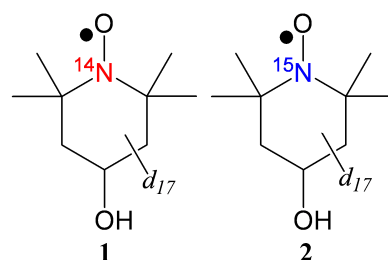


CW/パルス ESR 法による
TEMPOL 分子会合体の分子電子構造の研究

(阪市大院理¹・阪大院理²・阪大院基礎工³・FIRST⁴) ○文部一希¹・佐藤和信^{1,4}・伊瀬智章¹・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】TEMPOL(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)及びその同位体置換モノラジカル分子は昔からよく知られている有機ラジカル分子であり、ニトロキシドラジカルに特有な磁気テンソルの異方性により、生体関連科学分野においては、スピンラベル剤としてCW-ESR法やパルス電子-電子二重共鳴法によるラジカル周辺の環境やスピンラベル間距離などの構造探索に利用されている。また、物質科学の分野においては、溶媒の性質(周囲の環境によるラジカル分子の分子運動への影響)の探査のためのプローブ分子などとしても活用されている。このように、広い分野で活用されているTEMPOL分子であるが、水酸基を持つことに由来する、ラジカル分子同士の二量化について言及しているものは非常に稀である。今回我々は、CW-ESR法及び二次元電子スピンニューテーション(2D-ESTN)法[1]を用いることによって、凍結溶媒中においてTEMPOL分子が二量体を形成していることを明らかにした。

【実験】試料には、右図に示した重水素化TEMPOL 1、窒素核を¹⁵Nに置換したTEMPOL 2及び、それらを1:1で混合したものを、それぞれトルエン溶媒に溶かした3種類の系を用いた。CW-ESRの測定は、Bruker BioSpin E-500分光器(X-band, $T = 130$ K)及びESP300/350分光器(X-band, $T = 3$ K)を用いた。また、パルスESR/2D-ESTNスペクトルの測定にはESP 380分光器(X-band, $T = 20$ K)を用いた。



【結果・考察】図1(a)に、トルエン凍結溶媒中($T = 130$ K)で観測された同位体標識を施したTEMPOL混合系(1+2)のXバンド($\nu_{MW} = 9.4001$ GHz)におけるESRスペクトルを示す。このスペクトルには、(1)メインピークの両端の磁場領域においてシグナルが裾を引いている、(2)その裾から、さらに離れた磁場領域(327 mT及び342 mT付近)に強度は小さいが線形に特徴のあるピークが観測される、(3)スペクトルが静磁場角度依存性を示す、という特徴が見られた。一方、 $T = 3$ K(図1(b))で測定したスペクトル($\nu_{MW} = 9.6106$ GHz)には、上記(1)の特徴のみが観測された。トルエンが $T = 113$ K以上で無秩序配向状態から結晶化するという報告[4]と照らし合わせると、 $T = 130$ Kにおけるスペクトルでは、溶媒であるトルエンの結晶化により、一部のTEMPOL分子が単結晶のように配向した結果、異方性の大きなスピン三重項微細構造に由来する上記(3)の特徴が現れると考えられる。

スペクトルの特徴(1)及び(2)の解明のため、 $T = 20 \text{ K}$ において 2D-ESTN スペクトルの測定を行った($\nu_{\text{MW}} = 9.6850 \text{ GHz}$)。図 2 に TEMPOL 混合系の 2D-ESTN スペクトルを示す。エコー検出磁場掃引 ESR スペクトルのメインピークに対応する磁場領域において、ニューテーション周波数 $\omega_n = 21.8 \text{ MHz}$ に強いシグナルが観測された。さらにそのシグナルの約 $\sqrt{2}$ 倍の位置($\omega_n = 31.4 \text{ MHz}$)に幅広いシグナルが観測された。これは、ニューテーション周波数に対する理論式[1-3]より、三重項種に由来するものであることを示し、TEMPOL 同士が水素結合することによりスピン三重項二量体を形成していることを示している。

これらから、図 1(a)の 327 mT 及び 342 mT 付近に現れるシグナルは、TEMPOL 分子二量体が、部分的に結晶化した溶媒中で配向することにより生じた微細構造由来のシグナルである。このような TEMPOL 分子の二量体としては、水酸基同士が水素結合している tail-to-tail 型と、一方の水酸基ともう片方の N-O サイトが水素結合した head-to-tail 型の二種類が考えられるが、微細構造分裂の大きさから、head-to-tail 型の二量体によるものと推定される。現在、量子化学計算も考慮し、TEMPOL 二量体の電子構造及びトルエン凍結溶媒中での配向の解析を行っている。

[1] (a) K. Sato et al., *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **43**, 280-291 (1994). (b) K. Sato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6607-6613 (1998).

[2] A. V. Astashkin, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 595-602 (1990).

[3] J. Isoya, M. K. Bowman et al., *Phys. Rev. B*, **41**, 3905-3913 (1990).

[4] D. Andre, F. Roger, *J. Mol. Struct.*, **81**, 253-259 (1982).

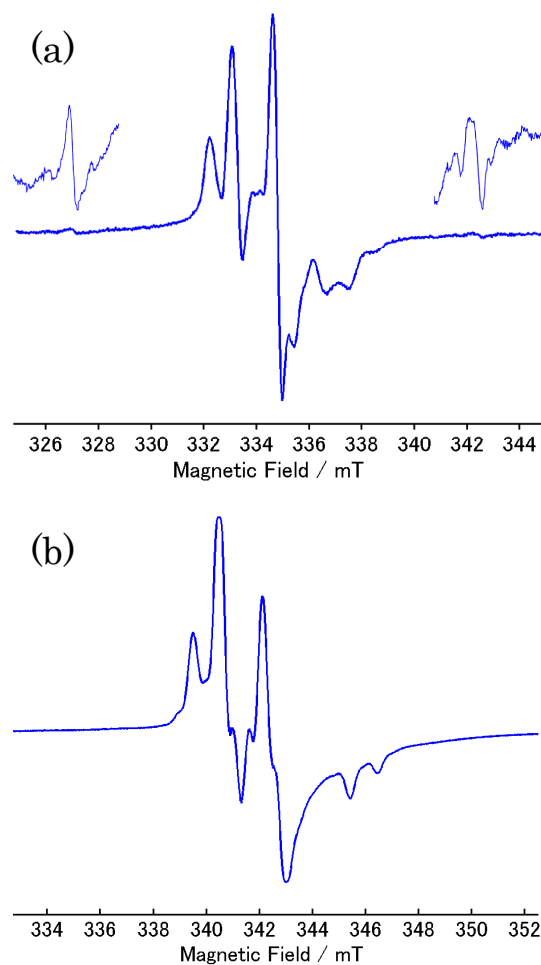


図 1 (1+2)混合系の(a) $T = 130 \text{ K}$ におけるトルエン凍結溶媒中 ESR スペクトル、(b) $T = 3 \text{ K}$ における無秩序配向 ESR スペクトル

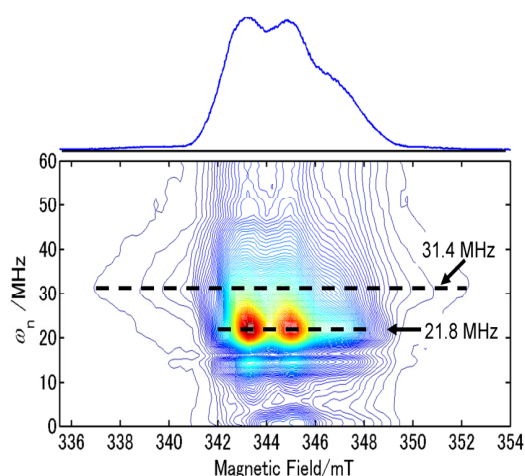


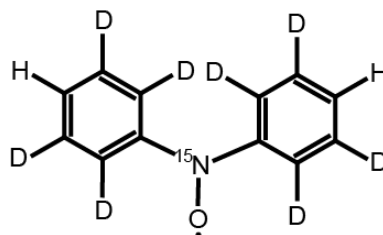
図 2 (1+2)混合系の $T = 20 \text{ K}$ におけるトルエン凍結溶媒中でのエコー検出磁場掃引 ESR スペクトル(上)と 2D-ESTN スペクトル(下)

3C03

パルス ELDOR-NMR法による分子内スピン状態の量子制御

(阪市大院理¹, 阪大院理², 阪大院基礎工³, FIRST⁴) ○田中 彩香¹, 佐藤 和信^{1,4}, 吉野 共広¹, 西田 辰介^{1,4}, 中澤 重顕^{1,4}, Robabeh Rahimi¹, 豊田 和男^{1,4}, 塩見 大輔^{1,4}, 森田 靖^{2,4}, 北川 勝浩^{3,4}, 工位 武治^{1,4}

【序】我々は、分子スピン量子コンピュータの実現を目指し、マイクロ波 (MW) パルスやラジオ波 (RF) パルスによる電子スピン磁気共鳴技術を用いて、分子のスピン量子状態を人為的に制御する (スピン量子状態制御) 研究を進めている。高精度のスピン制御技術を確立することにより、分子スピンを利用する量子情報科学への展開が進展するものと思われる。これまで、安定ラジカルがもつ電子スピン及び核スピンを対象にパルス電子-核二重共鳴 (ENDOR) 技術を適用することにより電子-核スピン系における量子絡み合い状態の生成と検出を行ってきた[1-4]。その中で、核スピン状態の操作の代わりに電子スピン状態をMWパルスで操作しても、電子-核スピン系の量子状態変換が実現できることを示唆してきた[3]。パルスENDOR法による量子状態制御では、高強度のRFパルスを用いたとしても核スピンの状態変換には数マイクロ秒オーダーの時間を要するが、MWパルスではナノ秒オーダーで変換が可能になるためにメリットが大きい。また、MWパルスは高強度パルスであるため、 g_n 因子の小さい核も扱うことができると期待される。今回、2種のマイクロ波周波数を用いるパルス電子-電子二重共鳴 (ELDOR) 法を適用することにより、電子-核スピン状態のMWパルスによる状態制御技術の開発と高速制御を目的として、ジフェニルニトロキシドの希釈単結晶を用いた単結晶パルスELDOR法による電子-核スピン量子状態の評価法を検討した。



同位体置換ジフェニルニトロキシド

1

【実験】実験には、窒素同位体及び重水素で部分的に標識化したジフェニルニトロキシド 1 を重水素化ベンゾフェノン単結晶 (ホスト分子) 中に希釈した混晶単結晶を育成して用いた。測定には、Bruker BioSpin 社製 Elexsys E580 に、共同開発したコヒーレントデュアルマイクロ波パルス照射

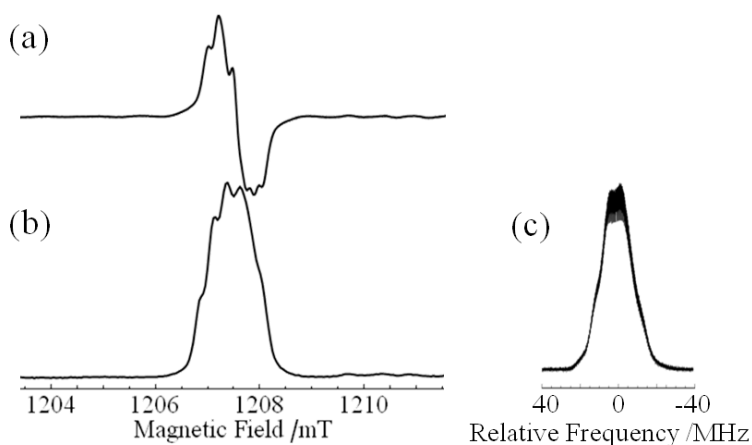


図1 分子 1 の単結晶 ESR スペクトル(a)、FID 検出磁場掃引 ESR スペクトル(b)、FID 検出周波数掃引 ESR スペクトル(c)

システムと高出力マイクロ波増幅アンプを組み込んだQバンドパルスELDOR分光器を使用した。試料の温度は、home-designed のOxford社製Optistat SXMクライオスタットを用いて制御した。

【結果と考察】図1(a)~(c)に、静磁場が重水素化ベンゾフェノン単結晶の**b**軸に平行に配向させた方向で観測した分子**1**の単結晶cw及びパルスESRスペクトルを示す。スペクトルの超微細結合分裂は、窒素同位体(¹⁵N)及び2つの水素核スピンの由来する。図1(c)は、 $B_0 = 1207.5$ mTの静磁場下で第2マイクロ波周波数を33945.018±40 MHzの範囲で掃引したものである。このスペクトルは、第2マイクロ波を第1マイクロ波と位相同期をとることにより初めて実現したものである。

図2に、図上部に示す3パルス系列を用いて測定した第2マイクロ波周波数掃引スペクトルの磁場依存性を示した。各色は挿入図に示すEcho検出磁場掃引スペクトルの矢印の色に対応しており、矢印で示す磁場で観測したELDOR-NMRスペクトルである。各磁場における観測する許容遷移のエコー強度の変化を、第2マイクロ波パルスの周波数依存性として観測され、近傍の異なる遷移が誘起されることを示している。赤色と青色で示したスペクトルの比較より、異なる磁場で観測したスペクトルは、楕円○で示したように異なることを示している。中央の磁場で観測した紫色のスペクトルでは赤、青色で観測される遷移が現れており、同時に観測されたものと思われる。現在、ELDOR-NMRスペクトルの角度依存性の測定を行い、スペクトルの帰属とELDOR効果の定量的な解析を進めている。これにより、第2マイクロ波パルスによるELDOR効果と電子-核スピン状態の関係を明らかにし、マイクロ波による電子-核スピン状態の量子状態制御と評価を目指している。

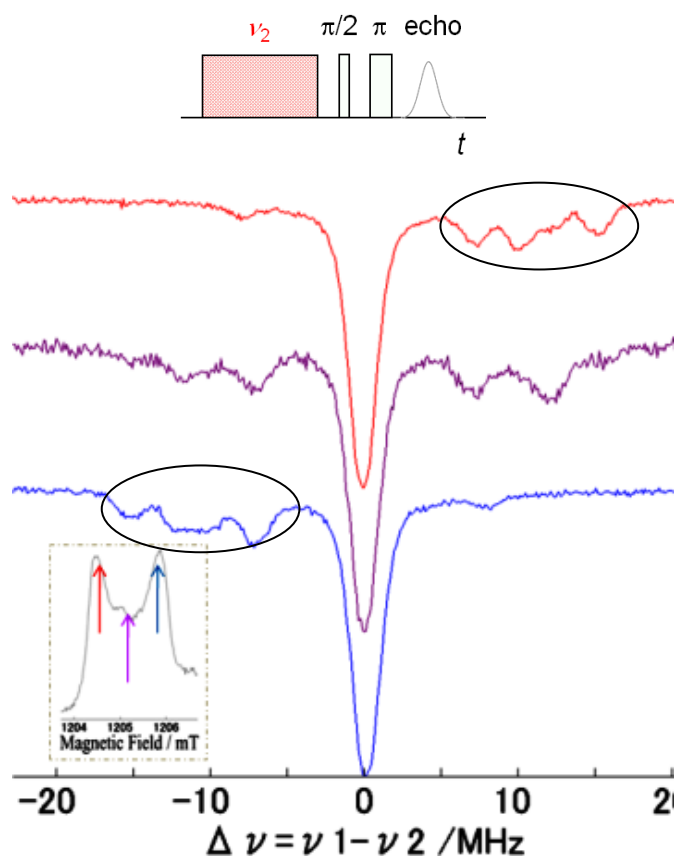


図2 分子**1**のエコー検出ELDORスペクトル
 $T = 100$ K, $\nu_1 = 33945.018$ MHz

【文献】

- [1] R. Rahimi, K. Sato, T. Takui et al., *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, 197-204(2005).
- [2] K. Sato, R. Rahimi, T. Takui et al., *Physica E*, **40**, pp.363-366(2007).
- [3] K. Sato, S. Nakazawa, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, pp.3739-3754(2009).
- [4] T. Yoshino, K. Sato, T. Takui et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, pp.449-453(2011).

分子電子スピン 2 量子ビット及び 3 量子ビットによる量子演算とエンタングルメント生成

(¹阪市大院理・²阪大院理・³阪大院基礎工・⁴ブルカーバイオスピン・⁵FIRST)

○中澤重顕^{1,5}、佐藤和信^{1,5}、伊瀬智章¹、西田辰介^{1,5}、吉野共広¹、文部一希¹、森田靖^{2,5}、豊田和男^{1,5}、塩見大輔^{1,5}、北川勝浩^{3,5}、原英之⁴、P. Carl⁴、P. Hofer⁴、工位武治^{1,5}

[序]我々は量子コンピュータの研究開発の過程で大きな課題となっているスケーラビリティを展望して、分子の電子スピンを qubit リソースとすることに着目してきた。電子スピン-核スピン系では、マロニルラジカルを用いて、量子高密度符号化の実験的検証・初等アルゴリズムの実証をはじめて実現した[1]。分子電子スピンを qubit とする系では、パルス磁気共鳴法をもちいて qubit にアクセスするために、molecular g-engineering という分子設計指針を提案してきた。スケーラブルな多 qubit 系を可能とする Lloyd 型の分子スピン系を具体的に設計し、そのプロトタイプを初めて合成した[2]。また、適切な qubit を合成化学的に開発するという意味で新たに「合成 qubit (Synthetic Qubit)」という概念を提唱した[3]。

本研究では、基本的な量子ゲートの 1 つである量子 CNOT ゲートや簡単な量子アルゴリズムを実行するために 2qubit および 3 qubit 系を分子設計・合成した (図 1)。電子スピンを qubit として安定に利用するためにこれらの分子はラジカル部位の NO 基を CO 基に置換した反磁性ホスト分子に磁氣的に希釈した。個々の qubit にアクセスするために分子 1 では、g-engineering を施した。分子 2 では結晶中で対称心をもつので A-engineering によって電子スピン部位を識別できるようにした。量子演算を磁気双極子相互作用を利用して行うために、交換相互作用は小さくし双極子相互作用が 10 から 20 MHz になるように分子設計した。分子 1 については、すでに全てのスピンハミルトニアンパラメータを決定し、量子 CNOT ゲートを実行した。分子 2 は分子 1 よりスピン間距離が短いので双極子相互作用による ESR シグナルの分裂が大きくなることが期待できる。今回、分子 2、3 についてスピンハミルトニアンパラメータを CW/Pulse-ELDOR (PELDOR) 法により決定し、分子 1 との比較等を行うことを目的とした。

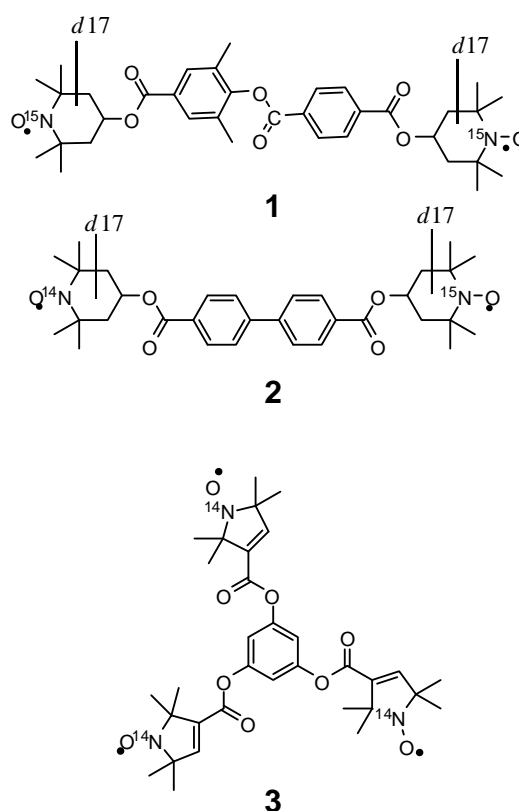


図 1 2 スピン及び 3 スピンの分子電子スピン qubit

[結果]分子 2 のホスト分子の X 線結晶構造解析の結果、分子は対称心をもつことがわかった。また、希釈単結晶系では、外部磁場を単結晶のどの方向に印加しても磁氣的に 1 分子だけが ESR で観測される系になっていることが分かった。

溶液中では双極子相互作用は平均化され交換相互作用も小さいので溶液 ESR スペクトルは ^{14}N と ^{15}N の超微細相互作用による 5 本線が観測された。

ESR 遷移の帰属及び磁氣的テンソルの決定のために単結晶 CW-ESR スペクトルの測定を行った。図 2 に単結晶に固定した pqr 軸の rq 面での ESR スペクトルの角度変化を示す。5 本以上の遷移が観測されており双極子相互作用による分裂が観測されていることから、磁氣的希釈が十分であることがわかる。微細構造テンソルを決定するために 4 パルス系列による PELDOR 測定を行った。現在、 pr , rp , rq の三面について CW ESR と PELDOR の測定をおこない解析を進行中である。

ELDOR 周波数の角度依存性の解析から、微細構造定数 D 、 E 値と交換相互作用 J を精度よく決定できる。スピン双極子相互作用テンソル \mathbf{D} はトレースレスなので、相互作用テンソル \mathbf{W} の等方性項を交換相互作用 J として抽出できる。

$$\mathbf{W} = \mathbf{D} + J \quad (1)$$

分子 1 に関しては、微細構造定数 $D = -12.3$ MHz, $E = +0.03$ MHz, $J = -0.09$ MHz である。 D の符号は理論的に予想されるものである。分子 2 についても同様の解析をおこない、 D や J について比較を行うことができる。 D 値から点双極子近似によるスピンの平均距離を見積もることができるので X 線構造解析からわかる分子構造との比較をおこなう。当日、この 2 qubit 系を使った量子演算についての議論やトリラジカル 3 の希釈単結晶についての CW-ESR/PELDOR の解析について詳細に議論する。

[参考文献]

- [1](a) R. Rahimi, K. Sato, K. Furukawa, K. Toyota, D. Shiomi, T. Nakamura, M. Kitagawa, T. Takui, *Int. J. Quantum Information* **3**, 197-204 (2005). (b) R. Rahimi, K. Sato, D. Shiomi, and T. Takui, in *Handbook of Modern Magnetic Resonance*, ed. by Graham A. Webb, Springer, 643-650 (2006).
- [2] Y. Morita, Y. Yakiyama, S. Nakazawa, T. Murata, T. Ise, D. Hashizume, D. Shiomi, K. Sato, M. Kitagawa, K. Nakasuji, T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6944-6946.
- [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.

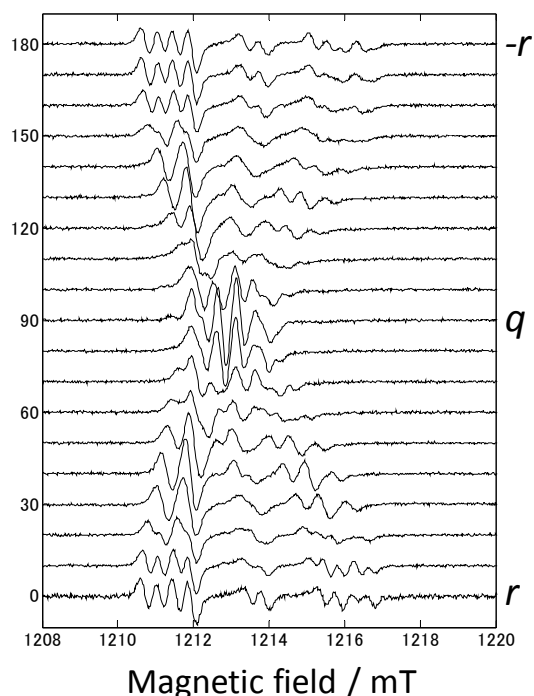


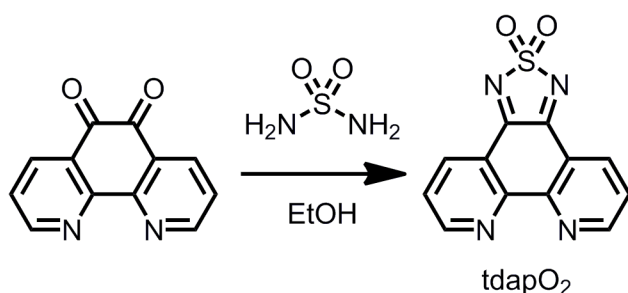
図 2 分子 2 の希釈単結晶に対する CW-ESR スペクトルの角度変化

新規フェナントロリン誘導体 tdapO_2 を用いた ラジカルアニオン塩の合成、構造、磁性

(¹名大院・理、²名大・物質国際研) ○珠玖良昭¹、水津理恵²、阿波賀邦夫²

【序】 分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、一次元系の物質、超伝導や強磁性、さらには無機物には見られない物性など様々な特性が見出されてきた。この中で、ラジカル化合物の不对電子は、キャリア、スピンの両面から注目を集め多くの研究がなされており、 TCNE^- 、 TCNQ^- や DCNQI^- といったラジカルアニオンの塩では、 π - π 相互作用と金属イオンへの配位結合により三次元的なネットワーク構造を有するものが多く見つかっている。特に TCNE ラジカルアニオンの金属錯体は室温で強磁性体となる $\text{V} \cdot \text{TCNE}$ をはじめ多くの磁気秩序を示す化合物が報告されており、ラジカルアニオン化合物が分子磁性体を構築するうえで有用なビルディングブロックであることを示している。そこで、我々はラジカルアニオン配位子を用いたネットワーク構造を有する分子性磁性体の構築を目指し、新規チアジアゾールジオキシド化合物 [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*] [1,10]phenanthroline (tdapO_2) という分子を設計した。 tdapO_2 はチアジアゾールジオキシド部位の電子吸引性によるアクセプター性に加え、分子両末端に配位部位が存在することで多次的なネットワーク構造の形成が期待されるため、分子磁性体の構築に非常に有用な化合物である。本研究では tdapO_2 とそのラジカルアニオンを新規に合成し、単結晶 X 線構造解析と磁気測定を行った。

【実験】 チアジアゾールジオキシド部位を有する 1,10-フェナントロリン誘導体 tdapO_2 をスキーム 1 に示した反応により新規に合成した。CV 測定の結果より、 tdapO_2 は -0.478 、 -1.32 V と還元側に二つの可逆な酸化還元波を有し、比較的良好なアクセプターであることを確かめた (図 1)。この tdapO_2 を電気化学的に還元することで $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ 、 $\text{Rb} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ 、 $\text{Cs}_7 \cdot (\text{tdapO}_2)_6 \cdot \text{ClO}_4$ の結晶を、ヨウ化物イオンにより化学的に還元することで $\text{K} \cdot \text{tdapO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{tdapO}_2 \cdot \text{I}$ 、 $\text{Hpda} \cdot \text{tdapO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (Hpda : 4-amino anilinium ion) の結晶を得ることに成功したため、単結晶 X 線構造解析および磁気測定を行った。



スキーム 1、 tdapO_2 の合成

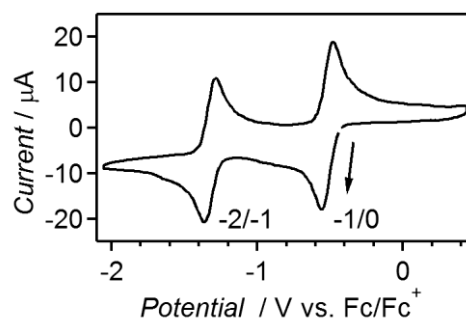


図 1、 tdapO_2 の CV

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析の結果、アルカリ金属塩ではチアジアゾールジオキシド、フェナントロリン両部位が配位子として (図 2 a - c)、アンモニウム塩では両部位が水素アクセプターとして働くことが確認され (図 2 d)、それに加えて π - π 相互作用による積層構造により多次的なネットワーク構造を形成していることが分かった。カリウム塩は、カリウムイオンと tdapO_2 が 1 : 1 と 1 : 2 それぞれの比で結晶化した塩が得られており、1 : 1 塩では等間隔の π スタックと配位結合による 2 次元的な構造が見られ、1 : 2 塩ではアニオンラジカルと中性分子が交互に並んだ電荷秩序状態の形成が見られた (図 2 b)。また、セシウム塩 $\text{Cs}_7 \cdot (\text{tdapO}_2)_6 \cdot \text{ClO}_4$ では、 tdapO_2 ラジカルアニオンと ClO_4^- がセシウムイオンへ配位することにより特徴的なカゴメ格子を形成していた (図 2 c)。磁気測定から、アルカリ金属塩では反強磁性的な相互作用が、アンモニウムイオンでは強磁性的な相互作用がみられた。 $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ は反強磁性的な相互作用を有しており、低温ではスピンキャントによるものと思われる挙動が見られた (図 3)。当日はこれらの構造と磁性について詳細に報告する。

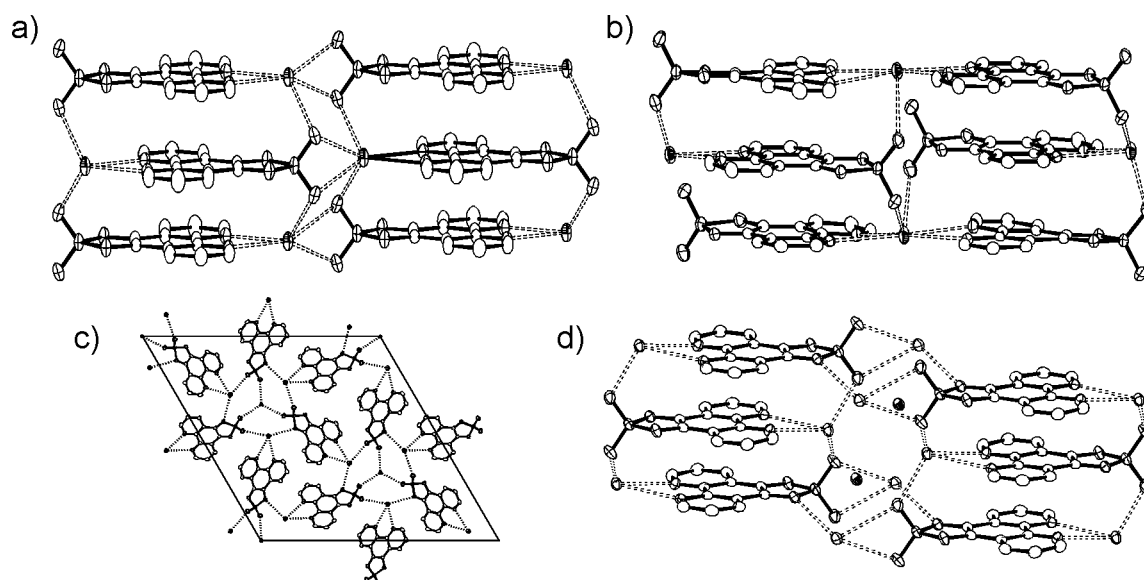


図 2、 tdapO_2 塩の結晶構造：

(a) $\text{K} \cdot \text{tdapO}_2$ 、(b) $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ 、(c) $\text{Cs}_7 \cdot (\text{tdapO}_2)_6 \cdot \text{ClO}_4$ 、(d) $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{tdapO}_2 \cdot \text{I}$

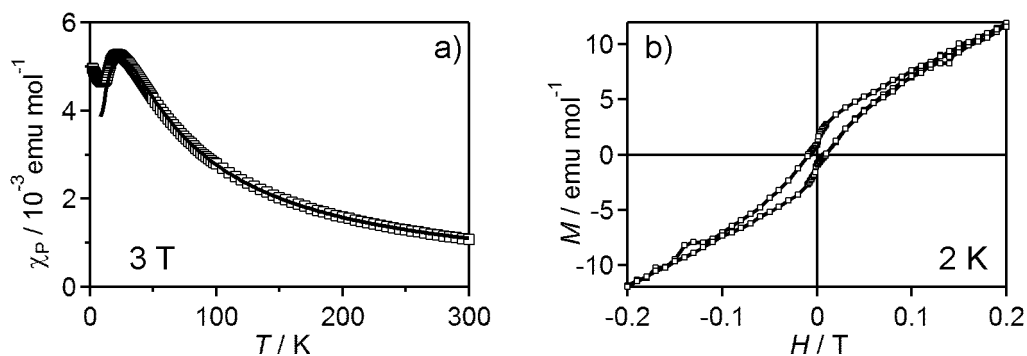


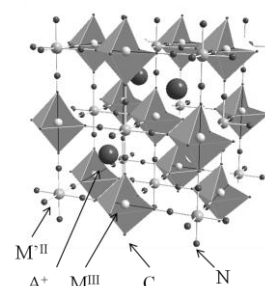
図 3、 $\text{K} \cdot (\text{tdapO}_2)_2$ の磁化率の温度依存性 (a) と磁化曲線 (b)

アルカリ金属イオンによるプルシアンブルー類似体における磁気特性の制御

(産総研¹, 中央大院理工², 東大院総合³)○水野善文^{1,2}, 大久保将史¹, 朝倉大輔¹, 大石克嘉², 工藤徹一¹, 周豪慎¹, 岡澤厚³, 小島憲道³

【序】

近年、集積型錯体の特異な機能性として、光・圧力・ゲスト分子等の外部刺激による磁気特性の制御が盛んに行われている。特に、シアノ基を架橋配位子としたプルシアンブルー類似体 (Prussian blue analogue, PBA, 図1)は、マルチフェロイックス等の特異的な磁気特性を示し、磁気材料としての応用の観点から盛んに研究がなされている [1]。更に、PBAはシアノ架橋ペロブスカイト構造中の混合伝導性を示し、Li⁺などのアルカリ金属イオンを始めとする様々なイオンの脱離・挿入が可能である [2]。我々はこれらの性質を組み合わせることで、強磁性体のK_{0.1}Cu^{II}[Fe^{III}(CN)₆]_{0.7}·3.5H₂Oにおける強磁性転移の可逆的スイッチングが可能であることを示した [3]。本講演では、K_{0.1}Ni^{II}[Fe^{III}(CN)₆]_{0.7}·4.7H₂O (K_{0.1}(NiFe-PBA))におけるアルカリ金属イオン脱挿入反応 (Li⁺, K⁺)を利用した磁気特性の制御について報告する。

図1. PBAの結晶構造 (AM^{II}[M^{III}(CN)₆])

【実験】

K_{0.1}(NiFe-PBA)は、沈殿法を用いて合成した。合成した試料は、粉末 X 線回折、IR スペクトル、SEM、元素分析による同定を行った。K_{0.1}(NiFe-PBA)におけるアルカリ金属イオン脱離・挿入反応は、三極式ガラスセルを用いて行った。Li⁺脱離・挿入反応時の作用極は、K_{0.1}(NiFe-PBA)に導電助剤としてアセチレンブラック 20 wt%、結着剤としてテフロン 5 wt%を混合しペースト化し、ステンレスメッシュに圧着したものを用いた。対極・参照極には金属 Li を使い、電解液には 1 M LiClO₄/ethylene carbonate-diethyl carbonate 1:1 v/v % (EC-DEC)を用いた。一方で、K⁺脱離・挿入反応時の作用極は、K_{0.1}(NiFe-PBA)にアセチレンブラック 20 wt%、結着剤として Polyvinylidene difluoride (PVDF) 10 wt%を N-methylpyrrolidone (NMP) 中で混合しスラリー化し、ITO 基板上に塗布し、真空乾燥させたものを用いた。対極に Pt ワイヤーを、参照電極には飽和 KCl 銀塩化銀電極を用い、電解液には 0.1 M KCl (aq)を用いた。

【結果と考察】

粉末 XRD パターンから、K_{0.1}(NiFe-PBA)は単相のプルシアンブルーの立方晶相に帰属できた。K_{0.1}(NiFe-PBA)における Li⁺脱離・挿入反応時の開回路電位 (Open circuit voltage, OCV)を図2に示す。3.3 V (vs. Li/Li⁺)付近にプラトー領域が見られ、[Fe^{III}(CN)₆]³⁻/[Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻の標準電極電位 (+0.36 V vs. NHE, +3.40 V vs. Li/Li⁺)と良く一致した。実際、⁵⁷Fe メスバウアー分光測

定の結果、Li⁺脱挿入前の K_{0.1}(NiFe-PBA)の粉末試料において、全ての Fe が Fe^{III} (低スピン、 $S = 1/2$)であった一方、Li⁺挿入後の Li_{0.6}K_{0.1}(NiFe-PBA)のペースト試料においては、ほぼ全ての Fe が Fe^{II} (低スピン、 $S = 0$)であった。

次に、Li⁺挿入反応における K_{0.1}(NiFe-PBA)の構造変化を調べるため、Li_xK_{0.1}(NiFe-PBA)の $0 < x < 0.6$ の組成領域における *Ex-situ* XRD 測定を行った。その結果、立方晶のピークは Li⁺挿入に伴い徐々にシフトして新たな相のブラッグ反射が観測されず、Li⁺挿入が固溶体反応で進行することが示唆された。格子定数 a の x 依存性を調べたところ、Li⁺挿入と共に減少し、固溶限の $x = 0.6$ において 0.4 % の格子収縮を起こすことが明らかとなった。

図 3 に Li⁺挿入前の K_{0.1}(NiFe-PBA)の粉末試料と、Li⁺挿入量を変化させた Li_xK_{0.1}(NiFe-PBA)の磁化の温度依存性を示す (field cooled magnetization, $H = 10$ Oe)。K_{0.1}(NiFe-PBA)は、25 K 付近から磁化の急激な増大を示し、磁化率の温度依存性、 M - H 曲線から強磁性体であることが分かった。強磁性転移温度を dM/dT の極大値と定義したところ、 $T_c = 22.4$ K であることがわかった [4]。一方、Li⁺挿入量を連続的に変化させた Li_xK_{0.1}(NiFe-PBA)は、Li⁺挿入量の増加に伴い、連続的な T_c の値の低下が認められた。得られた T_c の変化は、Fe^{II} (低スピン、 $S = 0$)を格子中にランダムに配列する平均場近似から予想される理論式に良く一致した。すなわち、PBA における固溶体 Li⁺挿入反応を利用することにより、強磁性転移温度の連続的な制御に成功した。

一方、K_{0.1}(NiFe-PBA)における K⁺脱離・挿入反応は極めて特異な電気化学応答を示し、磁気特性変化も Li⁺挿入反応と異なる結果となった。当日は、磁気特性についての詳細な解析や、K⁺脱挿入時の磁気特性の変化についても報告する。

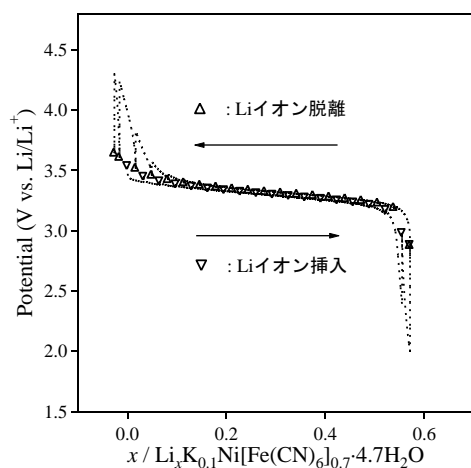


図 2. KNiFe における Li⁺脱挿入反応時の OCV 変化

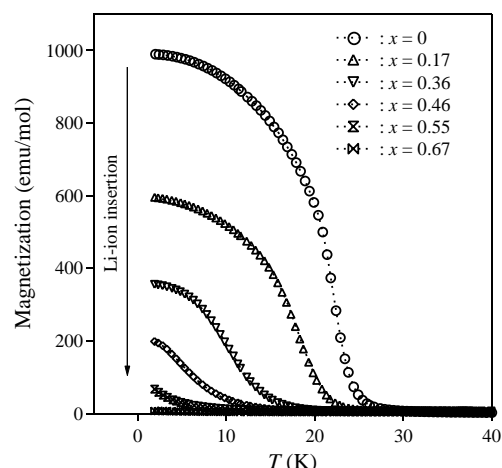


図 3. Li_xKNiFe における磁化の温度依存性 (FC, $H = 10$ Oe)

【参考文献】

- [1] S. Ohkoshi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007) **46**, 3238., *etc.*
- [2] M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, (2010) **1**, 2063.
- [3] M. Okubo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2011) **50**, 6269.
- [4] S. Juszczuk *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, (1994), **6**, 5697.

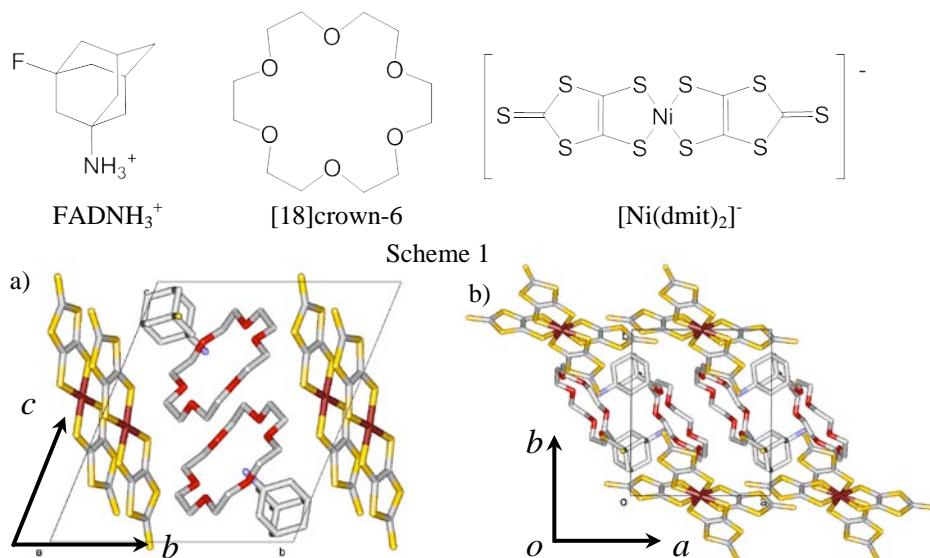
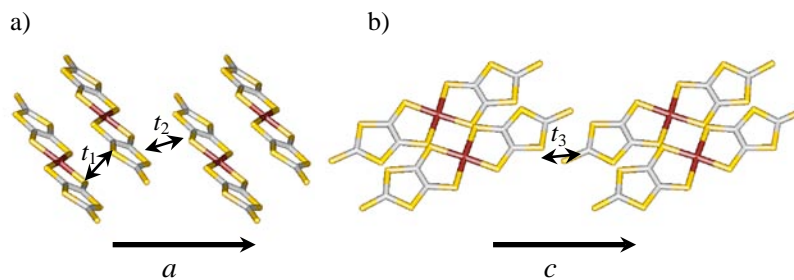
【謝辞】

本研究は、NEDO 産業技術研究助成事業の一環として実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。

(3-fluoro-1-adamantylammonium)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻の多形と物性(北大院環境科学¹, 東北大多元研², 北大電子研³)○ 齋 寅男¹, 芥川 智行², 久保 和也^{1,3}, 野呂 真一郎^{1,3}, 中村 貴義^{1,3}

【序論】 [18]crown-6 はその空孔にアンモニウム基を包接することができ、有機アンモニウムと組み合わせることで超分子カチオンを形成する。有機アンモニウムは C-NH₃⁺単結合まわりに容易に回転することができ、回転軸以外の方向に双極子モーメントを持たせることによって外部電場による回転の制御や分子回転に伴う強誘電性の発現が可能になる。我々の研究室では既に超分子ローター構造に基づく強誘電体として(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]を報告している^[1]。本研究では、ベンゼン環よりも対称性が高いアダマンチル骨格を有する 3-fluoro-1-adamantylammonium (FADNH₃⁺)と [18]crown-6 からなる超分子ローター構造を-1 価の[Ni(dmit)₂]塩に導入して、(FADNH₃⁺)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻を合成した。この結晶には多形が存在し、超分子カチオンの結晶内での回転環境は大きく異なるため、結晶構造の変化による物性制御につながる可能性がある。今回、結晶構造が分子回転、磁性および誘電性に及ぼす影響について検討したので報告する。

【結果と考察】 今回得られた結晶 **1** と **2** のユニットセルを Fig. 1 に示す。結晶 **1, 2** ともに晶系が triclinic で、空間群は *P*1̄である。結晶 **1** 内の超分子カチオンは回転軸となる C-N 結合が *b*-*c* 軸方向に存在するのに対して、結晶 **2** は超分子カチオンの回転軸は *a*+*b* 軸方向に存在している。結晶 **1** では、[Ni(dmit)₂]⁻ はダイマーを形成して、超分子カチオンが *b*-*c* 軸方向に 1 次元に配列している隙間に存在した (Fig. 2)。重なり積分計算の結果から [Ni(dmit)₂]⁻ ダ

Fig. 1 a) 結晶 **1**, b) 結晶 **2** のユニットセル (300 K)Fig. 2 結晶 **1** 内の [Ni(dmit)₂]⁻ 配向 a) *a* 軸方向, b) *c* 軸方向 (300 K)

イマー内の相互作用 t_1 は 27.0 meV と大きく、ダイマー間の相互作用は分子短軸 (a 軸, $t_2 = -1.64$ meV) 方向よりも分子長軸 (c 軸, $t_3 = 21.7$ meV) 方向に大きいことが分かった。Fig. 3 に結晶 2 内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 配向を示す。 c 軸方向には 90° にねじれて積層し、 a 軸方向には 1 次元鎖を形成している。重なり積分計算から結晶 2 の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は分子長軸 (赤) 方向の相互作用が大きく ($t_1 = 42$ meV)、分子短軸 (青) 方向への相互作用は極めて小さい ($t_2 = 0$ meV)。 c 軸方向の相互作用は長軸方向と同程度である ($t_3 = 16.0$ meV, $t_4 = -14.0$ meV)。結晶 1 と 2 で $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の配向は大きく異なり、それを反映した磁気特性の発現が予想される。

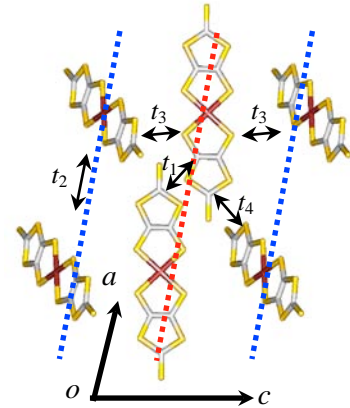


Fig. 3 結晶 2 内の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の b 軸配向 (300 K)

結晶内での分子回転を評価するために回転ポテンシャル計算を行った。計算に用いた分子配列を Fig. 4 に示し、その計算結果を Fig. 5 に示す。結晶 1 と 2 の回転障壁はそれぞれ約 80 kJ/mol と約 60 kJ/mol である。結晶 1 の構造解析ではフルオロ基のディスオーダーは見られなかったが、計算では Fig. 4(a) の 180° の位置にポテンシャルの極小がみられた。結晶 2 では 300 K 以上において、 FADNH_3 基のフルオロ基にディスオーダーが 2 箇所確認された (Fig. 4b)。計算により、結晶 2 では 0° と 240° の位置にフルオロ基が存在するときが最も安定であり、これは X 線構造解析の結果と一致している。

結晶 1 の誘電率を二端子法による交流インピーダンス法で測定した。400 K から 4 K の範囲で 1~1000 kHz の交流周波数で測定した。結晶 1 の a 軸方向での電場印加に対して大きな誘電応答があり、低周波数での応答がより大きい結果が得られた。これは、超分子カチオンの回転運動に起因すると考えられる。当日は、結晶 2 の誘電率測定の結果も含め、分子回転の可能性について議論する。

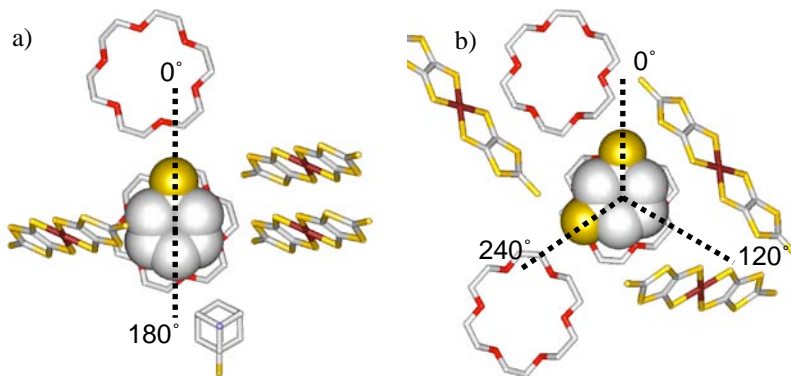


Fig. 4 a) 結晶 1, b) 結晶 2 の超分子カチオン周囲の分子配列 (300 K)

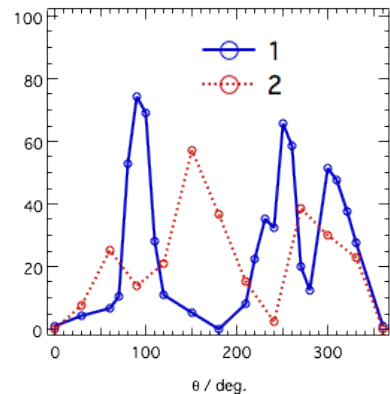


Fig. 5 結晶 1 と 2 の回転障壁

【参考文献】 [1] T. Akutagawa et al., *Nature Materials*, **2009**, 8, 342

新規柔粘性イオン結晶の物性

(横浜市大院・生命ナノシステム科学研究科)

○ 早崎 智之、本多 尚

【序】 柔粘性結晶は柔らかい性質を持った結晶である。分子レベルでは、固体相にみられる位置規則性と液体相にみられる配向の等方性を合わせ持っている結晶相である。柔粘性結晶はイオンの拡散運動が起こるため、新しいイオン伝導体材料として期待されている。これまで報告されている柔粘性イオン結晶は、球状イオンと平面に近いイオンの組み合わせが多く、球状イオン同士の組み合わせでの柔粘性イオン結晶の報告例は少ない。そこで、本研究では球状イオンからなる柔粘性イオン結晶の発見とその物性の解明を目的として行った。球状の大きいイオンは表面電荷密度を下げ、イオン結合を弱めることができる。そのため、本研究では図 1 に示すような化合物が柔粘性結晶相を持つと期待し、DSC 測定、 ^{13}C MAS NMR 測定を用いてこの化合物の物性を調べた。

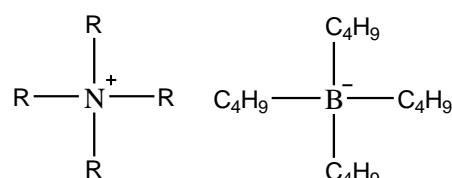
R= CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉

図 1 本研究で扱った化合物
[NR₄][BBu₄]

【実験】 文献¹を参考にし[NR₄][B(Bu)₄]を合成した。DSC 測定は島津製作所社製 DSC-60 を用いて行った。 ^{13}C MAS NMR 測定は Bruker 社製 Avance 600 分光器を用い、共鳴周波数 150.92 MHz で測定を行った。MAS の回転速度は 1 kHz で測定した。また、Cross Polarization(CP)法と Dipole Decouple(DD)法を用い、CP のコンタクトタイムは 2 ms で行った。

【結果と考察】

DSC 測定の結果を図 2 に示す。柔粘性結晶相は固体間相転移で自由度を獲得しているため、一般に融解におけるエントロピー変化は低い値を示す。[NEt₄][BBu₄]に着目すると、融解におけるエントロピー変化 (383.3 K) は 27.8 J K⁻¹ mol⁻¹であった。この値は固体間相転移の 31.3 J K⁻¹ mol⁻¹ (268.3 K) と 17.6 J K⁻¹ mol⁻¹ (309.3 K) の合計値より低い値であった。これらの結果から、[NEt₄][BBu₄]は高い運動性を結晶中で獲得していることが明らかになった。一方、イオン半径が小さな[NMe₄]⁺や、[NEt₄]⁺より大きな[NPr₄]⁺や[NBu₄]⁺の塩では融解のエントロピー変化の方が大きかった。そこで、[NEt₄][BBu₄]に焦点を絞り、NMR 測定を行った。

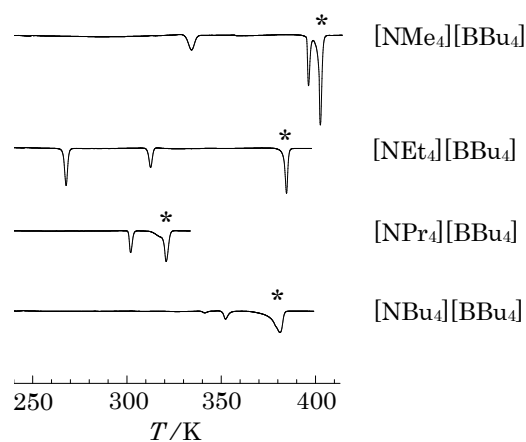


図 2 [NR₄][BBu₄]の DSC チャート
* は融解を示す

以降、 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の結晶相を図3のように表す。結晶相IIにおける ^{13}C DD NMR 測定の結果を図4に示す。窒素に結合する炭素に着目すると、ケミカルシフトの異方性は10 ppm 未満であることがわかった。そこで、Gaussian 03Wにより、ケミカルシフトの異方性を計算した。関数はB3LYP/6-311+G**を用いた結果、70.6 ppm と実験結果より大きな値が得られた。これらの結果から、カチオンは結晶相IIにおいて高い運動性を持つと考えられる。

結晶相Iにおける ^{13}C MAS NMR 測定の結果を図5に示す。カチオンとアニオンのCPのピーク強度がDDと比べ非常に弱いことから、 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の高温相ではカチオンとアニオンの両方が高い運動性を持っていると考えられる。つまり、309.3 Kの固体間相転移によりアニオンも高い運動性を得たと考えられる。

イオンの大きさと運動性についてさらに調べるために、アンモニウムイオンの炭素鎖が異なる $[\text{NR}_x\text{R}'_{4-x}][\text{BBu}_4]$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$)の合成を行った。 ^{13}C MAS NMR 測定をした結果、 $[\text{NMe}_2\text{Et}_2][\text{BBu}_4]$ 、 $[\text{NMeEt}_3][\text{BBu}_4]$ 、 $[\text{NEt}_3\text{Pr}][\text{BBu}_4]$ の高温相においてカチオンとアニオンが高い運動性を持っていることがわかった。それらのDSC測定結果を図6、融解のエントロピー変化の値を表1に示す。この結果から、カチオンのサイズが $[\text{NEt}_4]^+$ と近いものは運動性が高い結晶相を持つことが明らかになった。

表1 $[\text{NR}_x\text{R}'_{4-x}][\text{BBu}_4]$ の融解のエントロピー

$[\text{NMe}_2\text{Et}_2][\text{BBu}_4]$	$[\text{NMeEt}_3][\text{BBu}_4]$	$[\text{NEt}_3\text{Pr}][\text{BBu}_4]$
21.2	24.4	13.3

単位 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

【参考文献】

- (1) J. Kabatc, J. Paczkowski, *Dyes and Pigments*, 2004, 61, 1-16

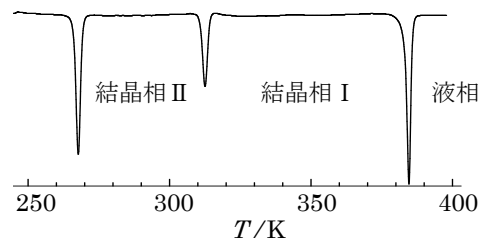


図3 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ のDSCチャート

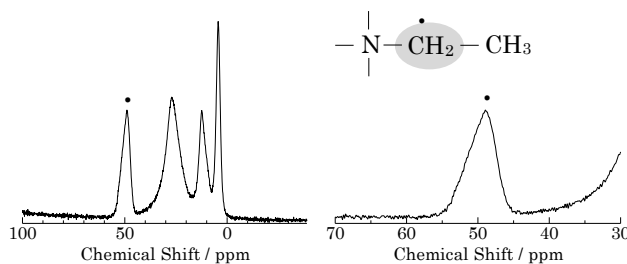


図4 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の ^{13}C DD NMR スペクトル

(左) -40~100ppm (右) 30~70ppm の範囲

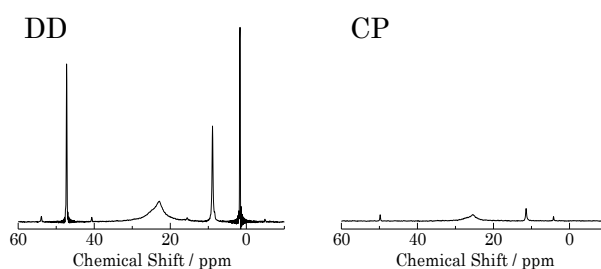


図5 $[\text{NEt}_4][\text{BBu}_4]$ の ^{13}C MAS NMR スペクトル(310K)

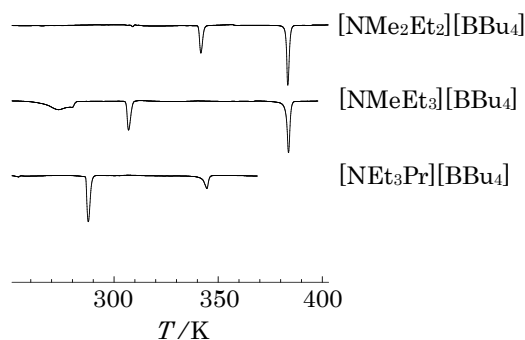


図6 $[\text{NR}_x\text{R}'_{4-x}][\text{BBu}_4]$ のDSCチャート

磁気双安定な多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ のヨウ素吸着による 大きなヒステリシスの発現

(京大院工・九大院理・理研・京大原子炉・京大 iCeMS)

○大谷亮・米田宏・大場正昭・堀彰宏・北尾真司・瀬戸誠・北川進

【緒言】

規則的細孔構造を有する多孔性金属錯体は、高い設計性や構造柔軟性などの特徴を活かして、特異な吸着挙動、気体の分離、触媒反応等の機能について盛んに研究されている。我々のグループは、骨格構造の構成要素である金属イオンにスピントスオーバー現象を示す Fe^{II} イオンを組み込んだ多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (Fig.1; $\text{M} = \text{Pt}$ (1), Pd (2); $\text{pz} =$ ピラジン) を用いて、ゲスト分子によるスピン状態の自在制御を検討してきた^[1]。化合物 1、2 は室温付近において約 20 K のヒステリシスを伴ったスピン転移を示す ($T_{1/2\uparrow} = 304$ K, $T_{1/2\downarrow} = 284$ K)。これまでに、1 にヨウ素を吸着させることで、骨格中で Open-metal-site として機能する Pt 部位へのヨウ素の酸化的付加反応、および細孔中におけるヨウ素の移動現象を利用した 300 K ~ 400 K の範囲におけるスピン転移温度の自在制御を達成した^[2]。

本発表では、Open-metal-site が Pd であり、化合物 1 とは異なるゲスト応答性が期待される化合物 2 へヨウ素を導入し、スピン転移挙動の変化について検討した。更に、その機構について、細孔中でのヨウ素の状態を詳細に調べることで考察した。

【結果と考察】

多孔性金属錯体 2 の粉末をヨウ素蒸気に曝すことで、均一なヨウ素導入体 2 \rightarrow I を得た。TGA および元素分析から 2 \rightarrow I の組成を $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{I}_{1.5}$ と決定した。磁化率の温度依存測定から、2 \rightarrow I が 117 K の広いヒステリシスを伴ったスピン転移を示すことを確認した ($T_{1/2\uparrow} = 320$ K, $T_{1/2\downarrow} = 203$ K; Fig.2)。2 と比較すると、ヨウ素の導入によりヒステリシス幅が約 6 倍に拡大したことが分かる。このヒステリシス幅の拡大を誘起したホスト-ゲスト相互作用について、XPS、ラマンスペクトル、 ^{129}I -メスバウアスペクトル測定を用いて検討した。

まず、ホスト-ゲスト相互作用について、2 \rightarrow I の HS、LS 両相における XPS 測定によって検討した。2 と比較して、両相において骨格に含まれる各元素のピークに大きな変化が観測されなかったことから、ヨウ素と骨格との強い相互作用は無いと言える。一方で、ヨウ素のスペクトルが

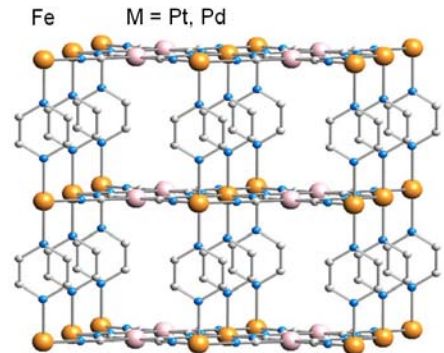


Fig. 1 化合物 1、2 の構造

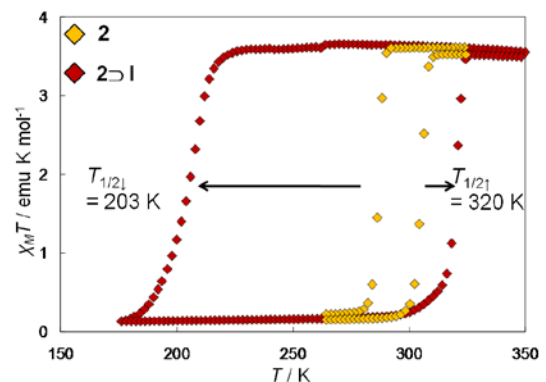


Fig.2 2、2 \rightarrow I のスピン転移挙動

変化したことから、スピン転移に伴い細孔中のヨウ素の状態の変化が示唆された。そこで、ヨウ素の配列と状態について、ラマンスペクトル測定を用いて検討したところ、HS 相においては 160 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観測されたのに対して、LS 相ではそれに加えて 97 cm^{-1} に新たなピークが現れた。過去の文献^[3]から、LS 相でのピークは、ヨウ素に約 5 MPa 以上の高圧をかけた状態と一致していることが分かった。すなわち、**2I** の細孔中においてヨウ素は、HS 相ではバルク状態であるが、LS 相へのスピン転移による、骨格の収縮によりヨウ素がバルクの高圧相に類似した構造へと変化したことが示唆された。次に、より詳細にヨウ素の電子状態を決定するために、京都大学原子炉実験所において ^{129}I -メスバウアスペクトル測定を行った。He 雰囲気化 15 K において、LS 相の測定を行ったところヨウ素は、やや負電荷・中性・やや正電荷の 3 サイトの存在が観測され、部分的に電荷分離した状態を取っていることが分かった。更に、低温でも HS 相と同等の骨格を維持する類縁体 $\{\text{Ni}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{I}_{1.5}$ (**3I**) を合成し同様の測定を行ったところ、**2I** の LS 相よりもブロードなスペクトルが得られヨウ素が細孔内でディスオーダーしていることが示された (Fig.3)。

これらの測定から **2I** の示す広いヒステリシスを伴ったスピン転移について考察すると、(1) HS 相において、ヨウ素は細孔中でディスオーダーしており骨格との相互作用は弱く、ゲスト分子としてのサイズ効果が支配的であるため、**2** と比較して転移温度が大きく低下 (203 K) する、(2) LS 相においては、ヨウ素の配列が細孔内でオーダーした結果、相対的にホスト-ゲスト相互作用が強くなり、 320 K まで LS 相が安定化される、と考えられる。すなわち、ホスト骨格の示すスピン転移とゲスト分子であるヨウ素の大きな状態変化が同期的に起こることによって、広いヒステリシスを実現したと言える。現在、MEM / Rietveld 法を用いた詳細な構造解析について検討している。

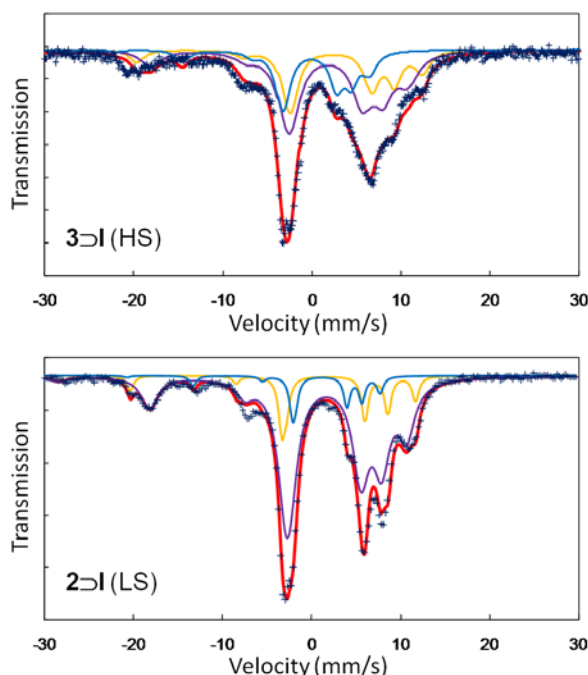


Fig.3 **2I** と **3I** の ^{129}I -メスバウアスペクトル

References

- [1] M. Ohba, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4767.
- [2] R. Ohtani, M. Ohba, S. Kitagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8600.
- [3] A. Congeduti, U. Buontempo *et al.*, *Physical Review B*, **2002**, 65, 014302.

3C10

気体分子を吸蔵した配位高分子型遷移金属錯体およびランタノイド錯体の物性
(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) ○村松 直樹¹, 景山 義之², 丸田 悟朗², 武田 定²

【序】多くの配位高分子型金属錯体が気体分子を吸蔵することが知られている。当研究室では、これらの分子吸蔵錯体について研究を行ってきた。しかし、分子の吸蔵状態に関する研究は少なく、明らかになっていない部分が多く残されている。我々は、吸蔵状態を明らかにすると共に、分子吸蔵錯体の種々の物性を明らかにすることを目的としている。

近年、open metal site と呼ばれる、配位的に不飽和な金属サイトが気体の吸蔵に関与しているという報告がなされている。我々はこの点に着目し、配位水を脱離させることで open metal site が形成される $(P/M)\text{-}\{\text{Co}(o_1, o'_1)\text{-}\mu\text{-bpdc}\}(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ¹ および $(P/M)\text{-}\{\text{Ni}(o_1, o'_1)\text{-}\mu\text{-bpdc}\}(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ ¹ (bpdc: 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate) に対して気体の吸蔵を試みた。このほか、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸を配位子とする $\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_{1,1}$ ² (Ln = Y; Dy; Er; BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate; DMF = *N,N*-dimethylformamide) を合成し、気体吸蔵実験を行った。

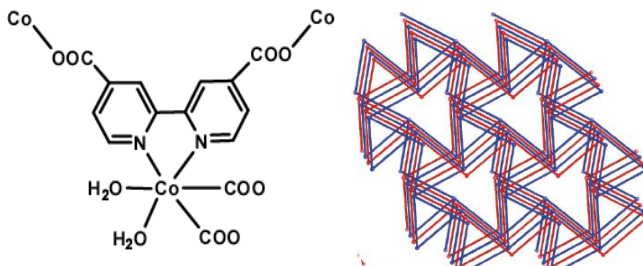


Fig.1 $(P/M)\text{-}\{\text{Co}(o_1, o'_1)\text{-}\mu\text{-bpdc}\}(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$

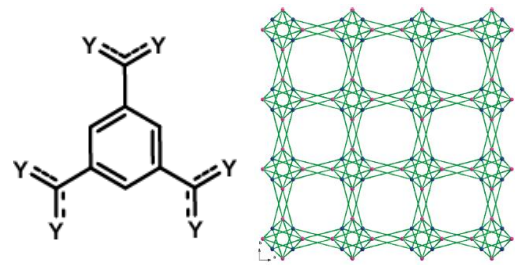


Fig.2 $\text{Y}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_{1,1}$

【実験】包接溶媒及び配位水の脱離を確認するために、TG/DTA 測定を行った。また、脱離に伴う結晶の構造変化の有無を XRD 測定によって確認した。気体吸蔵実験は、研究室で構築した高圧下(10気圧付近)まで測定可能な装置を用いた。吸蔵量に関しては、気体の状態方程式を用いて計算した。Co 及び Ni 錯体に関しては、気体吸蔵後の物性評価を行うために、SQUID を用いた磁化率測定及び FT-IR 測定を行った。

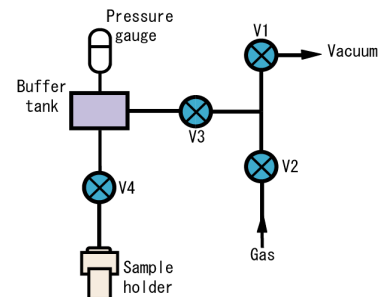


Fig.3 構築した装置

【結果】Co および Ni 錯体の配位水は、加熱によって脱離させることができた。また XRD より、これらの錯体の結晶構造は大きく変化していないことを確認した。吸蔵実験を行った結果、Co および Ni 錯体は、水素・窒素・二酸化炭素・エチレンなどは吸蔵しない

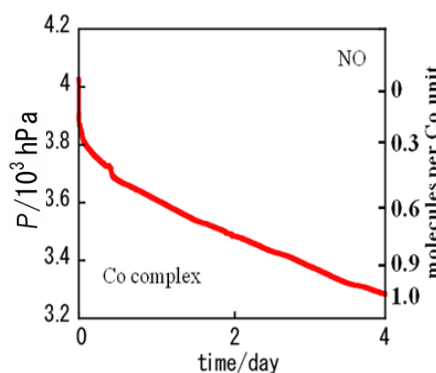


Fig.4 NO 吸蔵実験(Co 錯体)

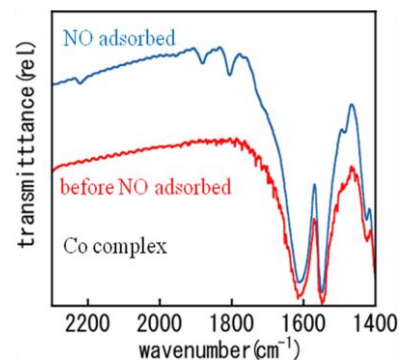


Fig.5 FT-IR(Co 錯体)

一方、室温で一酸化窒素を吸蔵することを見出した。吸着速度は遅く、 $p(\text{NO}) = 4000 \text{ hPa}$ で一酸化窒素を装置に導入し 4 日間静置したが、どちらの錯体も吸着平衡には達しなかった。4 日間静置した場合の吸蔵量は、Co イオン 1 つあたり 1.0 mol 、Ni イオン 1 つあたり 1.5 mol であった。吸蔵後の物性評価を行うために、XRD、TG/DTA、FT-IR 測定を行ったところ、最も顕著に吸蔵前後の変化が表れていたのは IR であり、2 つの錯体共に 1800 cm^{-1} 前後に一酸化窒素由来と考えられる新たなシグナルが観測された。また、SQUID を用いた磁化率測定の結果から、Co 及び Ni 錯体に関しては、一酸化窒素の吸蔵によって磁化率が減少することがわかり、金属イオンと一酸化窒素が電子的な相互作用をしていることが明確になった。機構としては、(Fig.4(中・右))に示す、交換相互作用(model①)または、電子移動(model②)を推定している。

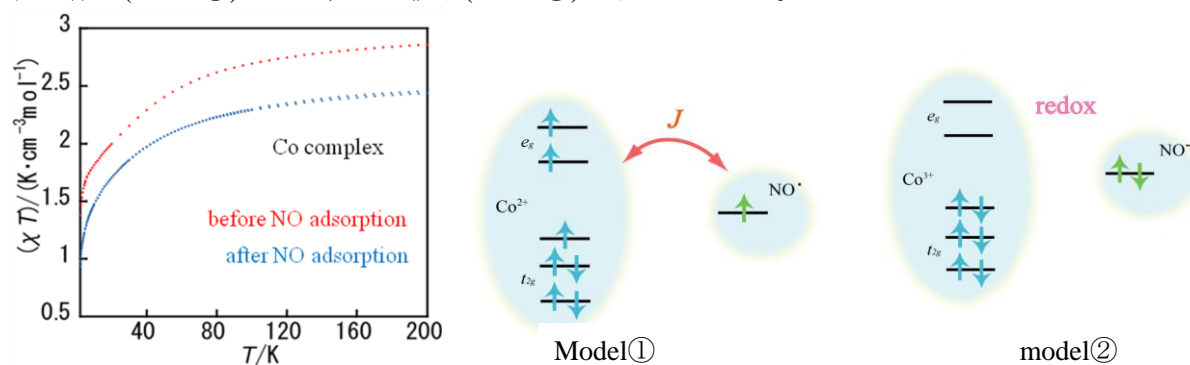


Fig.6 χT -T プロット(Co 錯体)

$\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_{1.1}$ 錯体に関しては、耐圧ガラスチューブを用いて合成を行った。合成した錯体は、水を溶媒として加熱することで、別の構造未知の錯体へと変化することが明らかとなった。この構造未知の錯体は、テフロン容器を用いて水熱合成法で Ln 錯体を合成した場合に副生成物として析出する。今回の我々の合成法では、目的の錯体のみを選択的に高収率で合成することができた。配位水及び包接溶媒である DMF は、加熱することで脱離させることができた。また、XRD 測定より、この脱離に伴った構造変化は確認されなかった。

気体吸蔵実験に関しては、 $\text{Ln}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})$ (Ln = Y; Dy; Er) の 3 種類の錯体に対して、 H_2, CO_2 の吸蔵を試みた。吸蔵量は、He を吸蔵しないと考えた場合を基準として計算している。右図のように、 $\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2$ 共に、圧力を上げていくことで、吸蔵量が増加した。今後は、固体重水素核 NMR を行い、吸蔵されている水素分子の挙動を調べていく予定である。

$\text{Ln}(\text{BTC})$ (Ln = Tb; Yb) に関しても同様の実験を行い、結果は当日報告する。

1 Eithne Tynan, *Dalton Trans.* **2004**, 2, 3440. 2 Hai-Long Jiang, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10001.

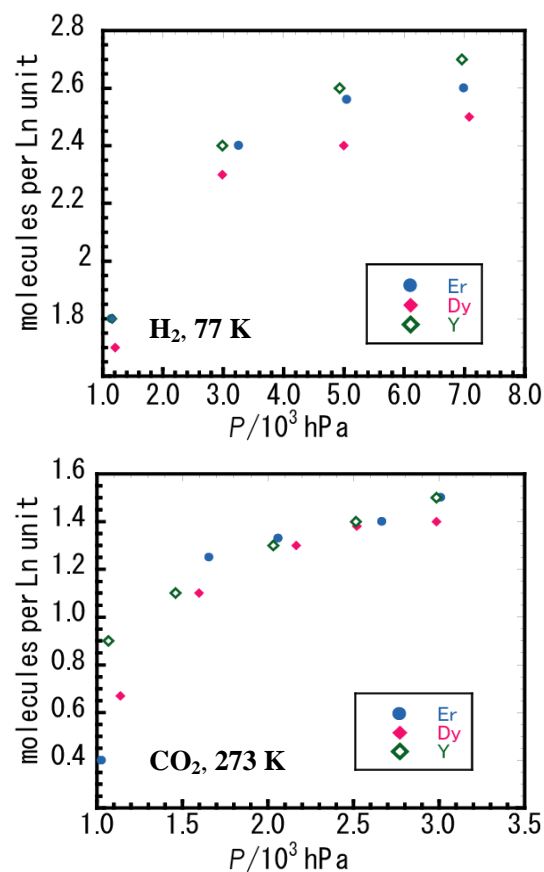


Fig.7 気体吸蔵実験(Ln 錯体)