexes with 4'-terphenylterpyridine, *Dalton Trans.*, **2012**, 41(35), 10825–10831.
45. T. Kurisaki, D. Tanaka, Y. Inoue, H. Wakita, T. Mimitsugi, S. Fukuda, S. Ishiguro, Y. Umebayashi, The Surface Analysis of Ionic Liquids Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 10870–10875 (2012).