

軟 X 線発光、吸収分光法による 水溶液中のグリシン錯体の選択的電子状態観測

(理研/SPring-8¹, 東大物性研²)

徳島 高¹, 堀川 裕加^{1,2}, 辛 埴^{1,2}

Selective electronic state observation of a glycine complex in aqueous solution
using X-ray emission and absorption spectroscopy

(RIKEN/SPring-8¹, The University of Tokyo, The Institute for Solid State Physics²)

Takashi Tokusuhima¹, Yuka Horikawa^{1,2}, Shik Shin^{1,2}

はじめに

近年、実験技術、光源などの進歩によって、溶液や液体中の分子の電子状態の観測が軟 X 線発光分光法(XES)、軟 X 線吸収分光法(XAS)あるいは液体分子線を利用した光電子分光法などの手法を用いて行われるようになってきた。電子は物質の性質を決める重要な要素であり、特に、溶液中の分子の電子状態は化学反応の観点から重要である。我々は、大気圧下の液体をそのまま観測することが可能な、軟 X 線発光分光に注目し、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU において実験装置、実験手法の開発を進めてきた¹⁻⁵⁾。

現在では、軟X線を透過させることができる薄膜を大気と真空を仕切る窓として用いる液体フローセルや高性能発光分光器^{1,5)}を用いて、軟 X 線発光分光法による大気圧下の液体の実験が比較的容易に行えるようになり、これまでに純液体(水、酢酸)⁶⁻⁹⁾、溶液(酢酸、アミノ酸、たんぱく質)^{2, 10-13)}あるいは有機溶媒中の水¹⁴⁾を対象とした電子状態の研究を行ってきた。本研究では、これらの基礎的な研究成果を元に、水溶液中のグリシンと金属イオンの錯体について相互作用による電子状態変化を、軟 X 線吸収、発光分光法を用いて調べた。

原理

軟 X 線発光分光法は内殻電子の励起によって生じる励起状態の緩和過程の一つである発光を観測する手法である(図1参照)。内殻正孔の寿命は、軽元素の場合、数フェムト秒程度であり、ごく短い時間でより浅い内殻や価電子軌道から内殻正孔に電子が遷移する。この時に余剰エネルギーが軟 X 線領域の光として放出される過程が軟X線発光と呼ばれる現象である。軟 X 線発光は、内殻正孔への価電子の遷移による発光であり、内殻と価電子の準位の差に

相当するエネルギーが発光のエネルギーとなるため、軟 X 線発光をエネルギー分析することによって、価電子状態を知ることができる。また、内殻電子の遷移を利用した分光法は、内殻準位の元素による違いによってスペクトル上で元素を分けて観測できるという特徴がある。また、軟 X 線発光分光法では、さらに分子構造による吸収の違いを利用して、分子中の特定の構造の周りの電子状態を選択的に観測できる⁷⁾。このような、特徴は多成分系である溶液の観測に有用であり、元素選択

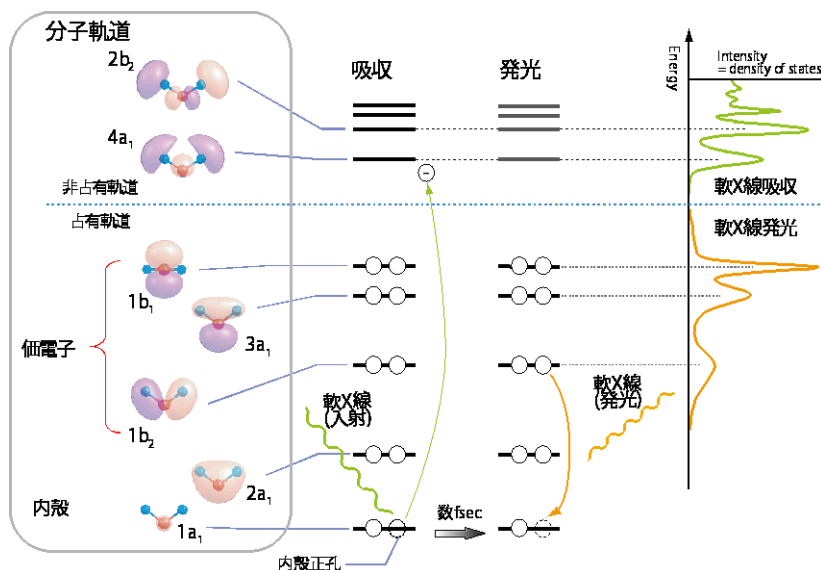


図1. 軟 X 線吸収と発光の概念図

軟 X 線発光、吸収の原理および得られるスペクトルと分子軌道の関係を水分子を例にして模式的に示した。

性を持たない可視紫外の吸収分光や、光電子分光法など比べて軟 X 線分光の大きな利点の一つである。

実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU ビームライン a ブランチで行われた。O1s 領域の XES 測定のエネルギー分解能は約 2000eV/dE である。XAS 測定は、フォトダイオードを用いた全発光収量法による測定である。液体フローセルの窓材には厚さ 150nm の SiC 窓を使用した。溶液試料は、試薬(グリシン、FeCl₃、CoCl₂、和光純薬工業から購入)を超純水(Milli-Q 水)に溶かして調製した。pH 依存性の測定には、塩酸、水酸化ナトリウムを pH 調整剤として使用している。

結果と考察

図 2 に示したのは O1s 領域の XAS、XES スペクトルである。XES 測定の励起エネルギーはグリシンのカルボキシル基のピーク (532.6eV) にあわせて測定を行った。グリシン水溶液 (pH 5.84) と比べると、FeCl₃ を加えたグリシン水溶液のスペクトルは XAS、XES とともに顕著な変化が現れる。一方で、CoCl₂ を加えた水溶液では、スペクトル変化はほとんど観測されず、スペクトルはグリシン水溶液と良く似ている。この結果は、水溶液中で、Fe³⁺ とグリシンは相互作用によって結びついているが、Co²⁺ はグリシンとは離れて水和された状態にあり、Fe³⁺ とは異なる挙動を示すこと、溶液中の Fe³⁺ と Gly の錯体を XAS、XES で選択的に検出できたことを意味している。

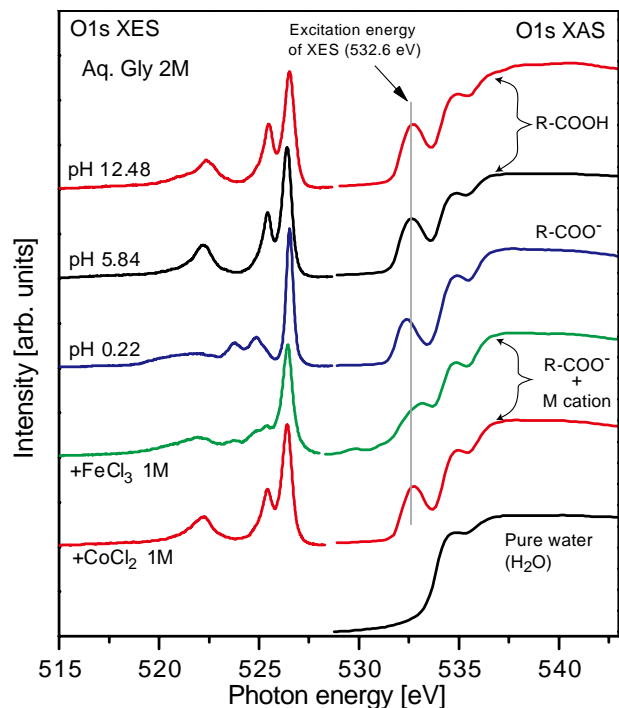


図 2 グリシン水溶液に FeCl₃、CoCl₂ を溶かし多時の XAS と XES スペクトル。比較のために、グリシン水溶液の pH 依存性を示した。

参考文献

- 1) T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, S. Shin, *Review of Scientific Instruments* **77** (6), 063107 (1-5) (2006).
- 2) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, *日本物理学会誌* **63** (1), 852-857 (2008).
- 3) 徳島高, 堀川裕加, 原田慈久, 辛埴, *放射光* **23** (6), 358-369 (2010).
- 4) 徳島高, 堀川裕加, *応用物理* **80** (10), 898-902 (2011).
- 5) T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, *Review of Scientific Instruments* **82** (7), 073108 (2011).
- 6) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *Chemical Physics Letters* **460** (4-6), 387-400 (2008).
- 7) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (11), 1679-1682 (2009).
- 8) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **177** (2-3), 192-205 (2010).
- 9) T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai, Y. Harada, O. Takahashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *The Journal of Chemical Physics* **136** (4), 044517-7 (2012).
- 10) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, A. Hiraya, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (39), 8676-8679 (2009).
- 11) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima, T. Tokushima, Y. Horikawa, A. Chainani, Y. Shiro, Y. Senba, H. Ohashi, H. Fukuyama, S. Shin, *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (4), 044802 (1-5) (2009).
- 12) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (32), 9165-9168 (2010).
- 13) Y. Horikawa, H. Arai, T. Tokushima, S. Shin, *Chemical Physics Letters* **522** (0), 33-37 (2012).
- 14) H. Arai, Y. Horikawa, K. Sadakane, T. Tokushima, Y. Harada, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Takata, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14** (5), 1576-1580 (2012).

3P027

Paddlewheel型ロジウム錯体及びその類似錯体のクロミズム特性に関する 実験と理論研究

(横浜市立大院・生命ナノ¹, 神奈川大院・理², 阪大院・理³)

○片岡 祐介¹, 宮崎 雄平², 北河 康隆³, 高見澤 聡¹, 奥村 光隆³

【緒言】 Paddlewheel 型二核ロジウム錯体のロジウム-ロジウム間に形成される軌道相互作用のエネルギーの安定性は、ロジウムの軸位に配位する分子の種類に依存して大きく変化する事で知られている。¹⁾ この軌道エネルギーの安定性の変化は、可視光領域の d-d(Rh₂)遷移の励起エネルギーを大きく変動させる為、Paddlewheel 型二核ロジウム錯体特有の可視光領域全体に股がったクロミズムを示す原因となっている。近年、ガス・ケミカルセンサーの機能に特化した新規ロジウム二核錯体が次々に報告される一方で、「軸配位子のどの軌道がロジウムのどの軌道に軌道相互作用を持つか」を系統的に調査した研究例は無い為、電子(≡MO)レベルでのクロミズム発現機構に関しては、未解明な点が多い。本研究では初めに、(i) 最も典型的な Paddlewheel 型錯体である[Rh₂(O₂CCH₃)₄(L)₂]構造に対して 9 種類の軸配位(L= H₂O, CH₃OH, THF, DMF, pyridine, CH₃CN, DMSO, THT, PPh₃)が配位した錯体の構造、吸収スペクトル、電子状態を実験と量子化学計算の両方から研究し、軸配位子の種類に依存した[軸配位子-ロジウム]間の軌道相互作用と励起エネルギー関係性を明瞭化させた後に、(ii) LUMO に配位子のπ*軌道が位置する事が予想される Half-paddlewheel 型の[Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)₂(bpy)₂]と[Rh₂(BF₄)₂(O₂CCH₃)₂(bpy)₂(H₂O)₂] (bpy=2,2-bipyridine)の吸収スペクトル/拡散反射スペクトルについて実験と量子化学計算の両方から研究を行った。

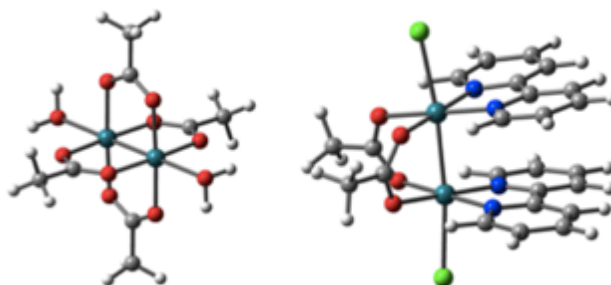


Fig. 1. [Rh₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂]と[Rh₂Cl₂(O₂CCH₃)₂(bpy)₂]の構造

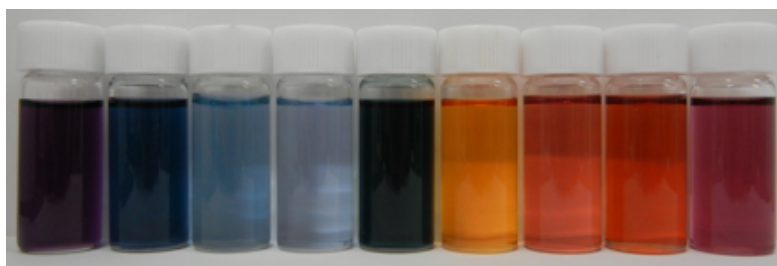


Fig. 2. $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{L})_2]$ のクロミズム変化

【実験方法】 各軸配位子を持つ $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{L})_2]$ の単結晶 X 線構造解析を行った後、それらの錯体の吸収スペクトルを測定した。 $[\text{Rh}_2(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ (**Rh-bpy-Cl**) は、既報を参考にして合成を行い、 $[\text{Rh}_2(\text{bpy})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{BF}_4)_2]$ は、**Rh-bpy-Cl** と AgBF_4 の対イオン交換反応によって合成を行った。

【計算手法】 汎関数には B3LYP 及び B3LYP-D を使用した。基底状態の構造最適化には、LANL08(f) (Pt) / 6-31G** (other atoms) を基底関数として計算を行い、得られた最適化座標を基に、LANL08(f) (Pt) / cc-pVDZ (other atoms) にてエネルギー計算を行った。吸収スペクトルに関しては、TDDFT を用いて計算を行った。溶媒効果は、SCRF (PCM) 法を採用した。これらの計算は、Gaussian 09 (G09) program を使用して行った。

【参考文献】

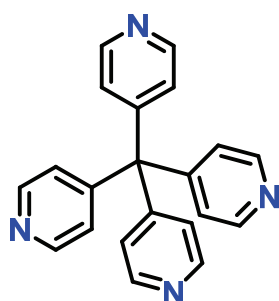
- 1). Y. Kataoka, Y. Kitagawa, et. al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**.
- 2). Y. Kataoka, Y. Kitagawa, et. al. *Supramol. Chem.* **2012**.
- 3). Y. Kataoka, Y. Kitagawa, et. al. *Under preparation*

水素結合を利用した多孔質有機結晶の構築 及び包接された一次元水分子鎖の動的挙動

(阪大院理¹, 神大院理², 東大物性研³) 平尾泰一¹, 猪口大輔¹, 高橋一志²,
松本幸三¹, 蔵田浩之¹, 森初果³, 久保孝史¹

Dynamics of a One-Dimensional Chain of Water Molecules inside Porous Hydrogen-Bonded Networks

(Osaka Univ¹, Kobe Univ², ISSP³) Yasukazu Hirao¹, Daisuke Inokuchi¹, Kazuyuki Takahashi²,
Kouzou Matsumoto¹, Hiroyuki Kurata¹, Hatsumi Mori³, Takashi Kubo¹

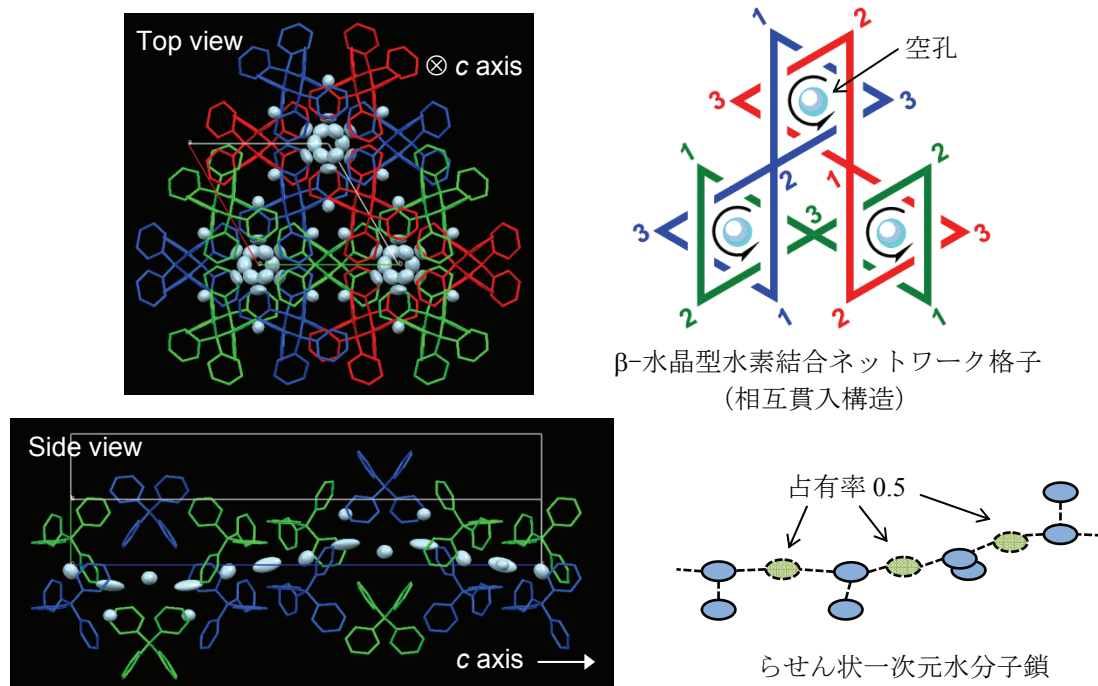


【序論】 これまでに我々は、メタンに4つのピリジン環を置換した、テトラピリジルメタンの剛直な四面体構造や配位能に着目し、分子ネットワークの構成ユニットへと応用するべく様々な金属との錯形成などを行ってきた。例えば4配位型の金属(銀イオン)を加えることでダイヤモンド型の規則正しい結晶構造を形成させることに成功している^[1]。また、最近我々はジプロトン化させたテトラキス(4-ピリジル)メタンを水素結合によって繋ぎ合わせることで、水素結合型ネットワーク結晶を得ることに成功している^[2]。この結晶は四面体分子がβ-水晶型に格子を形成しており、さらにその格子同士が三重に相互貫入した複雑な構造をしていた。しかしながら、相互貫入することによって形成された空孔は、水などの小分子を取り込む機能を有していた。昨年分子科学討論会で我々は空孔内に取り込まれた一次元水分子鎖の構造および温度変化に回答した動的挙動について報告した^[3]。今回はその動的変化のメカニズムについてX線構造解析の結果を基に詳しく議論する。

【方法】 解析に用いた水素結合型多孔質有機結晶は、テトラキス(4-ピリジル)メタンを原料とし、2当量のテトラフルオロホウ酸水溶液によってジプロトン化した後、アセトニトリル溶液から再結晶することで得た。得られた結晶は無色透明、六角両錐型をしており、空孔内にアセトニトリル分子を取り込んだものであった。これを真空脱気加熱処理することで、ゲスト分子を含まない結晶を得ることができた。またさらに水蒸気に曝露することで水分子を取り込んだ結晶を得ることができた。尚、ゲスト分子の交換中、水素結合によって構築された結晶格子の構造は安定に保たれていた。以上の単結晶サンプルについてそれぞれX線構造解析および誘電率の測定をおこなった。

【結果および考察】 次頁にテトラキス(4-ピリジル)メタンのジカチオン体からなる水素結合ネットワークを図示した。ここでは水分子を取り込んだ結晶の室温でのX線構造解析の結果を示した。Top viewにおいて色を塗り分けて表したように結晶中には3つの独立したβ-水晶型ネットワークが存在し、それらが三つ巴の関係で相互貫入していた。さて、β-水晶型格子の特徴として三回ら

せん構造がある。図では c 軸（紙面奥）方向に向かって反時計回りにらせんを巻いており、横の概略図には第三層目までを示している。Side view で示したように、空孔はちょうど2つのらせん構造（二重らせん）に挟まれた部分に存在しており、水分子もこのらせんの形状に合わせて取り込まれていた。概略図で示したように、水一分子分の枝分かれ（側鎖）があるものの、水分子同士が酸素原子間距離 $2.8 \sim 3.4 \text{ \AA}$ でらせん一次元鎖を形成していた。また、酸素原子の間隔、異方性温度因子、および占有率の解釈から空孔内で水分子は熱運動をしていることが示唆された。



空孔内の水分子鎖の動的挙動をさらに調べるために温度依存性について単結晶 X 線構造解析を用いて調べた。興味深いことに、 200 K 付近から振動写真に a, b 軸方向が $\sqrt{3}$ 倍に対応する超格子反射が観測され、温度低下に従い徐々に濃くなった。ゲストフリーの結晶やアセトニトリルを含んだ結晶ではこのような反射が観測されなかったことから、水分子を取り込んだことによる特有の現象であることがわかった。そこで、我々はゲストフリーのサンプルと水分子含有サンプルをそれぞれ室温および 100 K で結晶構造を比較することにした。ゲストフリーのサンプルでは低温においても水素結合ネットワークのらせん構造に大きな変化がないのに対して、水分子含有サンプルでは水分子の五量化とそれに伴うらせん構造のひずみが生じていた。X 線構造解析で観測された 200 K 以下での水分子の五量化は、誘電率測定からはブロードな誘電分散として観測され、空孔内での分子運動の凍結を示唆している。また、一部の水分子は水素結合ネットワーク格子を構成しているピリジン環の 2 位と弱く水素結合しており、それがらせん構造のひずみをもたらしたことが明らかとなった。本討論会では水素結合ネットワーク格子および取り込まれた一次元水分子鎖の構造、さらにホスト-ゲスト間の相互作用およびその影響について詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] K. Matsumoto, M. Kannami, D. Inokuchi, H. Kurata, T. Kawase, M. Oda, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2903.
- [2] K. Matsumoto, D. Inokuchi, Y. Hirao, H. Kurata, T. Kubo, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2854.
- [3] 猪口, 平尾, 高橋, 松本, 蔵田, 森, 久保, 第 5 回分子科学討論会予稿集, 4C15 (2011).

有機一次元細孔内における分子サイズの異なる有機ラジカルの分子配向 および運動状態の研究

(日大文理) 小林 広和, 竹内 嘉奈恵, 浅地 哲夫

The molecular orientation and dynamics of a few organic radicals with different molecular sizes included in organic 1-D nanochannels

(Coll. of Humanities and Sciences, Nihon Univ.) Hirokazu Kobayashi, Kanae Takeuchi, Tetsuo Asaji

【序】有機一次元細孔物質トリス(*o*-フェニレンジオキシ)シクロトリフォスファゼン (TPP; 図 1(a))[1]の結晶は, 均一な一次元細孔をもつ. この TPP 細孔に有機ラジカルを包接させ, 新規一次元磁性体を構築する試みが様々なされている[2,3]. 特に 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidiny-1-oxyl (TEMPO; 図 1(b))ラジカルをゲストとした場合, 細孔内での TEMPO 分子の軸性回転運動と, TPP/TEMPO 包接体の示す交換相互作用の次元性や大きさが, 温度に依存した相関性を示すことが指摘されている [2,4]. このことから, TPP 細孔に包接させるゲストラジカル分子の大きさを変え, 分子運動を制御することにより, 交換相互作用の次元性や大きさを温度制御できる新規”有機”磁性体を構築できる可能性が指摘されており, 注目を集めている.

本研究では, TEMPO と分子サイズが異なるラジカル, DTBN (di-*t*-butyl nitroxide; 図 1(c))および TEMPONE (4-oxo-TEMPO; 図 1(d))と非ラジカルの共包接により, TPP 細孔内のラジカルの分率を 1/100 程度に希釈した包接体を新たに構築した. これらの包接体の温度依存 ESR スペクトルを測定, 解析することにより, TPP 細孔内での各ラジカルの分子配向と運動のゲストサイズ依存性を調べた.

【実験】 共包接させる非ラジカル分子と

して, DTBN および TEMPONE に対してそれぞれ 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-pentanone

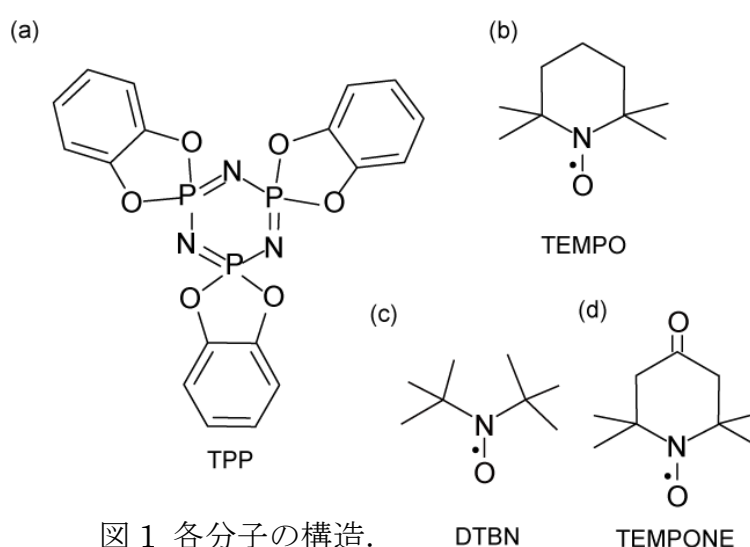


図 1 各分子の構造.

(pivalone)および 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMP)をそれぞれ用いた。試料は再結晶により調製した。得られた試料を元素分析(EA), 粉末 X 線回折(XRD), ESR スピン濃度測定などを用いて同定したところ, $[\text{TPP}/(\text{DTBN})_x\text{-(pivalone)}_{1.1}] (x \sim 4 \times 10^{-4})$ および, $[\text{TPP}/(\text{TEMPONE})_{0.021}\text{-(TEMP)}_{1.13}]$ 包接体(それぞれ物質 **1** および **2** とする)が得られた。**1**, **2** について, 4.2 K 以上で温度可変 ESR 測定を行なった。得られた ESR スペクトルを, EasySpin プログラムパッケージ[5]を用いてシミュレーションを行い, 解析した。

【結果と考察】

図 2 に物質 **1** の温度依存 ESR スペクトル(黒)と, 再現したシミュレーションの結果(赤など)を示した。解析の結果, DTBN ラジカルは, TPP のチャンネル軸に対してニトロキシド基がほぼ垂直となるような配向をとり, 細孔内で軸性回転運動をしていることが明らかになった。

2 についても同様だった。これらは共に, TPP 細孔内に TEMPO を希釈包接させた場合の分子配向と同じである。回転運動の活性化エネルギーは, DBTN, TEMPO, TEMPONE の順に, それぞれ 3, 5 および 10 kJ/mol となった。これらはラジカルの大きさの傾向と一致している。**1** については, 85-106 K のスペクトルが, 孤立ニトロキシドラジカルの粉末スペクトルと, 運動により平均化されたスペクトルの重ね合わせで再現された。これは, TEMPONE 以外のラジカル種を希釈包接させた際によく観測される現象であるが, その詳細は未だ明らかにはなっていない。**2** ではこのようなスペクトルは得られなかったことから, ゲストサイズに依存する現象である可能性が考えられる。

当日は, $[(\text{TPP})_2/\text{X}]$ 包接体(X = DTBN, TEMPO, TEMPONE) の ESR スペクトルの温度依存性と合わせ, 細孔内の有機ラジカルの分子運動と, 有機ラジカル一次元スピン鎖の示すスピン間相互作用との関係についても議論する。

【参考文献】

- [1] H. R. Allcock *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5140.
- [2] H. Kobayashi *et. al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 711.
- [3] H. Kobayashi *et. al.*, *Materials* **2010**, *3*, 3625.
- [4] H. Kobayashi *et. al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1263.
- [5] S. Stoll *et al.*, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42.

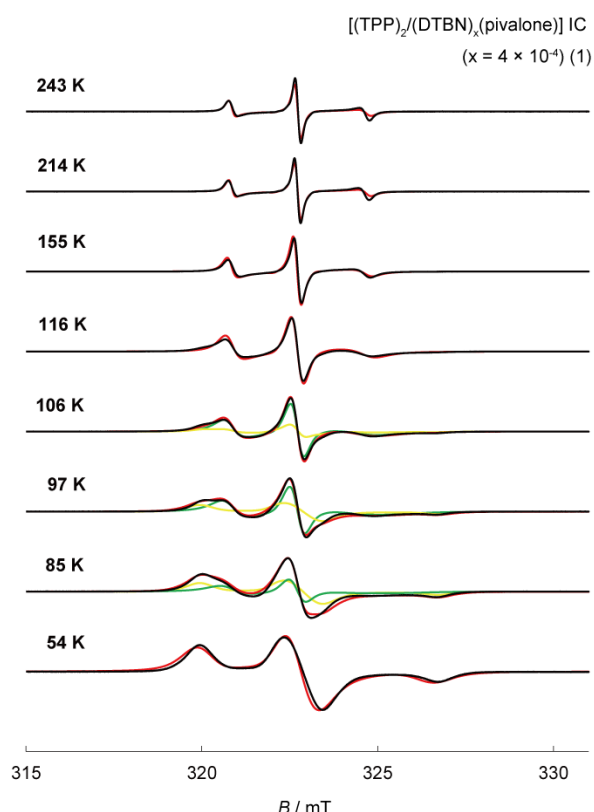


図 2 物質 **1** の ESR スペクトルの温度依存性。

3P030

弱交換相互作用系ビラジカルの

パルス電子スピンニューテーション分光学の確立

(阪大院理¹・阪大院理²・阪大院基礎工³・FIRST-JSPS⁴) 文部一希¹・佐藤和信^{1,4}・西田辰介^{1,4}・伊瀬智章¹・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}

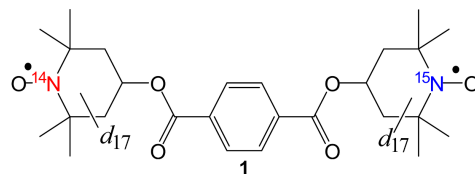
Pulse Electron Spin Nutation Spectroscopy of Weakly Exchange-Coupled Biradicals: A General Theoretical Approach and Determination of the Spin Dipolar Interaction

(¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Graduate School of Science, Osaka University, ³Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ⁴FIRST-JSPS) Kazuki Ayabe¹, Kazunobu Sato,^{1,4} Shinsuke Nishida,^{1,4} Tomoaki Ise,¹ Kenji Sugisaki,^{1,4} Shigeaki Nakazawa,^{1,4} Yasushi Morita,^{2,4} Kazuo Toyota,^{1,4} Daisuke Shiomi,^{1,4} Masahiro Kitagawa^{3,4} and Takeji Takui^{1,4}

【序論】近年、2つの電子スピンが交換相互作用で弱く結合した、弱交換相互作用系ビラジカル系の有用性が注目されており、核磁気共鳴における動的核分極効果による信号強度増強のための媒介物質[1]、量子コンピュータ/量子情報処理 (QC/QIP) における2量子ビットモデル系[2]としてなど、新規な応用が考えられている。弱交換相互作用系のスピン物性を特定することは系の電子状態の理解のみならず、このような新規な応用展開にとっても非常に重要な課題である。複数の電子スピンが強く相互作用している高スピン系におけるスピン状態の多重度の同定等には、パルス ESR 法を用いて ESR 遷移確率・強度を定量化する電子スピンニューテーション(ESTN)分光法[3]が有用である。この方法はスピン多重度の混在系にも適用できるので、スペクトルが重なる場合にも二次元化すれば明確にスピン種を同定できる。一方で、弱交換相互作用系に対する ESTN 分光法の適用はこれまでほとんどなく、方法論的な詳細はこれまで議論されてこなかった。そこで本研究では、QC/QIP のモデル系と位置付けられる少量量子ビット系へ ESTN 分光法を適用することにより、弱交換相互作用系に対する ESTN 分光法の確立を目指した。

【実験】試料には、右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できる 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一部改良した ESP 380 分光器を用いた。



【結果・考察】弱交換相互作用ビラジカルにおいて、マイクロ波ニューテーション周波数のスピン間相互作用(一般的には微細構造テンソル)に対する輻射場強度依存性に着目することにより、ニューテーション周波数の挙動について考察を行った。ニューテーション周波数の計算は、 g 因子の違い(Δg)が0である場合には解析的に、 $\Delta g \neq 0$ の場合には、密度行列の時間発展を数値的に取り扱うことによって行った。得られた輻射場強度依存性は、強交換相互作用系とは異なり、双極子相互作用、交換相互作用及び各ラジカルサイトの g 因子の違い(Δg)に依存することを示した。また、同時に、輻射場による電子スピンのニューテーション運動の振る舞いを、計算したニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性から明らかにし、ニューテーション運動を3種類に分類した(図1)[4]。

弱交換相互作用系のニューテーション運動の実証のため、トルエン凍結溶媒中において、弱交換相互作用ビラジカル **1** ($\Delta g = 0$)のニューテーション周波数の輻射場強度依存性を測定した。得られた依存性(図2)は、輻射場強度が微細構造定数と同程度の領域において、理論計算により予測されたものと良い一致を示し、この依存性のシミュレーションにより、ビラジカル **1** の双極子相互作用の大きさを決定した。得られた微細構造定数の値を用いて、トルエン凍結溶媒におけるビラジカル **1** の無秩序配向 CW-ESR スペクトルのシミュレーションを行った。このシミュレーションにより、磁気パラメータを全て決定し、微細構造定数(双極子相互作用が支配的な寄与)と交換相互作用の値は、分子軌道計算の結果と良い一致を示した。

【文献】

- [1] Y. Matsuki, T. Maly, R. G. Griffin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4996 (2009).
 [2] K. Sato, S. Nakazawa, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3739 (2009).
 [3] (a) A. V. Astashkin, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 595 (1990). (b) J. Isoya, H. Kanda, M. K. Bowman, *Phys. Rev.*, **B41**, 3905 (1990). (c) K. Sato et al., *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **43**, 280 (1994).
 [4] K. Ayabe, K. Sato, T. Takui et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 9137 (2012).

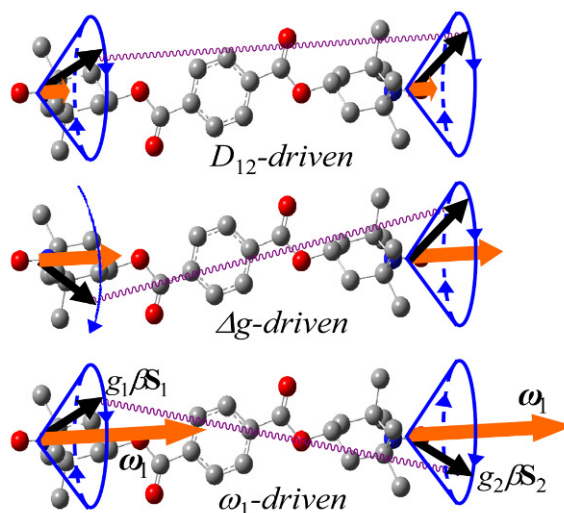


図1. 弱交換相互作用ビラジカルにおける電子スピンニューテーション運動のベクトルモデル

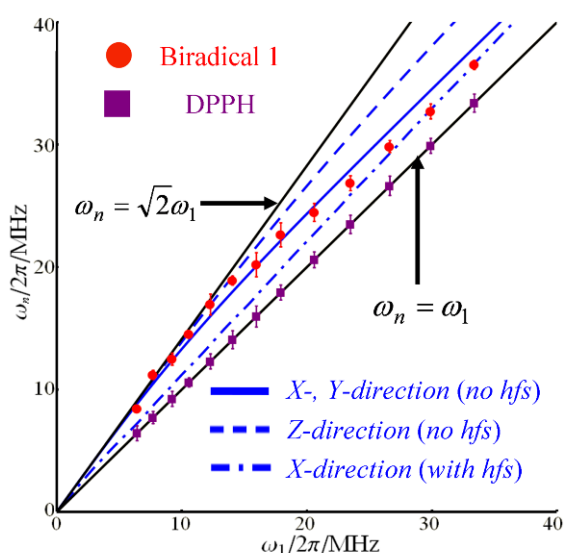


図2. ビラジカル **1** とニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性と理論計算の結果

m-fluoroanilinium/dicyclohexano[18]crown-6

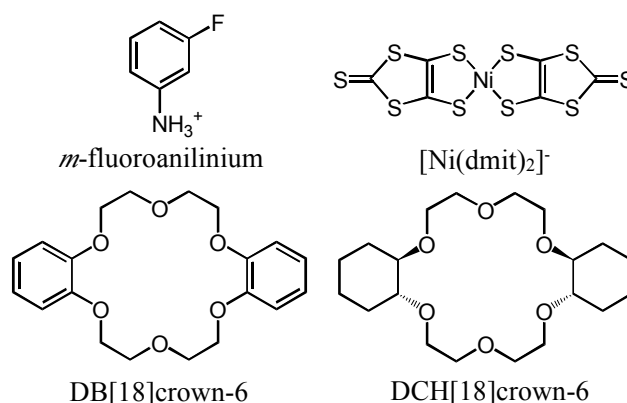
超分子カチオンを含む[Ni(dmit)₂]塩の結晶構造と物性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³) 大島 雄¹、久保和也^{1,2}、野呂真一郎^{1,2}、芥川智行³、中村貴義^{1,2}

Crystal Structure and Physical Properties of *m*-fluoroanilinium/dicyclohexano[18]crown-6/[Ni(dmit)₂]

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University¹, Research Institute of Electronic Science, Hokkaido University², Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University³) Yu Ohshima¹, Kazuya Kubo^{1,2}, Shin-ichiro Noro^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【序】 我々は (*m*-fluoroanilinium⁺) (DB[18]crown-6) (DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) 超分子カチオンと [Ni(dmit)₂]⁻ アニオンの塩が、結晶内におけるカチオン分子の flip-flop 運動により、346 K で強誘電転移を起こすことを見いだしている[1]。この塩は、超分子カチオン内の aryl 基が、二極小ポテンシャル中で回転運動を起こすことにより、双極子モーメントを反転させることで強誘電性を発現する、秩序-



Scheme

-無秩序型の分子性強誘電体である。この回転運動のポテンシャルには、結晶中でのクラウンエーテルの構造が大きく関わっている。DB[18]crown-6 は結晶中で V 字型に折れ曲がった構造を採っている。この分子を他のクラウンエーテル分子に置換することで、分子回転に必要な空間が変化し、強誘電転移温度などの制御が可能になると予想される。そこで本研究では、DB[18]crown-6 の代わりに、DCH[18]crown-6 (DCH[18]crown-6 = *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6) を用いた結晶、(*m*-fluoroanilinium) (DCH[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (**1**) を合成し、その構造および物性について検討したので報告する。

【合成】 結晶 **1** は通常の拡散法により作製した。H 型セルの片方に (*n*-Bu₄N)[Ni(dmit)₂]、もう一方に (*m*-fluoroanilinium)(BF₄) と DCH[18]crown-6 を加え、脱水アセトニトリル中、暗所室温で 1 週間静置し、結晶 **1** を得た。組成の決定は X 線構造解析により行った。

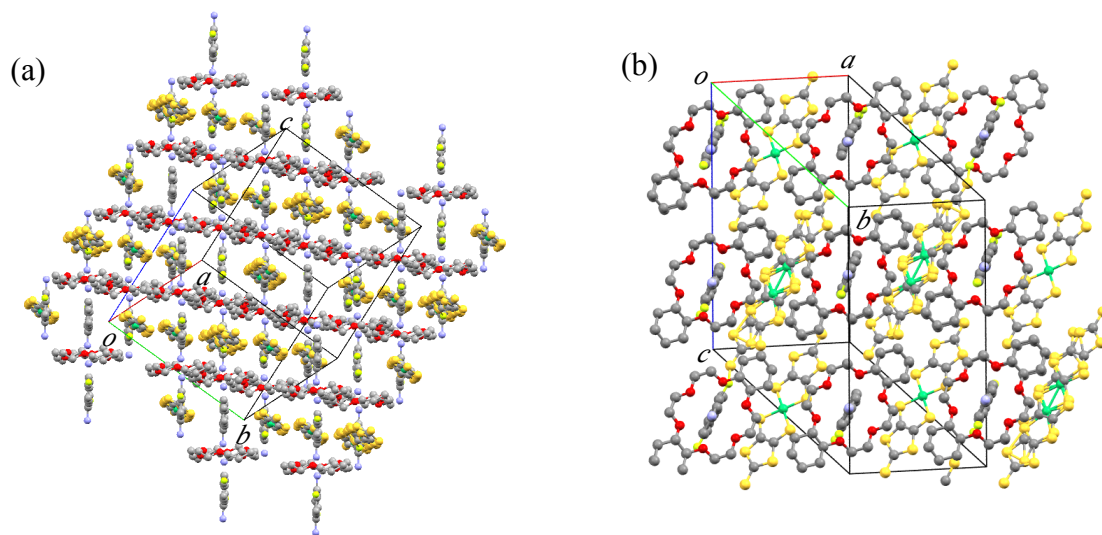


Fig. 1 (a) (011)面に平行に配列した二次元的な超分子カチオン層 (b) 超分子カチオンと、その空隙を埋めるように配列した[Ni(dmit)₂]分子

【結果と考察】 173 Kにおける結晶 **1** の X 線構造解析の結果を Fig. 1 に示す。晶系は triclinic、空間群は *P*-1 であった。結晶 **1** には結晶学的に独立な *m*-fluoroanilinium が 3 分子、DCH[18]crown-6 が 3 分子、[Ni(dmit)₂] が 3 分子存在した。*m*-fluoroanilinium と DCH[18]crown-6 は、交互に積層してサンドイッチ型構造を形成していた。*m*-fluoroanilinium の窒素原子とクラウンエーテルの酸素原子間の水素結合により超分子カチオンが形成され、超分子カチオンは一方向に一次元的なカラムを形成していた (Fig. 2)。さらにこの一次元カラムが平行に配列して二次元的な超分子カチオン層を形成していた (Fig. 1(a))。DCH[18]crown-6 は平面的な構造をとり、*m*-fluoroanilinium 分子の回転に対して有効な空間が形成していた。*m*-fluoroanilinium 分子には、窒素原子が上下からサンドイッチされているそれぞれのクラウンエーテルに包接されることによる、2 種類の配置に対するディスオーダーが見られた。また 3 分子のうち 1 分子の *m*-fluoroanilinium 分子は flip-flop 運動に起因すると考えられる激しいディスオーダーを示した (Fig. 2)。[Ni(dmit)₂] 分子はこの二次元的なカチオン層が形成する空隙を埋めるように結晶内に存在し (Fig. 1(b))、一次元的な相互作用で配列していた (Fig. 3)。当日はこの結晶構造と誘電性および磁性の相関について報告する。

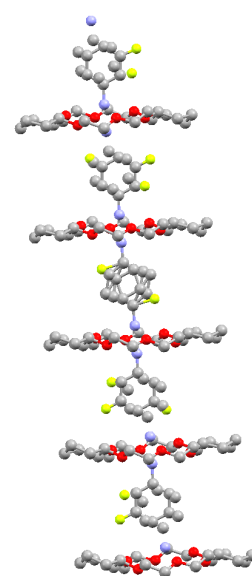


Fig. 2 超分子カチオン部位のカラム構造

【参考文献】

1. T. Akutagawa *et al*, *Nature Materials*, **8**, **2009**, 342.

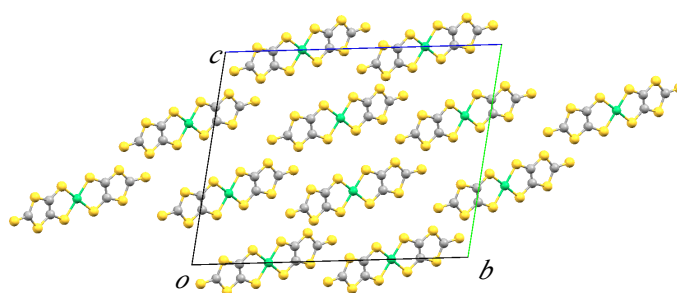


Fig. 3 アニオン部位の配列

(DABCO)²⁺[Ni(dmit)₂]₂(CH₃CN)₂ の結晶構造と物性

(1. 北大院環境科学・2. 北大電子研・3. 東北大多元研)
宮原正樹¹, 久保和也^{1,2}, 野呂真一郎^{1,2}, 芥川智行³, 中村貴義^{1,2}

Crystal Structure and Physical Properties of (DABCO)²⁺[Ni(dmit)₂]₂(CH₃CN)₂

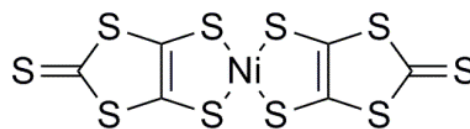
(1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University. 2. Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University. 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

M. Miyahara¹, K. Kubo^{1,2}, S. Noro^{1,2}, T. Akutagawa³, T. Nakamura^{1,2}

【序】 Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 分子は、窒素原子の非共有電子対が分子内の二カ所に存在する。そのため、この分子をプロトン化することにより、0 価か



DABCO



[Ni(dmit)₂]

ら+2 価までの電荷を有する分子を得ることができる。DABCO 分子は、この特長を生かし、様々な機能性材料の構成分子として利用されている。例えば、有機結晶 [DABCO-H⁺]₂I⁻ は、結晶内で 1 価の DABCO カチオンが分子内の N-N 軸方向に一次的に配列した構造を持つ。結晶内で隣接する DABCO 分子の窒素原子間でプロトン移動が可能となる。その結果、プロトン移動による双極子モーメントの反転が電場下でおこり、強誘電転移を起こすことが知られている[1]。DABCO 分子のもう一つの特徴として、分子がカチオン性であるため、様々な機能を有するアニオン分子からなる単結晶を得る事ができる事があげられる。例えば、[Ni(dmit)₂]⁻ アニオンは (dmit²⁻ = 2-thio-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) は $S = 1/2$ を有するため、分子磁性体の構成分子となりうる。また、[Ni(dmit)₂]₂ 分子の部分酸化体は分子性導体としても機能する。従って、このような機能性を有するアニオン分子と DABCO 分子を組み合わせることにより、複合的な機能を発現する有機結晶の構築が可能となるはずである。本研究では、二価の DABCO カチオンと [Ni(dmit)₂]⁻ 分子からなる塩、(DABCO)²⁺[Ni(dmit)₂]₂(CH₃CN)₂ (**1**) を合成し、その結晶構造ならびに物性について検討したので報告する。

【合成】 [DABCO²⁺][BF₄]₂ と (Bu₄N)[Ni(dmit)₂] のアセトニトリル溶液を、H 管内で 1 週間、25°C で拡散させることにより、黒色板状の結晶 **1** を得た。結晶の組成の決定は元素分析および X 線結晶構造解析により行った。

【結果】 -100°Cで測定した結晶 **1** の X線構造解析の結果を図 1 に示す。晶系は Triclinic、空間群は $P-1$ であった。結晶 **1** には、結晶学的に独立な DABCO²⁺ 二分子、[Ni(dmit)₂] およびアセトニトリル分子がそれぞれ4分子ずつ存在した。結晶内には、[Ni(dmit)₂]分子の二量体が a 軸方向に積層して形成された column A と、[Ni(dmit)₂]分子が face-to-face 相互作用で、 a 軸方向に積層した column B が存在し、column A と column B が b 軸方向に交互に配列した構造を構築していることが分かった。この column A, B 内の隣接する[Ni(dmit)₂]分子には、硫黄原子の van der Waals 半径の和 (3.7 Å) より短い硫黄原子間距離が多数見られた。しかし、column A と B の間には、このような硫黄原子による分子間相互作用は見られなかった。従って、 a 軸方向に二種類の異なる一次元的な分子間相互作用があることが示唆された。また、column A, B は c 軸方向にも、[Ni(dmit)₂]分子の末端チオンの硫黄原子どうしの相互作用がみられ、結晶全体で ac 面に平行な方向に、二次元的なアニオン層を形成している(図 2)。図 3 に、DABCO 分子とアセトニトリル分子の配列を示す。DABCO 分子とアセトニトリル分子は、column A, B から形成される空隙を埋めるように、結晶内に配列していた。DABCO 分子の窒素原子に向かって、アセトニトリル分子の窒素原子が配向し、その N-N 間距離は 2.823 – 2.866 Å であり、一般的な N-H…N 間水素結合とほぼ一致する。従って、DABCO 分子 1 分子にアセトニトリル分子 2 分子が水素結合している。当日は、この構造をもとに、結晶 **1** の誘電性および磁性について議論する。

【参考文献】

[1] M. Szafranski *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 6779.

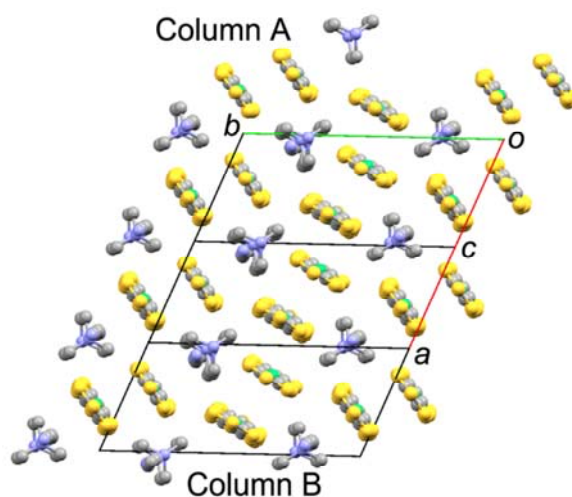


図 1 結晶 **1** の構造

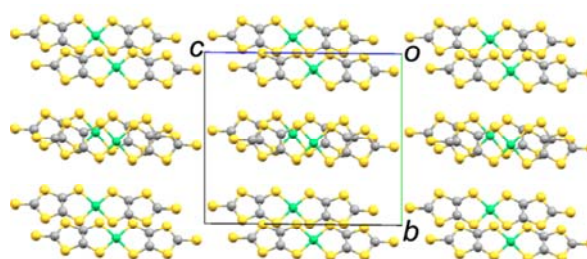


図 2 結晶 **1** 内における [Ni(dmit)₂] アニオン分子の配列

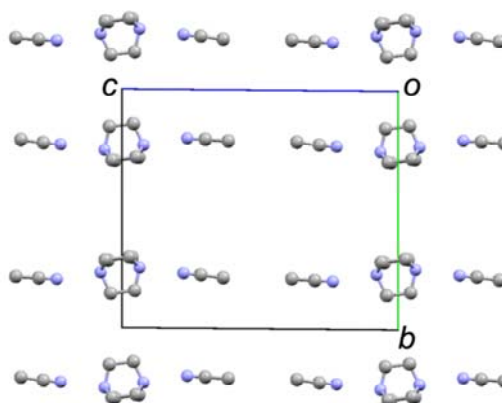


図 3 結晶 **1** 内における DABCO カチオンとアセトニトリル分子の配列

3P033

LaInO₃:Pr³⁺の時間分解発光分光：バンド間励起で生成したキャリアが局在したドーパントに移動する過程

(学習院大理) 下條英明, 高屋智久, 岩田耕一, 森裕貴, 森大輔, 稲熊宜之

Time-resolved emission spectroscopy of LaInO₃:Pr³⁺: transfer of carriers generated by inter-band excitation to localized dopant

(Gakushuin University) Hideaki Shimojo, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, Yuki Mori, Daisuke Mori, Yoshiyuki Inaguma

【序】 ペロブスカイト型酸化物である LaInO₃ の La を 0.1 から 5% 程度の Pr³⁺ で置換した LaInO₃:Pr³⁺ [1,2] に 250 nm 付近の紫外光を照射すると、緑白色の発光を示す。この発光のスペクトル幅は狭く、発光が孤立した原子（イオン）に由来することを示している。LaInO₃:Pr³⁺ は次世代ディスプレイのための蛍光物質として期待されているが、その発光機構の詳細には未知の部分が多い。

LaInO₃:Pr³⁺ に紫外光を照射すると、ホストである LaInO₃ のバンド間遷移によって伝導帯と価電子帯に電子とホールがそれぞれ生成する。これらの非局在した電子とホールは、次に局在化したドーパントである Pr³⁺ に移動する。電子とホールが同一のドーパント上に移動すると Pr³⁺ イオンの励起状態が生成し、両者の再結合（脱励起）にともなって Pr³⁺ イオンが発光する。伝導帯と価電子帯に非局在化したキャリアが、どのようにして局在したドーパントの電子励起状態を形成するのかは、興味深くかつ重要な問題である。われわれは、このキャリア移動および局在化過程をピコ秒時間分解発光分光法によって測定した。ドーパント濃度を変化させた 6 種類の試料の測定結果をもとに、キャリア移動の機構について議論した。

【実験】 試料である粉末状の LaInO₃:Pr³⁺ を、チタンサファイア発振器でシードした増幅器（コヒーレント Legend Elite F-HE）の 3 倍波（波長 266 nm, 繰り返し周波数 1 kHz, パルス幅 130 fs, 平均出力 1 mW 未満）で光励起した。試料からの発光を集光してイメージング分光器（焦点距離 30 cm）で分光し、ストリークカメラ（浜松ホトニクス C11200）で検出した。

【結果】 紫外光の照射によって生成したキャリアが局在化して Pr³⁺ の発光が始まる様子を時間分解発光スペクトルによって記録した。Pr³⁺ の濃度が 0.5 % のときに得られた時間分解発光スペクトルを図 1 に示す。光励起直後には 400 から 500 nm にわたって幅の広い発光帯が観測される。しかし、光励起後 20 ps から 40 ps にかけて 500 nm 付近に 3 本の幅の狭い発光線が現れ、100 ps 後にこれら 3 本の発光線の強度がほぼ一定となる。3 本の位置は、定常

発光スペクトルで測定された Pr^{3+} の発光線の位置と一致している。 Pr^{3+} がドーピングされていない試料では、幅の広い発光帯のみが観測された。 時間分解発光スペクトルで観測された 500 nm 付近の 3 本の発光線は、 Pr^{3+} からの発光線であると帰属される。 一方、幅の広い発光帯は、ホストである LaInO_3 からの発光である。 この発光帯の強度の減衰は、 LaInO_3 でのキャリアの減衰を示す。

記録された時間分解発光スペクトルから Pr^{3+} の発光強度の時間依存性を求め、立ち上がりの時定数を算出した。 0.1 から 1% の Pr^{3+} を含む試料での立ち上がりの時定数を図 2 に示した。 ホストである LaInO_3 からの幅の広い発光帯の減衰は、二重指数関数でよく再現できた。 図 2 には、 LaInO_3 の発光の短い方の減衰時定数の Pr^{3+} 濃度依存性もあわせて示してある。 ドーパントである Pr^{3+} の濃度が増大すると、 Pr^{3+} からの発光の立ち上がりの時定数が減少し、 LaInO_3 からの発光の減衰の時定数が増大することが分かる。

実験の結果は、最初にホールが Pr^{3+} に高速で移動して Pr^{4+} を形成し、 LaInO_3 中のホールの濃度が減少することを示唆している。 LaInO_3 でのホールの濃度が減少すると電子との再結合が遅くなり、幅の広い発光帯の減衰時間が長くなる。 ドーパント濃度が増加するとこの傾向が顕著になる。 さらに、ドーパント濃度が増加すると Pr^{4+} の濃度が増加するので、電子が Pr^{4+} を見出すのが容易になり、電子の Pr^{4+} への移動によって Pr^{3+} の励起状態が生成して Pr^{3+} が発光する速度が大きくなる。 $\text{LaInO}_3:\text{Pr}^{3+}$ のピコ秒時間分解発光スペクトルの濃度依存性から、ホストからドーパントへのキャリア移動の詳細が明らかになりつつある。

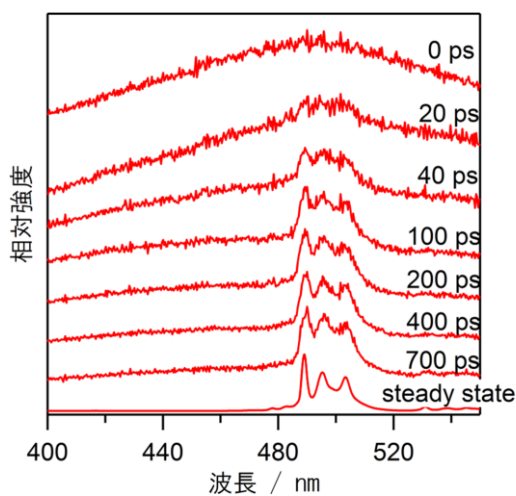


図 1 $\text{LaInO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0.5%) の時間分解発光スペクトル。

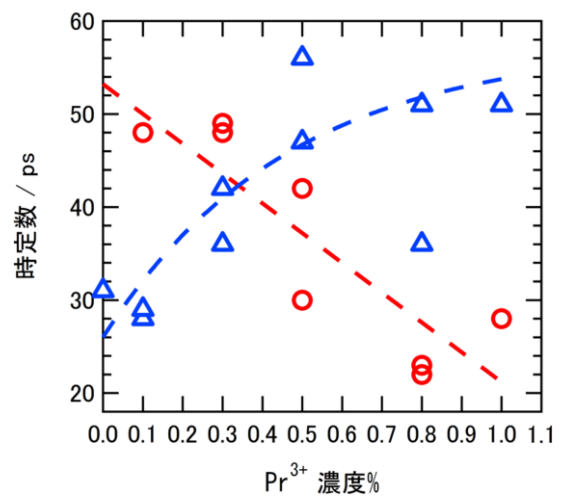


図 2 $\text{LaInO}_3:\text{Pr}^{3+}$ におけるドーパント発光の立ち上がり (○) および幅の広い発光帯の減衰の短い時定数 (△) の Pr^{3+} 濃度依存性。

【文献】

1. Y. Inaguma, T. Tsuchiya, Y. Imade, M. Yoshida, and T. Katsumata, Abstract of the 15th *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter* (2008), p488.
2. X. Liu and J. Lin, *Solid State Sci.* **11**, 2030 (2009).

パルス ELDOR-NMR 法による同位体置換
ジフェニルニトロキシド分子内のスピン量子状態制御

(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}

Quantum state manipulation of molecular spins by using isotope-labeled
diphenylnitroxide derivatives in single crystals

(¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Graduate School of Science, Osaka University, ³Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ⁴FIRST-Quantum Information Processing Project) Ayaka Tanaka¹, Kazunobu Sato^{1,4}, Tomohiro Yoshino¹, Shinsuke Nishida¹, Shigeaki Nakazawa^{1,4}, Robabeh Rahimi¹, Kazuo Toyota^{1,4}, Daisuke Shiomi^{1,4}, Yasushi Morita^{2,4}, Masahiro Kitagawa^{3,4} and Takeji Takui^{1,4}

【序】我々は、分子スピン量子コンピュータ/量子情報処理技術 (QC/QIP) の開拓を目指し、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。スピン量子ビットを用いる QC/QIP において、操作可能な核種の増加や、それに伴う制御技術の精密化は、開発・改良の余地を多く残している。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提案してきた[3]。分子スピンを量子ビットとして使用するためには、緩和時間内で多くの操作が必要となるため、操作時間の短縮は重要である。高強度の RF パルスを用いたパルス ENDOR 法による核スピンの量子状態制御と比較し、MW パルスを用いた核スピンの状態変換では、高周波数を用いる分だけ変換にかかる時間の大幅な短縮が見込めるため、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、同位体置換ジフェニルニトロキシド 2 種 (図 1. 分子 1、2) 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。

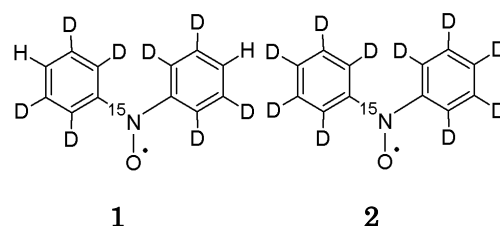


図 1. 同位体置換ジフェニルニトロキシド

【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

と**2**を、それぞれ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2(a)~(c)に、静磁場を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。

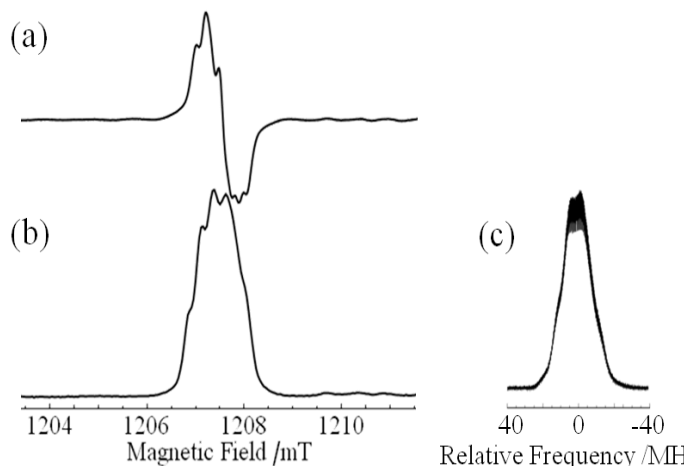


図 2. 分子 **1** の単結晶 ESR スペクトル(a)、FID 検出磁場掃引 ESR スペクトル(b)、FID 検出周波数掃引 ESR スペクトル(c)

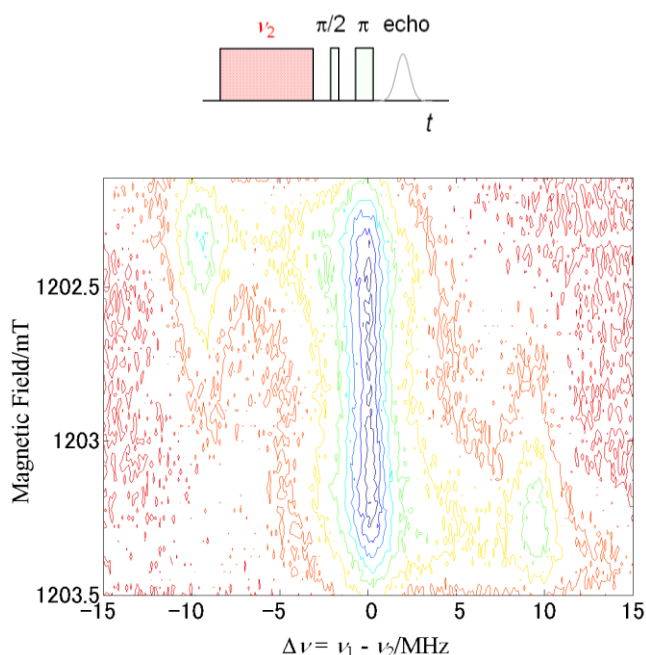


図 3. 静磁場を **b** 軸方向に配向させた時の分子 **1** のエコー検出 2D-ELDOR-NMR スペクトル

図3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 (ν_2) 掃引スペクトルの磁場依存性を示した。低磁場側では低周波数側に、高磁場側では高周波数側にシグナルが現れている。これは、各磁場で観測している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しているものであり、近傍の異なる遷移が誘起されることを示している。スペクトルの帰属とELDOR効果の定量的な解析を進めることにより、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。

【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).

非対称一次元チャネルを有する結晶中でのプロトン伝導

(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) 宮崎賢太郎¹, 景山義之², 丸田悟朗², 武田定²

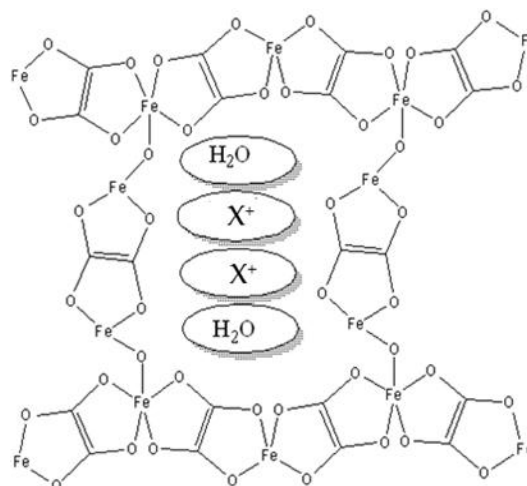
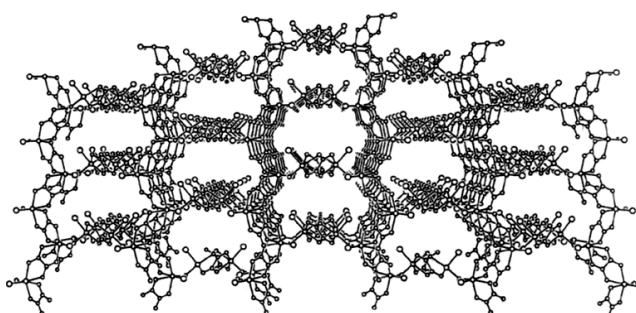
Proton conduction in microporous crystal with one-dimensional asymmetric channel

(Hokkaido Univ.) Kentaro Miyazaki, Yoshiyuki Kageyama, Goro Maruta,
Sadamu Takeda

【序】生体内にはプロトンポンプと称される、プロトン濃度勾配を発生させるタンパク質がある。本研究ではこのようなプロトン濃度勾配を人工的に作り出すことを目的としている。電圧等の外部刺激を与え、非対称なポテンシャル全体の傾きを変化させると、片方に微粒子が集まるという現象が、理論的に可能であると過去に報告されている(文献¹)。今回とりあげた高分子型錯体の Li⁺塩と NH₄⁺塩の空間群は Fdd2 であり、対称心がない非対称一次元チャネルを有している。この構造がプロトンの移動における、ポテンシャル勾配の非対称性を作り出すと考えている。また、プロトン濃度勾配を作り出すには、ポテンシャル勾配のどちらの向きにも、ランダムに素早くプロトンが移動できる必要がある。そこで、今回は試料に対して様々な温度、湿度で複素インピーダンス測定を行い、プロトンの動的挙動を調べた。

【実験】試料の合成は文献²を参考に行なった。市販の試薬を水に溶かし、恒温槽に静置した。ゆっくり溶液を蒸発させることで試料を得た。試料の同定には粉末 X 線回折を用いた。錯体結晶のチャネル中に存在する水分子は、熱重量測定を行うことで、その水分量を確かめた。複素インピーダンス測定は、

LCR メーターを用いた。LCR メーターに接続する測定容器は密閉可能で、容器の周りに温度コントローラー付きの電熱線を巻きつけて容器の外部から加熱し、温度コントロールを行った。測定容器上部には開閉可能な穴があり、そこから、市販の加湿器を用いて加湿、乾燥窒素ガスを用いて除湿し、湿度コントロールを行った。容器内には温度湿度センサーを取り付けてあり、測定試料の実際の温度と湿度が測定可能となっている。実験中は測定容器を大きめのデュワー瓶に入



{(X)₂(Fe₂O(ox)₂Cl₂) · pH₂O}_n (X = NH₄, Li; p = 2, 4)の結晶構造と部分構造式(ox: シュウ酸イオン)

れ、断熱材を詰めることで、外気の温度の影響を少なくした。また、今回の試料は酸性が強く、金属を腐食するので、対策として電極には白金を用いた。粉末試料をペレットに成形し測定を行った。40°C、58°C、75°Cの三点の温度に対し、様々な相対湿度の条件で測定を行った。得られた測定結果に対し、ナイキスト線図を描き、円弧フィッティングを施すことで直流抵抗値を得た。得られた抵抗値から比抵抗値を算出し、それぞれの水蒸気量に対してプロットし、解析を行った。このような実験を行う中で、複素インピーダンス測定時の印加電圧によって、測定結果に変化が見られることがわかった。そこで、温度湿度の条件はほぼ同じで、印加電圧だけを変化させ連続して測定を行い、印加電圧の効果についても調べた。印加電圧を10 mVと2 Vの2種類と定めた。始めに10 mVで数回、時間を空けずに2 Vで数回、最後にもう一度10 mVで数回測定を行い、印加電圧の違いによる効果を調べた。同様の実験を、プロトン伝導を示すNafionに対しても行い、試料の結果と比較した。

【結果】両塩の熱重量測定の結果が Fig.1 である。昇温速度は10 °C / min で行った。両塩共にチャンネル中の水分子は140°Cまでには抜け切ることがわかった。また、今回の実験温度範囲内(40°C~75°C)においても、水がチャンネル中から抜け始めようとしていることがわかった。

比抵抗値の相対湿度依存性を Fig.2 に示した。縦軸には比抵抗の対数を、横軸には相対湿度とった。NH₄⁺塩では40°C、58°C、75°Cとどの温度でも指数関数的な依存性を示した。つまり、水蒸気量の増加に伴い、比抵抗値が桁違いに小さくなっていることがわかった。しかし、温度依存性に関しては、どの温度もほぼ同じ傾きと切片を持っていることがわかった。このように、チャンネル中のプロトン伝導が湿度に鋭敏に反応し、高湿状態でごく小さい比抵抗を示し、さらには指数関数的な依存性を示したのは非常に面白い結果であるといえる。

(1) R. Dean Astumian *SCIENCE* **1997**, 276, 917–922.

(2) Donatella Armentano, Giovanni De Munno, Francesc Lloret, Andrei V. Palii, and Miguel Julve *Inorg. Chem.*, **2002**, 41 (8), 2007–2013

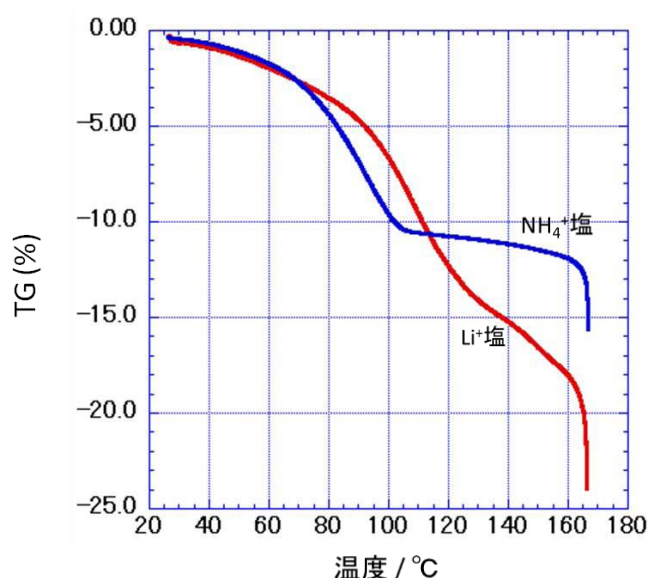


Fig.1 両塩のTG測定の結果

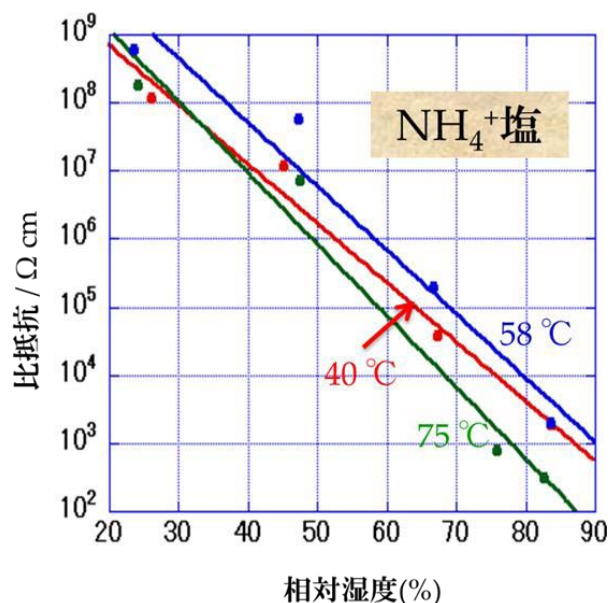


Fig.2 NH₄⁺塩の比抵抗値の相対湿度依存性

3P-036

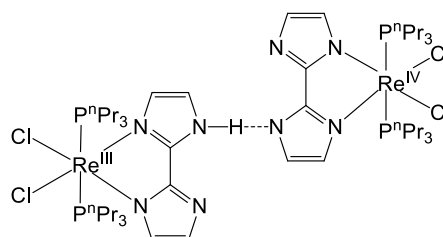
ESR 分光法を用いた混合原子価レニウム二核錯体の電子状態 およびスピンドイナミクス

(阪市大院理¹・東京理科大院理²・FIRST³) 山根健史¹、佐藤和信^{1,3}、杉崎研司¹、
豊田和男^{1,3}、塩見大輔^{1,3}、吉澤真²、田所誠²、工位武治^{1,3}

An Electronic Structure and Spin Dynamics of a Binuclear Rhenium Complex with Biimidazolate Ligands in a Mixed-Valence State as Studied by ESR Spectroscopy

(Osaka City University¹, Tokyo University of Science², FIRST-Quantum
Information Processing Project³) Takeshi Yamane¹, Kazunobu Sato^{1,3}, Kenji
Sugisaki¹, Kazuo Toyota^{1,3}, Daisuke Shiomi^{1,3}, Makoto Yoshizawa², Makoto
Tadokoro², and Takeji Takui^{1,3}

【序】プロトンと電子が連動する同期移動は、活性プロトンポンプを用いた ATP 合成やシトクロム *c* による電子伝達など、生体系において重要な過程である[1,2,3]。しかし、その機構は未だ十分には解明されておらず、生物科学だけでなく物質科学の面からも興味を持たれる。プロトン-電子同期移動に関連した量子的共同現象は、物質の多機能性という観点からも顕著な注目を集めている。ビイミダゾレート金属錯体は、配位子間の「相補的」水素結合が関係して様々な配位ネットワークを形成し、量子的共同多機能性に対するモデル化合物の一例である。今回、我々はレニウム二核錯体 $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{Hbim})]$ $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{bim})]$ **1** の単結晶 ESR スペクトルを測定し、スペクトルの動的現象の解明を行った。



1

【実験】 ESR 測定は、マイクロ波輻射場を静磁場に対して垂直、或いは平行方向に照射することが可能なデュアルモード共振器を装着した Bruker BioSpin 社(ドイツ)製 ESP300/350 (X-band CW-ESR 分光器) を用いて、ヘリウム温度で行った。温度制御には、Oxford 社製 ESR910 ヘリウム移送式温度コントローラを用い、単結晶 ESR スペクトルの角度依存性には単軸ゴニオメーターを用いた。ESR スペクトルの解析には、MATLAB のツールボックスである EasySpin(Ver. 4.0.0)[4]を利用して、磁気的パラメータを決定した。

【結果と考察】錯体 **1** はビイミダゾレートレニウム二量体とは異なる構造を取り、一つのプロトンがレニウム錯体間の水素結合に参与する[5]。図 1 に、3.1 K において観測した錯体 **1** の単結晶 ESR スペクトルを示す。単結晶を静磁場に対して回転させることにより、ESR スペクトルの角度依存性を観測した。ESR スペクトルには、レニウム金属の核スピン $I =$

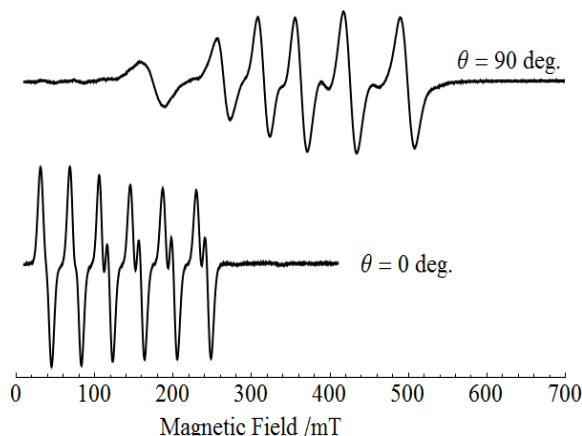


図 1 3.1 K で観測した単結晶 ESR スペクトル
(マイクロ波垂直励起モード)

5/2 に由来する 6 本の超微細結合分裂が 2 種類観測され、2 種類は結晶サイト対称性に由来するものではなく、極低温において磁氣的に非等価な金属中心を持つ 2 つのレニウム錯体が存在することがわかった。これは、錯体 **1** が混合原子価錯体であることを直接示唆するものである。レニウム錯体の ESR スペクトルの角度依存性は、 g テンソルと超微細結合テンソルの異方性を考慮することにより、説明することができる。静磁場と平行方向にマイクロ波振動磁場を照射する平行励起 ESR 法により超微細禁制遷移を許容遷移化した ESR スペクトルを観測した。通常の垂直励起 ESR スペクトルと併せて角度依存性を解析することにより、レニウム金属の核四重極子テンソルを含む磁氣的パラメータの決定を進めている。

極低温において観測される 2 種類の磁氣的に非等価な ESR スペクトルは、温度の上昇に伴い、約 18K で両者が可逆的にマージし、磁氣的に区別することが困難となる。これは、熱励起による速いプロトン移動のために 2 種の混合原子価錯体 $\text{Re}^{\text{III}}-\text{Re}^{\text{IV}}$ と $\text{Re}^{\text{IV}}-\text{Re}^{\text{III}}$ の局在化状態が平均化した、thermally stimulated elementary process で説明できる。ESR 線幅の温度依存性より、局在化状態間の活性化エネルギーを $\Delta E = 24 \text{ cm}^{-1}$ と見積もった。分子軌道計算を行うことにより、詳細な電子状態の解明を行い、錯体 **1** のプロトン-電子の連動系のダイナミクスについて考察する。

[1] M. Y. Okamura, G. Feher, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 861-896.

[2] P. J. P. Williams, *Nature* **1995**, *376*, 643.

[3] S. Iwata, C. Ostermelter, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, *376*, 660-669.

[4] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-45.

[5] M. Tadokoro, T. Inoue, S. Tamaki, E. Fujii, K. Isogai, H. Nakazawa, S. Takeda, K. Isobe, N. Koga, A. Ichimura, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938-5942.

LIVT 挙動を示す Co 単核錯体の ESR による研究 (2)
 (阪市大院・理¹、九大先導研²) 田代 惇¹、金川 慎治²、
 佐藤 治²、手木 芳男¹

A light-induced valence tautomerism (LIVT) of the cobalt
 mononuclear complex (2)
 (Osaca City University¹, Kyushu University²) Atsushi Tashiro¹,
 Shinji Kanegawa², Osamu Sato² and Yoshio Teki¹

【序】光誘起原子価互変異性 (Light Induced Valence Tautomerism 以下 LIVT) をおこす物質は、分子デバイスや光スイッチ、光センサーの役割を果たす見込みがある。我々の以前の研究により、コバルト複核錯体の LIVT について ESR を用いて研究を行った結果、LIVT が 2 段階機構である可能性が見出された [1]。すなわち配位子-金属間電荷移動とスピントロクロオーバーが同時ではなく、段階的に起こる過程が存在する可能性がある。今回、これらの知見をより深める目的で、コバルト単核錯体 $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

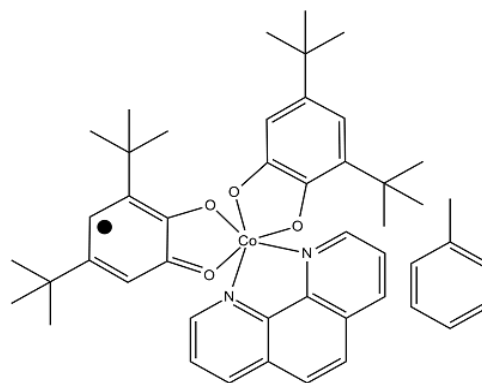


図 1. $[\text{Co}(\text{phen})(3,5\text{-DTBSQ})(3,5\text{-DTBCat})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

(phen = 1,10-phenanthroline, 3,5-DTBCat = 3,5-di-*tert*-butyl-catechol, 3,5-DTBSQ = 3,5-di-*tert*-butyl-semiquinone) の LIVT をセミキノラジカル配位子の ESR 信号をモニターすることで研究を行った。

【実験】測定はパウダー試料及びブチロニトリル凍結希釈溶媒試料について行い、ナノ秒 Nd:YAG パルスレーザーの倍波 (532 nm) を当ててカテコール配位子からコバルト原子核への電荷移動帯を励起させて LIVT を起こし、ESR 信号の減衰過程とレーザーを遮った後の緩和過程について ESR 信号強度の時間変化を測定した。

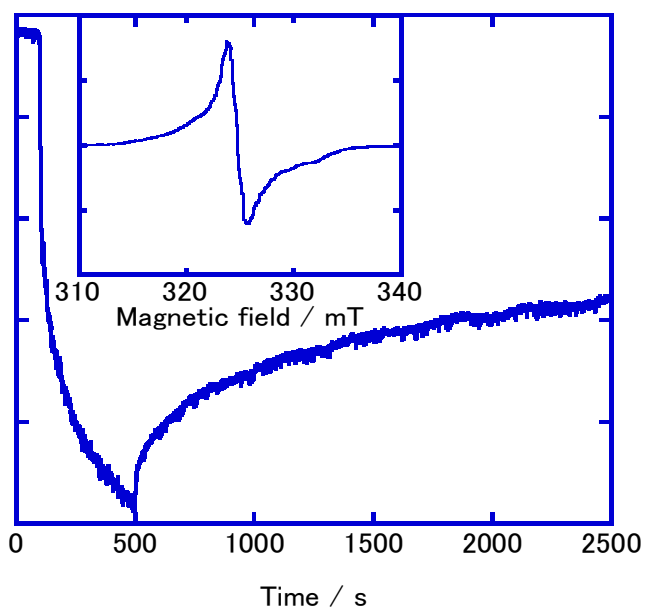


図 2. パウダー試料における ESR 信号と LIVT による信号強度の時間変化

【結果と考察】LIVT が起こるとセミキノンラジカル配位子が二つになり、それらがコバルトの高スピン状態を介して相互作用を起こして ESR 信号が消失する[2-3]。この LIVT による ESR 信号の減衰過程、緩和過程の ESR 信号強度の時間変化を 1 段階機構及び 2 段階機構のそれぞれについて速度論的に解析を行った。1 段階機構を想定した式では一致せず、2 段階機構を想定した式で一致した。右の図 3 はブチロニトリル凍結希釈溶媒試料での、LIVT による ESR 信号強度の減衰過程の時間変化のグラフである。緑色の 1 段階機構を想定したフィッティングに比べて、赤色の二段階機構がより良い一致を示していることがわかる。また、ブチロニトリル凍結希釈溶媒試料ではサンプルがガラスマトリックスとなるために、レーザー光がサンプル内部まで浸透する。これによりパウダー試料で 20%程度だった LIVT 効率がブチロニトリル凍結希釈溶媒では 60%程度まで改善されている。

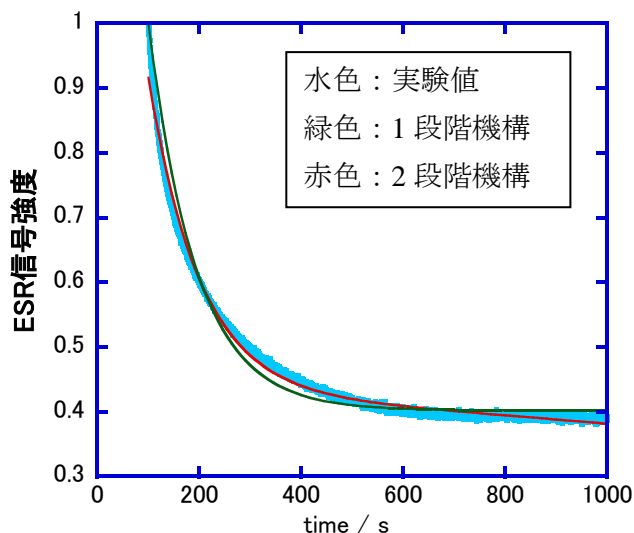


図 3. ブチロニトリル凍結希釈溶媒試料 20 K での LIVT による減衰とその解析

LIVT の温度依存性を調べることにより、速度定数と活性化エネルギーを求めた。右図 4 はパウダー試料における LIVT の緩和過程より求めた速度定数である。30 K 以下の低温領域では、温度依存性がほとんど無くなり、量子トンネル効果による緩和過程が支配的となって速度定数はほぼ一定になる。この時の量子トンネル効果による緩和の速度定数は $k_{QT} = 3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり、30 K 以上の温度依存する部分の緩和過程からみつめた活性化エネルギーは 313 K とであった。

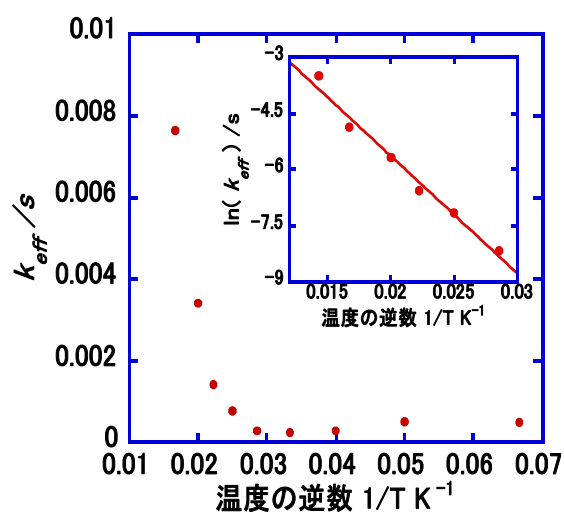


図 4. パウダー試料における LIVT の緩和過程の速度定数の温度依存性

- [1] Y. Teki, M. Shirokoshi, S. Kanegawa, and O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3761
- [2] A. Yamaguchi and K. Agawa, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2142
- [3] R. M. Buchanan and C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4951
- [4] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Seki, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **2001**, 874.
- [5] A. dei, G. Poneti, L. Sorace, *Inorg. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11515

3P-038

π 共役安定有機ラジカルを配位子とするコバルト錯体の合成と 磁氣的性質

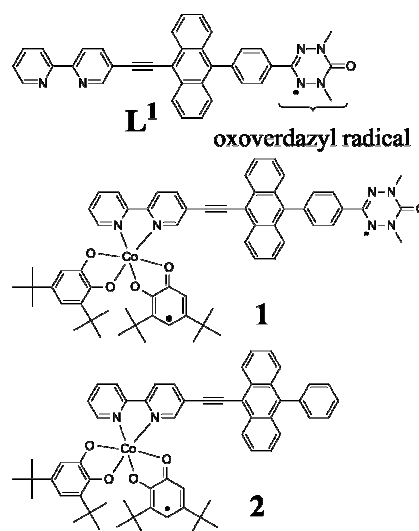
(阪市大院・理) 片山晃一・廣津昌和・木下勇・手木芳男

Synthesis and Magnetic Properties of Co Complexes with an Organic π -Conjugated Stable Radical Ligand.

(Graduate School of Science, Osaka City University)

Koichi Katayama, Masakazu Hirotsu, Isamu Kinoshita, Yoshio Teki.

【序】光を用いた分子のスピンの制御は分子スイッチや分子メモリーへの応用が期待される。特にスピンのクロスオーバー錯体の LIESST 現象や原子価互変異性錯体の LIVT 現象は注目されている。一方で有機物でも光によるスピンの制御が報告されている。その中でもアントラセンと安定ラジカルを連結した骨格を持つ、 π 共役安定有機ラジカルは光誘起スピン整列(励起高スピン状態)¹や電荷分離状態を経由した特異な分極²を示す。そこで光励起高スピン状態をとる π 共役安定有機ラジカルを配位子として用いることで、配位子のスピンの整列性を利用した特異な LIESST 現象や LIVT 現象を期待できる。以前我々は 2,2'-ビピリジン修飾した π 共役安定有機ラジカル配位子(L¹)及び L¹を用いた Fe(II)スピンのクロスオーバー錯体の合成を行い、磁氣的性質を調査した。合成した Fe(II)錯体はスピンのクロスオーバー現象及び LIESST 現象を示した。しかし L¹の光励起高スピン状態との相互作用を確認することができなかった。



そこで本研究は特異な LIVT 現象の発現を目指して、配位子 L¹を原子価互変異性 Co 錯体に組み込んだ錯体[Co(L¹){O₂C₆H₂(t-Bu)₂]₂(1)を合成した。またオキソフェルダジラジカルを持たない配位子(L²)を有する錯体[Co(L²){O₂C₆H₂(t-Bu)₂]₂(2)も合成し性質を比較した。

【実験】配位子 L¹を合成し、NMR、ESR、X線結晶構造解析、時間分解 ESR を利用して基底状態の構造と光励起状態でのスピン整列について調べた。時間分解 ESR は 355 nm の YAG レーザーを使用しブチロニトリル剛体溶媒中 30 K で測定した。錯体 1 はグローブボックス内で[Co₄{O₂C₆H₂(t-Bu)₂]₈]と配位子 L¹のジクロロメタン溶液を室温で 1 日攪拌した後、濃縮してヘキサンを加え濾過することで得た。錯体 2 は配位子 L²を用いて THF 中で合成した。配位子 L¹、錯体 1 及び 2 の UV/vis スペクトル(溶媒：ジクロロメタン)も測定した。

【結果・考察】配位子 L¹ のジクロロメタン溶液の室温 ESR スペクトル(a)及びそのシミュレーション(b)を図 1 に示す。配位子 L¹ の ESR は、フェニルオキソフェルダジルラジカルと同じ値の超微細結合分裂をしめし³、シミュレーションでよく再現できた。このことから SOMO はフェルダジルラジカル部位に存在し、基底状態は二重項であることがわかった。図 2 に光励起後 0.5 μs での配位子 L¹ の時間分解 ESR スペクトル(a)とそのシミュレーション(b)を示す。シグナルパターンは以前我々が報告した光誘起スピン整理を起こす π 共役安定有機ラジカルのもに似ており⁴、ラジカル部分のスピン軌道相互作用によ

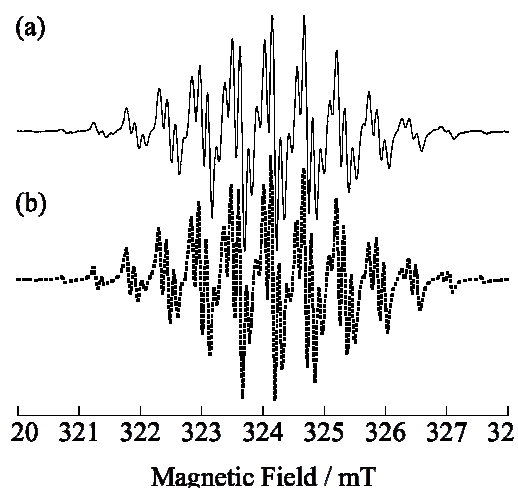


図 1. 配位子 L¹ の ESR スペクトル(a)とそのシミュレーション(b)

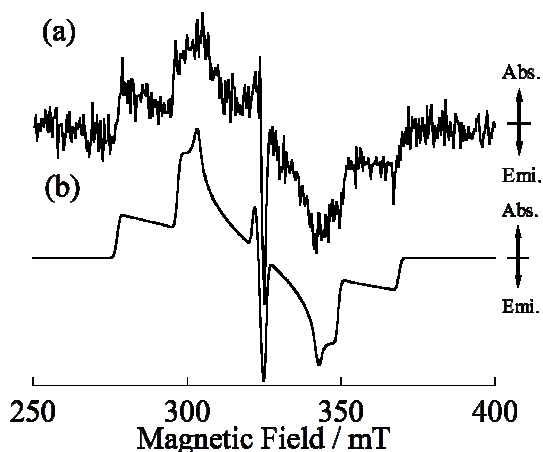


図 2. 配位子 L¹ の時間分解 ESR(a)とそのシミュレーション(b)

図 3 に配位子 L¹、錯体 1 と 2 の UV/vis スペクトルを示す。錯体 1 と 2 の吸収スペクトルに大きな差はなかったが、配位子 L¹ と比較すると、300 nm 付近の ε が 2 倍近くになっており、さらに、長波長側 (> 600 nm) に吸収が見られた。この長波長の吸収帯はコバルトの LMCT に帰属した。[Co(bpy){O₂C₆H₂(t-Bu)₂}₂] 錯体は、300 nm 付近に電荷移動吸収帯(ε = 20000)を持つ⁵。このことから、錯体 1 と 2 では配位子のアントラセンの吸収帯と Co 錯体の吸収が重なって吸収強度が増大したと考えられる。錯体 1 の磁化率のデータも併せて報告する。

って起きる増強系間交差で生じる四重項を仮定して良くシミュレーションできた。これらの結果から配位子 L¹ は光誘起スピン整理を起こし、励起状態は四重項高スピン状態であることがわかった。

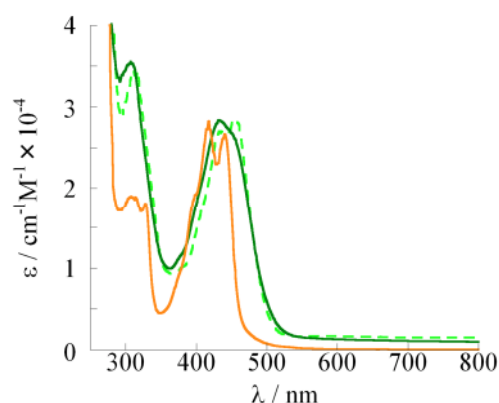


図 3. 配位子 L¹(—)、錯体 1(---)、錯体 2(· · ·) の UV/vis スペクトル

- [1] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 294.
 [2] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 104.
 [3] F. Neugenbauer and H. Fisher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1980, **19**, 725.
 [4] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 381.
 [5] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4951.

3P-039

鉄二核スピנקロスオーバー錯体の動的挙動の解明

(北大院総合化学¹, 北大院理²)

野間 洋人¹, 景山 義之², 丸田 悟朗², 武田 定²

Dynamic Properties of the Iron Dinuclear Spin-crossover Complexes

(Hokkaido Univ.)

NOMA, Hiroto; KAGEYAMA, Yoshiyuki;
MARUTA, Goro; TAKEDA, Sadamu

【序】d軌道に電子を4個から7個持つ遷移金属イオンは配位子場の強さによって高スピン(HS)または低スピン(LS)の状態をとる。錯体の中には温度や光、圧力といった外場でHSとLSの間を行き来させることができるものがあり、このような現象をスピנקロスオーバー(SCO)という。これまで

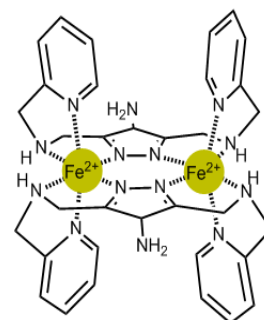


Fig.1 [Fe^{II}₂(PMAT)₂]⁴⁺ ion

発見されているSCO錯体の多くは中心に一つの金属中心を持つが、いくつかの二核SCO錯体も知られている。SCO錯体は前述の外部要因によってスピン転移が可逆的に起こるので、理論的には1分子でONとOFFの状態を表すことができ、情報記録媒体としての応用に期待がもたれている。筆者らはこれまで鉄二核錯体[Fe^{II}₂(PMAT)₂](BF₄)₄・DMF (Fig.1) (錯体1)の動的挙動について研究してきた。錯体1は224Kで[HS-HS]から[HS-LS]へのSCOを起こすことが知られている^[1]。この錯体分子中で2つの鉄原子がそれぞれHSとLSを取るときに、それらがどのような相互作用をもた

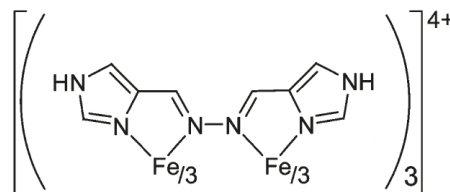


Fig.2 [Fe₂(imidazoleazine)₃]⁴⁺ ion

らしているのか、電子状態が交換しているのかについて固体高分解能NMRを用いて調べた。今回は配位子としてイミダゾールアジンが架橋配位した鉄二核錯体

[Fe₂(imidazoleazine)₃](BF₄)₄ · CH₃NO₂(Fig.2)(錯体2)についても報告する。

【実験】錯体1と、その重水素化合物である [Fe^{II}₂(PMAT)₂](BF₄)₄ · DMF-*d*₇, [Fe^{II}₂(PMAT-*d*₄)₂](BF₄)₄ · DMFを文献^[2]に従って合成した。この2種類の重水素化合物の固体高分解能²H NMRスペクトルを測定した。また、軽水素化合物の誘電率も測定した。さらにIRの温度依存性も調べた。また錯体2を文献^[3]に従って、合成した。この錯体は適切な雰囲気下で育成すれば、単結晶が得られることがすでに報告されており、単結晶NMR測定を用いて精密に動的挙動を探るのに最適だと考えられる。この錯体のブロック状結晶は190Kでスピン転移を起こすが、針状結晶は254Kでスピン転移を起こす。針状結晶は単結晶X線回折による構造解析が困難なためこの違いについても固体NMRを通して解明していきたい。またFePMAT錯体との比較を行い、SCOの性質について考察する。特に錯体2のHSとLSのゆらぎの有無や、起きるならば相互変換の速さは錯体ごとに固有の値を示すのか、それとも同じくらいになるのか調べて考察する予定である。

【結果と考察】錯体1についてはスピン転移温度付近において分子内の2つの鉄の間でHSとLSがゆらいでいることが明らかになった。それ以外の温度域ではそのような挙動は確認できなかった。またIRスペクトル測定(Fig.3)でも、SCOの様子を確認することができた。その他の結果については当日報告する。

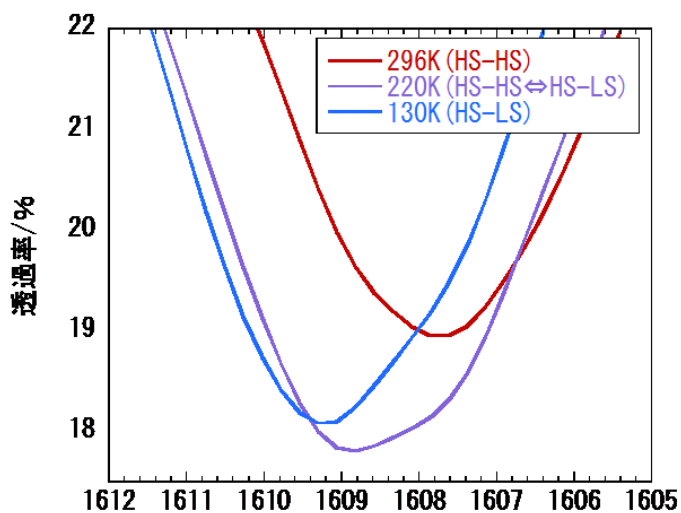


Fig.3 錯体1のIRスペクトルの温度変化

[1] Marco H.Klingere et al. *Chem. Commun.*, (2005), 987-989.

[2] Marco H.Klingere et al. *Chem. Eur. J.* (2005), 11, 6962-6973.

[3] Yukinari Sunatsuki et al. *Coord. Chem. Rev.* (2010) 254 1871-1881

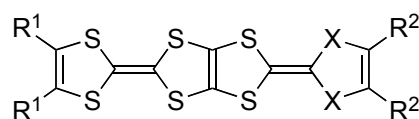
テトラメチル-TTP 塩の構造と物性

(愛媛大院理工¹, 東工大院理工²) 河野 秀平¹, 原田 優作¹, 白旗 崇¹,
川本 正², 森 健彦², 御崎 洋二¹

Structures and properties of tetramethyl-TTP (TMTTP) salts

(Ehime Univ.¹, Tokyo Institute of Tech.²) Shuhei Kohno¹, Yusaku Harada¹,
Takashi Shirahata¹, Tadashi Kawamoto², Takehiko Mori², Yohji Misaki¹

【序】これまで当研究室ではテトラチアフルバレン(TTF)を二量化したBDT-TTP誘導体を合成し、様々な電子受容体とのCT錯体、ラジカルカチオン塩の構造と物性について検討を行い、多くの伝導性錯体が二次元的な分子配列をとり低温まで金属的な伝導性を示すことを明らかにしてきた^[1]。その中で、BDT-TTP系導体のドナー分子配列は置換基の影響を大きく受けることが示唆されてきた。例えば、ジメチル体であるDM-TS-TTPやシクロペンテン環が縮環したCP-TTPはβ型分子配列を与えるのに対し、シクロヘキセン環が縮環したCH-TTPではκ型分子配列を与えることが知られている^[2-4]。置換基の分子配列および物性に与える影響に関するさらなる知見を得るために、BDT-TTPに置換基として4つのメチル基を導入したTMTTPに着目した。TMTTPはこれまでのTTPの合成法が適用できなかったため合成が困難とされてきたが、今回合成に成功し八面体アニオンを対イオンとするラジカルカチオン塩の単結晶育成に成功した。新規TMTTP塩の電気伝導度測定、X線結晶構造解析、バンド計算を行い検討したので報告する。



$R^1 = H, R^2 = H, X = S$: BDT-TTP

$R^1 = Me, R^2 = H, X = Se$: DM-TS-TTP

$R^1-R^1 = (CH_2)_3, R^2 = H, X = S$: CP-TTP

$R^1-R^1 = (CH_2)_4, R^2 = H, X = S$: CH-TTP

$R^1 = Me, R^2 = Me, X = S$: TMTTP

【結果と考察】TMTTPの合成はScheme 1に従って行き、チオン1と大過剰のケトン2 (30モル当量)を亜リン酸トリメチルによりクロスカップリングさせることにより、5.9%の収率で得られた。電解結晶法によりラジカルカチオン塩の作製を検討し

Scheme 1
たところ、八面体アニオンのPF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆を対イオンとする塩を茶色板状晶として得ることに成功した。電気伝導度測定はこれらの4つの塩の単結晶で行い、それぞれ四端子法で測定した(Figure 1)。PF₆, AsF₆塩はそれぞれ390, 370 S cm⁻¹と高い伝導性を示した。それらの塩の抵抗の温度依存性は共に金属的であり、マイクロクラックによる抵抗の飛びがあるが約10 Kまで金属状態を保持することが分かった。SbF₆, TaF₆塩についても、それぞれ室温で790, 990 S cm⁻¹と高い伝導性を示した。こちらの塩も抵抗の温度依存性は共に金属的であるが、それぞれ135, 57 Kまでの測定と

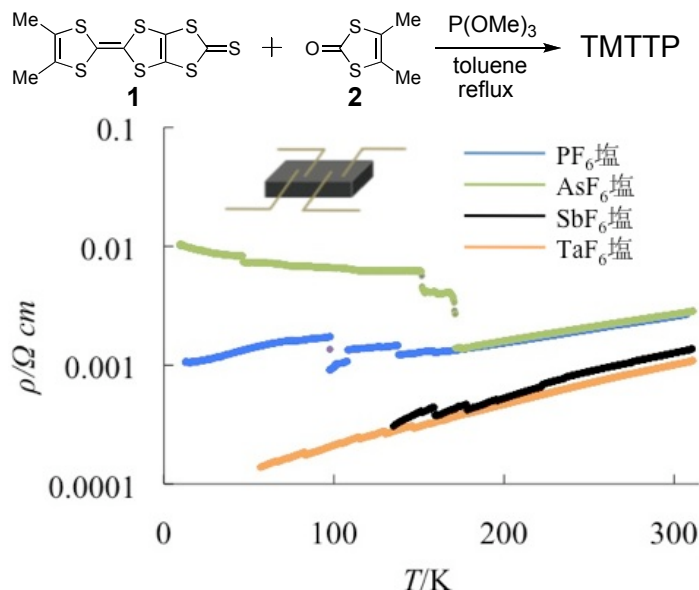


Figure 1. TMTTP 塩の電気伝導度

なっており、低温では結晶の質が悪いために測定できていない。

PF₆, AsF₆ 塩の X 線結晶構造解析を行い、Table 1 にその結晶パラメータを示す。PF₆, AsF₆ 塩は互いに同型で、ドナーアニオン比はいずれも 2:1 である。ドナー分子は結晶学的に一分子独立である。a 軸方向にカラムを形成しており、ドナー分子配列は β 型の分子配列を与えている(Figure 2)。

PF₆, AsF₆ 塩において拡張ヒュッケル法による重なり積分値の計算を行ったところ、両者の重なり積分値に大きな違いはみられなかった。PF₆ 塩において積層方向の重なり積分値は $a1 = 24.4$, $a2 = 24.6 \times 10^{-3}$ であり、ユニフォームにスタックしている事が分かった。このことは $a1$, $a2$ 共に分子長軸方向のずれが、それぞれ

1.59, 1.51 Å、面間距離が 3.53, 3.52 Å と同程度であることと一致する。一方、分子短軸方向では $b = -5.95$, $p = -0.63$, $q = -0.27 \times 10^{-3}$ と重なり積分値は積層方向の約 1/4 となっており、弱い相互作用しか存在しないことが示唆される。このことから、擬一次元的な相互作用が存在している事が分かった。これらの塩のバンド構造などの詳細は当日報告する。

Table 1. TMTTP 塩の結晶パラメータ

Compound	(TMTTP) ₂ PF ₆	(TMTTP) ₂ AsF ₆
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> / Å	7.046(3)	7.040(2)
<i>b</i> / Å	7.412(3)	7.426(2)
<i>c</i> / Å	19.270(8)	19.425(7)
α / °	77.46(2)	77.086(12)
β / °	87.00(3)	86.70(2)
γ / °	71.66(3)	71.90(2)
<i>V</i> / Å ³	932.4(6)	940.7(5)
<i>Z</i>	1	1
<i>R</i>	0.0673	0.0787
<i>wR</i>	0.1493	0.1464
<i>GOF</i>	1.047	1.023

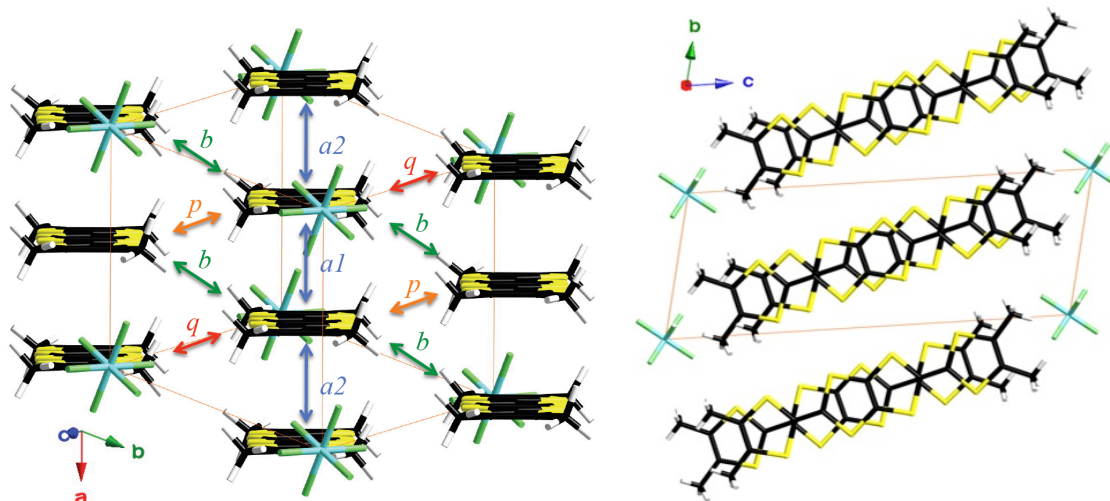


Figure 2. (TMTTP)₂PF₆ 塩の結晶構造

【参考文献】

- [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301.
- [2] M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, T. Yamabe, T. Mori, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1721.
- [3] M. Nishiwaki, K. Nakamura, T. Shirahata, T. Kawamoto, T. Mori, Y. Misaki, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 452.
- [4] Y. Misaki, T. Miura, M. Taniguchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 714.

3P-041

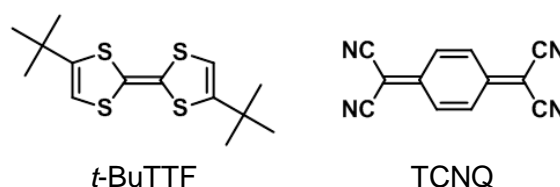
TTF 誘導体を用いた有機電荷移動錯体の構造と物性

(東工大院理工) 東野 寿樹, 川本 正, 森 健彦

Synthesis, Structures and Conducting Properties of a Novel Organic CT Complex with Tetragonal Crystal Symmetry

(Tokyo Institute of Technology) Toshiki Higashino, Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori

【序】 当研究室では TTF 誘導体に嵩高い *t*-ブチル基を導入することにより, 有機デバイスにおいて長期安定性の向上や駆動電圧の低減への一助となることを報告してきた[1]. このような置換基効果は TTF 骨格を有する分子で顕著に発現するため, その最小単位である無置換 TTF に *t*-ブチル基を導入した誘導体(*t*-BuTTF)を合成し, その基礎物性や半導体特性を検討してきた. その中で, *t*-BuTTF と TCNQ との電荷移動錯体(*t*-BuTTF)(TCNQ)を作成し, その構造と物性について検討したところ, 高い一次元性と興味深い結晶構造が得られたので報告する.



【実験】 有機電荷移動錯体(*t*-BuTTF)(TCNQ)は *t*-BuTTF と TCNQ の各アセトニトリル溶液を混合し, 一週間静置し徐々に溶媒を揮発させることで作成した. 得られた結晶について X 線結晶構造解析, 電気伝導度測定, IR スペクトル測定を行った. また, 解析した結晶構造を用いて拡張ヒュッケル法に基づくトランスファー積分計算も行った[2].

【結果と考察】 黒色針状結晶(*t*-BuTTF)(TCNQ)は正方晶系(空間群 $P4_2/mbc$)に属し, 結晶学的データは $a = 19.7657(7) \text{ \AA}$, $c = 6.8345(3) \text{ \AA}$, $V = 2670.1(2) \text{ \AA}^3$ である. *t*-BuTTF, TCNQ とともに 0.5 分子が結晶学的に独立で, 単位格子中に各々が 4 分子内在している. 結晶は 1:1 塩であり分離積層型のカラムを形成している. 両分子とも鏡映面に位置しており, *t*-BuTTF カラムの中心に 4_2 らせん軸, TCNQ カラムの中心に 2 回回転軸がそれぞれ存在している. 正方晶系に属する TTF 誘導体の電荷移動錯体はハライド塩での報告があるが[3], これらの錯体では 4 回らせん軸は TTF 分子ではなくハロゲンイオン上に位置しており, 今回作成した(*t*-BuTTF)(TCNQ)の対称性とは異なる.

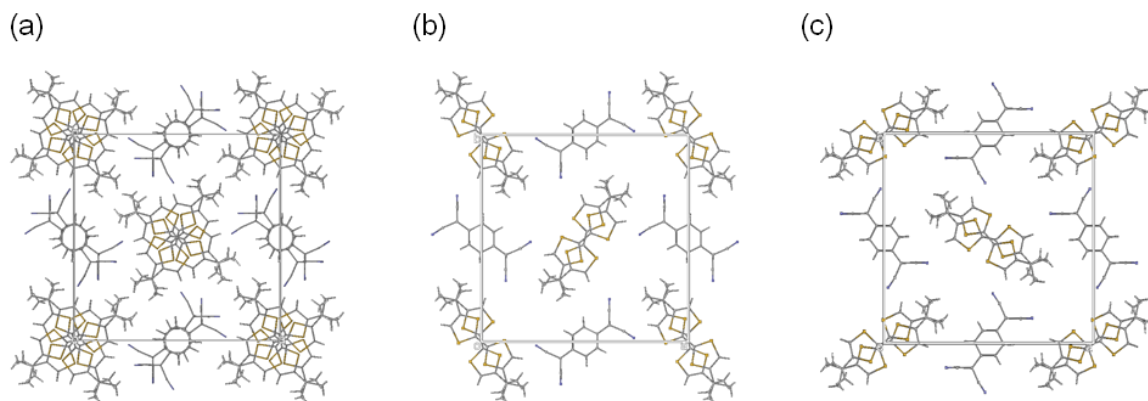


Figure 1. Crystal structure of (*t*-BuTTF)(TCNQ). (a) Projection along the *c* axis, and the molecules at (b) $z = 0$, and (c) $z = 1/2$.

t-BuTTF は占有率 69%(majority molecule: M1)と 31%(minority molecule: M2)の 2 つの位置にディスオーダーしており, *t*-ブチル基の位置は同一箇所に固定されたままで, TTF 骨格が表(M1)と裏(M2)の関係にある. 4_2 らせん軸により M1 と M2 にそれぞれ直交した分子 M1' と M2' が $z = 1/2$ 位置に派生し, その面間距離は $c/2 = 3.417 \text{ \AA}$ となっている. M1'(M2')の 4 つの硫黄原子は M1(M2)の硫黄原子の直上に位置するため, M1-M1'(M2-M2')は“eclipsed”の関係にある一方で, M1-M2'(M1'-M2)は“staggered”の関係にある. 分子軌道計算に基づき, eclipsed 配列は大きなトランスファー積分を示す一方で(M1-M1': 323 meV, M2-M2': 315 meV), staggered 配列は比較的小さい値となった(M1-M2': 103 meV, M1'-M2: 96 meV). TCNQ は僅かに回転しつつも均一にスタックしており, トランスファー積分は単一の値を示した(121 meV). 各カラム間においては有意なトランスファー積分が存在しないため, 高い次元性の電子構造が示唆される. この構造は *t*-ブチル基の立体効果に起因しており, カラム間方向のネットワークは正方晶対称性によって完全に等方的となっている.

(*t*-BuTTF)(TCNQ)の IR スペクトル測定の結果, TCNQ の CN 伸縮振動による吸収ピークが 2189 cm^{-1} に観測され電荷移動量は 0.86 と見積もられた[4]. これは(TTF)(TCNQ)の電荷移動量(0.59)より高く, *t*-ブチル基の電子供与性が反映されている. また, 4 端子法により電気伝導度を測定した結果, 室温での伝導度は 7 S/cm であり, 温度の降下に伴い半導体的挙動を示し, その活性化エネルギーは 0.1 eV であった.

X 線振動写真より $(1/3)c^*$ 位置にブロードな衛星反射が確認され(Figure 2), この 3 倍周期性は 2:1 のディスオーダーと一致している. したがって, *t*-BuTTF カラム内のスタックは -M1-M1'-M2-M1'-M1-M2'- のような分子配列で構成されていると推察される. このとき, 無印分子と符号分子は交互に現れ M1 と M2 は 2:1 の存在比となるため, eclipsed 配列(M1-M1' と M2-M2') は 2 回現れるのに対し, staggered 配列(M1-M2' と M1'-M2)は 4 回現れる. この 6 倍周期によりディスオーダーはなく, より低い対称性を適用しても結晶構造は解析できなかったため, 隣接カラム間において M2 位置のオーダーが存在しないことが示唆される. また, IR スペクトル測定から見積もった電荷移動量を $2/3$ と近似すると(*t*-BuTTF^{2/3+})(TCNQ^{2/3-}), M1⁺-M1⁺-M2⁰ などのような電荷秩序が推測されるが, 電荷不均一状態を示す結合距離の明瞭な差異は観測されなかった.

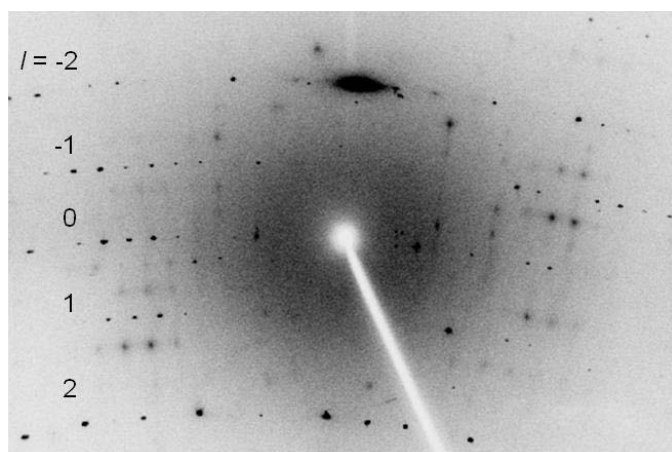


Figure 2. X-ray photograph of (*t*-BuTTF)(TCNQ) approximately along the c^* -axis at 273 K.

【参考文献】

- [1] a) M. Kanno, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6548. b) J. Nagakubo, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14370.
- [2] T. Mori, *et al.*, *Chem. Lett.* **1986**, *57*, 627.
- [3] a) B. A. Scott, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6631. b) M. Fourmigué, *et al.*, *Dalton Trans.* **2008**, 4652.
- [4] J. S. Chappell, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442.

3P042

新しいキラルドナーを用いた分子性導体の構造と物性

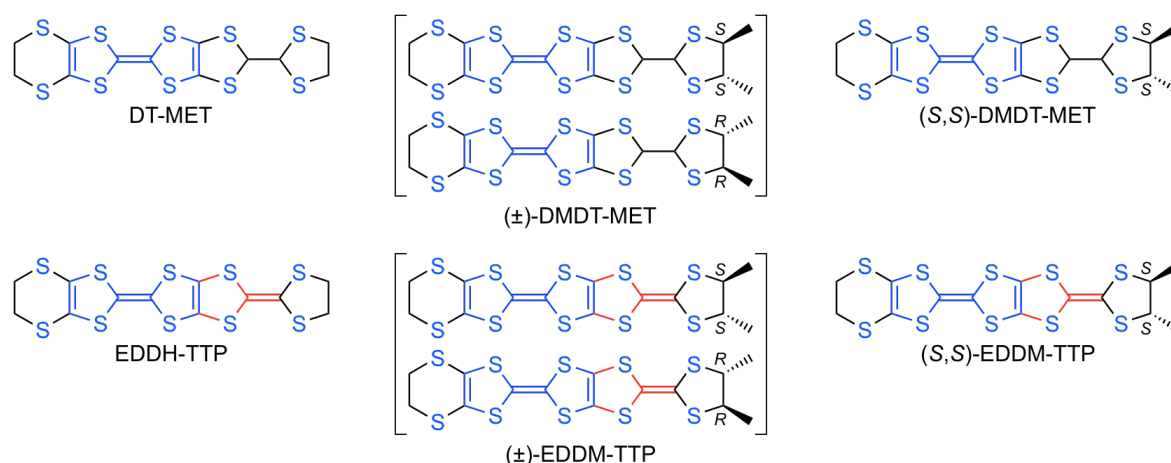
(兵庫県大院物質理) 太田 真輝, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors

Derived from New Chiral Donor Molecules

(Univ. of Hyogo) Masaki Ota, Hiroki Akutsu, Shin'ichi Nakatsuji, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、安定な金属状態(遍歴電子状態)を発現するドナー分子に二つのメチル基をトランスで導入したラセミ体とキラル体のドナーを用いて、分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。昨年の分子科学討論会で、金属的電荷移動塩を形成する DT-MET (TTFドナー)と EDDH-TTP (TTF-DT 縮環系ドナー)のトランス-ジメチル体であるラセミ体の(±)-DMDT-MET と(±)-EDDM-TTPを用いた電荷移動塩について報告した[1]。今回、キラル体の(*S,S*)-DMDT-MET と(*S,S*)-EDDM-TTPの合成に成功し、これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製・伝導度測定・構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(*S,S*)-DMDT-METの合成は、まず、(*S,S*)-ジメチルオキソニウム **1** をトリメチルシリル基で保護した **2** に変換し (i) NaOMe/MeOH, (ii) Me₃SiCl, BF₃·OEt₂ 存在下でオキソニウム **3** と **2** を反応させてビルディングブロック **4** へ導いた。次いで、(MeO)₃Pによるチオン **5** とのクロスカップリング反応を用いて(*S,S*)-DMDT-METを合成した。(*S,S*)-EDDM-TTPは、(*S,S*)-DMDT-METのDDQ酸化により合成した。

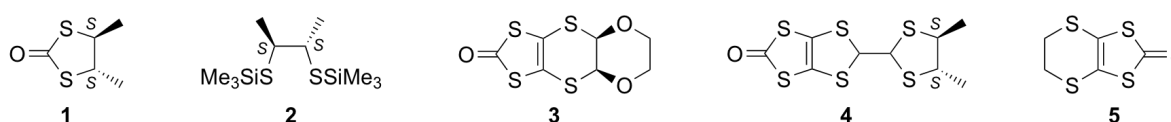


図 1 (a)に、中性状態の(*S,S*)-DMDT-METの分子構造を示す[triclinic, *P*1, $a = 8.831(2)$ Å, $b = 9.817(2)$ Å, $c = 13.938(3)$ Å, $\alpha = 76.778(15)^\circ$, $\beta = 83.889(19)^\circ$, $\gamma = 66.382(12)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1077.6(5)$ Å³, $R = 0.0493$, $R_w = 0.1662$, Flack Parameter = 0.02(11)]。X線構造解析に用いた単結晶には、

再結晶溶媒 CS_2 が含まれていた。二つのメチル基の導入は、母体の DT-MET の分子構造[図 1 (b)]に大きな影響を及ぼさなかった。



図 1. (a) (S,S)-DMDT-METと(b) DT-METの分子構造.

溶媒として PhCl と 1,1,2-TCE を用いた制御電流電解法により、(S,S)-DMDT-MET の I_3^- 塩、 AuI_2^- 塩、 BF_4^- 塩、 ClO_4^- 塩、 PF_6^- 塩、 AsF_6^- 塩を作製し、電気抵抗の温度依存性を調べた(表 1)。(±)-DMDT-MET の I_3^- 塩は半導体的挙動を示すのに対し(表 2)，(S,S)-DMDT-MET の I_3^- 塩はペレット状態で金属的挙動を示した。(S,S)-DMDT-MET の PF_6^- 塩と AsF_6^- 塩の X 線構造解析を行ったところ、これらの塩は 3:1(ドナー：アニオン)の組成比で同型構造を有しており、アニオン層に TCE を含んでいることがわかった(図 2 (a))。(S,S)-DMDT-MET と(±)-DMDT-MET の PF_6^- 塩は、ともに定温領域で電気抵抗のわずかな上昇を伴った金属的挙動を示すが、ドナー配列に違いが見られた。(±)-DMDT-MET の PF_6^- 塩ではドナー分子が head-to-head で均一にスタックしているのに対し(図 2 (b))，(S,S)-DMDT-MET の PF_6^- 塩ではドナー分子が head-to-tail で二量化を伴ってスタックしていた。

(S,S)-EDDM-TTP の電荷移動塩の伝導挙動については当日報告する。

表 1. (S,S)-DMDT-MET塩の伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
I_3^-	3.3 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 26 \text{ K}$) ^{a,b}
AuI_2^-	2.7×10^{-2} ($E_a = 76 \text{ meV}$) ^{a,b}
BF_4^-	3.9 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 97 \text{ K}$) ^{a,b}
ClO_4^-	4.9 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 38 \text{ K}$) ^{a,b}
PF_6^-	4.3 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 9 \text{ K}$) ^{c,d}
AsF_6^-	4.0 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 22 \text{ K}$) ^{c,d}

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a compressed pellet.

^cPrepared in TCE.

^dMeasured on a single crystal.

表 2. (±)-DMDT-MET塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
I_3^-	3.4×10^{-4} ($E_a = 46 \text{ meV}$) ^b
AuI_2^-	8.0×10^{-4} ($E_a = 36 \text{ meV}$) ^c
BF_4^-	6.7×10^{-1} ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 25 \text{ K}$) ^c
ClO_4^-	17 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 90 \text{ K}$) ^b
PF_6^-	118 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 15 \text{ K}$) ^c
AsF_6^-	161 ($R_{\text{min}} = \text{ca. } 20 \text{ K}$) ^b

^aPrepared in 10%acetone/PhCl.

^bMeasured on a compressed pellet.

^cMeasured on a single crystal.

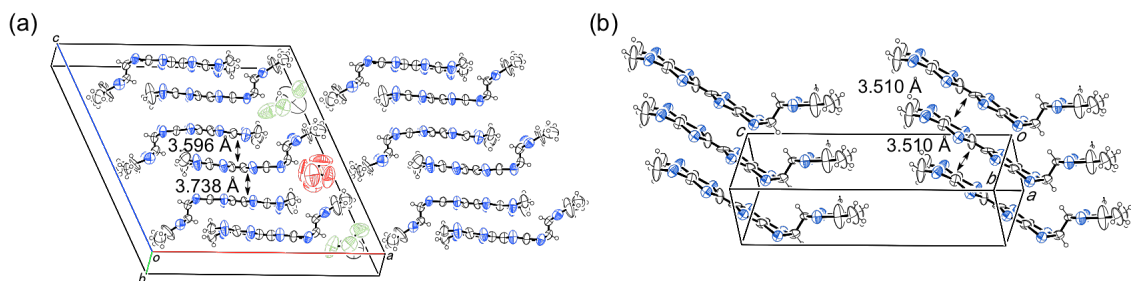


図 2. (a) [(S,S)-DMDT-MET]₃PF₆·TCEの結晶構造. (b) (±)-DMDT-METのPF₆塩におけるドナー配列.

【参考文献】

[1] 第 5 回分子科学討論会 2011 札幌, 3P040.

有機ラジカルが直接配位したランタノイド錯体の結晶構造と

磁氣的相互作用の相関

(電通大院先進理工) 金友 拓哉, 村上 里奈, 石田 尚行

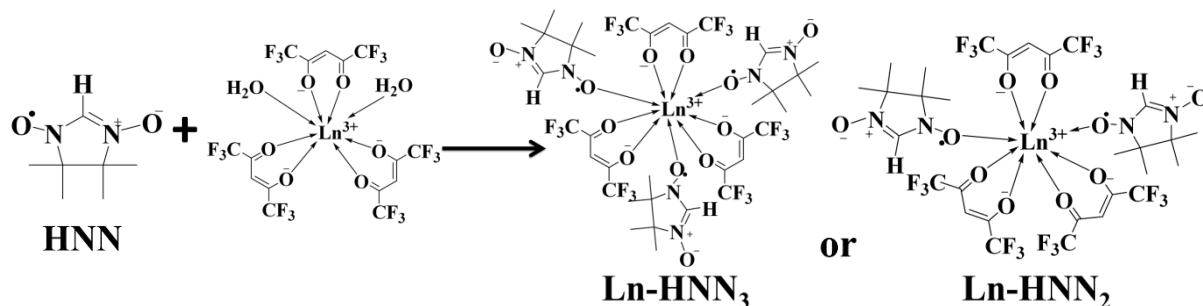
Relationship between Crystal Structures and Magnetic Interactions for Radical-Coordinated Lanthanoid Complexes

(The University of Electro-Communications) Takuya KANETOMO, Rina MURAKAMI, Takayuki ISHIDA

[序論]

磁性材料の高性能化や複合機能性をもたせるアプローチとして、分子性磁性体や単分子・単鎖磁石、スピントロニクス材料などが挙げられる。こうしたアプローチのなかで、異なる軌道対称性を有する磁性軌道の組み合わせを可能とするヘテロスピリン系錯体は基底高スピン分子を与えやすいため重要である。ネオジム磁石やサマリウムコバルト磁石との関連から、第一遷移金属イオン (3d 軌道) とランタノイドイオン (4f 軌道) の組み合わせの研究は多い。しかし、それらに比べて有機ラジカル (2p 軌道) を組み込んだヘテロスピリン系錯体の研究例は少ない。そこで、2p-4f 系錯体の構造と磁氣的相互作用の相関を見出すことを目的として研究を行った。

[結果・考察]

図 1 Ln-HNN_n (n = 2 or 3) 錯体の合成

今回用いた配位子は、HNN (図 1) と呼ばれるニトロニルニトロキシド化合物の 1 つであり、その中で最も立体が小さい安定有機ラジカルである。先行研究として、Gd^{III} イオンに 3 つの HNN が直接配位した Gd-HNN₃ 錯体が合成されている¹⁾。今回、2 つの HNN が直接配位した Ln-HNN₂ 錯体 (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) を希薄溶液中にて Ln : HNN を 1 : 2 で反応することにより優先的に合成することができた。Ln-HNN₂ 錯体について X 線結晶構造解析と磁化率測定を行った。

X 線結晶構造解析より、Ln-HNN₂ 錯体において、Ln = Gd, Tb, Dy のときトランス形 (図 2(a)) と Ln = Ho, Er のときシス形 (図 2(c)) となることがわかった。磁化率測定では、トランス形とシス形で異なる磁氣的カップリングを示しているように見える (図 2(b), (d))。しかし、Gd 以外の希土類

¹⁾ N. Ikegaya, T. Kanetomo, R. Murakami, T. Ishida, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 82.

3P043

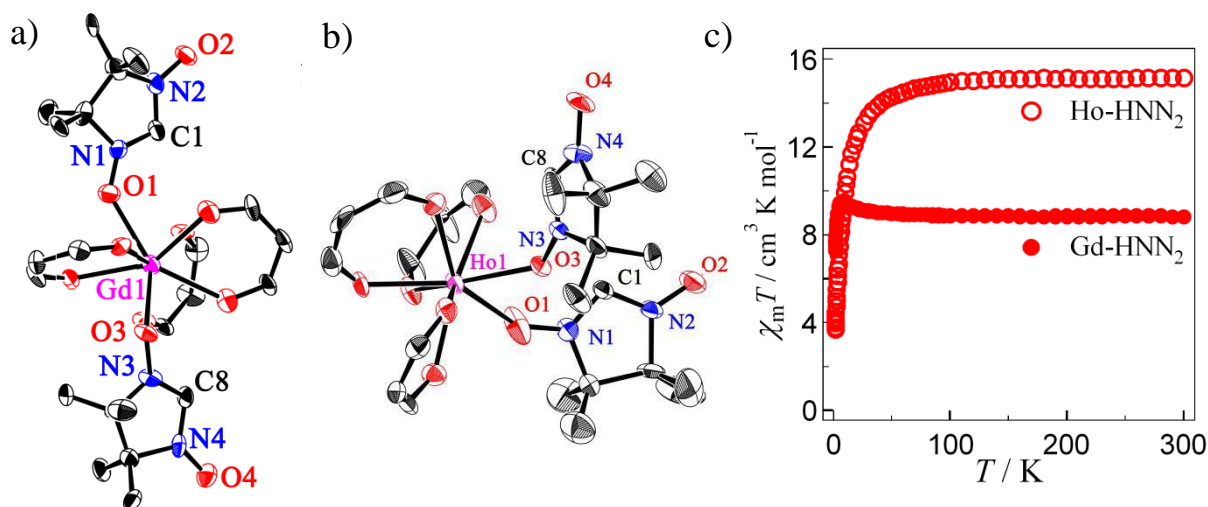


図 2 (a) Gd-HNN₂ の結晶構造 (b) Ho-HNN₂ の結晶構造 (c) Ln-HNN₂ (Ln = Gd, Ho)の外部磁場 500 Oe における磁化率測定結果。(a), (b) において CF₃ 基と水素原子は省略した。(b)では独立な 2 分子の片方だけを描いた。

は $\chi_m T$ 値の減少を磁気的カップリングだけに帰属することはできないため、定量的議論のためにはまだ実験が必要である。

等方的である Gd^{III} イオンを用いた Gd-HNN₂ 錯体について交換パラメータを見積もると、Gd と HNN 間に $2J/k_B = 2.61(2)$ K の強磁性的相互作用が働いていた。また、X 線結晶構造解析より、ねじれ角 ϕ ($\angle \text{Ln-O-N-C}_\alpha$) が $\phi = 52.3(18)^\circ, 41(2)^\circ$ と求まった。ここで、当研究室が提案する Gd^{III} イオンを用いた 2p-4f 系錯体の交換パラメータ J とねじれ角 ϕ ($\angle \text{Ln-O-N-C}_\alpha$) の相関図(図 3)に Gd-HNN₂ 錯体の値を当てはめると相関によく合うことがわかった。Gd がラジカル π 軌道平面から逸脱すると強磁性的に、共平面性が高いと反強磁性的になる。したがって、磁性軌道 4f-2p の直交性の成立の可否よりも、Gd-Cu 系で提案されてきたように Gd の 5d 軌道を関与させた機構²⁾などを

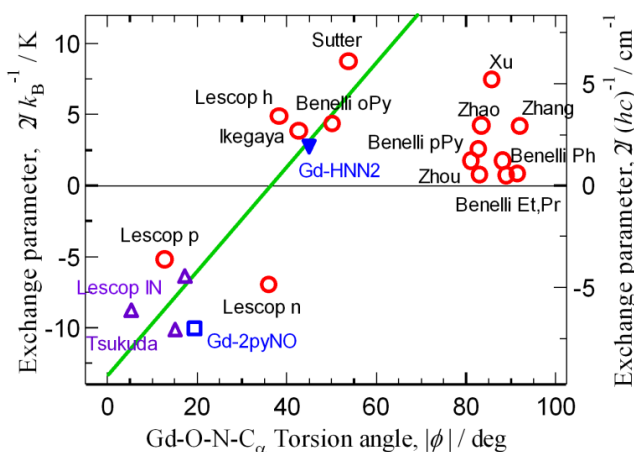


図 3 ねじれ角 ϕ と交換パラメータ J の相関

を考慮すべきである。具体的には、まず酸素上の 2p 不対電子が Gd の 5d 軌道へ電荷移動する。Gd イオンの中で、5d と 4f の間にフント則が働き、高スピン状態となる。この電子配置が電荷移動前の系に寄与するために高スピン状態が安定化される。2p と 5d の軌道の重なりを考えると、ねじれ角が大きい方が電荷移動相互作用に有利となる。したがって、高スピン分子を得るための分子・結晶設計指針は、希土類-ラジカル間に捻れを導入することである。

²⁾ (a) M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822. (b) T. Ishida, R. Watanabe, K. Fujiwara, A. Okazawa, N. Kojima, G. Tanaka, S. Yoshii, and H. Nojiri, *Dalton Trans.* **2012**, in press (doi:10.1039/c2dtT31169k).

交互積層型 Ni(dmit)₂ 塩の構造と電子物性

(東大物性研) 下川 達也, 加茂 博道, 四竈 格久, 磯野 貴之,
上田 顕, 森 初果, 田島 裕之, 木俣 基

Structure and Electronic Properties of Mixed-Stacking Ni(dmit)₂ Salts

(The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)

T. Shimokawa, H. Kamo, T. Shikama, T. Isono, A. Ueda, H. Mori, H. Tajima, M. Kimata

【序】

近年、分子科学の分野において、多機能性分子性物質が大きな注目を集めている。例えば、伝導性と磁性の競合は、鉄フタロシアン錯体の巨大負磁気抵抗^[1]や、 λ -(BETS)₂FeCl₄の磁場誘起超伝導^[2]など、様々な磁場誘起現象をもたらす。しかしながら、巨大な磁気抵抗を示す分子性物質は多くなく、さらにごく低温でしか磁気抵抗を観測することができない。その理由として、特に後者の電荷移動錯体において分離積層型を構築している点がある。分離積層型はドナーの伝導層とアニオンの絶縁磁性層に分離しているため、効率良く伝導性を向上させることが可能となる。しかし、伝導ドナーと磁性アニオンの距離が離れているため d- π 相互作用があまり大きくなく、結果として磁気抵抗はごく低温でしか観測できない。

そこで、我々は交互積層型の電荷移動金属錯体 (Donor)⁺[Ni(dmit)₂]⁻ (Donor = ET, BETS) に注目した (図 1)。この錯体においては、1 電子がドナーからアクセプターに移動しており、ドナーの side-by-side 方向では移動積分が中程度であるため π 電子は遍歴し、[Ni(dmit)₂]⁻ では移動積分が非常に小さいため、 π 電子は局在する (図 2)。また、stack 方向に相互作用を有するため、遍歴電子と局在電子間に強い磁氣的相互作用が期待される。

本発表では、交互積層型金属錯体 (ET)[Ni(dmit)₂]^[3] および (BETS)[Ni(dmit)₂] の結晶構造、常圧・加圧下での電気抵抗、磁気特性などの電子物性の測定結果を報告する。

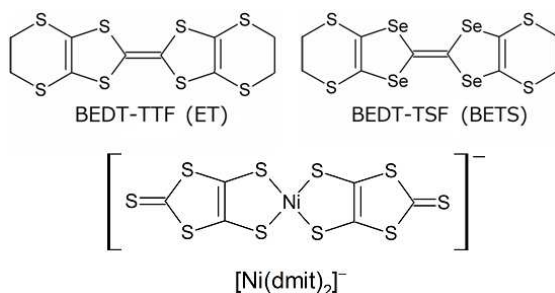


図 1 ET, BETS, [Ni(dmit)₂]⁻の化学構造式

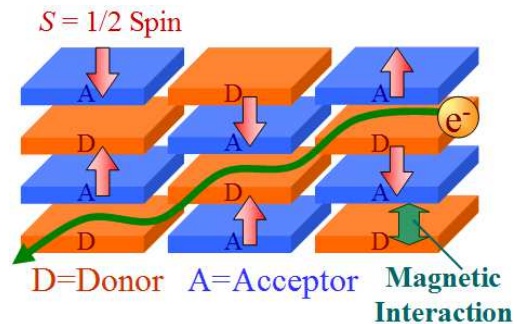


図 2 交互積層型錯体の模式図

【実験】

常圧・加圧下における電気抵抗率測定には、Quantum Design PPMS を使用した。圧力セルは BeCu-NiCrAl の二重セル、圧力媒体は Daphne7373 を用いた。低温での圧力校正には鉛の超伝導転移温度を用いた。また、静磁化率の測定には Quantum Design MPMS、ESR

測定には Bruker (X-band) を使用した。X 線結晶構造解析は、リガク MercuryCCD X 線回折計で反射を収集し、Crystal Structure ver.3.8 を用いて解析を行った。

【結果と考察】

1. (ET)[Ni(dmit)₂]

静磁化率の温度依存性を図 3 に示す。高温側において静磁化率は Curie-Weiss 則によってフィッティングされ ($C = 0.61 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\theta = +13 \text{ K}$, 180–60 K)、強磁性的相互作用を示した。また、 $T = 14 \text{ K}$ において磁気異常が観測されたが、ESR 測定における ESR 強度の減少、線幅と g 値の増加を考慮すると、この磁気異常は反強磁性秩序の形成に由来するものであることが示唆された。電気抵抗率の温度依存性を図 4 に示す。電気抵抗率は半導体的な振る舞いを示し、1.1 GPa 下においても高い値をとる ($\rho_{RT} = 2.0 \times 10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}$, $E_a = 0.13 \text{ eV}$)。

2. (BETS)[Ni(dmit)₂]

これらの結果を踏まえ、さらに伝導性を向上させるために、大きな分子軌道をもつ BETS 分子を用いた新規錯体 (BETS)[Ni(dmit)₂] を作成した。室温での X 線構造解析の結果、BETS 錯体は ET 錯体に似た交互積層型の分子配列をとっており、さらに電荷秩序を形成していることがわかった。電気抵抗率は ET 錯体と比べて 4 桁ほど減少しており ($\rho_{RT} = 2.1 \text{ } \Omega \text{ cm}$, $E_a = 0.14 \text{ eV}$)、1.2 GPa 下において $T = 60 \text{ K}$ で $R = 10^7 \text{ } \Omega$ に達した。静磁化率は $J = -21 \text{ K}$ の二次元 Heisenberg Model^[4] でフィッティングされ、 $T = 10 \text{ K}$ において磁気異常が観測された。

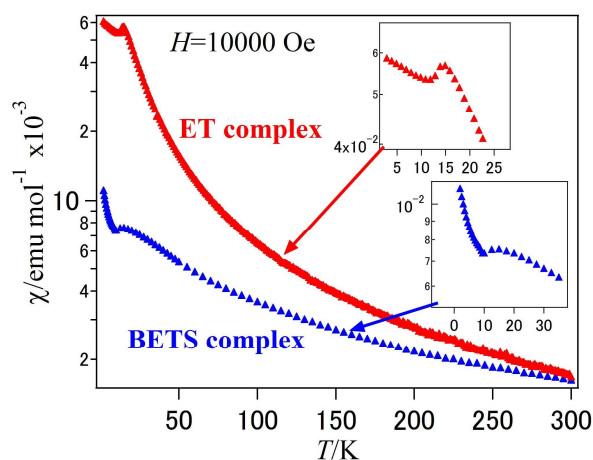


図 3 (ET)[Ni(dmit)₂]と(BETS)[Ni(dmit)₂]
の静磁化率の温度依存性

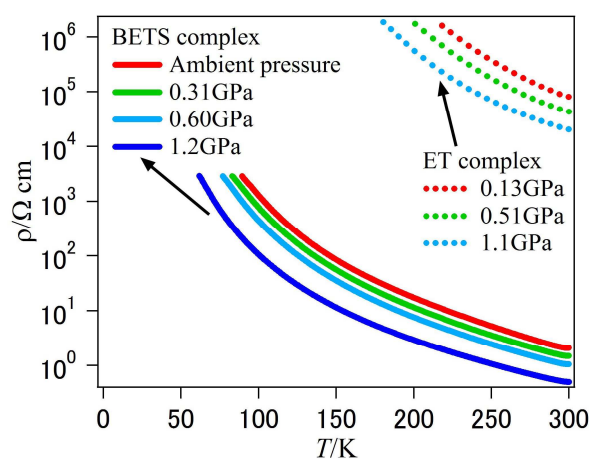


図 4 (ET)[Ni(dmit)₂]と(BETS)[Ni(dmit)₂]
の電気抵抗率の温度依存性

今後、BETS 塩において、キャリアドーブにより伝導性を向上させ、さらに高抵抗領域の抵抗測定を行うことにより、磁気秩序温度付近の磁気抵抗を測定する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Hanasaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000).
- [2] S. Uji *et al.*, *Nature*, **410**, 908 (2001).
- [3] H. Kobayashi *et al.*, *Chem. Lett.*, 191 (1985).
- [4] M. E.Lines *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 101 (1970).

3P045

エチレンジオキシ基を有する新しいドナーを用いた 分子性導体の構造と物性

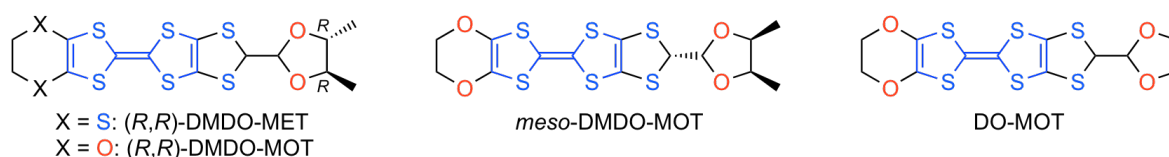
(兵庫県大院物質理) 光永 淳哉, 小松 寛幸, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from New Ethylenedioxy-Substituted Donor Molecules

(Univ. of Hyogo) Junya Mitsunaga, Hiroyuki Komatsu, Hiroki Akutsu, Shin'ichi Nakatsuji

Jun-ichi Yamada

【序】我々は、安定な金属状態(遍歴電子状態)を発現するドナー分子の化学修飾により分子性導体のバンド幅を減少させて、電子相関(U/W , U : オンサイトクーロン反発, W : バンド幅)が強まった有機強相関電子系の構築を目指している[1]。一方、もう一つのアプローチとして、絶縁相からの電子相関制御、すなわち、半導体的電荷移動塩を形成するドナー分子に電子相関を弱めるような化学修飾を施して金属相に近づけることにより有機強相関電子系を構築する方法が考えられる。今回、半導体的電荷移動塩を与える(R,R)-DMDO-METのエチレンジオキシ類縁体である(R,R)-DMDO-MOTとその立体異性体である *meso*-DMDO-MOT, およびジメチル基のない DO-MOT の合成に成功し、これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製・伝導度測定・構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(R,R)-DMDO-MOT, *meso*-DMDO-MOT, DO-MOT の合成は当日報告する。これらのドナーの電荷移動塩の作製は、溶媒として PhCl あるいは 1,1,2-TCE を用いて制御電流電解法により行った。結果を伝導挙動と共に表 1-3 にまとめる。

表 1. (R,R)-DMDO-MOT塩の伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{H}}/\text{S cm}^{-1}$
I_3^-	5.2×10^{-3} ($E_a = 45 \text{ meV}$) ^{a,b}
AuI_2^-	— ^c
BF_4^-	— ^d
ClO_4^-	— ^d
PF_6^-	1.6 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 120 \text{ K}$) ^{a,b}
AsF_6^-	1.2 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 230 \text{ K}$) ^{a,b}

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a single crystal.

^cNot obtained in TCE.

^dNot obtained in PhCl or TCE.

表 2. *meso*-DMDO-MOT塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{H}}/\text{S cm}^{-1}$
I_3^-	12 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 95 \text{ K}$) ^b
AuI_2^-	25 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 100 \text{ K}$) ^b
BF_4^-	17 ($E_a = 22 \text{ meV}$) ^b
ClO_4^-	12 ($E_a = 17 \text{ meV}$) ^b
PF_6^-	8.9 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 210 \text{ K}$) ^b
AsF_6^-	2.7 ($E_a = 33 \text{ meV}$) ^b

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a compressed pellet.

表 3. DO-MOT塩^aの伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{H}}/\text{S cm}^{-1}$
I_3^-	81 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 70 \text{ K}$) ^b
AuI_2^-	90 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 69 \text{ K}$) ^b
BF_4^-	13 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 252 \text{ K}$) ^c
ClO_4^-	11 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 215 \text{ K}$) ^b
PF_6^-	26 ($T_{\text{MI}} = \text{ca. } 90 \text{ K}$) ^b
AsF_6^-	14 ($E_a = 24 \text{ meV}$) ^c

^aPrepared in PhCl.

^bMeasured on a single crystal.

^cMeasured on a compressed pellet.

(R,R)-DMDO-MOT の I_3 塩は半導体的挙動を示したが、 PF_6 塩と AsF_6 塩は MI 転移を伴う金

属的挙動を示した。meso-DMDO-MOT の I₃ 塩, AuI₂ 塩, PF₆ 塩はペレット状態で金属的挙動を示した。また, DO-MOT から得られた I₃ 塩, AuI₂ 塩, ClO₄ 塩, BF₄ 塩, PF₆ 塩の伝導挙動では, いずれも MI 転移が観測されたが, AsF₆ 塩はペレット状態で半導体的挙動を示した。

(R,R)-DMDO-MOT の PF₆ 塩と AsF₆ 塩の X 線構造解析により, これらの塩は 3:1 (ドナー : アニオン) の組成比で同型構造を有することを明らかにした。図 1 (a) に PF₆ 塩の結晶構造を示す [orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.716(3) \text{ \AA}$, $b = 13.728(4) \text{ \AA}$, $c = 42.586(12) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 5680(3) \text{ \AA}^3$, $R = 0.0609$, $R_w = 0.1717$, Flack Parameter = 0.00(4)]。ドナー層には三つの独立した (R,R)-DMDO-MOT が存在し [図 1 (b)], 二つの独立した分子 (molecule A と molecule B) にはメチンジチオ部とメチンジオキシ部にディスオーダーが観測された。

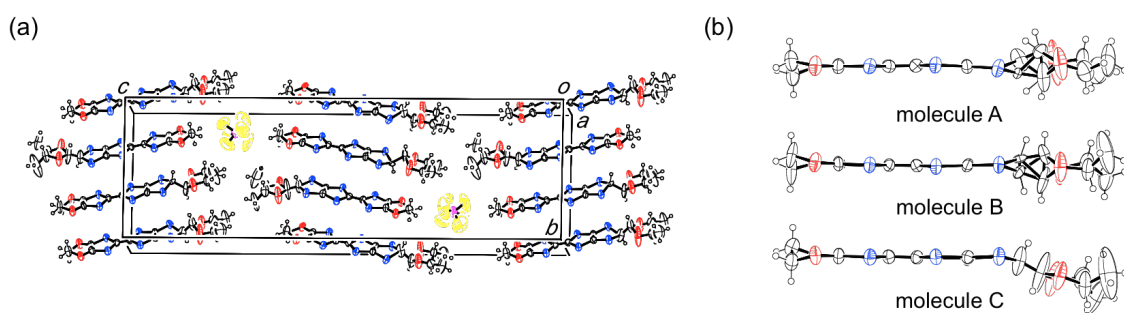


図 1. (a) α -[(R,R)-DMDO-MOT]₃PF₆ の結晶構造. (b) 独立した三つの (R,R)-DMDO-MOT 分子の構造.

この PF₆ 塩におけるドナー配列は α -タイプであり [図 2 (a)], ドナースタック内の重なり積分値 ($p_1 = -2.26$, $p_2 = 6.96$, $p_3 = -4.00 \times 10^{-3}$) に比べてドナースタック間に大きな重なり積分値 ($a_1 = -12.5$, $a_2 = -13.2$, $b_1 = 12.1$, $b_2 = -12.7$, $c_1 = -11.1$, $c_2 = 7.54 \times 10^{-3}$) が計算された。これらの重なり積分値から閉じたフェルミ面と開いたフェルミ面が導かれ [図 2 (b)], 閉じたフェルミ面の存在により金属的挙動が発現されたと考えられる。

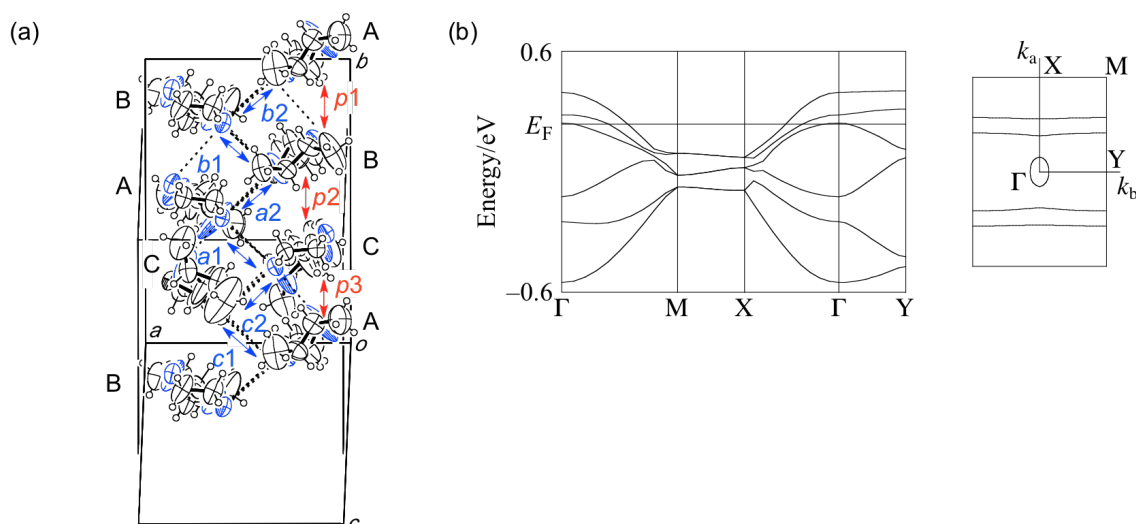


図 2. α -[(R,R)-DMDO-MOT]₃PF₆ の (a) ドナー配列および (b) バンド構造とフェルミ面.

【参考文献】

[1] J. Yanada, H. Akutsu, *Crystals*, **2**, 812–844 (2012).

(Pb,Sn)-I 系層状ペロブスカイト型化合物の構造と電子機能

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

工藤 勇¹, 大崎 剛¹, ロレーナ ジーヤンカルロ¹, 長谷川 裕之^{2,3}, 高橋 幸裕^{1,2,3}, 原田 潤^{1,2,3},
稲辺 保^{1,2,3}

Electronic properties of Alloyed (Pb,Sn)-I Organic-Inorganic Hybrids
(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci. Hokkaido Univ.², JST
CREST³)

Yu Kudo¹, Tsuyoshi Osaki¹, Giancarlo Soriano Lorena¹, Hiroyuki Hasegawa^{2,3},
Yukihiro Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

[序]

機能の宝庫であるペロブスカイト型化合物は電子構造の制御が容易で超伝導性や誘電性のような優れた物性を示す機能性材料群として注目されている。特にハロゲン化物ペロブスカイト型化合物は有機溶媒に可溶なことからデバイス作製上有効である。これまでの研究でヨウ化スズ(Sn-I)系ペロブスカイトは自発的ドーピングにより例外的に高伝導性を示すことが明らかとなった^{[1][2]}。なかでもフェネチルアンモニウム(PEA)を有機カチオンとするヨウ化スズ層状ペロブスカイト型化合物では、鉛と任意の組成の混晶 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ を形成する(Fig.1)。これまでに、混晶中にPb, Snの組成比の異なるドメインの存在が示唆され、その不均一性に由来すると考えられる整流性が見られた。また、拡散反射スペクトルから鉛とスズの仕込み率を変化させることで電子構造の調節が可能なることを報告した。本講演では、混晶 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ の化学的組成の詳細、及び新たな混晶材料の開拓として有機カチオンにシクロヘキセニルエチルアンモニウム(CEA)とシクロペンチルアンモニウム(CPA)を用いた層状ペロブスカイト型化合物の合成について報告する。

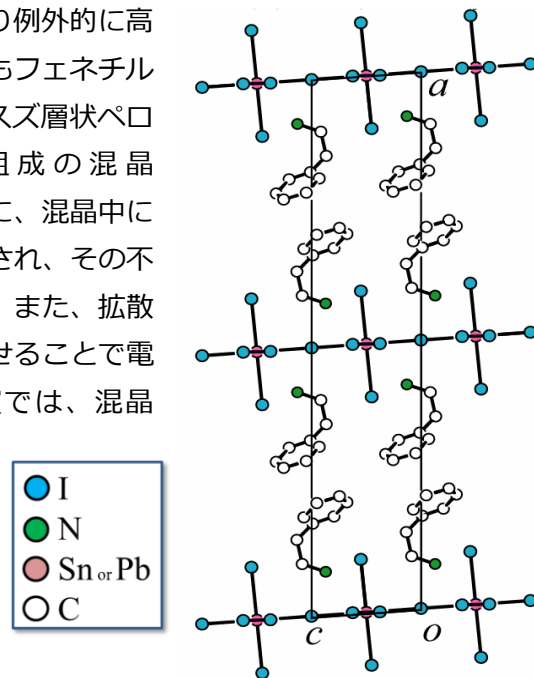


Fig.1 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$

[実験結果・考察]

①フェネチルアンモニウム系混晶 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ の組成分析

PEA・I、及び任意の仕込み比のヨウ化鉛とヨウ化スズをヨウ化水素酸に加熱溶解させ、徐冷することによって混晶 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ を作製した。組成分析には誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)装置を用い決定した。結果をTable.1に示すが、Pb仕込み率に対して

Pb仕込み率 (%)	Pb含有率 (%)	Sn含有率 (%)
40	42.15	57.85
50	45.69	54.31
60	68.09	31.91
80	76.69	23.31

Table.1 $(\text{PEA})_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{I}_4$ の組成分析

Pb 含有率は大幅にはずれていないことが分かる。また増減については、一定の傾向がないことから、試料作製時の秤量誤差等がずれの主な原因と考えられる。いずれのサンプルについても同じバッチ内の複数の結晶についてそれぞれ独立に分析したが、同じバッチでの Pb 含有率については有意な違いは見られなかった。

②新規混晶材料の開発

有機カチオンに CEA 及び CPA を用いた層状ペロブスカイト材料 $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ ^[3] 及び $(\text{CPA})_2\text{SnI}_4$ ^[4] は結晶構造が既に知られており、対となるスズ、または鉛系で同形結晶が得られれば新たな混晶材料の開発が可能となる。有機層に CEA を有する層状ペロブスカイト結晶は、 $\text{CEA}\cdot\text{I}$ を化学量論比でヨウ化スズ又はヨウ化鉛と溶媒中で加熱溶解させ、徐冷することで得ることができた。 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ については、エタノール中で結晶化することで赤色板状結晶として、 $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ についてはアセトン、ニトロメタンの混合溶媒中で橙黄色板状結晶として得ることができた。

作製した結晶について単結晶 X 線結晶構造解析を行ったところ、 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ 及び $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ は三斜晶系で (Fig.2)、Pb、Sn とともに同形で混晶作製が可能であることが分かった。この構造を基に拡張ヒュッケル法によりバンド構造計算を行ったところ、 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ のバンドギャップは約 1.64 eV と見積もられ、拡散反射スペクトルにより求めたバンドギャップと良い一致を示している (Fig.3)。また $(\text{CEA})_2\text{PbI}_4$ は拡散反射の結果からバンドギャップは 2.30 eV となった。以上のことから PEA と同様に Pb 系との混晶化によって電子構造の調節が可能であると期待される。

有機層に CPA を有する層状ペロブスカイト材料の開発においても同様に同形の結晶が得られた。これら層状ペロブスカイト材料の混晶作製と構造・物性について議論する予定である。

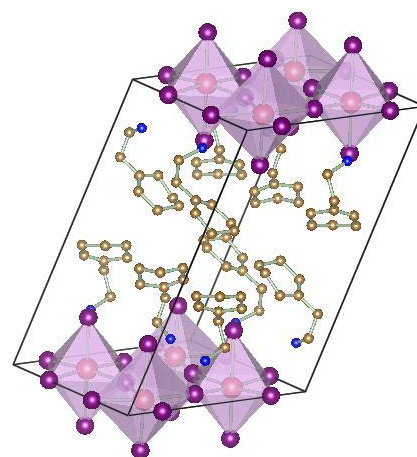


Fig.2 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ の結晶構造

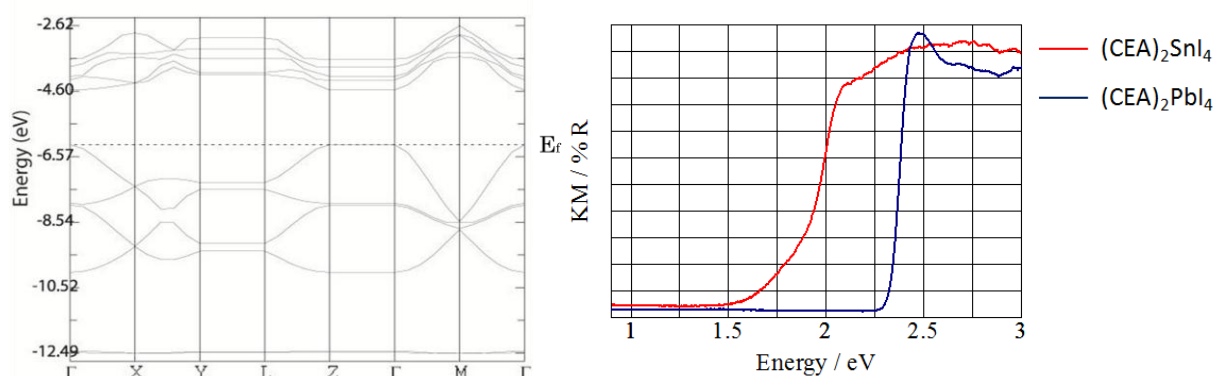


Fig.3 $(\text{CEA})_2\text{SnI}_4$ のバンド構造と拡散反射スペクトル

[1] Y. Takahashi, R. Obara, Z. -Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura, *Dalton Trans.*, **40**, 5563 (2011).

[2] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J. Tokita and T. Inabe, *Chem. Mater.*, **19**, 6312 (2007).

[3] David G. Billing, Andreas Lemmerer, *Acta Cryst.*, **C62**, 269 (2006).

[4] 中野 雅之, 北海道大学, 修士論文 (2000)

プロトン化されたピリジル置換 TTF 誘導体の構造と性質

(東大物性研) 李 相哲, 上田 顕, 森 初果

Structures and Properties of the Protonated Pyridyl-substituted TTF Derivatives

(ISSP, Univ. of Tokyo) Sang Chul Lee, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】

水素結合におけるプロトンダイナミクスは、化学や物理のみならず、生物学や材料科学の分野からも広く注目を集めている。たとえばキンヒドロ錯体では、水素結合内でのプロトン移動と分子間の電子移動が協奏的に起こることが知られている。[1] 水素結合の電子的効果は、分子性導体の分野においても注目されている。例えば村田らは、水素結合部位を有する電子ドナーを用いた電荷移動錯体を作製し、水素結合による分子配列と酸化還元特性の制御に成功している。[2] しかし、このような分子性導体におけるプロトン-電子相関現象は報告例が少ない。

そこで我々は、ピリジル置換 TTF 誘導体に着目した。4-ピリジル TTF (4Py-TTF) はプロトン受容性のピリジル基が電子ドナーである TTF に直接結合した構造をもち、図 1 のようなプロトン-電子移動を示すことが期待される。これまでに、4Py-TTF のプロトン塩を化学酸化することで、図 2 に示すような水素結合ユニットで構成された電荷移動錯体を作製し、その構造と物性について報告した。[3] 水素結合ユニットは+0.3 価と+0.7 価に電荷分離しており、プロトンは分子内クーロン反発を避けるため電荷が少ない+0.3 価のドナーの近くに位置している。錯体中ではドナー分子は電荷秩序を形成しているため、プロトンもそれにしたがって規則的に配列する。(図 3) これは「電荷秩序誘起のプロトン配列」と呼べる新しいプロトン-電子相関現象である。[3]

この現象についてより詳しく調べ、プ

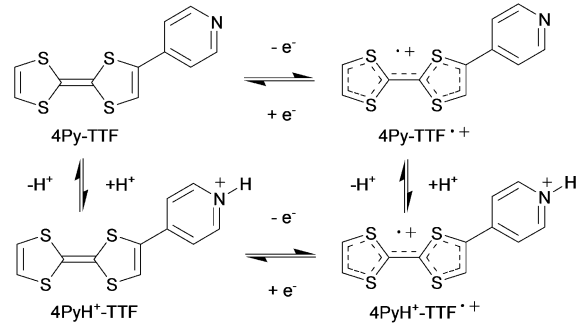


図 1 4Py-TTF におけるプロトン・電子移動

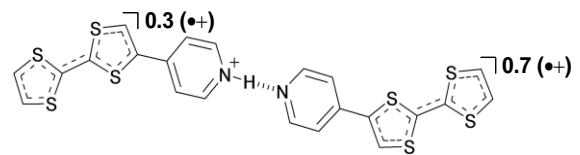


図 2 水素結合ユニット

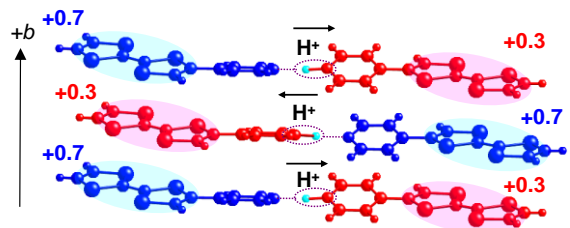
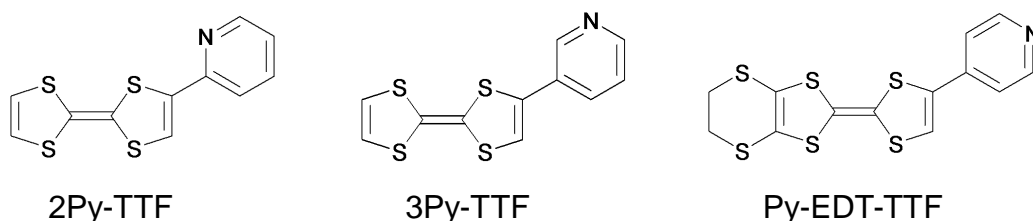


図 3 ドナーとプロトンの配列

ロトンと電子の相関についてさらなる理解を得るためには、電子状態の異なる物質の探索が求められる。一般的に電荷移動錯体の電子状態は、構成分子の電子構造に大きく影響を受ける。そこで今回、4Py-TTF の位置異性体である 2Py-TTF ならびに 3Py-TTF、さらに、エチレンジチオ基を導入した EDT-TTF-Py を合成し、それぞれの分子の構造および電子状態を調べ、4Py-TTF と比較した。



【実験】

3Py-TTF ならびに 2Py-TTF は、TTF のトリブチルスズ体と対応するブromoピリジンとの Stille カップリングにより合成した。[4] Py-EDT-TTF についても同様に、EDT-TTF のトリブチルスズ体と 4-ヨードピリジンを反応させることで合成した。

【結果と考察】

ピリジル置換 TTF の電子状態を調べるため、アセトニトリル溶液中で UV-vis スペクトルの測定を行った。4Py-TTF では TTF 上の HOMO からピリジル基上の LUMO への分子内電荷移動に由来する吸収が 428 nm に観測された。[3] ピリジル基がプロトン化されると LUMO 準位が大きく低下し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなるため、吸収バンドは 573 nm へ長波長シフトした。今回合成した Py-EDT-TTF では、414 nm に観測された吸収がプロトン化により 552 nm へ長波長シフトしており、4Py-TTF と同様の傾向を示した。ピリジル TTF の 3 つの位置異性体について、吸収スペクトルを比較したところ、プロトン化によるシフトは 4Py-TTF が最も大きく、続いて 2Py-TTF、3Py-TTF の順であった。このことから、N 原子がパラ位にあるときプロトン化の影響を最も強く受けることが示唆された。以上の結果と、X 線結晶構造解析やサイクリックボルタメトリー測定、分子軌道計算の結果を基に、現在これらの電荷移動錯体の合成を検討している。

【参考文献】

- [1] T. Mitani, *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2299 (1988).
- [2] T. Murata, *et. al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6343 (2004).
- [3] S. C. Lee, *et. al.*, *Chem. Comm.*, **48**, 8673 (2012).
- [4] L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **45**, 6860 (2006).

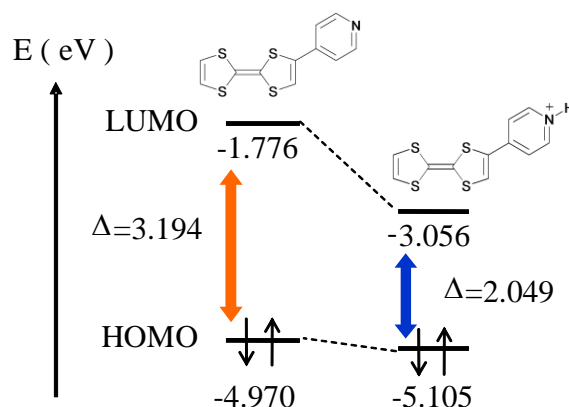


図4 4Py-TTFのプロトン化による分子軌道エネルギー変化 (B3LYP/6-311G**)

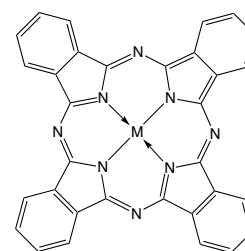
フタロシアニン系大環状配位子を用いた分子性導電体
(熊本大院自然) 松田 真生, 濱田 佑美, 大石 寛子, 吉元 隆介

Molecular conductors composed of phthalocyanine-like macrocyclic ligands
(Kumamoto Univ.) Masaki Matsuda, Yumi Hamada, Hiroko Oishi, Ryusuke Yoshimoto

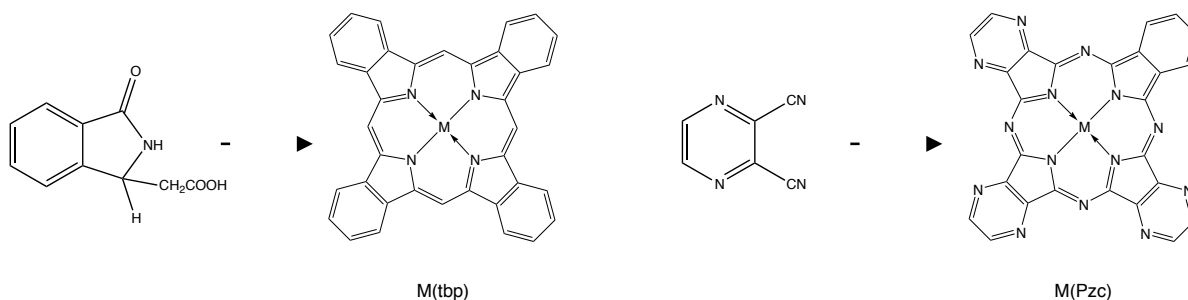
軸配位子を持つ鉄フタロシアニン (Fe(Pc)) を構成成分とする分子性導電体においては巨大な負の磁気抵抗効果の発現など、分子間 π - π 相互作用および分子内 π -d相互作用が電気・磁気物性の発現に重要な役割を演じる。その基底状態は電荷不均化していることが実験・理論の両面から指摘されており、我々は最近、軸配位鉄フタロシアニン系への非対称性の導入から二量化を誘起し、電荷不均化に由来した誘電性の発現を目指している。

異種軸配位子の導入については、すでにCNとClおよびBrとClをもつ鉄フタロシアニンユニットの合成に成功しており、いずれもジシアノ、ジクロロ、ジブromo体と比べて電気特性の変化が見いだされている¹⁾。そこで本研究では、環状配位子への分子修飾が及ぼす分子間相互作用の変調に注目し、Pcとほぼ形状の変わらないテトラベンゾポルフィリン (tbp)、テトラピラジノポルフィラジン (Pzc) を用いた分子性導電体の作製を行い、分子間相互作用の変化がおよぼす電気物性への影響の検証を試みた。tbpはPcのメソ位 (4つのピロール環を架橋する部位) の窒素がメチン基に変わったもの、PzcはPcの外周ベンゼン環がピラジンに変わったものであり、いずれもPc系と同形の分子配列をとり得ることが期待される。

tbpの合成は、Edwards等の報告を参考にisoindoline-3-acetic acidから行い²⁾、Pzcの合成はジシアノピラジンを適当な溶媒中で還流することで行った。



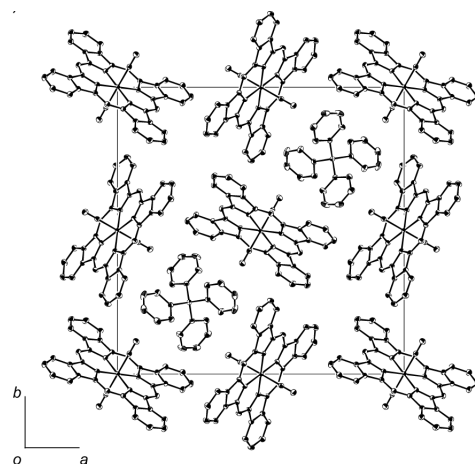
M(Pc)



環状配位子の合成スキーム

中心金属をCo、軸配位子をCN基として導電体作製を行ったところ、Co(tbp)(CN)₂ユニットからテトラフェニルホスホニウム (TPP) を対カチオンとする導電性結晶TPP[Co(tbp)(CN)₂]₂を得た³⁾。

結晶構造解析から、TPP[Co(tbp)(CN)₂]₂は期待通りTPP[Co(Pc)(CN)₂]₂と同形構造であることが分かり、分子間相互作用の大きさを比較検討するのに都合の良い結果であった。いずれもc軸方向に一次元regular stackを形成しているが、tbpユニットの重なり積分はPcユニットの重なり積分に比べて12%減少している。分子間相互作用に注目すると、Pcユニットの軸CN基は、隣接ユニットのメソ位のN原子と反発した結果∠Co-C-Nが174.6°と折れ曲がり確認されるのに対し、tbpユニットの軸CN基は、隣接ユニットのメソ位のメチン基とvan der Waals半径以下での接触が認められ、∠Co-C-Nが178.2°とより直線に近づいている。



TPP[Co(tbp)(CN)₂]₂の結晶構造

分子間相互作用の違いを反映するように、TPP[Co(tbp)(CN)₂]₂の比抵抗は室温で $7.8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ であり、Pc系よりもおよそ1桁高い値となった。また、温度変化から見積もられる活性化エネルギーも18 meVでPc系の10 meVより高い。

これらから、フタロシアニン系大環状配位子へのわずかな分子修飾は、軸配位子と隣接環状配位子間の分子間相互作用に大きな影響を及ぼし、同形構造においても電気特性に変調を与えることが明確に示された。Pzcを用いた導電体の結晶作製には至っていないが、メソ位に加え外周ピラジン環に存在する窒素原子は軸CN基に対して強い反発を与えることが予想される。

以上のから、軸配位鉄フタロシアニン系への非対称性の導入による誘電性発現を目指す上で、環状配位子への分子修飾が有効な手段となり得ることが明らかになった。

【参考文献】

- 1) 大石 寛子 等 分子科学討論会2011札幌
松田 真生 等 日本化学会第92春季年会
- 2) L. Edwards et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 98, 7638.
- 3) M. Matsuda et al, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 1257.

環状ビラジカルを目指したビスビピリジン化合物の研究

(電通大院先進理工) 野澤 明, 石田尚行

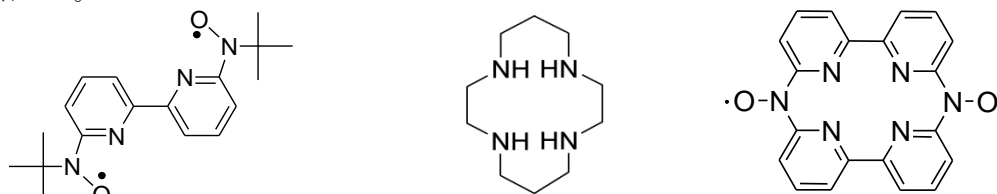
Study on macrocyclic biradicals having bis-bipyridine system
(The University of Electro-Communications) Akira Nozawa, Takayuki Ishida

【序】

ラジカルを配位子に用いた錯体では、ラジカル-金属スピン間に分子内強磁性的相互作用が得られたり、またイオン選択性を持つ宿主分子にラジカル部位を導入することで磁気イオンセンサーとしての機能が¹⁾が発現することがある。

【分子設計】

当研究室ではかつて bpybNO と名付けた配位子が合成され(図 1)、金属イオンの包接に伴い、反強磁性カップルの大きさの変化が観測された²⁾。この挙動から、磁性スイッチやセンサーとしての応用が期待される。しかし、この配位子はゲストイオンの選択性に乏しい。そこで、配位子がサイクラムのように環状であるならば特定のイオンサイズを識別するのではないかと考えた。そこで、以下のような四つのピリジン環を有する環状ビラジカル化合物 py₄NO₂ を合成することを目指した。

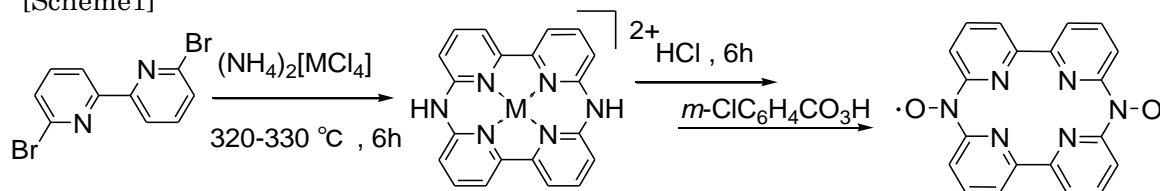
図 1 bpybNO(左)、サイクラム(中)および py₄NO₂(右)の分子構造

【合成】

本研究では、主として 3 通りの合成スキームを検討した。

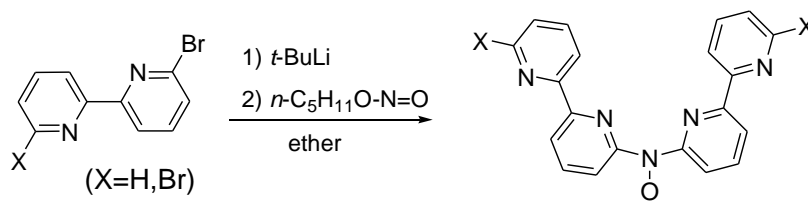
スキーム 1 はテンプレート合成の応用である。既知化合物であるジアミン錯体を経由して合成を目指した³⁾。

[Scheme1]



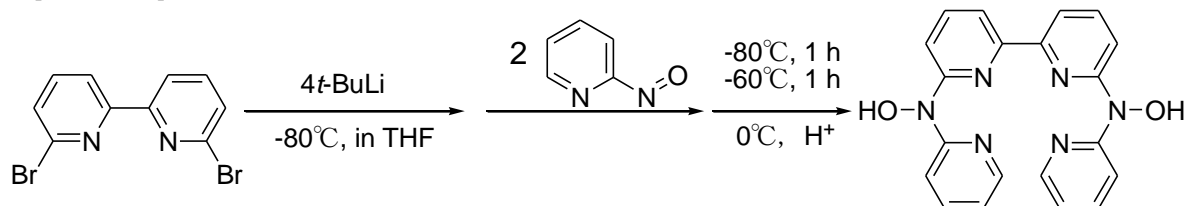
また、開環状前駆体を合成する別の経路(スキーム 2)として、対称ニトロキシドの合成手法⁴⁾を参考にして以下の方法でビスビピリジンニトロキシドの合成を検討した。

[Scheme2]



第三の方法は非対称ニトロキシドの合成法であり、スキーム 3 のようにピリジンを四つ持つ化合物の合成を進めた。

[Scheme3]



【結果と考察】

スキーム 1 では、 $M=Zn$ の環状化合物に再結晶溶媒の酢酸が配位したものを合成することができた。この化合物は X 線結晶構造解析で確認できた(図 2)。 $M=Cu, Ni$ 等についても合成を試みたが合成できていない。 Zn の結晶構造を見ると、 Zn が四つのピリジンが作る平面から突き出ているのが観測できる。その平面からの逸脱は 0.6668 \AA と非常に大きいことが分かった。 $M=Cu, Ni$ では Zn よりもイオン半径が大きい ため環に包接されないと考えている。そのため、この分子はイオン選択性を示していると考えている。

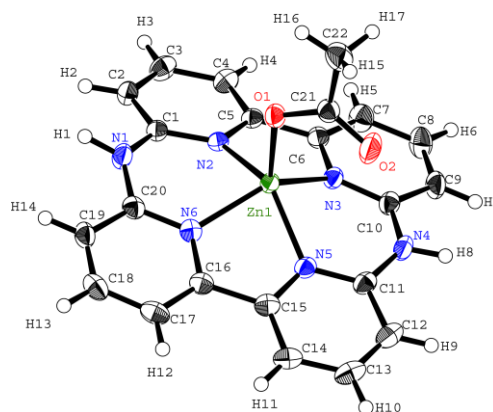


図 2 Zn の環状化合物(モノカチオン部分)

酸化剤を用いてビラジカルを合成する段階では、脱金属してからだとピリジン N -オキシドが生成する可能性があったので Zn を一種の保護基として用いてそのまま酸化を行った。酸化剤として、 m -クロロ過安息香酸、過酢酸を検討した。前者の反応では、図 2 の物質で酢酸が配位する代わりに m -クロロ安息香酸が配位したものが得られた。

スキーム 2 では、閉環反応を段階的に進める方法を試した。この反応では二つの利点があり、それは金属イオンの除去が不要という点と酸化剤を使わずにラジカル化まで進むという点である。しかしながら、 $X=Br, H$ とともに亜硝酸アミルと反応しないということが分かった。

スキーム 3 では、スキーム 2 において亜硝酸アミルとの反応が進みにくいということが明らかにされたので、ニトロソピリジンを試している反応である。詳細は当日発表する。

[文献]

- 1) S. Osada, N. Hirose, T. Ishida, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6193.
- 2) K. Koide, T. Ishida, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 194; *Polyhedron* **2011**, *30*, 3034.
- 3) S. Ogawa, S. Shiraishi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2527.
- 4) C. Berti, *Synthesis* **1983**, *10*, 793.
- 5) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

ナノ炭素への水素吸着量の等温吸着式による評価

(東海大理¹, 長崎総科大²) 石川 滋¹, 山邊時雄²The Quantity of Hydrogen Adsorption on Nano-Carbons
Evaluated by Langmuir Isotherm(Tokai Univ.¹, Nagasaki Inst. of Appl. Sci.²) Shigeru Ishikawa¹, Tokio Yamabe²

【序】燃料電池駆動車を実用化するためには、容量 6wt%以上の水素貯蔵材料が必要とされる。直径が 7Å 程のナノ孔をもつ炭素材料は、この目標を達成しうる貯蔵材料の候補の一つである。筆者らは、レナード・ジョーンズポテンシャルを用いて、数種のナノ炭素への水素吸着エネルギーを求め、これらがグラファイト表面より大きい 100–200meV の値を示すことを見出している。本研究では、円形の開口をもつナノ炭素球への水素吸着のエネルギー固有値を求め、これらの値からラングミュアの等温吸着式を評価し、水素吸着量の温度・圧力依存性を調べた。

【結果】図1に開口ナノ炭素球の形状を座標軸とともに示す。球と円窓の半径はそれぞれ d と a である。水素分子は z 軸上を移動して (座標 z_0)、球内で吸着される。C–H₂ 間に(12,6)ポテンシャルを用い、連続体近似を適用するとナノ炭素球と水素分子との相互作用ポテンシャルは、

$$W(d, z_0, a) = \frac{D}{3} \left\{ \frac{1}{10(z_0/d)} \left[\frac{1}{[1 - 2(z_0/d) \cos \theta_a + (z_0/d)^2]^5} - \frac{1}{[1 + (z_0/d)]^{10}} \right] \left(\frac{d_e}{d} \right)^{10} - \frac{5}{8(z_0/d)} \left[\frac{1}{[1 - 2(z_0/d) \cos \theta_a + (z_0/d)^2]^2} - \frac{1}{[1 + (z_0/d)]^4} \right] \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 \right\} \quad (1)$$

と表される。ここで D と d_e はそれぞれエネルギーパラメータとサイズパラメーターであり、 $\theta_a = \sin^{-1}(a/d)$ である。C–H₂ 間のポテンシャルパラメーターに、グラファイト(0001)面への水素

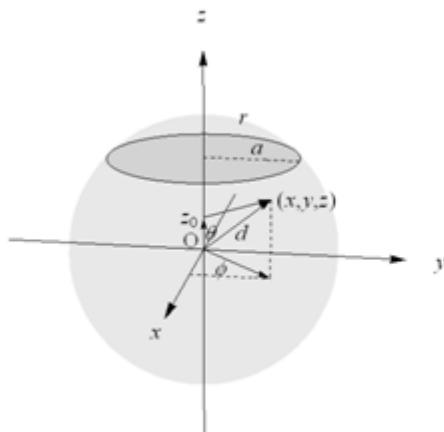
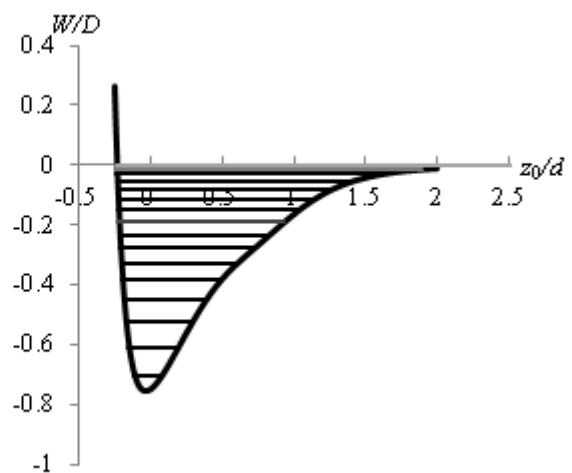


図1. 開口部をもつ球状ナノ炭素

図2 水素吸着ポテンシャル曲線と固有値 ($d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$)

吸着実験から決定された値を採用すると、 D と d_e はそれぞれ 203 meV と 3.37Å となる。

いま $d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$ にとると、 W の最小値は $z_0=-0.13\text{\AA}$ のとき -154 meV となる。図 2 に z_0/d に対する W/D のプロットを、WKB 近似を用いて求めたエネルギー固有値とともに示す。表 1 にこれらのエネルギー固有値を、実験から得られたグラファイト(0001)面のものと比較して示す。基底状態 ($n=0$) のエネルギーを比べると、ナノ炭素球の吸着ポテンシャルはグラファイト面の約 3 倍の深さをもつ。束縛状態の数は、グラファイト面では $n=5$ の状態まで観測されているが、これに相当するナノ炭素球の状態は $n\sim 15$ の状態である。

表 1 開口ナノ炭素球 ($d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$) と(0001)グラファイト面の水素吸着のエネルギー固有値 (meV)

n	open sphere	(0001)graphite	n	open sphere	n	open sphere
0	-143.6	-41.6	6	-56.5	12	-10.9
1	-124.3	-26.4	7	-47.4	13	-6.2
2	-107.0	-15.3	8	-38.9	14	-2.8
3	-91.6	-7.9	9	-30.8	15	-0.8
4	-78.1	-3.6	10	-23.4	16	-0.1
5	-66.5	-1.4	11	-16.7		

水素分子の運動を z 軸方向の 1 次元に限り、得られたエネルギー固有値からラングミュアの等温吸着式をもちいて吸着の被覆率を算出した。圧力 p の下での被覆率 θ は、

$$\theta = \frac{p}{p + p_0}, \quad p_0 = \frac{z_{gas} k_B T}{z_{ad} V} \quad (2)$$

である。ここで z_{gas} と z_{ad} はそれぞれ気体分子と吸着分子の 1 分子分配関数である。図 3 にナノ炭素球とグラファイト(0001)面の等温吸着式を図示する。波線は最低固有値だけから求めたものである。開口ナノ炭素球では、室温において 200bar 以上の圧力を加えると θ は 0.5 を越え、200K 以下においては約 50bar で 0.9 以上を示す。グラファイトでは、室温では高圧下でも実質的な吸着は起こらず、液体窒素温度 (77K) で圧力 50bar 以上をかけると、 θ は 0.9 以上を示す。

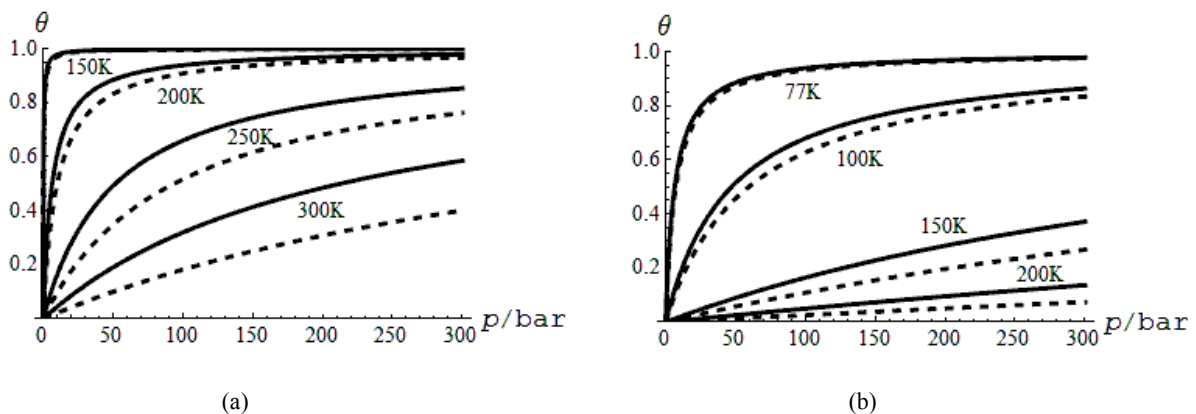


図 3. 水素吸着等温式 (波線は最低固有値のみで計算) (a) 開口ナノ炭素球 ($d=d_e$, $\theta_a=\pi/3$) (b) グラファイト(0001)面