

2 C01

有機一次元ナノチャンネル内に配列した DBNO ラジカルからなる、 スピン鎖を有する新規包接体の調製とキャラクターゼーション

(日大文理*, 阪大院理**) ◦小林 広和*, 浅地 哲夫*, 谷 篤史**

【序論】トリス(*o*-フェニレンジオキシ)シクロトリ
フオスファゼン (TPP) (図 1 (a)) [1]の結晶は均
一な 1 次元ナノチャンネルをもつ (図 1 (b)). こ
の TPP ナノチャンネルに機能性分子を包接させ
ることにより, 様々な一次元機能性物質が得られ
る [2]. このことを利用し, Kobayashi らは TPP に
2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ
(TEMPO) ラジカル (図 2 (a)) を包接させ, 一
次元スピン鎖をもつ包接体を得ることに成功して
いる (TPP/TEMPO 包接体 (1)) [3]. 1 が 1 次元ス
ピン鎖をもつ有機物であることから, TPP に有機
ラジカルを包接させた物質群が新規有機磁性体の
分子設計に重要な指針を与えると考えられ, その
構造と磁氣的性質との関連が注目されている. 1
においては, ESR スペクトルの温度依存性を基に,
TPP ナノチャンネル内の TEMPO 分子の運動状態
や配向が詳細に調べられ, それらがスピン間相互
作用に大きな影響を及ぼすことが明らかになって
いる [4].

本研究では, TPP/有機ラジカル包接体における
スピン間相互作用と, スピン間距離, およびゲスト
分子の大きさ (すなわち分子運動の速さ) の間
の関係を調べるため, TPP ナノチャンネルにジ-*t*-
ブチルニトロキシド (DBNO) ラジカル (図 2 (b))
を包接させた物質 (TPP/DBNO 包接体 (2)) を得
ることを試みた. 得られた物質に対し, 粉末 XRD
や ESR, 磁化率の測定などを用い, 組成や構造,
およびそのスピン間相互作用について詳細に検討
した [5].

【実験】2 は, 273 K で TPP-メシチレン飽和溶液に
過剰の液体 DBNO を混ぜ, 攪拌したのち, 1 時間放置することによって得た. 得られた結晶をろ
過したのち, 自然乾燥した. 試料の同定のため, 元素分析, 熱重量分析 (TG), 粉末 X 線構造解

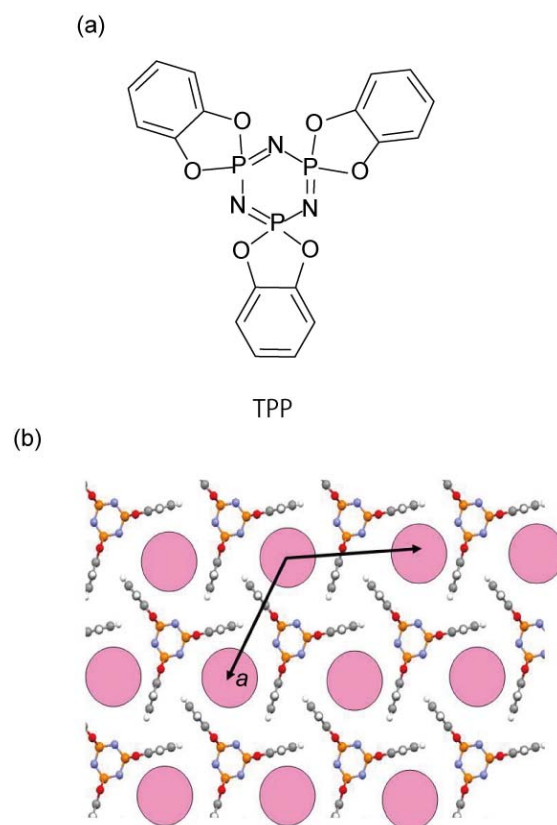


図 1 (a)TPP 分子と(b)TPP 結晶の *c* 軸投影図. ピンク色の円がナノチャンネル部分.

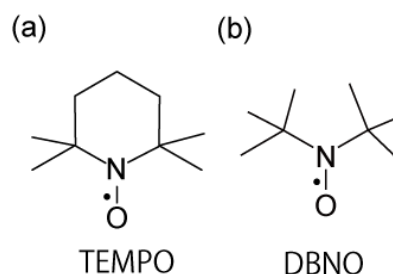


図 2 (a) TEMPO ラジカルと (b) DBNO ラジカル.

析 (XRD), ESR および磁化率の測定を行なった.

【結果, 考察】粉末 XRD の反射パターンから **2** がナノチャンネル構造をもつことを確認した. また TG, 元素分析などの結果から, TPP:DBNO = 1:0.62 であることが分かった. これは TPP 4 単位格子あたり DBNO 5 分子に相当する. 粉末 XRD を基

に見積もられる細孔径の大きさや, 他の TPP/有機ラジカル包接体との類似性から, TPP ナノチャンネル内の DBNO 分子は図 3 のような配向でナノチャンネルに包接し, 一軸性の回転運動をしていることが示された.

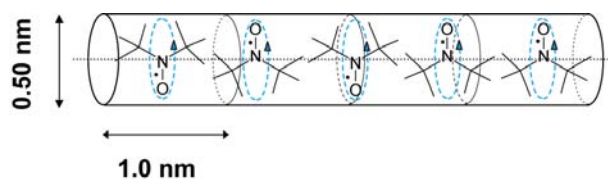


図 3 **2** の模式図.

2 の ESR スペクトルの温度依存性(104 K ~ 室温)を測定したところ, いずれの温度でも等方的な広幅の ESR スペクトル (室温で $\Delta B_{pp} = 2.1$ mT) が得られた. また温度降下の際, **2** の線幅の増加は **1** よりも緩やかであり, この温度範囲では一定にならなかった. このことは, DBNO 分子の一軸回転運動が, この温度範囲では停止していないことを示す. 77 K 以下での結果と合わせ, 当日詳細に述べる. **2** の ESR スペクトルの線形を Dietz の方法に従ってプロットしたところ, 図 4 のようになった. これは室温において 1 次元スピンドiffusionが生じていることを示す. 磁化率測定の結果と合わせ, 当日詳細を報告する.

【謝辞】

本研究は私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (MEXT (2009)) の支援を受けている. 磁化率測定においては日本大学文理学部の小林昭子教授と周彪助教の, TG 測定については同大学の橋本拓也教授の協力を得た. また, ナノ空間化学について, 大阪大学総合学術博物館の江口太郎教授, 東洋大学工学部の上田貴洋教授に指導を得た. 合わせてここに感謝の意を表わす.

【参考文献】

- [1] Allcock H. R.; Siegel L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140.
- [2] Hertzsch T. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2281.
- [3] Kobayashi, H., *et al. J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 872.
- [4] Kobayashi, H., *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 711.
- [5] Kobayashi, H., *et al. Materials* **2010**, *3*, 3625.

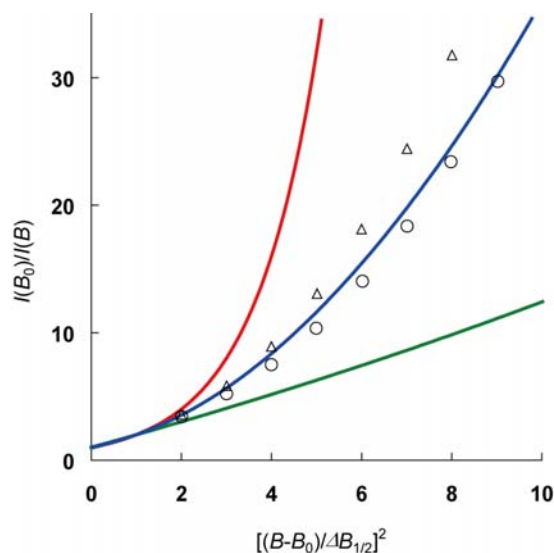


図 4 室温 (○) および 104 K (△) における **2** の ESR スペクトルの線形を Dietz の方法を用いて表わしたもの. 青の曲線が 1 次元スピンドiffusionの場合を示す. 赤はスピンスピン相互作用が双極子相互作用のみの場合, 緑は 3 次元交換相互作用が存在する場合.

ポリグルタメートらせんのもたらすニトロキシラジカルスピンの
秩序構造解析と磁気特性

(東工芸大工) ○比江島俊浩, 金子純平

【序】 近年、らせん磁性に内因的な起源を有する巨大な電気磁気効果や磁気不斉二色性などの物理現象に注目が集まっている。ポリグルタメートは、主鎖の剛直な α -ヘリックス構造の形成に伴って側鎖の機能性分子団をらせん状に規則配列させるだけでなく、ライオトロピック液晶相では強誘電的な電気特性を発現することが報告されている。

ポリグルタメートの側鎖に有機ラジカルをらせん状に配列させることができれば、磁氣的・電氣的に強的な相互作用を単一分子内に共存させることが期待される。本研究では、化学的・熱的に安定な有機ラジカル

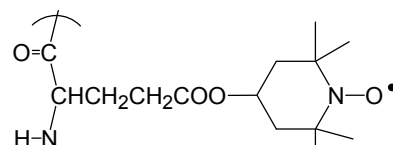


Fig.1 PTPOLG の分子構造

TEMPO を側鎖に導入したポリグルタメート(PTPOLG)を合成するとともに、量子化学計算による構造予測と紫外可視(UV)・円二色性(CD)測定に基づくコンホメーション解析、ESR 及び SQUID 測定による磁氣的な特性について検討を行った。

【実験】 味の素(株)から提供された重合度約 700 のポリ(γ -メチル L-グルタメート)を出発原料にポリグルタミン酸を合成し、ジシクロヘキシルカルボジイミドと 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを用いた 4-ヒドロキシ-TEMPO (TEMPOL)との脱水エステル化反応によって目的のポリ(γ -(テトラメチルピペリジイル 1-オキシ) L-グルタメート)(PTPOLG)を合成した。UV 及び CD スペクトルの測定には日本分光製 V-570 と J-820 円二色分散計を用いた。ESR 及びモル磁化率測定には、分子科学研究所 Bruker E500 及び SQUID(MPMS-XL7)を用いて行った。

【結果と考察】 今回、合成条件の最適化によって前回報告時に 50mol%であった TEMPO の導入率を 95mol%まで引き上げることに成功した。図 2 に TEMPO 導入率の異なる 10 種類の PTPOLG 固体の ESR シグナルの解析結果を示す。TEMPO の導入率が約 7%の試料では、無配向 TEMPOL に特徴的な三本のシグナルを観測し、その超微細結合定数(A_{zz})は 3.43mT を示した。TEMPO の導入率が 30%以上になると、急激に ESR シグナルの先鋭化が進み、 $g = 2.006$ 近傍を中心に単一で対称的なシグナルに変化した。TEMPO 導入率の向上に伴う ESR シグナルの変化は、ニトロキシラジカル(N-O^\bullet)スピン間に働く交換相互作用に基づくピークの前鋭化に起因しているものと考えられる。TEMPO を 95mol%まで導入させると、PTPOLG の ΔH は 1.47mT に達する。この値は、最近接ラジカル間距離が約 6Å でスピ間に $J=-5\text{K}$ の交換相互作用が働く TEMPOL ラジカル多結晶で観測された ESR シグナルの線幅 ΔH (1.1mT)に近い値を示している。

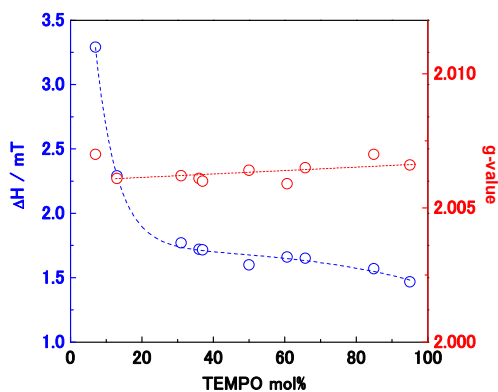


Fig.2 Dependence of ΔH and g-values on the TEMPO molar percent of PTPOLG solid

図3にクロロホルム溶液中で測定したPTPOLG(95mol%)のUV及びCDスペクトルを示す。350nm近傍にTEMPOの π - π^* 遷移に帰属される吸収帯と218nmと240nmに主鎖(Glu)骨格及びTEMPOの n - π^* 遷移に帰属される吸収帯を各々に観測した。CDスペクトルを見ると、218nm近傍の n - π^* 遷移は明らかに負のコットン効果を示しており、主鎖骨格が右巻き α -ヘリックス構造を形成していることを示している。一方、本来アキラルなTEMPOの n - π^* 遷移のシグナルが正のコットン効果を示したことから、TEMPOが主鎖の剛直なヘリックス構造の形成に伴ってらせん配列していることを示している。

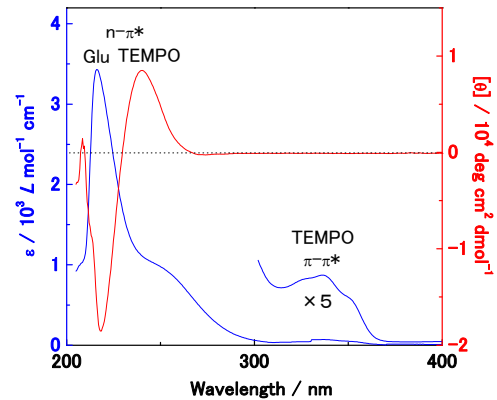


Fig.3 UV and CD spectra of PTPOLG(95mol%) in CHCl_3 solution.

PTPOLG(95mol%)固体の ESR 強度(I_{ESR})の温度依存性を図4に示す。PTPOLGの I_{ESR}^{-1} は、0-100Kの温度域で高い直線性をして示している。Curie-Weiss 則からワイス温度(θ)を見積もったところ $\theta_{\text{solid}}=-2.2\text{K}$ の値が得られ、PTPOLGの側鎖に導入したTEMPO間に反強磁性的な相互作用が働いていることを示している。一方、 I_{ESR}^{-1} と $I_{\text{ESR}}T$ は、約200Kを境にして温度に対する傾きを僅かに変化させている。この結果は、PTPOLGが200K近傍で磁氣的・構造的な相転移を誘起していることを示唆している。今回観測したPTPOLG固体のESR結果は、SQUID測定から算出したモル磁化率の温度依存性と良い相関を示している。我々はPTPOLGの側鎖に導入したTEMPO間の反強磁性的な相互作用の起源がポリペプチド鎖内か、あるいは鎖間に基づくものであるかを明らかにするため、 10^{-3}mol/l のPTPOLG(95mol%)- CHCl_3 溶液のESRシグナルの温度依存性を測定した。図5を見ると、10K以下の $I_{\text{ESR}}T$ 曲線には僅かな減少が観測された。また2-100Kの温度域の $I_{\text{ESR}}^{-1}T$ の直線関係から、凍結した CHCl_3 中のPTPOLGのワイス温度を算定すると、 $\theta_{\text{CHCl}_3}=-1.5\text{K}$ の値が見積もられた。この結果は、PTPOLG孤立鎖においてTEMPO間に反強磁性的な相互作用が存在していることを示唆している。PTPOLGモデル化合物の量子化学計算によると、再隣接N-O \cdot 間距離は約8Åであり、先に述べたTEMPOラジカル多結晶(6Å)よりも僅かに長い距離でらせん配列していることを示唆している。

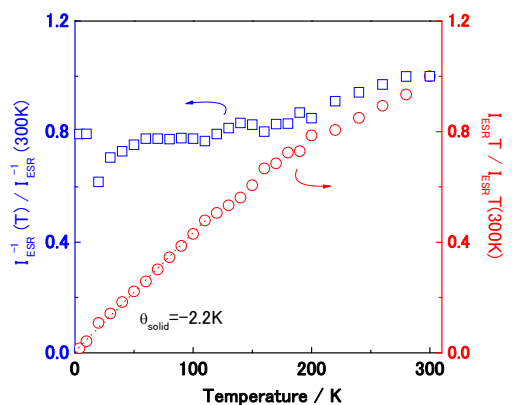


Fig.4 Temperature dependence of (a) I_{ESR}^{-1} and (b) $I_{\text{ESR}}T$ of PTPOLG(95mol%) solid.

本研究は、平成21年度分子科学研究所共同利用研究にて行なわれたものである。

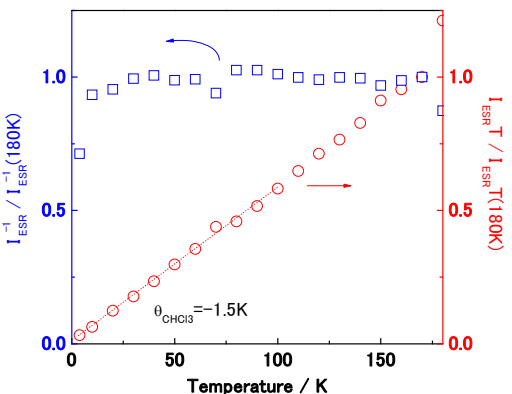


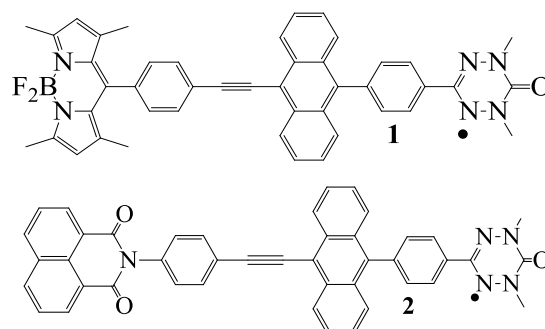
Fig.5 Temperature dependence of (a) I_{ESR}^{-1} and (b) $I_{\text{ESR}}T$ of PTPOLG(95mol%) in CHCl_3 solution.

2C03

二重項-三重項弱交換スピン系を経由する経路による光励起高スピン π ラジカル系の特異な電子スピン分極形成の理論的シミュレーション

(阪市大院・理) ○松本 貴文, 手木 芳男

【序】我々が以前に見出した励起高スピン状態をとる有機 π ラジカルは、それ自体で光励起高スピン状態をとる。また、BODIPY (エネルギーアクセプター) やナフチルイミド (電子アクセプター) などの機能性部位を付けることにより電荷分離イオン対状態を経由した後、系間交差を伴う電荷再結合により形成されると考えられる特異な動的スピン分極を示



す励起四重項状態を、時間分解 ESR を用いて確認した [1, 2]。この特異な動的電子スピン分極形成の機構として図 1 に示した二重項-三重項弱交換量子混合状態の二重項性を持つ副準位に選択的に分布した状態 (量子コヒーレンスの消失した状態) からの分極移動モデルを提唱した [1, 2]。このモデルの真髄は、図 1 に示したように元々はエネルギーのさらに高い二重項状態 ($A^* - D - R$) から二重項-三重項量子混合状態 (電

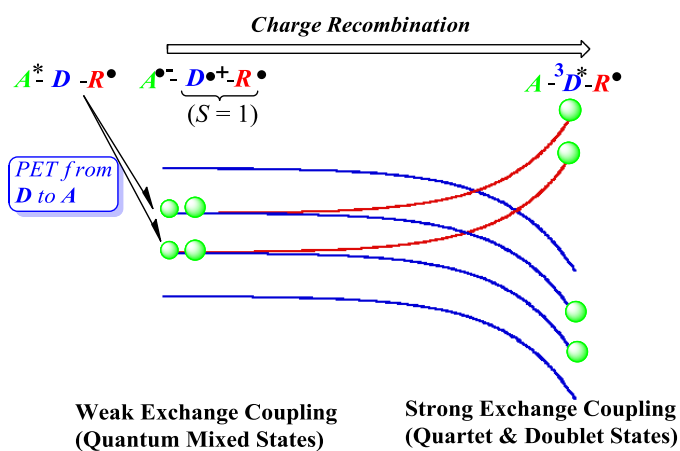


図 1 弱交換量子混合系から四重項-二重項状態への分極移動の模式図

荷分離イオン対状態 $A^- - D^+ - R$) に移ってきた記憶 (スピン状態メモリー) が量子コヒーレンス消滅の結果として失われ、副準位に選択的に分布した状態となるため、その後は、波動関数の混ざりの程度に応じて強く交換結合して形成される四重項状態と二重項状態のどちらにも分極移動できる点である。今回、弱く交換結合している電荷分離イオン対状態 (二重項-三重項弱交換量子混合状態) に光励

起された後に選択的に分極が起こり、その後に、強く交換結合して形成される二重項-四重項状態にこの分極が移動する過程を、数値計算だけでなく摂動論を用いた解析解でも取り扱い、スペクトルシミュレーションを行った。この解析解により、コヒーレンス項が消えた後に、量子混合状態に選択的に分布した状態は強く交換した高磁場状態へ分極移行することが解析的に示された。また、最終的に得られるスペクトルは、量子混合状態の D 値にはあまり依存しないことも示すことができ、今回は、これらについて報告する。

【方法】今回、取り扱った全スピンハミルトニアンを以下に示す。また、上付き文字のDは二重項を、Tは三重項を表す。

$$H_{spin} = H_Z + H_{zfs} + H_{ex} \\ = \beta_e B \cdot g^D \cdot S^D + \beta_e B \cdot g^T \cdot S^T + S^T \cdot D^T \cdot S^T - 2JS^D \cdot S^T \quad (1)$$

下付きのZはゼーマン相互作用を、zfsは双極子相互作用を、exは交換相互作用を表す。量子混合状態の交換相互作用は弱いために、 $|H_Z|, |H_{zfs}| \gg |H_{ex}|$ として扱った。また、波動関数は、 H_{zfs} と H_{ex} を H_Z に対する摂動として求めた。最終状態は交換相互作用が強いので、 $|H_{Zeaman}|, |H_{zfs}| \ll |H_{ex}|$ として取り扱った。分極形成は密度行列で取り扱い、状態間の変換は単純に波動関数のユニタリー変換として取り扱った。初期状態は励起二重項であるため、量子混合状態への射影演算子は、以下のようにした。

$$\Lambda = (|D_{+1/2}\rangle\langle D_{+1/2}| + |D_{-1/2}\rangle\langle D_{-1/2}|)/2 \quad (2)$$

【結果と考察】数値計算の結果を図2に示す。これは、量子混合状態での密度行列の非対角項（コヒーレンス項）を消して副準位への選択的分布を実現した後、TRESRで

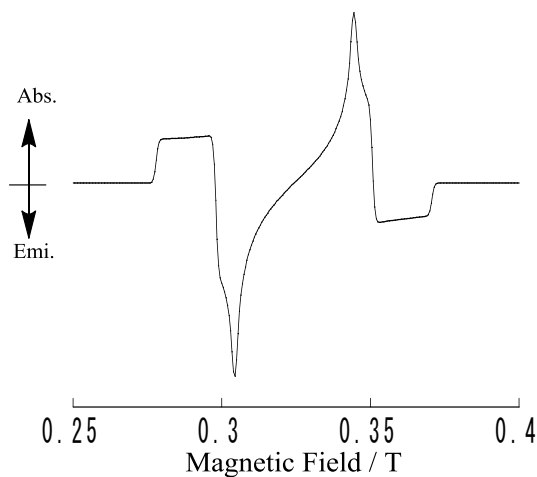


図2 数値計算結果

観測した有限磁場の下での強い交換相互作用系へユニタリー変換することによって得られた密度行列を用いて分極を表し、共鳴磁場と遷移強度を求めることによりシミュレーションしたものである。この特異な分極を示す四重項状態の出現は、量子混合状態のコヒーレンス項を消したために、二重項の性質が消えて、量子混合状態が二重項と四重項の重ね合わせで書き表せるために、四重項への分極移動が可能になったためである。また、コヒーレンス項を消さない場合、二重項の寄与が主になる事も確認した。この図2の結果は、実

験のスペクトルの形状とよい一致を示している。コヒーレンス項が消失する原因は、初期状態から量子混合状態に移った後に、交換相互作用のゆらぎの効果のために時間とともに量子混合状態の定常状態になるためだと思われる。摂動論から、量子混合状態の密度行列の対角項に入る零磁場分裂パラメーターの影響は2次の効果である事も確認できた。実際、このことは数値的対角化による厳密な計算でも確認でき、途中経由する量子混合状態での零磁場分裂パラメーターの大きさがゼーマンエネルギーと同程度にならない限り、最終的なシミュレーションスペクトルに影響を与えなかった。同様に、交換相互作用の効果も、交換相互作用がある程度大きくなり、シミュレーションスペクトルに大きな変化を与えなかった。摂動計算と数値計算は、量子混合状態においての交換相互作用と零磁場分裂パラメーターが実際に予想される程度に小さい間は、よい一致を示した。

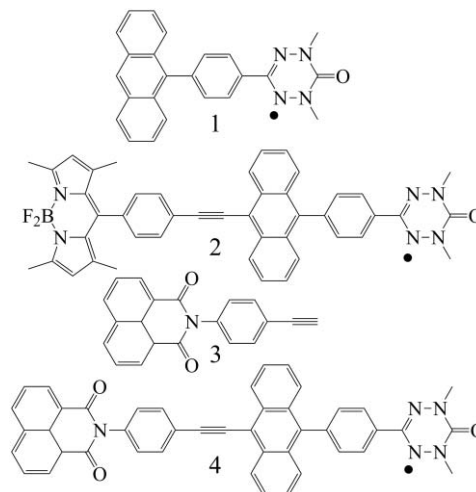
[1] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).

[2] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381 (2008).

弱い電子アクセプターを連結した π 共役安定ラジカルの光励起四重項状態 (3)

(阪市大院理) ○武本庸平・手木芳男

【序】我々が以前に行った研究で、 π トポロジ—を制御した右図に示したフェニルアントラセン-安定ラジカル系 **1** が光励起四重項状態を示すことが解明されている。また、この **1** に BODIPY と呼ばれるエネルギーアクセプターを付けた **2** は光励起四重項状態を示し、電荷分離イオン対状態を経由する特異な電子分極を起こす事が解っている[1-2]。今回、この **2** の BODIPY 部分を、弱い電子アクセプターであるナフチルイミド **3** に変えた **4** を合成し、その基底状態と光励起状態におけるスピン整列と磁氣的性質を解明する目的で吸収スペクトル、蛍光スペクトル、ESR、時間分解 ESR (TRESR) を測定した。得られた結果を **1**、及び **2** と比較して、**4** における電荷分離状態の形成と、それを經由した特異な動的電子スピン分極 (DEP) を検証する。



【実験】今回測定に用いた TRESR 装置は、ESR 分光器 (JEOL TE300) と Nd:YAG レーザー、高速オシロスコープを組み合わせ自作したものを用いた。TRESR 測定は 30K で行い、剛体溶媒としてブチロニトリルを用いガラス状態で測定した。

【結果と考察】図 1 に、**3** と **4** の蛍光スペクトルを示す。**4** のスペクトルは、アクセプターである **3** からの蛍光が消失し、アントラセン部位に由来する蛍光が見られる。これはアクセプターの励起状態から、電子移動あるいはエネルギー移動が起こっていると考えられ、この結果は後に述べる図 4 と矛盾しない。図 2(a) に、355nm で光励起した際に得られた **4** の TRESR の結果を **1** 及び **2** の結果とあわせて示す。**4** の TRESR

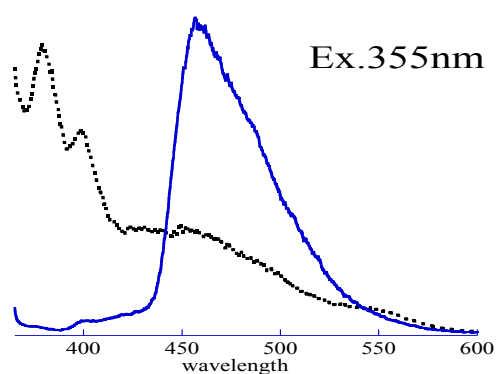


図 1 実線:**4** の蛍光スペクトル
点線:**3** の蛍光スペクトル

スペクトルに微細構造分裂が確認でき、その分裂幅は **1** の光励起四重項状態に近いものであった。しかしながら、その DEP のパターンは、**1** の TRESR と明らかに異なる(図 2(c))。今回見られた **4** の DEP パターンは以前に報告した **2** の電荷分離イオン対状態を経由する光励起四重項状態のもの (図 2(b)) に非常に近い結果が得られた。この結果より、**4** の光励起四重項状態の形成には電子アクセプターであるナフチルイミド部位への光

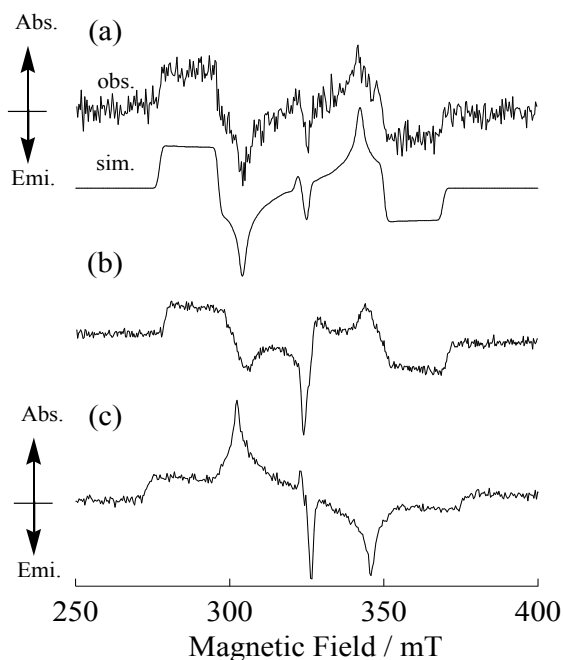


図2 (a)355nm 励起で得られた **4** の TRESR スペクトル。(b)505nm 励起で得られた **2** の TRESR スペクトル (c)355nm 励起で得られた **1** の TRESR スペクトル

は明らかに異なっていた。このスペクトルはイオン対状態を bypass せずに直接的な系間交差によって形成される四重項を仮定したスペクトルシミュレーションにより良く再現できた。これらの結果より、**4** では 355nm で励起した場合、イオン対状態を経由する経路により四重項が形成され、一方より低エネルギーの 435nm で励起した場合はイオン対状態を経由せず、直接的な系間交差によって四重項が形成する

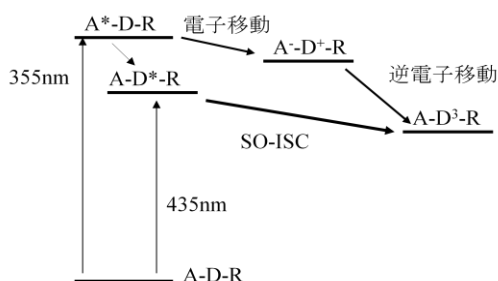


図4 4のレーザー励起後の過程の模式図

誘起電子移動を介した電荷分離イオン対状態の関与が考えられる。図2(a)の下図のシミュレーションスペクトルは、イオン対状態を経由した電子移動過程によって形成される四重項状態を仮定したものとイオン対状態を bypass せずに直接的な系間交差によって形成される四重項を仮定したものの足し合わせで得られたものであり、両者の比重は 7.8 : 2.2 であった。一方、図3には 435nm で励起した際に得られた TRESR スペクトルとそのシミュレーションを示した。図3の DEP パターンは、同じ分子 **4** のものであるにもかかわらず 355nm で励起したものと

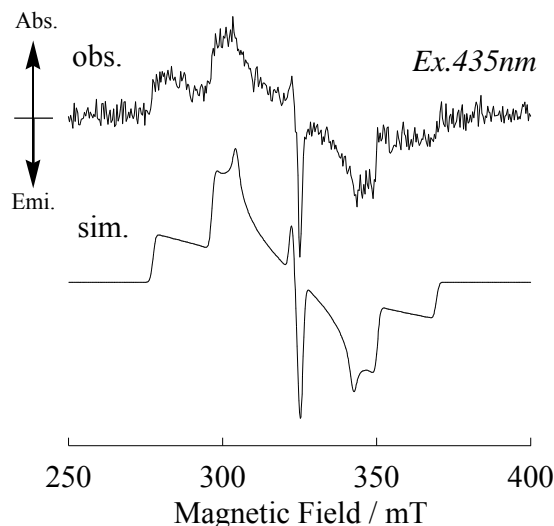


図3 4の 435nm で励起させた TRESR

ことを示している。このことから、レーザー励起後の過程は、図4の様になっていると考えられる。アクセプター部位の励起波長である 355nm で **3** を励起した場合、ドナー部位からアクセプター部位へ電子移動が起こりイオン対状態を形成し、その後最安定な励起四重項に移る。イオン対状態のエネルギーは、ドナーの励起状態より上、もしくは近傍であると考えられる。

[1] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666.(2006)

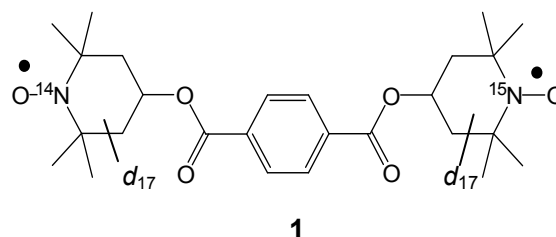
[2] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381-391(2008)

弱交換相互作用ビラジカル系の
電子スピンニューテーション運動と電子状態

(阪市大院理¹・阪大院理²・阪大院基礎工³・JST-CREST⁴) ○文部一希¹・佐藤和信^{1,4}・伊瀬智章^{1,4}・西田辰介^{1,4}・杉崎研司^{1,4}・中澤重顕^{1,4}・森田靖^{2,4}・豊田和男^{1,4}・塩見大輔^{1,4}・北川勝浩^{3,4}・工位武治^{1,4}

【序論】量子コンピュータは、量子状態特有の量子重ね合わせ状態や量子絡み合い状態を利用する新たな情報処理デバイスとして注目されており、NMRによる核スピンを量子ビットとして用いた、初等的な15の因数分解の実証をデモンストレーションした例[1]が有名である。我々は、分子スピン量子コンピュータの実現を目的として、分子内の電子スピンおよび核スピンの量子状態をビット(量子ビット)とみなし、パルス電子スピン共鳴技術を用いたスピン情報制御の研究を進めてきた[2]。これまで、異なる電子スピンを選択的に制御できる分子スピン系の構築を目的として、同位体標識した窒素原子を含む安定なTEMPOラジカルをスピンサイトとする分子内弱交換相互作用系ビラジカル**1**を合成し、溶液状態でマイクロ波パルスによって2つの電子スピンを個別に制御できることを示してきた。本研究では、固体状態における弱交換相互作用系ビラジカル系の電子スピン制御を実現することを目的として、無秩序配向CW-ESR法及びパルスESR法を適用して、弱交換相互作用系ビラジカル**1**の電子スピンニューテーション運動の観点から、電子状態を明らかにし、スピン制御の可能性を検討した。

【実験】試料には、図に示すように一方の窒素原子のみを同位体標識したTEMPOビラジカル分子**1**のトルエン溶液を用いた。CW-ESRの測定は、Bruker Biospin E-500分光器(X-band)、およびBruker Biospin社と共同で開発したコヒーレントデュアルマイクロ波を利用することが可能なQバンドパルスESR/ENDOR/ELDOR分光器(Q-band)を使用した。また、Xバンド二次元電子スピンニューテーション(2D-ESTN)スペクトルの測定にはESP 380分光器を用いた。



【結果・考察】図1に、トルエン凍結溶媒中($T = 127$ K)で観測されたビラジカル**1**のXバンド($\nu_{\text{MW}} = 9.4153$ GHz)における無秩序配向ESRスペクトルを示す。ビラジカル**1**は、一方のTEMPO部位を ^{15}N 核で同位体標識しているため、複雑なスペクトルパターンを示している。339 mT付近のESRシグナルがわずかに幅広くなっていることから、このESRスペクトルは ^{14}N -TEMPOラジカル及び同位体標識した ^{15}N -TEMPOラジカルのESRスペクトルの単純な重ね合わせではなく、2つのラジカルサイト間に有意なスピン間相互作用(交換相互作用および双極子相互作用)が存在

することを示唆する。Xバンド及びQバンド($\nu_{\text{MW}} = 34.1152 \text{ GHz}$)領域で測定した無秩序配向スペクトルのシミュレーションを行い、交換相互作用定数 J_{12} 及び双極子相互作用定数 D_{12} , E_{12} をそれぞれ $J_{12} = 1 \pm 1 \text{ MHz}$, $D_{12} = -31.5 \pm 3 \text{ MHz}$, $E_{12} \approx 0 \text{ MHz}$ と決定した。スペクトルシミュレーションにより決定した相互作用定数の大きさは、DFT 計算により得られた計算値ともよく対応し、合理的に説明できる。この小さなスピン間相互作用をもつビラジカルの電子状態を詳細に検討するため、20 Kにおいて2D-ESTNスペクトル観測を行った。図2にビラジカル1の2D-ESTNスペクトルを示す。また、図3にはビラジカル1及びDPPHのニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性を示す。このビラジカル1のマイクロ波強度依存性は、典型的なラジカルであるDPPHとは異なり、ニューテーション周波数の一次近似式では記述できないことを示している。これは、スピン間相互作用がマイクロ波パルスの強度と同程度の大きさをもつビラジカル状態に特徴的なニューテーション現象を初めて観測したものであり、ビラジカル系の電子スピン4準位系を考慮することがスペクトルの理解に不可欠である。

現在、Liouville-von Neumann 方程式に基づき、電子ゼーマン項、超微細微細相互作用項、微細構造項、交換相互作用項及び輻射場の項を考慮したスピンハミルトニアンを用いて密度行列の時間発展を計算することにより、ニューテーション周波数の輻射場強度の依存性(図3)のシミュレーションを行っている。討論会では、これらを含め、弱交換相互作用系の電子スピンニューテーション運動と電子状態を明らかにし、スピン状態制御について考察する。

[1]L. M. K. Vandersypen, I. L. Chuang et al., *Nature*, **414**, 883 (2001).

[2]K. Sato, S. Nakazawa, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3739 (2009).

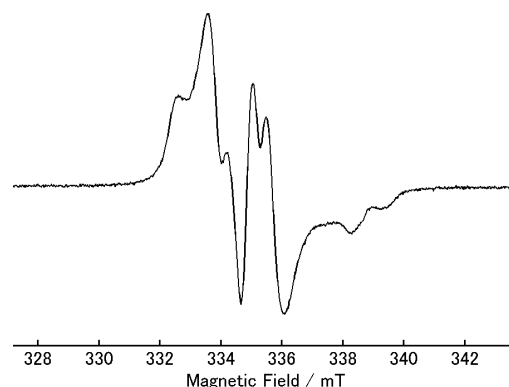


図1 分子1の無秩序配向 ESR スペクトル

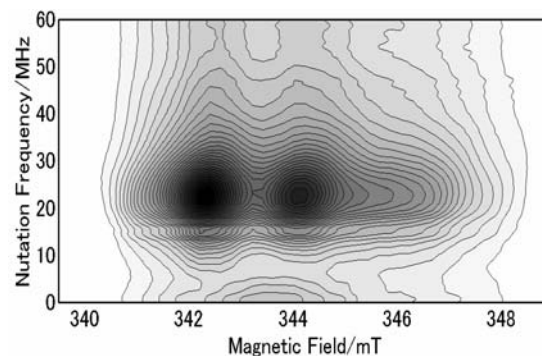


図2 20 Kにおけるビラジカル1の2D-ESTN スペクトル

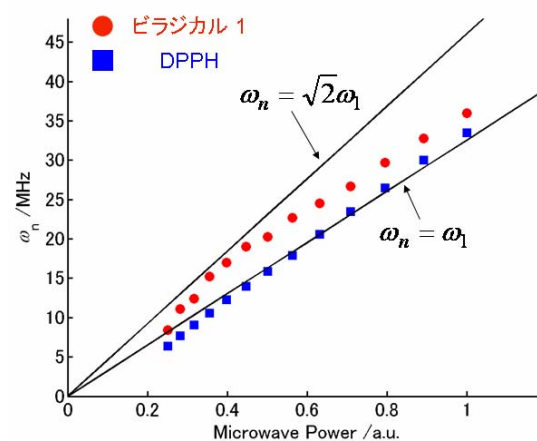


図3 分子1とDPPHのニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性

2C06

金属フタロシアニンを経盤とする正方対称テトラニトロキシド ラジカルの多電子間交換相互作用：電子スピン量子ビットによる 量子シミュレータの構築を目指して

(阪市大院理,¹ クイーンズランド大 AIBN,² クイーンズランド大 CAI,³
阪大院理,⁴ 阪大院基礎工,⁵ JST CREST⁶) ○野崎 幹人,^{1,6} 中澤 重頭,^{1,6}
西田 辰介,^{1,6} 杉崎 研司,^{1,6} 佐藤 和信,^{1,6} 塩見 大輔,^{1,6} 豊田 和男,^{1,6}
Aaron S. Micallef,² Graeme R. Hanson,³ 森田 靖,^{4,6} 北川 勝浩,^{5,6} 工位 武治^{1,6}

【序】物質の量子状態そのものを、異なる量子系を用いてシミュレートする量子シミュレータは実用的な量子コンピュータ実装の中間地点として位置づけられ、NMR を用いた量子シミュレーションの可能性などが既に報告されている[1]。本研究では、核スピンのに加え電子スピンの量子ビット化を目指し、金属配位フタロシアニンを骨格とするテトラニトロキシドラジカル ($\text{MPc}(\text{NO})_4$) [2]の多電子スピン系における交換相互作用及び超微細結合相互作用に注目した(図 1 参照)。4つのニトロキシドラジカルの局在性の強い電子スピンは弱交換相互作用系を構成し、量子情報処理・量子コンピュータのプロトタイプとして分子スピン量子ビット系[3]を形成する。我々は、テトララジカル $\text{MPc}(\text{NO})_4$ の ESR スペクトルを測定し、スペクトルシミュレーションと量子化学計算の結果をもとに、その電子構造・磁気的性質を量子ビットリソースの観点から解析を試みた。また、多電子スピン間の複数相互作用をもつ電子スピンの量子ビット系としての活用とその量子情報処理への応用について検討した。

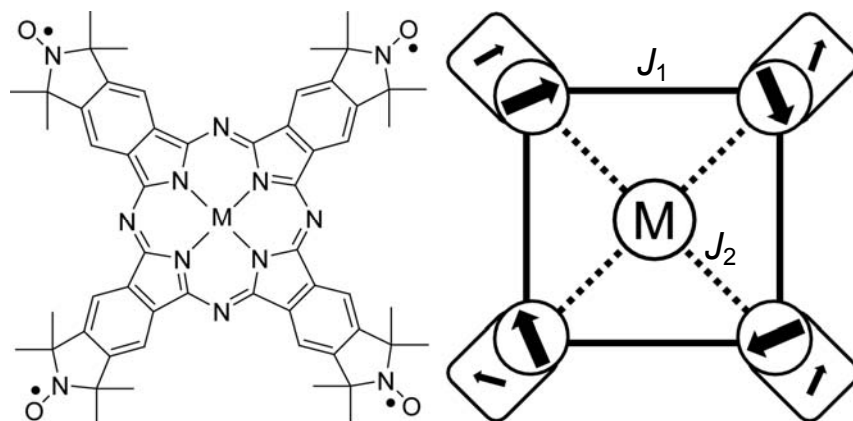


図 1. $\text{MPc}(\text{NO})_4$ の分子構造と系内に働く主な相互作用の模式図。模式図中の M はフタロシアニン中に内包された金属イオンを表す。図中の大きな矢印と小さな矢印はそれぞれ電子スピンと窒素核スピンを表わす。電子スピン間は模式図中の直線 (J_1) および点線 (J_2) で表される交換相互作用で結ばれている。各ニトロキシドラジカル部位の電子-核スピン間は超微細結合相互作用で結ばれている。

【実験】溶液の CW-ESR スペクトルは Bruker Biospin 社製の E500 を用いて測定した。また同社製 E580 を用い Pulsed ELDOR (Q バンド) スペクトルを測定することで、剛体溶媒中での

ラジカル間の距離情報を直接的に得た。ラジカル間の交換相互作用を見積もるためには、EasySpin [4]及び自作のシミュレーションプログラムを用いてスペクトルシミュレーションを行った。

【結果と考察】図 2 に Mg^{2+} を含む $MgPc(NO)_4$ の溶液 ESR スペクトル (実線) とシミュレーションスペクトル (点線) を示す。実測スペクトルにはモノラジカル様の不純物由来の信号が重なっている (図 2 中の矢印部位。見かけ上のスピン濃度で 4%程度)。紙面の関係で、ここでは複雑なスペクトル解析の詳細は省略するが、 $J_1/k_B = \pm 10.8$ MHz, $J_2/k_B = \pm 20.0$ MHz (複号同順) としたとき、

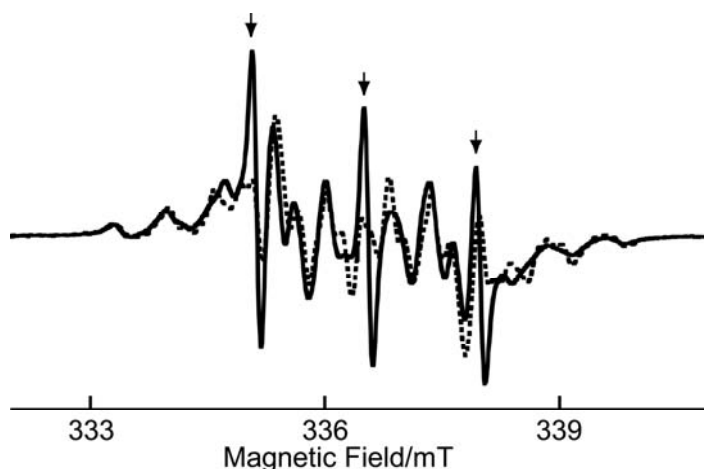


図 2. 分子 1 (金属: Mg) の溶液 ESR スペクトル ($T=300$ K, $\nu_{MW} = 9.449204$ GHz, エタノール: トルエン=1:9 混合溶媒)。点線は EasySpin によるシミュレーションスペクトル ($g_{iso} = 2.0058$, $|A_N|/g\mu_B = 40.23$ MHz, $J_1/k_B = 10.8$ MHz, $J_2/k_B = 20.0$ MHz)。

実測をよく再現するシミュレーションスペクトルが得られた。その量子状態の変化に着目して観測された等方的なスペクトル中の ESR 遷移を解析した結果、 $MPc(NO)_4$ の分子構造の高い対称性のために、各スピンサイトは単独で遷移を与えることは無く、かならず複数の電子スピンを励起する。電子スピンを量子ビットとして個別に操作するためには、異方的な相互作用の導入が不可欠である。3 つ以上の複数電子スピンの位相を現在のマイクロ波技術で制御することは技術的に容易ではないが[3]、一方、溶液状態の $MPcNO_4$ 中の電子スピンを量子ビットリソースとして活用するためには、合成スピン角運動量を基礎とする量子制御の考察、部分的な多量子ビット系量子エンタングルメントの生成の評価が不可欠であることがわかった。 $MPc(NO)_4$ は交換相互作用系としては最も複雑な実験分子スピン系であるので、目下 $MPc(NO)_4$ を骨格ともつ 3 電子-3N 系について、解析を進めている。

一方で、中心金属の置換などにより実験的に磁氣的相互作用の制御が可能であることから、 $MPc(NO)_4$ は量子多体系などの量子系をシミュレートするための量子シミュレータとしての利用が期待される系といえる。現在、窒素核を ^{15}N に標識化した $MPcNO_4$ 系の ESR 測定や、 $MPc(NO)_4$ を磁氣的に希釈した単結晶系を合成し、磁氣的な相互作用を制御することを検討している。窒素の核スピン量子数を小さくすることにより、 $MPc(NO)_4$ の非常に複雑な ESR 遷移の数を極端に減らし、単純化できる。発表では、 $MPc(NO)_4$ 分子の電子構造・磁氣的性質の詳細を報告するとともに、 $MPcNO_4$ 分子の電子スピンおよび核スピンを量子ビットとする量子情報処理への応用について議論する。

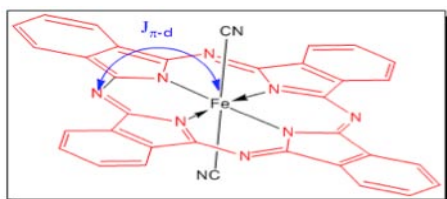
【文献】

- [1] S. Somaroo, C. H. Tseng, T.F. Havel, R. Laflamme, D.G. Cory, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 5381-5384.
- [2] G. M. Barrett, G. R. Hanson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. S. Micallef, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 5244-5250.
- [3] K. Sato, S. Nakazawa, R. Rahimi, T. Ise, S. Nishida, T. Yoshino, N. Mori, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Yakiyama, Y. Morita, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3739-3754.
- [4] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.*, 2006, **178**, 42-55.

ポルフィリン錯体を用いた新規分子性導電体

(熊本大院自然*, 東大物性研**) ○大石寛子*, 松田真生*, 山浦淳一**

今日までに低分子化合物を構成成分とする高伝導性分子結晶、いわゆる分子性導電体が数多く報告されているが、その構成成分の中でもジシアノ金属フタロシアニン ($M^{III}(Pc)(CN)_2$) は多様な結晶構造と電気・磁気物性を与える優れた分子といえる。

Figure 1. Structure of $Fe^{III}(Pc)(CN)_2$.

Axial 位に存在するシアノ基のため、フタロシアニンはずれた積層構造をとり、多様な次元の電子系を与え得る。一方、中心金属に Fe^{III} ($S=1/2$) を導入すれば、結晶構造に依らず磁性を担う d スピンと伝導を担う π 電子間の π -d 相互作用を引き起こすことができ、それに起因する巨大な負の磁気抵抗効果を発現させることが可能となる。¹⁾

本研究では、フタロシアニン類似体であるテトラベンゾポルフィリン (TBP) の合成を行い、それを利用した新規分子性導電体の構築を目的とした。TBP の分子構造はフタロシアニンとほとんど変わらないが、その化学的性質は大きく異なる。例えば、酸化電位はフタロシアニンに比べて著しく減少しており、フタロシアニンの場合とは異なる対成分によって導電体を作製できる可能性がある。フタロシアニンを用いた場合と同形の結晶が得られた場合でも、HOMO の分布のわずかな違いから導電性が大きく変化するかもしれない。現在は磁気応答性を期待できる $FeTBP$ を用いた導電体の構築に取り組んでおり、 $TPP[Fe(TBP)(CN)_2]_2$ を作製することで、巨大負磁気抵抗効果を発現する $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ との比較から配位子場強度の違いによる伝導性の磁気応答への影響も確認したい。そこで今回、試料作製がより容易であることが期待される、 $CoTBP$ を用いた導電体の構築を試みた。

文献 2), 3) を参考に、 $CoTBP$ の合成を行い、電気分解を用いた二つの方法で導電性結晶を作成した。一つ目の方法は、電気分解によってシアノ基の導入と同時に TBP 上の π 電子を引き抜いて導電体とするワンポットの方法で、文献 4) を参考に行ったところ両端の細くなった黒色の針状の結晶が得られた。二つ目の方法は、シアノ基の導入を行った後、電気分解を行うことで導電体とするマルチステップの方法で、一つ目の方法と同様に針状結晶が得られた。

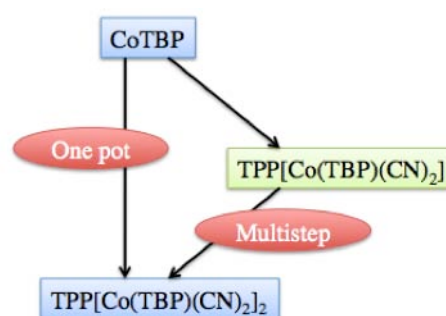


Figure 2. Electrolysis methods.

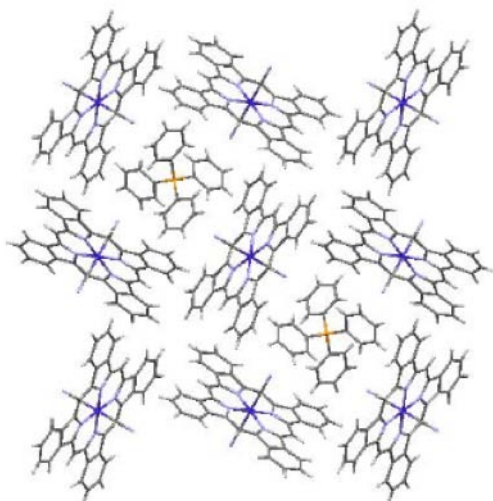


Figure 3. Crystal structure of TPP[Co(TBP)(CN)₂]₂

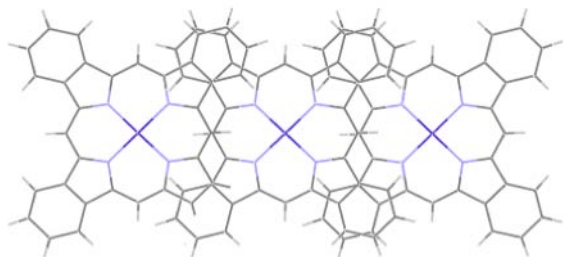


Figure 4. Molecular arrangement of Co(TBP)(CN)₂ in TPP[Co(TBP)(CN)₂]₂

Figure 3 はワンポットで得られた結晶の X 線構造解析の結果を c 軸方向から見たものである。分子の組成は TPP[Co(TBP)(CN)₂]₂ で、フタロシアニンを用いて得られる TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ と同形であった。しかし、Figure 4 に示した TBP の分子配列は、フタロシアニンの場合とわずかに異なっている。実際に、重なり積分を拡張 Hückel 計算したところ、フタロシアニンに比べて 12 %程度小さくなっていることが分かった。

当日は、電気抵抗の結果とともに詳細を報告する。

【参考文献】

- 1) T. Inabe et al., *Chem. Rev.*, 104, 5503 (2004)
- 2) L. Edwards et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7638 (1976).
- 3) K. Liou et al., *Inorg. Chem.*, 31, 4517 (1992).
- 4) D. E. C. Yu et al., *Chem. Lett.*, 35, 602 (2006).

ボールミリングを用いたナノ構造を有する電荷移動錯体の合成

(神戸大院理¹、情報通信研神戸²、JST さきがけ³、東邦大理⁴、電通大⁵)

○船曳彰¹、杉山博基¹、持田智行¹、長谷川裕之^{2,3}、市村國宏⁴、木村誠二⁵

【緒言】電荷移動錯体は多彩な電子物性を有する物質群として知られており、バルク結晶に関する研究が多数行われてきた。一方、こうした機能性錯体のナノサイズ化は、物性へのサイズ効果の検討や、溶媒分散性を活かした応用などの観点から興味を持たれる。錯体系物質をナノサイズ化する手法はいくつか知られているが、検討例は比較的少数にとどまっている。簡便なナノサイズ物質の合成法として、乾式ボールミリングを用いる方法がある。すなわち有機物質をシリカナノ粒子の存在下でボールミリングすることで、ナノサイズの有機シェル層をもったコアシェル型ハイブリッドナノ粒子が得られる^{1,2}。本研究では、この手法を適用することにより、金属フタロシアニン (MPc, M = Cu, Ni) および BEDT-TTF (ET) の I₃ 錯体のナノサイズ化を試みた^{3,4}。これらの錯体についてはバルク状態に関する研究が豊富であり、基本物質として好適である。

【実験】MPc (M = Cu, Ni) あるいは ET を、表面を疎水化処理したシリカナノ粒子 (1 次粒子径 14 nm) と任意の重量比で混合し、乾式ボールミリングを行った。得られたハイブリッド粉体についてヨウ素ドーブを行った。固相ドーブは、ハイブリッド粉体をヨウ素と共に乾式ミリングすることで行った。液相ドーブは、ハイブリッド粉体をヨウ素溶液中へ分散させ、攪拌することで行った。得られた粉体について XRD 測定、電子顕微鏡観察、磁気物性評価を行った。

【結果・考察】ボールミリングによって得られた NiPc とシリカナノ粒子のハイブリッド粉体の XRD パターンを Fig. 1b に示した。バルク結晶と比べて回折ピークが大きく幅広化しており、結晶サイズの大幅な減少を示唆している。この NiPc-シリカハイブリッドに固相あるいは液相中でヨウ素ドーブを行ったところ、[NiPc]I に相当する XRD パターンが得られた (Fig. 1c, d)。すなわち、粉体中の MPc は固体状態で容易にヨウ素と反応し電荷移動錯体を与えることが明らかとなった。電子顕微鏡観察では、ドーブ後に直径 30 nm 程度、全長数 100 nm のロッドが確認された (Fig. 3a)。なおシリカ粒子はロッドとは別個に、ロッド周囲に付着あるいは互いに凝集した状態で観察された。このナノロッド形成はドーブ方法および中心金属に依存せず、全ての試料でみられた。EDS による分析の結果、ナノロッドは[NiPc]I のみから構成されていることが確認された。シリカ表面を被覆していた NiPc がドーブ時にシリカ表面から脱離・自己集合し、ロッド状に成長したと考えられる。なお電子線

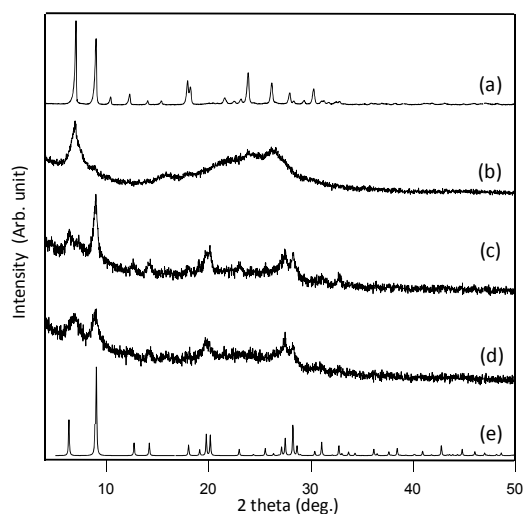


Figure 1. NiPc 系試料の XRD パターン. (a) NiPc (バルク)、(b) NiPc-シリカハイブリッド、(c) 固相ドーブ後の NiPc-シリカハイブリッド、(d) 液相ドーブ後の NiPc-シリカハイブリッド、(e) [NiPc]I (シュミレーション)。

回折から、ナノロッドはアモルファスであることがわかった。従って、XRD 測定で観測された回折ピークはロッド以外の微細な結晶成分に由来すると考えられる。

ET を用いた場合にも同様に、ハイブリッド化による回折ピークの幅広化がみられた (Fig. 2b)。ET-シリカハイブリッド粉体は容易にヨウ素と反応し、液相ドープ後に α - ET_2I_3 に対応する XRD パターンが得られた。さらにアニーリングを行うことで、 β - ET_2I_3 に対応する XRD パターンが得られた (Fig. 2c, d)。一方、固相ドープではアモルファスが生成し、アニーリングにより β - ET_2I_3 に対応する XRD パターンが得られた。NiPc ハイブリッドとは対照的に、ドープ後の ET ハイブリッドは球状粒子の状態を保っていた (Fig. 3b)。一次粒子径は ET:シリカ=1:2 (重量比) の試料で 17.2 nm であり、組成比から予想される粒子径とほぼ一致していた。ドープ後のハイブリッド粉体について磁化率測定を行うことで、それぞれの結晶形に対応する相転移を確認した。液相ドープで得られた ET_2I_3 ハイブリッド粉体は α - ET_2I_3 に特徴的な M-I 転移を示したが、転移は約 30 K の温度幅をもち、バルク結晶に比べ大きく広幅化した。キュリースピンは約 12% と見積もられ、バルク結晶と比べ大幅な増加がみられた。この試料を 100 °C でアニーリングしたところ、5.5 K で超伝導転移が観測された。

ヨウ素ドープ後の試料についてペレット電導度の測定を行ったところ、[CuPc]I ハイブリッド (MPc:シリカ=1:1)、 ET_2I_3 ハイブリッド (ET:シリカ=1:2) の伝導度はそれぞれ $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。いずれもバルク結晶と比べ非常に小さい値であり、粒界抵抗、シリカやアモルファス成分の混在が伝導度低下の原因と考えられる。

以上のように、ミリングによってシリカナノ粒子と複合化された MPc および ET は、固体状態で直接ヨウ素と反応し、ナノ構造を有する電荷移動錯体を与えた。大幅なサイズ減少に伴う飛躍的な表面積増加が、こうした高い反応性をもたらしたと考えられる。また、生成した錯体のモルフロジーも物質に強く依存することが明らかとなった。

[1] K. Hayashi, K. Ichimura, et al., *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 527; [2] S. Horiuchi, K. Ichimura, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 977; [3] A. Funabiki, T. Mochida, et al., *submitted*; [4] A. Funabiki, H. Sugiyama, T. Mochida, et al., *submitted*.

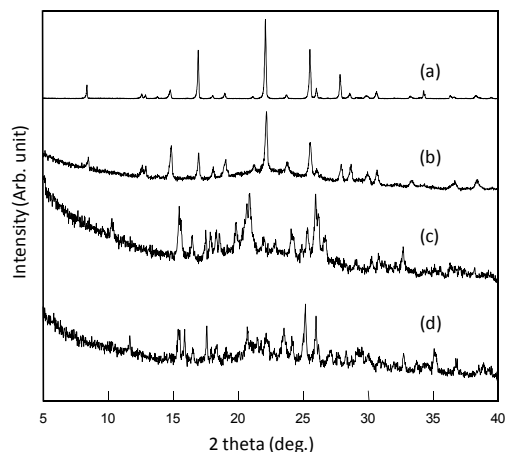


Figure 2. ET 系試料の XRD パターン. (a) ET (バルク)、(b) ET-シリカハイブリッド、(c) 液相ドープ後の ET-シリカハイブリッド、(d) 液相ドープ後に 100°C でアニールした ET-シリカハイブリッド.

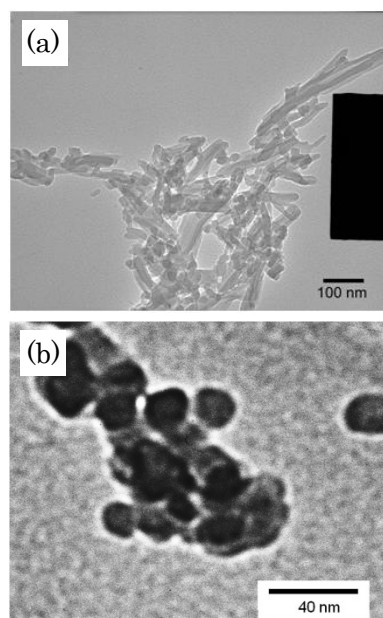


Figure 3. ヨウ素ドープ試料の TEM 画像. (a) 固相ドープ後の NiPc-シリカハイブリッド、(b) 液相ドープ後の ET-シリカハイブリッド.

2C09

鉄錯カチオンを有するジシアノフタロシアニンコバルト錯体の 磁性と伝導性

(東大物性研¹, 熊大院自然², 慶大理工³, 九大先導研⁴)

○高橋一志¹, 森 初果¹, 松田真生², 田島裕之¹, 山本崇史³, 栄長泰明³, 佐藤 治⁴

【序】スピントロニクスを示す分子ユニットを分子性導体に組み込み、温度・圧力・光といった外部刺激によりスピントロニクスを誘起することで伝導性の外場制御を実現することを目指しスピントロニクス導体の開発を検討してきた。これまで分子性導体として金属ジチオレン錯体を用いた $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ [2] においてスピントロニクスオーバー現象と伝導性の変調とのカップリングしたスピントロニクスオーバー伝導体であることを報告した。しかし、このようにスピントロニクスオーバーと伝導性との明らかなカップリングが実現された伝導体の例は非常に少なく、高伝導性、スピントロニクスオーバー錯体の局在スピンと伝導電子との交換相互作用や広い温度ヒステリシスの実現のためには、さらに多くのスピントロニクスオーバー伝導体を開発していくことが必要である。今回、拡張 π 共役系を持ちスピントロニクスオーバー錯体分子間との π - π 相互作用が期待される高伝導性フタロシアニン伝導体に注目し、スピントロニクスオーバー伝導体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成したのでその構造と物性について報告する。

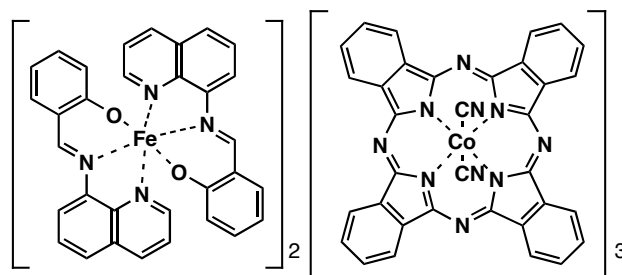


図1 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の分子構造

【実験】 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ をアセトニトリル中複分解することで 1 : 1 錯体を合成し、この 1 : 1 錯体をアセトニトリル中定電位電解することで黒色極細針状状晶として $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (図1) を得た。磁化測定は Quantum Design MPMS を使い、0.5 T で温度範囲として 2-300 K で 1 K min^{-1} で測定した。抵抗率測定は扶桑製作所 HECS 994C を使い二端子法で測定した。X線単結晶構造解析は分子科学研究所機器センターの Rigaku CMF007 Mercury CCD システムを用い、293 K と 40 K において測定を行った。

【結果】 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化率並びに抵抗率の温度依存性を測定したところ、図2に示すように 100-135 K の温度領域で 7 K の温度ヒステリシスを持つ新規なスピントロニクスオーバー伝導体であることが明らかとなった。室温抵抗率は $1.2 \Omega\text{cm}$ 、高温相と低温相の活性化エネルギーはそれぞれ 38 meV、32 meV であり、これまでの金属ジチオレン錯体によるスピントロニクスオーバー伝導体と比較して非常に小さな活性化エネルギーであることが分かった。また、抵抗率の温度依存性がこれまで

のスピントスオーバー伝導体と異なり、化学圧がかかっていると考えられる低温相の抵抗率が高温相より逆に高いことが判明した。

抵抗率温度依存性の逆転の起源を明らかにするため、高温相と低温相の単結晶X線構造解析を行った(図3) [Crystal Data: $T = 293 \text{ K}$, triclinic $P\bar{1}$, $a = 8.9977(12)$, $b = 19.811(3)$, $c = 20.263(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.856(3)$, $\beta = 100.650(3)$, $\gamma = 100.256(3)^\circ$, $V = 3351.6(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0573$, $R_w = 0.1316$ ($I > 2\sigma(I)$); $T = 40 \text{ K}$, triclinic $P\bar{1}$, $a = 9.0010(16)$, $b = 19.249(4)$, $c = 20.329(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.397(3)$, $\beta = 101.099(4)$, $\gamma = 100.253(4)^\circ$, $V = 3269.6(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0732$, $R_w = 0.1692$ ($I > 2\sigma(I)$)]。結晶学的に独立な分子は $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 1分子、 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 1.5分子である。 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子は二量体を形成し、二量体間にも π - π 相互作用を持ち、 a 軸方向へ梯子状構造を取っている。鉄周りの配位環境は高温相と低温相でそれぞれ高スピンと低スピンの類似したものであった[3]。0.5分子独立の $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ は 3.5 \AA 程度の面間隔で a 軸に沿って一次元カラムを形成している。一方、1分子独立の $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ は 3.27 - 3.43 \AA の面間隔で二次元層を作っている。面間隔より二次元層の $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ の電荷を -0.5 とし拡張ヒュッケル法によりバンド計算を行ったところ、擬一次元的なフェルミ面を持つことが明らかとなった。低温相と高温相の移動積分を比較したところ、低温相では a 方向の値以外の移動積分はすべて小さな値となりこのことが低温相での伝導性の低下の原因になっているものと示唆された。

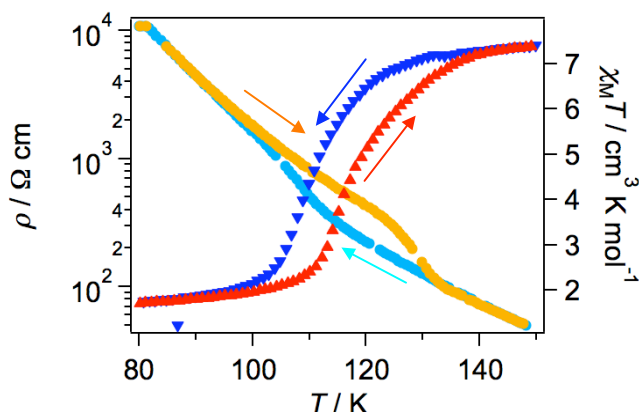


図2 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の伝導性と磁性の温度依存性

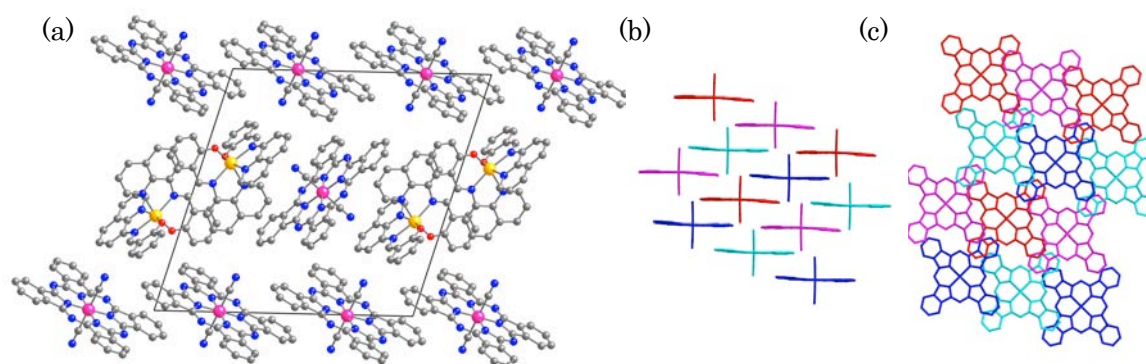


図3 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造の(a) a 軸投影図と二次元層の(b) side view と(c) top view

【参考文献】

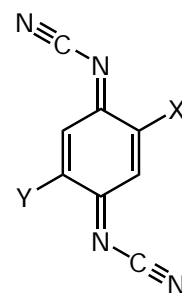
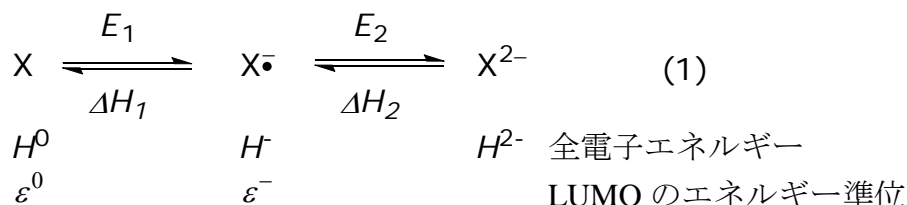
- [1] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5739.
- [2] K. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6688.
- [3] K. Takahashi et al., *Polyhedron* **2009**, 28, 1776.

2C10

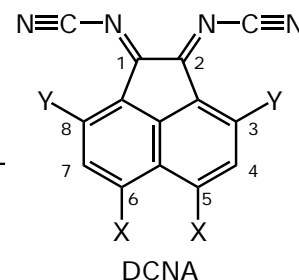
アセナフテン系 π アクセプター分子 DCNA を用いた金属錯体の合成と物性
(大阪電通大・院工) ○鎌田吉弘, 荒木将茂, 青沼秀児

シアノイミノ(=N-C≡N)基の配位能を持つ π アクセプター分子として DCNQI が知られており、分子性導体(DCNQI)₂Cu は銅への配位を介した π -d 相互作用によって特異な物性を示す^[1]。DCNQI は *para* 位にシアノイミノ基をもつ。これに対して我々は新しい π -d 相互作用系の実現を目指し、*ortho* 位にシアノイミノ基をもつ π アクセプター分子としてアセナフテン骨格をもつ DCNA を合成した^[2]。DCNA は DCNQI と比較して対称性が低く、新たな電子構造の実現が期待できる。無置換の DCNA はアクセプター性が低いため、アクセプター性の向上を目指し、ハロゲン置換体を合成してきた。今回、そのアニオンラジカル塩による分子性導体を合成した。また、DCNA を架橋二座配位子とする磁性金属錯体についても報告する。

[π アクセプター性の評価] 種々のハロゲン置換 DCNA を対応するアセナフテンキノンをシアノイミノ化することにより合成した^[2, 3]。DCNA は式(1)のような二段階の酸化還元平衡である。 $E = -\Delta G/nF$ において ΔS が同程度である場合、 E と ΔH との間には直線的な相関が期待できる^[2]。 $\Delta H_1 = H^- - H^0 \cong \varepsilon^0$, $\Delta H_2 = H^{2-} - H^- \cong \varepsilon^-$ として、 E_1 と E_2 の相関を調べた。その結果、PCM 法を用いて溶媒効果を考慮することにより、 E_1 , E_2 とともに MO 計算で見積もった ΔH との間に良好な直線関係が得られた(表 1)。 E_1 に関しては $\Delta H_1 = H^- - H^0$ として算出した場合と $\Delta H_1 \cong \varepsilon^0$ と近似した場合では大きな差は認められなかった。また、ヨウ素置換の効果を検証するため、まず DCNQI のヨウ素置換体での E_1 , E_2 と ΔH_1 , ΔH_2 との相関を調べた。ヨウ素原子のみを CEP-121G 基底系を適用し、他の典型元素には 6-31G(d,p)基底系を用いることで、HF, B3LYP 法ともに実験値と計算値との間に良好な相関を示した。このうち、HF 法で得られた関係式を用い



DCNQI



DCNA

表1. 計算方法による相関係数 r の比較

	PCM ^a	E_1 vs. ε^0	E_1 vs. ΔH_1	E_2 vs. ε^-
	なし	-0.993	-0.928	-0.350
	あり	-0.996	-0.995	-0.995
UHF	なし	-0.992	-0.990	-0.804
	あり	-0.996	-0.998	-0.996
	なし	-0.981	-0.983	-0.628
	なし	-0.995	-0.951	-0.759
UB3LYP	あり	-0.987	-0.995	-0.997
	なし	-0.991	-0.993	-0.974
	あり	-0.993	-0.997	-0.999

^a SCRF=(PCM, Solvent=acetonitrile) ^b ヨウ素原子には CEP-121G を適用

表2. DCNA誘導体のCV法で測定した実験値と *ab initio*-MO法による計算値の比

化合物			実験値 ^a			計算値 ^b		
	X	Y	E_1 / V	E_2 / V	$\Delta E / V$	E_1 / V	E_2 / V	$\Delta E / V$
DCNA	H	H	-0.464	-1.190	0.729	-0.487	-1.225	0.738
DF-DCNA	F	H	-0.416	-1.150	0.730	-0.447	-1.175	0.728
DCI-DCNA	Cl	H	-0.360	-1.080	0.720	-0.351	-1.071	0.720
DCI-DCNA-Cl ₂	Cl	Cl				-0.345	-0.811	0.466
DBr-DCNA	Br	H	-0.351	-1.070	0.722	-0.339	-1.044	0.705
DI-DCNA	I	H				-0.327	-1.035	0.708
DCI-DCNA-F ₂	Cl	F				-0.327	-1.090	0.764
DI-DCNA-F ₂	I	F				-0.306	-0.972	0.666
DMe-DCNQI	Me	Me	-0.229	-0.870	0.644	-0.190	-0.831	0.641
MeI-DCNQI	Me	I	-0.028 ^c	-0.633 ^c	0.605 ^c	-0.004	-0.622	0.618
DI-DCNQI	I	I	0.182 ^c	-0.448 ^c	0.630 ^c	-0.164	-0.458	0.622
CII-DCNQI	Cl	I	0.192 ^c	-0.438 ^c	0.630 ^c	-0.179	-0.458	0.636

^a V vs Ag/AgNO₃ in 0.1M TBAP/CH₃CN. ^b UHF/6-31G(d,p), ヨウ素原子にはCEP-121Gを適用, SCRF=(PCM, Solvent=acetonitrile). ^c S.Hünig et al., *Synthetic Metals*, **1991**, 41-43, 1781; S.Hünig et al., *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 335 を換算して使用。

て予想した E_1 と E_2 を表 2 に示した。既知の化合物に関して平均誤差 0.02V の精度で実験値を再現している。また、この結果から、5,6-位へのヨウ素置換及び3,8-位へのフッ素置換がアクセプター性向上に有効であることが分かった。また、3,8-位への塩素置換が E_1 と E_2 の電位差 ΔE の減少に有効であることが示唆された。これらの化合物の合成について現在取り組んでいる。

[アニオンラジカル塩の作製] 無置換 DCNA を LiClO₄ 共存下で電解還元すると黒色針状晶が得られ、その電気伝導率はおよそ 10⁻⁵S/cm であった。同様に CuI 共存下での電解還元法によって黒色粉末が得られた。両者の IR スペクトルにおける C≡N および C=N の伸縮振動の低波数シフトから、DCNA 上の電荷は約 0.5- であると考えられる。

[M(hfac)₂錯体の作製] [M(hfac)₂](M=Mn, Co, Ni, Cu)と DCNA を CHCl₃ 中でリフラックスすることにより、金属錯体の作製を行った。各生成物の IR スペクトルにおける C≡N の伸縮振動の高波数シフトから、末端のシアノ基が金属に配位していると考えられる。

【参考文献】

- [1] R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 515 and references cited therein.
- [2] S. Aonuma, E. Fujiwara, T. Kanzawa and Y. Hosokoshi, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2008**, 132, 012027.
- [3] 荒木将茂, 鎌田吉弘, 青沼秀児, 本分子科学討論会, 3P048.
- [4] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

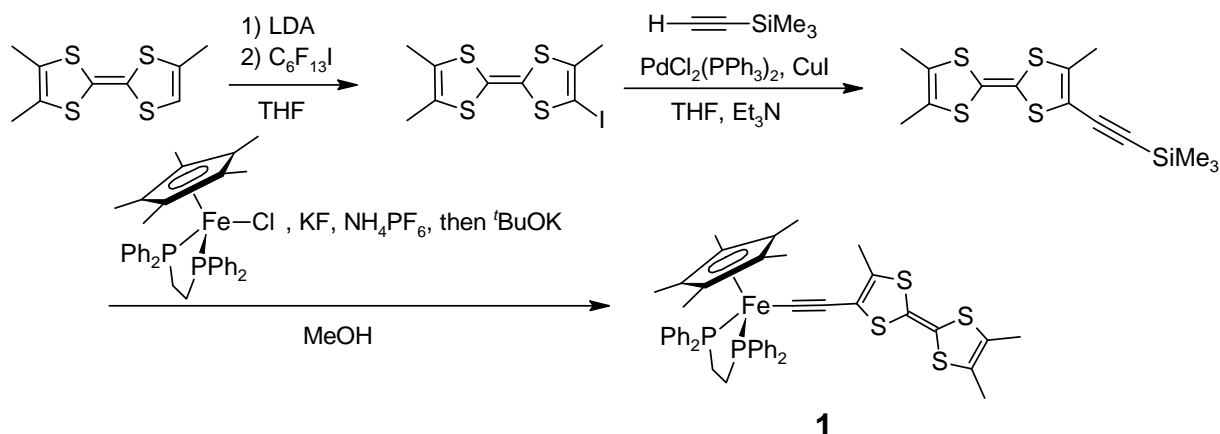
2C11

レドックス活性有機鉄部位を有する TTF 誘導体の合成と性質

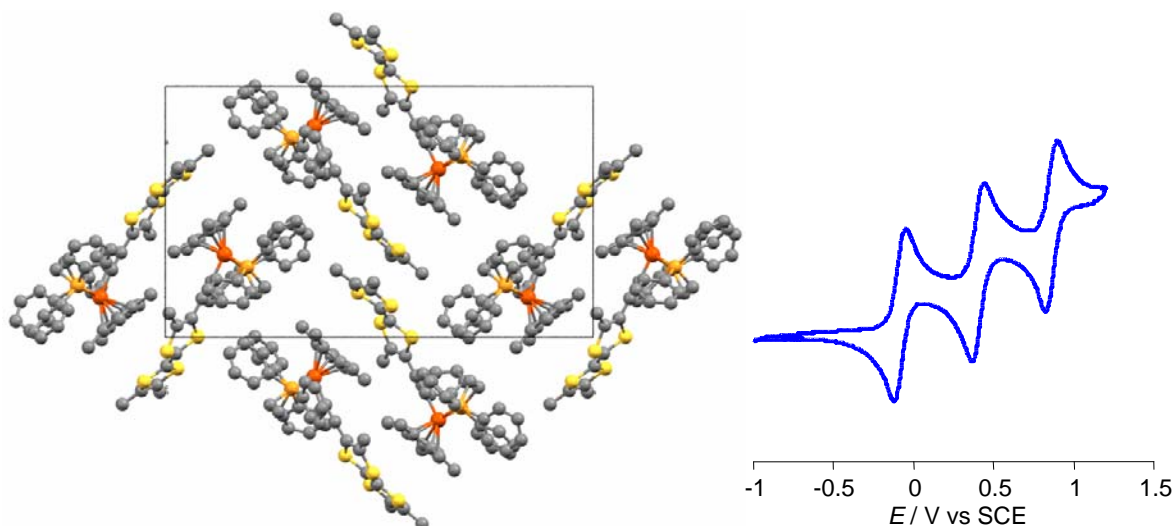
(富山大院理工・Rennes 第一大) ○宮崎 章, 尾久祥之,
Frédéric Justaud, Claude Lapinte, Lahcene Ouahab

分子磁性伝導体の開発を目指して伝導 π 電子系と局在 d 電子系を配位結合により結んだ系が種々報告されているが、金属に伝導部位が直接共有結合した有機金属化合物を用いることによりさらに強い相互作用が期待される。実際 $S = 1/2$ スピンを持つ有機鉄ユニット $\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\eta^2\text{-dppe})\text{-C}\equiv\text{C-}$ で 1,3 位を置換したベンゼン誘導体では、 10\AA 以上離れた d 電子スピン間に強い交換相互作用 ($2J = +94\text{ K}$) が働いている¹⁾。この点に着目し前回我々は $\text{EDTTTF-C}\equiv\text{C-FeCp}^*(\text{dppe})$ において有機鉄部位の不对電子スピンの π 電子系まで非局在化していることを明らかにした。²⁾ しかしこの錯体は酸化時に TTF 骨格において後続化学反応が生じるため、詳細な物性評価が困難である。そこで今回は新たに $\text{Me}_3\text{TTF-C}\equiv\text{C-Fe}(\text{dppe})\text{Cp}^*$ (**1**) を設計・合成し、そのレドックス挙動を検討した。

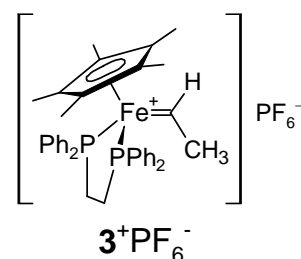
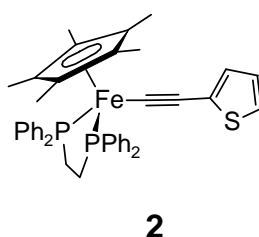
目的化合物 **1** は Me_3TTF および $\text{FeCp}^*(\text{dppe})\text{Cl}$ を出発原料として以下の経路に従って合成し、 $^1\text{H} \cdot ^{13}\text{C} \cdot ^{31}\text{P}$ -NMR、MS、元素分析により同定を行った。



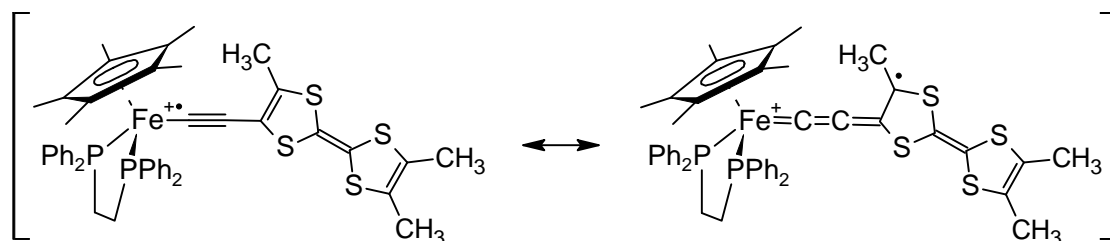
X 線結晶構造解析により得られた中性分子 **1** における原子間結合距離は、通常の中性 TTF 骨格および $\text{FeCp}^*(\text{dppe})$ 部位に典型的な値をとった。隣接分子の TTF 骨格間に近接する $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触 ($3.734, 3.774\text{ \AA}$) が認められることから、ラジカル塩においても有機鉄部位の嵩高い保護基(dppe)が TTF 部位間の分子間接触に与える立体的影響は少ないと期待される。**1** の CV には 3 つの可逆波 ($E_0' = -0.110, 0.385, 0.840\text{ V/SCE}$) が観測された。第一酸化電位は $\text{FeCp}^*(\text{dppe})$ 部位、第二・第三酸化電位は Me_3TTF 骨格の酸化に相当している。また CV には $\text{EDTTTF-C}\equiv\text{C-FeCp}^*(\text{dppe})$ のような操引速度依存性はないことから、この分子は安定なレドックス挙動を示すことがわかる。



化合物 **1** を THF 中 -60°C において $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{PF}_6$ により酸化することで、ラジカル塩 $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ を濃紫色粉末として単離した。IR 測定による $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ の $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動 (1917 cm^{-1}) は、**1** の対応する振動 (2022 cm^{-1}) より低波数シフト



しており、このシフト幅は対照物質 $\mathbf{2}^+\text{PF}_6^-$ (1977 cm^{-1}) と **2** (2044 cm^{-1}) の差と比較して著しく大きい。また 80 K における Mössbauer スペクトルの同位体シフト (IS)・四重極分裂 (QS) の値は、中性分子では **1** (IS = 0.240 , QS = 1.979 mm s^{-1}) と **2** (0.259 , 1.969 mm s^{-1}) はほぼ同程度であったが、カチオンラジカル状態では $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ (0.153 , 1.114 mm s^{-1}) は $\mathbf{2}^+\text{PF}_6^-$ (0.227 , 0.974 mm s^{-1}) よりもむしろビニリデン錯体 $\mathbf{3}^+\text{PF}_6^-$ (0.148 , 1.095 mm s^{-1}) に近い値を示した。これらの結果は $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ は下図に示すようなエチニル型とクムレン型の共鳴状態をとっていることを示唆している。特にクムレン型では鉄部位の酸化によって生じた不対電子が TTF 骨格にまで非局在化していることから、この分子が強い長距離 π - d 相互作用の発現に有利であることを示している。講演では $\mathbf{1}^+\text{PF}_6^-$ の UV-vis-NIR および ESR 測定の結果についても議論する。



- 1) T. Weyland et al., *Organometallics*, 17, 5569 (1998).
- 2) 宮崎ら, 日本化学会第 88 春季年会 (2008)