

1B01

フェルダジルビラジカルによる二次元磁気格子形成

(大阪府立大院理¹、神戸大学連携創造セ²、阪大院理³、兵庫県立大物質理学⁴、東大物性研⁵)
○細越裕子¹、岩瀬賢治¹、山口博則¹、多田晶美¹、小野俊雄¹、下川統久朗²、川上 貴資³、中野博生⁴、松尾晶⁵、金道浩一⁵

Formation of two-dimensional magnetic lattices by verdazyl biradicals

(Osaka Pref. Univ.¹, Kobe Univ.², Osaka Univ.³, Univ. of Hyogo⁴, ISSP, Univ. Tokyo⁵)

Y. Hosokoshi¹, K. Iwase¹, H. Yamaguchi¹, M. Tada¹, T. Ono¹, T. Shimokawa², T. Kawakami³, H. Nakano⁴, A. Matsuo⁵, K. Kindo⁵

【序】近年、量子スピン系としての有機磁性体研究が注目されている。安定有機ラジカルとして知られるフェルダジルは、嵩高いアルキル基を含まない π 共役平面性分子であり、スピン密度が分子全体に広く分布することが特徴である。強い磁気相関を二次元的に発現するフェルダジルビラジカル(p -Ph- V_2 , p -BIP- V_2)について報告する。

【結果と考察】

〔分子内磁気相互作用〕

非磁性 PVC で希釈した系の磁化測定から、分子内磁気相互作用はいずれも反強磁性的であり、 p -Ph- V_2 , p -BIP- V_2 それぞれ 56.5K, 8.8 K と見積もった ($H = JS_1 \cdot S_2$)。ビラジカルを連結するフェニレン基の数が 1 から 2 に増えることで、磁気相互作用の大きさが 2 割程度に減じることは、強磁性相互作用の系と同様の傾向である[1]。Gaussian09 を用いた分子軌道計算(UB3LYP/6-31G)からも同様な傾向が見られた。[2]

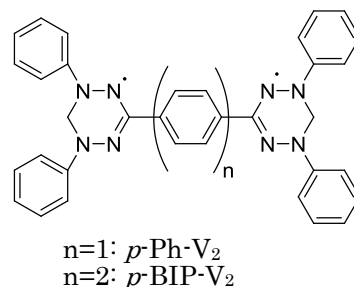
〔 p -Ph- V_2 〕 [3]

スピン密度分布：

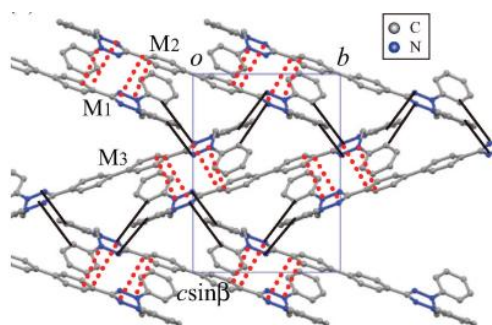
結晶構造で得られた原子座標と用いた分子軌道計算から、スピン密度分布は、フェルダジル環に 61%、N 原子に直接連結するフェニル基にそれぞれ 16%、ラジカルを連結するフェニル基上に 7% と見積もられた。この計算結果は、溶液の ESR 測定結果や、TPV に関する NMR 測定の結果[4]と対応している。

結晶構造：

室温において空間群 $P2_1/n$, 格子定数 $a = 10.917(4) \text{ \AA}$, $b = 10.477(4) \text{ \AA}$, $c = 14.961(7) \text{ \AA}$, $\beta = 110.13(2)^\circ$ であった。分子内に対称心を含み、2 つのラジカルサイトは結晶学的に等価である。分子



(a)



(b)

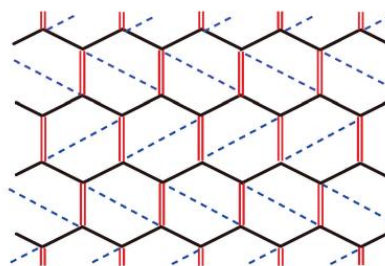


図 1(a) p -BIP- V_2 の結晶構造。 a 軸方向から見た図。(b) p -BIP- V_2 の磁性モデル(点線：分子内相互作用 (J_1)、二重線：分子間相互作用 (J_2 , M_1 - M_2)、実線：分子間相互作用 (J_3 , M_1 - M_3))

の平面性は良い。結晶構造を図 1(a)に示す。二種類の分子間接近により、*bc* 面内に二次元面が形成されている。この 2 種類の分子間相互作用によって蜂の巣格子が形成され、分子内相互作用は六角形を対角方向に架橋する。図 1(b)に磁性モデルを示すが、蜂の巣格子と正方格子の中間のモデルとなる。

磁性：

4.2 K における磁化曲線は線形的に増大し、60 T において $0.9\mu_B$ に達した(飽和磁化は $2\mu_B$)。分子内相互作用は上述のとおり 10 K 弱であることから、分子間に強い反強磁性磁気相関が働くことが分かる。一次元系の磁化曲線は強い量子効果により逆 S 字型を描くため、ここで観測された線形的な磁化の増大は、二次元磁気相関に対応すると考えられる。2 種類の分子間接近に対して分子軌道計算を行うと、 $J_2/k_B = 41.2$ K, $J_3/k_B = 31.4$ K と見積もられ、二次元性はよい($J_2/J_3 = 1.3$)と考えられる。

磁化率の温度依存性は 25 K にブロードピークを示す。磁化率挙動も一次元鎖モデルでは再現できず、系の二次元性を支持する。図 1(b)のモデルに対して量子モンテカルロ計算を行い、磁化率・磁化を解析した。分子内磁気相互作用を $J_1/k_B = 8.8$ K に固定し、 J_2 と J_3 の平均の相互作用 $J_2/J_1 = J_3/J_1 = 4.5$ ($J_2/k_B = J_3/k_B = 39.6$ K) を決定することができた。

低温の磁化・比熱測定から、 $T_N = 7.5$ K の反強磁性体と結論した。2 K の微分磁化からスピンプロップ磁場は 0.3 T と見積もられ、小さい磁気異方性は双極子相互作用として理解できる。

[*p*-Ph- V_2]

空間群 $P\bar{1}$ に属し、分子内に対称心を含むため 2 つのラジカルサイトは結晶学的に等価である。分子の平面性は良い。分子間には 2 種類の分子間接近が見られ、分子内磁気相互作用 (約 50 K) を考え合わせると、磁性モデルは二次元的であり、正方格子に近い。磁化曲線は 50 T で $0.6\mu_B$ に達することから、*p*-BIP- V_2 同様に強い反強磁性相関が働くことが分かる。磁化率の温度依存性を二次元正方格子で解析し、分子内および 2 種類の分子間相互作用の平均値を $J/k_B = 35.3$ K と見積もった。

低温における磁化・比熱測定から、 $T_N = 4$ K の弱強磁性体と結論した。

【まとめ】

フェルダジラジカル結晶において、分子間に 50 K 程度の強い磁気相関が容易に実現できることが示された。分子の形と次元構造に相関がみられた。

【参考文献】

- [1] Y. Hosokoshi et al., *Phys. Rev. B*, **60**, 12924 (1999), H. Kumagai et al., *New J. Chem.*, **24**, 537 (2000)
- [2] 過去に *p*-Ph V_2 粉末試料について、キュリー一定数から分子内相互作用を強磁性的とする報告がある[N. Azuma et al., *J. Chem. Phys.*, **61**, 2294 (1974).]
- [3] H. Yamaguchi, S. Nagata, M. Tada, K. Iwase, T. Ono, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo and K. Kindo, T. Kawakami, *Phys. Rev. B*, **87**, 125120/1-8 (2013).
- [4] P. Kopf, K. Morokuma, and R. Kreilick, *J. Chem. Phys.* **54**, 105 (1971).

有機半導体結晶表面に成長する導電性分子薄膜

(北大院・理¹、北大院・総化²、JST-CREST³)

○高橋 幸裕^{1,3}、三笠 仁裕²、横倉 聖也²、
長谷川 裕之³、原田 潤¹、稲辺 保^{1,3}

Crystal growth of molecular conductive film at molecular single crystal surface

(Facul. of Sci., Hokkaido Univ.¹, Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Yukihiro Takahashi^{1,3}, Tomohiro Mikasa², Seiya Yokokura², Hiroyuki Hasegawa^{1,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{1,3}

【序】

これまでに機能性有機固体の研究は、広く発展してきており、導電性、強磁性など多様な機能を有する有機固体が発見されている。しかしながら分子からなる有機固体は、その機能が次元性を有する事も多く、機能性有機結晶を配向性よく薄膜化する技術は、これらの結晶を有機エレクトロニクスに組み込む上で重要となる。これまでの研究において、我々は電子供与性(ドナー)分子 TTF と電子受容性分子(アクセプター)TCNQ 単結晶を接触させると、その接触界面に長さ100~500 nm、幅20~100 nm の電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶が成長することを見出した[1]。これは TTF 分子の接触により、基板となる TCNQ 結晶表面から TCNQ 分子を引き抜くことで TTF-TCNQ が成長したものであると予想される。更に我々は、このメカニズムを応用し、TCNQ を構成分子とする電荷移動錯体 Anthracene-TCNQ 単結晶を基板結晶として、その表面に TTF 分子を接触させたところ、Anthracene-TCNQ の分子積層軸と平行に幅20~50nm 程度の TTF-TCNQ 結晶が成長する事を明らかにしてきた(図1)。ここで我々は、この接触による導電性薄膜の形成は、機能性有機結晶の配向制御に有用であると考え、Anthracene-TCNQ 結晶上に成長した TTF-TCNQ 薄膜の輸送特性を詳細に調べると共に、種々の基板結晶へ TTF 分子を接触させ、表面に形成される TTF-TCNQ 薄膜の形状について系統的な研究を行なった。

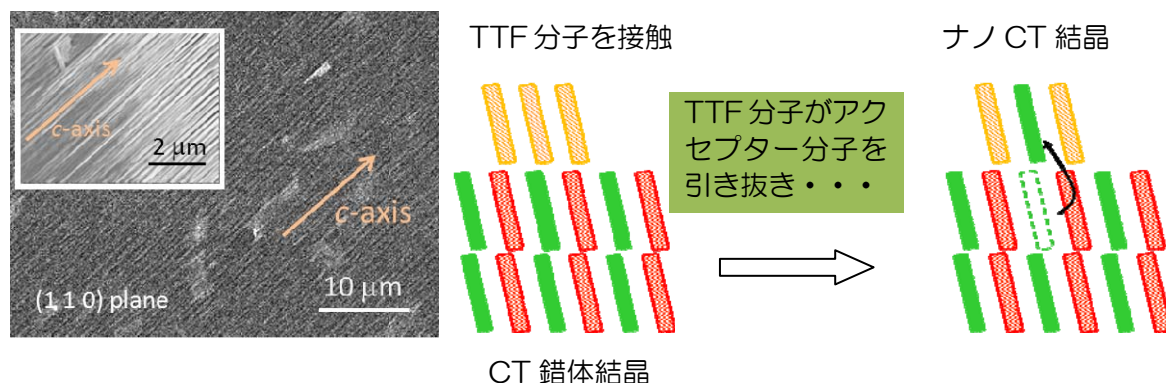


図1 TTF結晶を接触させたAnthracene-TCNQ結晶表面(左)と電荷移動錯体上にTTF結晶を接触させた際の電荷移動錯体結晶の表面状態の模式図(右)

【実験・考察】

まず TTF 分子と接触させ、表面にナノサイズの TTF-TCNQ 薄膜を作成するための半導体結晶を共昇華法または再結晶法により作成した。本実験では、図 2 に示すような 11 種類のドナー分子と TCNQ で構成される電荷移動錯体を基板結晶として用いた。ここに示した 11 種の分子は全て TTF よりも弱いドナーであり、TCNQ との組み合わせにより交互積層型の結晶構造をとる。これらの結晶をメノウ乳鉢でよく粉砕した TTF 粉末と共にスチロールケース中に入れ、常圧下・室温～40°Cにて錯体の表面を接触させた。

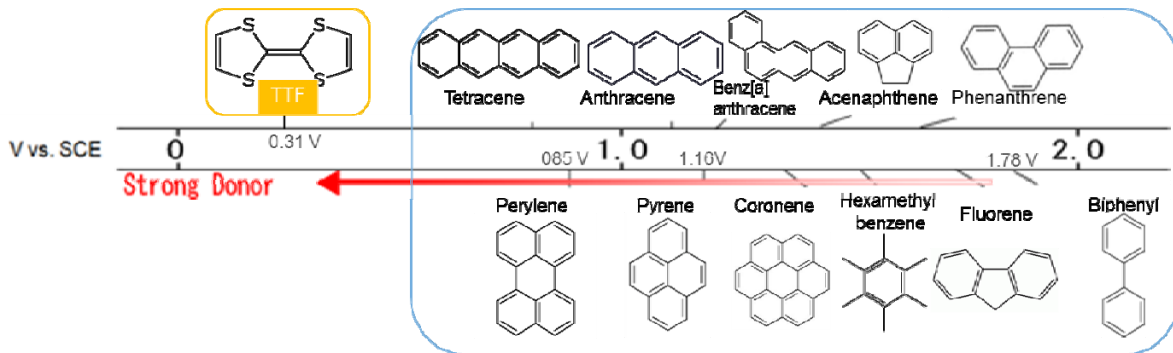


図 2 半導体基板結晶として用いた電荷移動錯体を構成するドナー分子とそれらの酸化電位

TTF を接触したことにより、これら 11 種の錯体結晶すべての表面において面抵抗の大幅な低下が見られ、これは IR 分光によりこの低抵抗化は半導体結晶表面の形成された TTF-TCNQ 薄膜によることが確認された。更に AFM による形状観察においても 11 種の錯体において基板結晶の分子積層方向と平行に TTF-TCNQ 結晶が成長することが明らかになった。ここで半導体結晶を構成するドナー分子の酸化電位を横軸にとり、室温における TTF 接触後の面抵抗を縦軸としプロットすると、その面抵抗は、構成ドナーの酸化電位が大きくなる、すなわちドナー性が弱くなるのに従って、低抵抗化する振る舞いが見られた。前述の AFM 観察により、最も面抵抗が小さかった biphenyl-TCNQ 結晶上に形成された TTF-TCNQ 薄膜は、幅 10nm 程度の小さな TTF-TCNQ 結晶が高密度で成長していたのに対して、面抵抗の大きい coronene-TCNQ 結晶や tetracene-TCNQ 結晶上に成長した TTF-TCNQ 薄膜は、幅 100nm 以上の TTF-TCNQ 結晶が低密度で成長していることが明らかになり、電荷移動錯体上に成長する TTF-TCNQ 薄膜の面抵抗は、TTF-TCNQ 結晶の成長挙動に依存する事が示唆された。

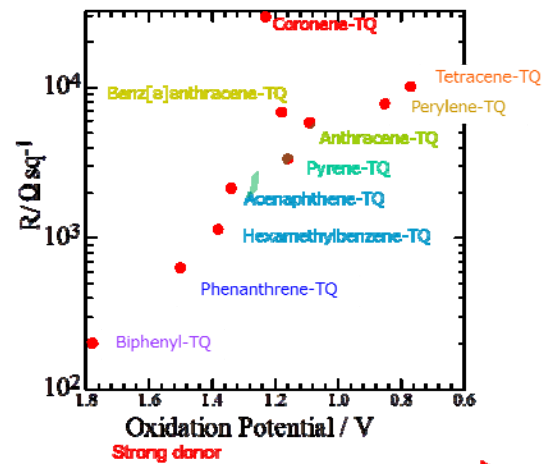


図 2 半導体基板結晶として用いた電荷移動錯体の酸化電位とその表面に TTF を接触させた際の面抵抗値

1B03

両末端にシクロアルケンが縮環した TTP 導体の合成、構造と物性

(愛媛大院理工) ○白旗 崇、原田 優作、河野 秀平、御崎 洋二

Synthesis, structures and physical properties of new molecular conductors based on bis(cycloalkeno)-TTP derivatives

(Ehime University) ○Takashi Shirahata, Yusaku Harada, Shuhei Kohno, Yohji Misaki

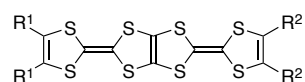
【序】BDT-TTP 系導体は均一な積層構造を持つ β 型の分子配列をとり、低温まで金属状態を保持することが知られている [1]。この金属相を不安定化させ、超伝導体を探索するためには BDT-TTP の両末端にアルキル基を導入した分子が有望であるが、合成難易度の高さからこれまでに報告例がほとんどなかった。我々はこれまでに、BDT-TTP 末端の片側にアルキル基が置換したドナーに着目し、分子性導体の構造と物性に関する研究を行ってきた [2]。こ

の研究結果から、ドナー分子の配列様式が置換したアルキル基の立体障害の大きさに依存することを明らかにしている。最近我々は、両末端にメチル基を導入した TMTTP の合成に成功し、TMTTP 塩の構造と伝導性について報告している [3]。TMTTP 塩は BDT-TTP 塩に類似した β 型の分子配列をとり、低温まで安定な金属的挙動を示す。そこで今回我々は、TMTTP 塩の金属状態を不安定化するため、両末端にメチル基よりも立体障害が大きいシクロアルケンが縮環した HMTTP, OMTTP, CHCP-TTP (図 1) を合成し、カチオンラジカル塩の構造と物性について検討したので報告する。

【結果と考察】HMTTP, OMTTP, CHCP-TTP の合成はスキーム 1 に従って行った。対応するチオン (1a, 1b) と 30 当量のケトン (2a, 2b) を亜リン酸トリメチルを用いて

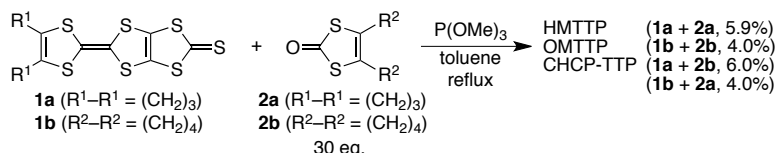
クロスカップリングさせることにより、収率 4.0–6.0% で得ることに成功した。剛直性の高い HMTTP は有機溶媒に対する溶解性が低いが、比較的柔軟なシクロヘキセン環が縮環した OMTTP, CHCP-TTP は無置換の BDT-TTP やテトラメチル体の TMTTP よりも有機溶媒に対する溶解性が若干高い。

電解法により、HMTTP, OMTTP, CHCP-TTP のカチオンラジカル塩の作製を検討したところ、OMTTP の Au(CN)₂ 塩、CHCP-TTP の PF₆, ClO₄, ReO₄ 塩が単結晶として得られた。これらの塩の組成、結晶学データを表 1 に示



BDT-TTP^[1] (R¹ = R² = H)
 CP-TTP^[2a] (R¹ = H, 2R = (CH₂)₃)
 CH-TTP^[2b] (R¹ = H, 2R = (CH₂)₄)
 TMTTP^[3] (R¹ = R² = CH₃)
 HMTTP (2R¹ = 2R² = (CH₂)₃)
 OMTTP (2R¹ = 2R² = (CH₂)₄)
 CHCP-TTP (2R¹ = (CH₂)₄, 2R² = (CH₂)₃)

図 1. BDT-TTP 誘導体。



スキーム 1. 両末端にシクロアルケンが縮環した TTP 誘導体の合成。

表 1. (D)₂(X)_x(solvent)_y の結晶学データ (T = 100 K)

D	OMTTP	CHCP-TTP	CHCP-TTP	CHCP-TTP
X	Au(CN) ₂	PF ₆	ClO ₄	ReO ₄
solvent	—	PhCl	PhCl	PhCl
<i>x</i>	0.75(1)	0.76(4)	0.76(4)	0.58(4)
<i>y</i>	—	0.56(4)	0.48(4)	0.60(4)
晶系	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
空間群	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	6.422(2)	6.364(3)	6.361(3)	6.369(4)
<i>b</i> / Å	7.803(2)	7.642(3)	7.614(4)	7.641(4)
<i>c</i> / Å	22.054(6)	21.852(8)	21.85(1)	21.83(1)
α / °	82.67(1)	96.62(2)	95.72(2)	96.48(2)
β / °	89.79(1)	93.19(2)	93.00(2)	93.20(2)
γ / °	76.11(1)	93.59(2)	92.71(3)	93.07(3)
<i>V</i> / Å ³	1063.5(4)	1051.4(7)	1050.3(9)	1052(1)
<i>R</i> ₁	0.0416	0.0806	0.0680	0.1024
$\Delta S / \langle S \rangle^a$	0.20	0.29	0.20	0.26

^a 参考文献 [4] を参照。

す。OMTTP の $\text{Au}(\text{CN})_2$ 塩において、ドナー分子は一般位置に存在し、アニオンの金原子は対称心上に存在する。D:X = 2:1 とした場合、アニオンの温度因子に異常が見られた。存在割合を最適化したところ、0.75(1) で温度因子と R 因子が良好な値を示した。したがって、この塩の組成は D:X = 2:0.75 である。一方、CHCP-TTP 塩において、ドナー分子は一般位置に存在し、対称心近傍にアニオンと結晶溶媒が乱れて存在する。これら 4 種の塩はいずれも、 β 型のドナー分子配列を示す (図 2a)。CHCP-TTP の PF_6 塩において、積層方向の重なり様式 b_1 は分子長軸方向のずれが 4.89 Å であり、 b_2 (1.32 Å) に比べて大きい (図 2b)。この結果、重なり積分値は $b_1 = 27.9$, $b_2 = 20.8 \times 10^{-3}$ であり、二量化が起きていると考えられる。二量化の度合いを $\Delta S / \langle S \rangle$ で見積もると [4]、今回得られた塩の値 (0.20–0.29、表 1) は TMTTP 塩 (0.02–0.03 [2]) の 10 倍であり、二量化の度合いが強くなっている。図 3 に CHCP-TTP の分子構造と X 線結晶構造解析の結果を基に計算した CHCP-TTP の HOMO を示す。シクロペンテン環が縮環した TTF 骨格は比較的平面性が良いが、シクロヘキセン環が縮環した TTF 骨格の末端ジチオール環は 7.3° の角度で折れ曲がっている。その結果、HOMO はシクロペンテン環が縮環した TTF 骨格に偏っている。この結果から、分子内で電荷の不均化が起きている可能性が示唆される。また、このような電荷の不均化は OMTTP 塩でも確認されており、CHCP-TTP 塩よりも顕著になっている。

新たに得られたカチオンラジカル塩の抵抗の温度依存性を図 4 に、伝導特性を表 2 に示す。これらの塩は室温で 4.2–31 S cm^{-1} の伝導度を示し、温度の低下に伴い抵抗が減少する金属的な振る舞いを示す。低温領域では、それぞれ表 2 に示した温度において抵抗の極小を示し、半導体的な振る舞いに変化した。このような伝導挙動は分子内の電荷不均化・二量化の増大が原因と推測されるが、詳細は不明であり現在検討中である。これらの塩のバンド計算の結果については当日報告する。

【参考文献】 [1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] (a) M. Nishiwaki *et al.*, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 452; (b) Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 714. [3] 河野他、第 6 回分子科学討論会、2011、3P040. [4] Y. Nogami *et al.*, *J. Phys. IV* **2005**, *131*, 39.

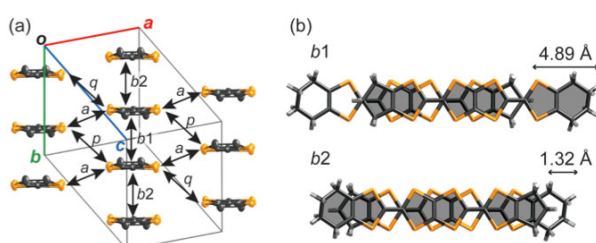


図 2. (a) $(\text{CHCP-TTP})_2(\text{PF}_6)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.56}$ におけるドナー分子配列及び (b) b_1 , b_2 の重なり様式。

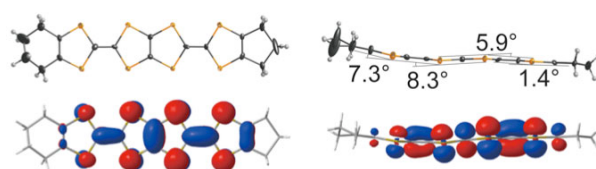


図 3. $(\text{CHCP-TTP})_2(\text{PF}_6)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.56}$ における CHCP-TTP の分子構造と HOMO.

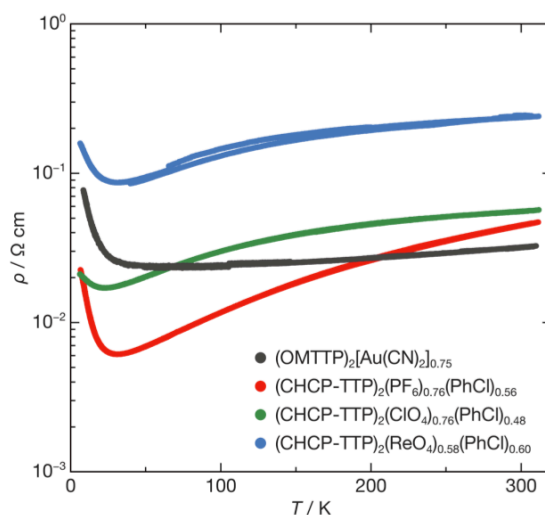


図 4. 抵抗の温度依存性。

表 2. 新規カチオンラジカル塩の伝導特性

	$\sigma_{\text{rt}} / \Omega \text{ cm}$	$T_{\rho \text{min}}^a / \text{K}$
$(\text{OMTTP})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.75}$	31	45
$(\text{CHCP-TTP})_2(\text{PF}_6)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.56}$	22	30
$(\text{CHCP-TTP})_2(\text{ClO}_4)_{0.76}(\text{PhCl})_{0.48}$	18	24
$(\text{CHCP-TTP})_2(\text{ReO}_4)_{0.58}(\text{PhCl})_{0.60}$	4.2	30

^a 抵抗が極小となる温度。

1B-04

TP-EDTT と MX_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ga, X} = \text{Cl, Br}$)を用いた陽イオンラジカル塩の合成、および得られた塩の構造と物性

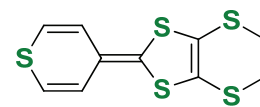
カル塩の合成、および得られた塩の構造と物性

(京大院理¹、京大低物セ²) 西村 翼¹、石川 学²、中野 義明²、賣市 幹大³、矢持 秀起²
Preparation of the radical cation salts of TP-EDTT with MX_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ga, X} = \text{Cl, Br}$), and the structural and physical properties of obtained salts

(¹Dep. of Chem., Grad. School of Sci., Kyoto Univ., ²Research Center for Low Temp. and Mater. Sci., Kyoto Univ. ³Institute for Molecular Science)

T. Nishimura¹, M. Ishikawa², Y. Nakano², M. Uruichi³, and H. Yamochi²

【序】TTF 誘導体はその π 共役系内にカルコゲン原子を持つために、分子面に垂直な方向に加えて分子短軸方向にも相互作用を示し得る。我々は、そのような TTF 誘導体である ET 分子と、分子面に垂直な方向および分子長軸方向に相互作用を持つ BTP 分子の部分骨格を併せ持ち、3 方向に相互作用を持ち得る分子である TP-EDTT につ



TP-EDTT

いて検討してきた。四面体形の陰イオン ReO_4^- との 2 : 1 塩では、2 次元性の金属的挙動を示すことを確認した[1]。そこで今回、TP-EDTT と表題の四面体形イオンについて錯体合成を検討し、得られた塩の結晶構造および電気物性について調べた。

【実験、結果と考察】 試料作製：昨年度の本討論会で報告した FeCl_4^- 塩の場合と同様に、TP-EDTT と $(\text{R}_4\text{N})_n\text{MX}_4$ ($\text{M} = \text{Fe, Ga}$ では $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R} = \text{Bu}$, $n = 1$, $\text{M} = \text{Mn, Co}$ では $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{Et}$, $n = 2$) を、それぞれベンズニトリルとエタノールの混合溶媒に溶かした。それらの直接混合法では、 $\text{M} = \text{Fe}$ の場合にのみ暗緑色針状微結晶が得られた。次に、電解法による試料作製を行った。試験管の中腹でガラスフィルターにより分画された電解セルの 2 つの区画に、ドナーと支持電解質の溶液を直接接触しないようにそれぞれ加えた。その後、エタノールを加え、これを通して両溶液を接触させ、定電流電解(0.5 μA)を行った。 GaBr_4^- では黒色棒状もしくは針状の錯体結晶が得られたが、 FeBr_4^- では棒状もしくは針状結晶と同時に、後述する $(\text{TP-EDTT})_3\text{Br}_2$ の黒色板状結晶が副生した。 CoCl_4^{2-} では暗緑色板状結晶が得られたが、分子の構造および配列の決定には至らなかった。 MnCl_4^{2-} ではいずれの方法でも固体は得られなかった。

結晶構造解析および物性：電解法で得た各結晶について X 線結晶構造解析を行った。 GaBr_4^- 塩および FeBr_4^- 塩では、ドナーおよびアニオン各 1 分子が結晶学的に独立であり、既報の $(\text{TP-EDTT})\text{GaCl}_4$ [2] と同形であった(図 1)。Head-to-Tail 型で積層したカラ

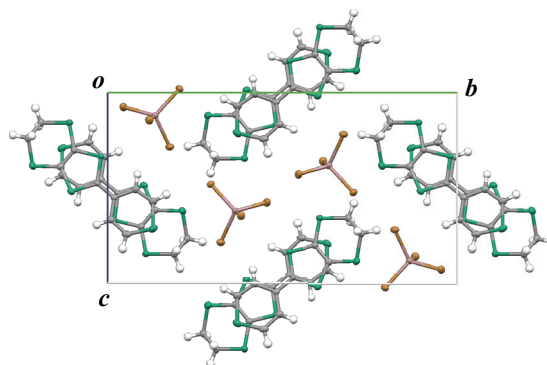


図 1 $(\text{TP-EDTT})\text{GaBr}_4$ の結晶構造の a 軸投影図

ム方向に交替して現れる2つの重なり積分 s_1 および s_2 の値から、強い2量化が示唆された(表1)。ここで見積もられた2量化度[3]は、 $X = \text{Br}$ の方が $X = \text{Cl}$ よりも系統的に小さかった。実際、直流2端子法による比抵抗測定の結果、室温比抵抗および活性化エネルギーは $X = \text{Br}$ で $X = \text{Cl}$ よりも小さく、2量化度の値と良く対応していた。

表 1: (TP-EDTT)MX₄ のドナーカラム中の重なり積分と2量化度、導電挙動

陰イオン	$s_1 / 10^{-3}$	$s_2 / 10^{-3}$	2 量化度 $\Delta s / \langle s \rangle^*$	$\rho_{298\text{K}} / \Omega \text{ cm}$	E_a^{**} / meV
FeCl ₄	28.9	3.0	1.62	3.47×10^4	340
GaCl ₄	26.8	3.4	1.55	6.18×10^3	340
FeBr ₄	28.1	8.4	1.08	2.32×10^2	260
GaBr ₄	26.5	9.0	0.99	1.30×10^2	220

* $\Delta s / \langle s \rangle = (s_1 - s_2) / (s_1 + s_2)$ 、** E_a : 活性化エネルギー

一方、FeBr₄塩の作製時に副生した(TP-EDTT)₃Br₂中では、ドナーが Head-to-Head 型と Head-to-Tail 型の積層様式が交互に現れるカラムシート構造を形成していた。この錯体は、TP-EDTT と (Bu₄P)Br との電解によっても得られることが確認された。室温における空間群は *P1* であり、ドナーのエチレン基はほぼドナー平面上にあり、分子面外方向に大きな温度因子を持っていた。200 K 以下でこのエチレン基の配向は、室温では同じく乱れていた Br⁻の位置と共にオーダーし、空間群 *Pc* の構造へと変化した(図2)。この様に、低温で結晶の対称性が向上する様な構造相転移は珍しく、特に TP-EDTT の陽イオンラジカル塩では初めて観測されたものである。ドナー短軸方向に対する直流2端子法による比抵抗測定の結果、構造相転移の起きた250 K 近傍で活性化エネルギーが変化する様子も観測されている。ラマンスペクトルを測定した結果、ドナーの価数は300 K 以下で常に0価と+1価に不均化しており、上記の構造相転移による価数分布への影響は見られなかった。またここで、100~300 K におけるドナーの結合長の比較から、分子長軸末端のS原子とBr⁻とが短距離接触を持つ Head-to-Head 型で積層している2つのドナーに正電荷が集中している事が示唆された。

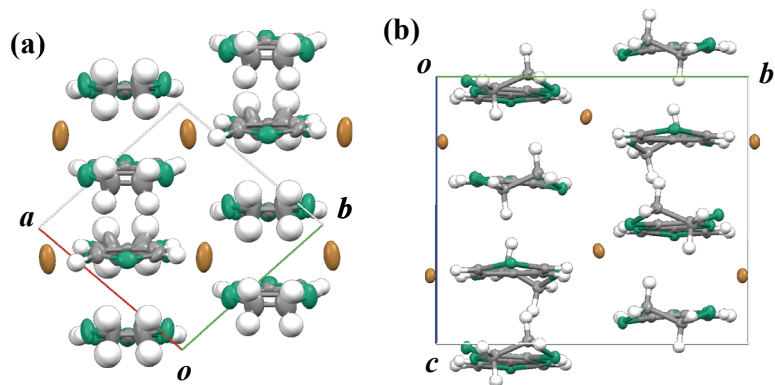


図 2 (TP-EDTT)₃Br₂ の結晶構造のドナー長軸投影図。300 K (a) および 100 K (b) について同数の分子を示した。

特に TP-EDTT の陽イオンラジカル塩では初めて観測されたものである。ドナー短軸方向に対する直流2端子法による比抵抗測定の結果、構造相転移の起きた250 K 近傍で活性化エネルギーが変化する様子も観測されている。ラマンスペクトルを測定した結果、ドナーの価数は300 K 以下で常に0価と+1価に不均化しており、上記の構造相転移による価数分布への影響は見られなかった。またここで、100~300 K におけるドナーの結合長の比較から、分子長軸末端のS原子とBr⁻とが短距離接触を持つ Head-to-Head 型で積層している2つのドナーに正電荷が集中している事が示唆された。

《参考文献》

- [1] 御田 尚美, 京都大学修士論文 (2012年3月)
- [2] Y. Nakano et al., *Synth. Met.*, 159, 2381-2383 (2009)
- [3] J.P. Pouget and S. Ravy, *J. Phys. I France*, 6, 1501-1525 (1996)

1B05

銀ポリアニオン構造を持つ新規 κ -(ET)₂X 錯体の量子スピン液体状態と圧力誘起超伝導

(名城大農¹, 名大院理², 京大院理³, 京大低物セ⁴)

○平松 孝章¹, 清水 康弘², 前里 光彦³, 大塚 晃弘⁴, 矢持 秀起⁴, 吉田 幸大¹ 齋藤 軍治¹

Quantum spin liquid state and pressure-induced superconductivity in new κ -(ET)₂X complex with Ag-containing polyanion structure

(Faculty of Agriculture, Meijo Univ.¹, Graduate School of Science, Nagoya Univ.², Graduate School of Science, Kyoto Univ.³, LTM Center, Kyoto Univ.⁴)

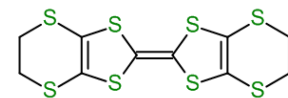
○Takaaki Hiramatsu¹, Yasuhiro Shimizu², Mitsuhiko Maesato³, Akihiro Otsuka⁴, Hideki Yamochi⁴, Yukihiko Yoshida¹, Gunzi Saito¹

【序】

幾何構造に由来するスピン間のフラストレーションにより、絶対零度まで磁気秩序のない量子スピン液体状態を示す物質の探索が行われ、これまでに有機、無機のそれぞれでいくつかの有力な候補物質が報告されている [1]。その一つである

κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ [2] 中で ET は $S = 1/2$ のスピンを持つ二量体を、[Cu₂(CN)₃] は二次元的なポリアニオンを形成している。後者には空隙があり、各空隙に 1 組の ET 二量体の末端エチレン水素がかみ合っている(図 1 (a))。ET 二量体は三角格子を形成しており(図 1 (b))、拡張 Hückel 近似下での移動積分の異方性 t'/t は 1.09、また電子相関の目安となる U/W (U は有効オンサイトクーロン反発、 W はバンド幅)は 0.93 と見積もられた。何れの値も 1 に近く、スピンフラストレーションの強い Mott 絶縁体であると考えられる。実際、NMR, μ SR の測定から極低温まで磁気秩序が無いこと、抵抗率の測定から常圧では半導体であるが、静水圧を印加すると金属化が起こり、さらに低温で超伝導転移 ($T_c = 3.9$ K, $P_c = 0.6$ kbar) することが確認されている。このような銅ポリアニオン構造を持つ κ -(ET)₂X 錯体は 10 K 級超伝導体 X = Cu(NCS)₂ ($t'/t = 0.87$, $U/W = 0.83$), Cu[N(CN)₂]Cl ($t'/t = 0.75$, $U/W = 0.90$), Cu[N(CN)₂]Br ($t'/t = 0.69$, $U/W = 0.88$) も含めて 6 錯体が報告されている。

その一方で、Cu をより原子サイズの大きい Ag に置き換えたポリアニオン構造を持つ κ -(ET)₂X 錯体は、結晶構造が変わることで、スピンフラストレーションなどの物性への変調が期待されるにもかかわらず、これまで報告されていない。今回、電解結晶法により、初めて X = Ag₂(CN)₃ の錯体を得ることに成功したので、その構造や物性について報告する。



ET 分子

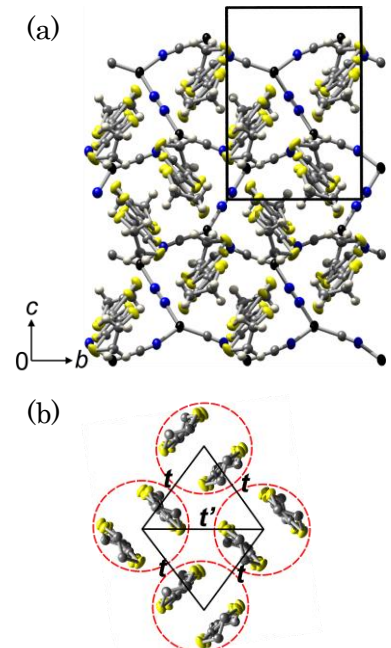


図 1. (a) κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の結晶構造の a 軸投影図。(b) 分子長軸方向から見た κ 型 ET 配列と移動積分の異方性 (赤丸は ET 二量体)。

【結晶構造と物性】

新たに得られた錯体($X = \text{Ag}_2(\text{CN})_3$)の結晶格子 (300 K) は、晶系 Monoclinic、空間群 $P2_1/c$ 、 $a = 15.055(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 8.7030(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 13.412(1) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 91.307(1)^\circ$ 、 $V = 1756.8(2) \text{ \AA}^3$ で $X = \text{Cu}_2(\text{CN})_3$ ($a = 16.080(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 8.584(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 13.395(2) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 113.349(1)^\circ$ 、 $V = 1697.4(4) \text{ \AA}^3$) より大きい。ET レイヤーは ET 二量体が分子長軸側から見て井桁型に並んだ κ 型の配列をしていた (図 2 (a))。[$\text{Ag}_2(\text{CN})_3$]⁻ ポリアニオン中では、Ag 回りの 3 つの結合角の違いが大きく、陰イオン層はほぼ長方形の空隙を持っていた。ET 二量体の末端エチレン水素は、陰イオン層中の隣接する空隙にまたがってかみ合っていた (図 2 (b))。この相対配置は六角形の空隙を持つ [$\text{Cu}_2(\text{CN})_3$]⁻ とは異なり、 κ -(ET)₂X 錯体としては珍しいものである。拡張 Hückel 法に基づくバンド計算から見積もった三角格子の異方性 t'/t は 0.97 と 1 に近くスピンプラストレーションが期待され、また U/W は 1.04 と $X = \text{Cu}_2(\text{CN})_3$ に比べて電子相関が強いことが示唆された。

¹H NMR の測定では 240 K から最低温の 0.36 K までスペクトルの線幅やシフトの変化が見られず、この温度まで長距離磁気秩序は無く量子スピン液体状態であると考えられる[3]。

面間方向(a 軸)の抵抗率は、常圧下では半導体的挙動を示した。また、約 1 GPa の静水圧を印加すると Mott 転移を示し、金属的挙動が現れ、さらに低温の 5 K 付近で超伝導転移が観測された[4]。

今回我々は、銀を含むポリアニオンを対成分とする初めての κ 型 ET 錯体、 κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ を得ることに成功した。陰イオン層と ET 二量体の相対配置は κ 型塩としては珍しい錯体である。その基底状態は常圧では量子スピン液体であると考えられ、また約 1 GPa の静水圧下で超伝導体となることが明らかになった。

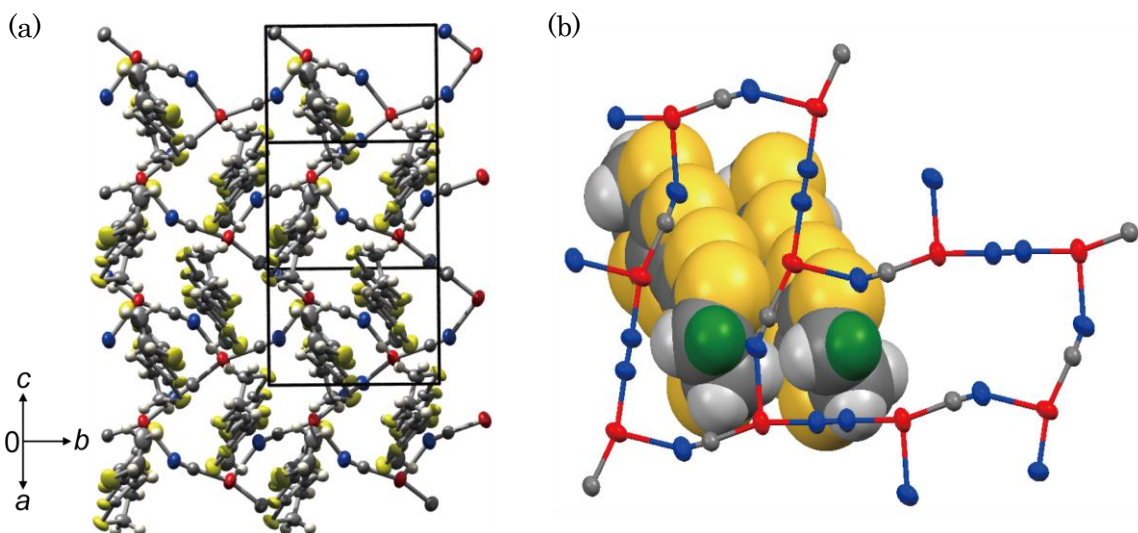


図 2. κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ の (a) 結晶構造 ($-0.1 < x < 0.9$)。 (b) [$\text{Ag}_2(\text{CN})_3$]⁻ ポリアニオンと ET 二量体の相対配置。ポリアニオンの空隙にかみ合っている ET のエチレン水素を緑色で示した。

【参考文献】 [1] L. Balents, *Nature* **2010**, *464*, 199., [2] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 107001., [3] 清水康弘他, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aDJ-1., [4] 前里光彦他, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aDJ-2.

強誘電性イミダゾールの開発

(¹産総研、²JST・CREST、³東大工、⁴KEK・物構研、⁵理研・創発物性) ○堀内 佐智雄^{1,2}、
賀川 史敬^{2,3}、畑原 健祐³、小林 賢介⁴、熊井 玲児⁴、村上 洋一⁴、十倉 好紀⁵

Development of Ferroelectric Imidazoles

(¹AIST、²JST-CREST、³Univ. of Tokyo、⁴KEK-IMSS、⁵RIKEN-CEMS) ○Sachio Horiuchi^{1,2}、
Fumitaka Kagawa^{2,3}、Kensuke Hatahara³、Kensuke Kobayashi⁴、Reiji Kumai⁴、Yoichi
Murakami⁴、Yoshinori Tokura⁵

【序】強誘電体において、有機材料は環境負荷を抑え、軽量、フレキシブル、大面積化、低コスト性などを活かすことが期待される一方で、精巧な分子設計の確立が課題である。3年前に発見した有機強誘電体クロコン酸は、協同的なプロトン互変異性で強誘電性を発揮した最初の単一成分強誘電体であり、最高の分極性能が見いだされた。ところが、クロコン酸には、大気中での化学的安定性や有機溶剤への適応性などに課題を残しており、今回、その課題に応える新たな材料を探索した。

本研究では、水素供与基と受容基の両方をもつことで分子間水素結合を形成でき、クロコン酸よりも穏やかな酸性度をもつ、イミダゾールに注目した。イミダゾールはビタミンB12などに含まれる生体物質であり、化学的に安定で溶解性も優れ、多くが市販品もしくは確立された合成法で入手できる。

【結果と考察】20種を超える市販のイミダゾールやベンゾイミダゾールについて結晶化を行い、結晶構造や分極特性を検討した結果、室温以上で優れた分極性能を持つ強誘電体2例と反強誘電体3例を見いだした。イミダゾール骨格上の2種類の窒素原子は、お互いが酸と共役塩基の関係にあり、N-H...N型水素結合によって分子が一次元鎖を形成し、

分子の極性が鎖方向に揃う構造的特徴を持っている。C=C二重結合の位置が切り替えられてプロトン（水素イオン）が移動できる（図1）という、強誘電性に求められる双安定性も併せ持つ。X, Rで表す置換基にさまざまな組み合わせの化学修飾が可能であり、自由度が極めて高いという特長もある。

水素結合鎖は、様々な高次の構造を形成できる。その結果、結晶構造と次元性など、有機強誘電体の構造物性相関を調べる格好の舞台が実現した(図2)。2-メチルベンゾイミダゾール

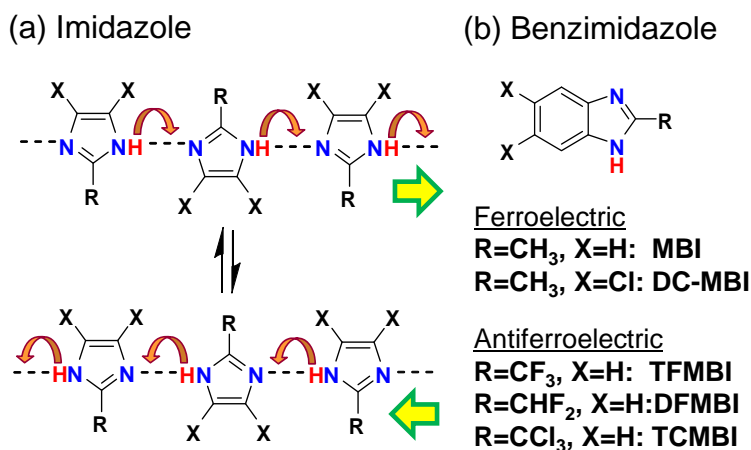


図1：ベンゾイミダゾール(a)極性反転と(b)化学構造

(MBI) 結晶の場合には、分子鎖どうしが直行しあい、結晶格子は a 軸と b 軸が等価な正方晶系に極めて近い対称性を持つ。自発分極は、2 種類の分子鎖の分極の和となり、二軸の配向自由度が実現した。MBI の自発分極は、 $5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ([110]方向)、その 5,6-ジクロロ置換体 DC-MBI では、 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、PVDF に匹敵する分極値が得られている。

2-ジフルオロメチルベンゾイミダゾール(DFMBI)結晶では、分子鎖の分極が反平行で交互に配列しているため、系全体の分極は相殺しあった状態 (ゼロ分極) になっていた。分極-電場履歴曲線から、一旦ゼロ電場でゼロ分極の状態を經由し二段階で分極反転が進行する反強誘電性が観測できた。

強誘電体である MBI 結晶について、結晶面上に形成された分域 (ドメイン) 構造を、走査型圧電応答顕微鏡(PFM)により観察を行った。分極方向が 180 度異なる分域が接しあう通常に分域壁だけでなく、互いの分極方向が 90 度をなす分域壁も多く分布し、各分極の向きが渦を巻いたような特異な構造も発見できた。二軸の分極配向性がドメイン構造にも反映されていることが確かめられた。

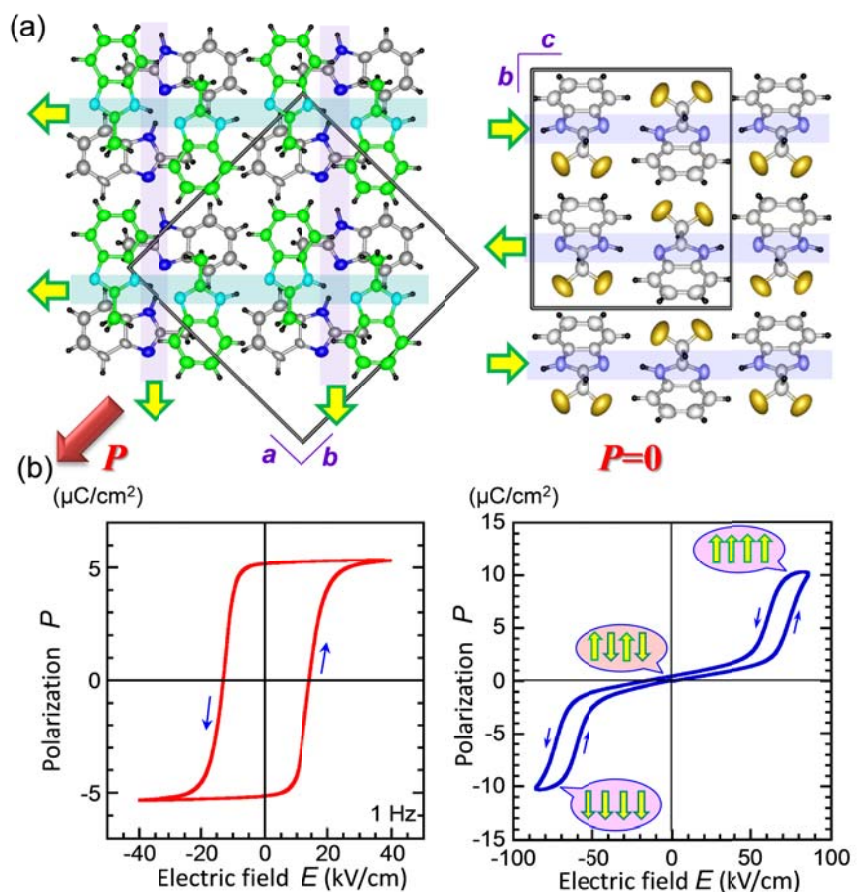


図2 ベンゾイミダゾールの(a)結晶構造と(b)分極履歴特性。(左)MBI (右)DFMBI 結晶。

【文献】S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, and Y. Tokura, *Nature Commun.* **3**, 1308 (2012). DOI: 10.1038/ncomms2322.

共鳴軟 X 線散乱でみた有機強誘電体 TTF-CA の
中性 - イオン性転移における電子状態

(KEK 物構研 PF/CMRC¹、JST-CREST²、産総研³、東大院工⁴、理研⁵)

○高橋由香利^{1,2}、中尾裕則^{1,2}、熊井玲児^{1,2,3}、石橋章司^{2,3}、堀内佐智雄^{2,3}、香山正憲³、
小林賢介¹、山崎裕一¹、岡本淳¹、須田山貴亮¹、村上洋一¹、十倉好紀^{4,5}

Study on the electronic state in neutral-ionic transition of the organic ferroelectric
compound TTF-CA by resonant x-ray scattering technique

(KEK IMSS PF/CMRC¹, JST-CREST², AIST³, Grad. School of Eng., The Univ. of Tokyo⁴,
RIKEN⁵)

○Yukari Takahashi^{1,2}, Hironori Nakao^{1,2}, Reiji Kumai^{1,2,3}, Shoji Ishibashi^{2,3},
Sachio Horiuchi^{2,3}, Masanori Kohyama³, Kensuke Kobayashi¹, Yuichi Yamasaki¹,
Jun Okamoto¹, Takaaki Sudayama¹, Youichi Murakami¹, Yoshinori Tokura^{4,5}

強誘電体は、高誘電率、焦電性、圧電性などの強誘電特性を生かした、さまざまなデバイス機能発現の基として、無機材料を中心に多くの研究開発が行われている。しかし近年、安価で、柔軟性が高く、合成や加工のしやすさ等の利点から有機物質も注目を集めている。

本研究で対象とする有機強誘電体は、ドナー性(D)分子とアクセプター性(A)分子が分子面を合わせるように交互に積層した電荷移動錯体 $D^{\rho}A^{-\rho}$ (ρ は電荷移動量)であり、積層軸方向に大きな π 軌道の重なりをもつ擬一次元電子系である。その中でも、tetrathiafulvalene-*p*-chloranil(TTF-CA: TTF = C₆H₄S₄, CA = C₆Cl₄O₂)は強誘電性を含め、分子の価数変化に伴う特異な物性変化を示す電荷移動錯体として古くから研究が行われてきた。TTF 分子と CA 分子が等間隔で交互に積層して一次元カラム構造を形成し、室温では常誘電性を示す(Fig. 1)。相転移温度(81 K)以下の低温相では、 ρ が 0.3 から 0.6 のイオン性状態へとジャンプする(NIT: 中性-イオン性転移) [1]と同時に、TTF 分子と CA 分子が二量体を形成するように分子変位が生じ、分極が発現する。最近、TTF-CA では、一般的な変位型強誘電体とは異なり、外部電場に対して、正電荷をもつ TTF ^{ρ} が正極方向に、負電荷をもつ CA ^{$-\rho$} が負極方向へ変位していることが明らかになった [2]。これは古典的な点電荷モデルでは説明することができず、この分極発現に対して、TTF 分子と CA 分子間の電子移動が重要な役割を担っていることが考えられている。そこで本研究では、TTF-CA の特異な分極発現の電子的起源解明を目指し、分子の電子状態の観測を試みた。分子の電子状態を元素選択的に調べる手法として、X 線吸収分光(XAS)と共鳴 X 線散乱(RXS)に注目した。実験はすべて単結晶を用いて、KEK PF BL-11B にて行った。

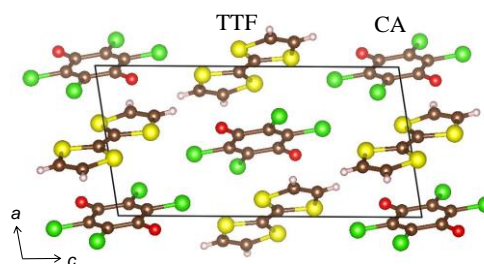


Fig. 1 TTF-CA の結晶構造。

TTF-CA の S *K* 吸収端での蛍光スペクトルでは、吸収端近傍の 2470.5 eV 付近のピーク強度がイオン性相(強誘電相)で増大していることが示され、電荷移動により TTF 分子の HOMO 軌道にホールが生成している様子が観測されていた[3]。今回さらに、CA 分子の電子状態を観測するため、Cl *K* 吸収端での XAS 測定を行った。このとき偏光は、分子の積層方向である *a* 軸と平行になる条件で測定した($E // a$)。吸収端近傍の 2821 eV 付近のピーク強度が、 $T = 30$ K のイオン性相で減少していることが示され、CA 分子に電子が入る様子が観測された(Fig. 2 (a))。つまり、中性相では CA の LUMO 軌道は電子がほとんど入っていない状態($\rho = 0.3$)であったため、XAS で観測される。一方、イオン性相では、電荷移動により TTF の HOMO 軌道の電子が CA の LUMO 軌道に移る($\rho = 0.6$)。結果として、イオン性相ではピーク強度は減少すると解釈できる。したがって、NIT における S *K* 吸収端の XAS の結果とも対応しており、各分子の含む元素の吸収端を利用した XAS 測定により分子選択的分光が可能であることを見出した。

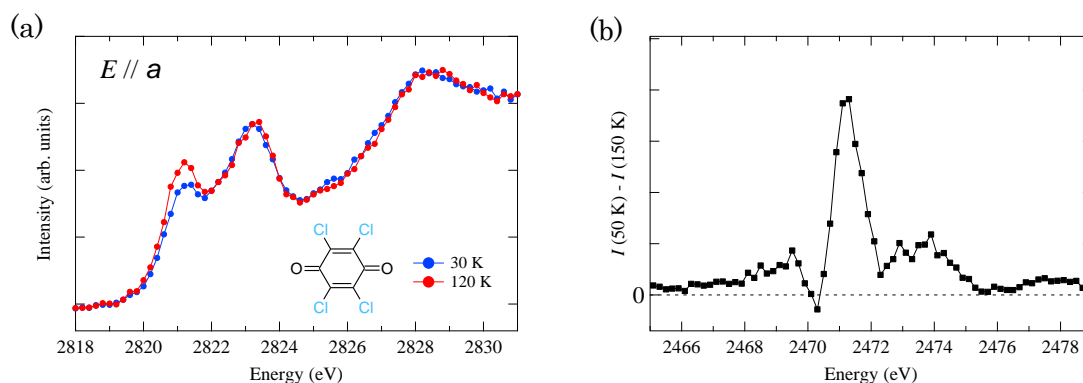


Fig. 2 (a) TTF-CA の Cl *K* 吸収端蛍光スペクトル。

(b) TTF-CA の S *K* 吸収端 RXS の差スペクトル。

続いて、分極発現に関わる分子の電子状態の変化を観測するために、S *K* 吸収端での RXS 実験を行った。TTF-CA は、NIT で結晶構造が $P2_1/n$ (中性相) から Pn (イオン性相) へと変化する。中性相では禁制反射である(010)反射は、イオン性相となる(対称性が破れる)と観測される反射であるため、この反射位置の散乱強度が対称性の破れを反映すると期待される。Fig. 2 (b) にイオン性相と中性相の差スペクトル((010)での散乱強度)を示す。イオン性相の RXS 信号の強度が S *K* 吸収端近傍(2471 eV)で増大しているスペクトルが得られた。これは、上述のように NIT に伴う対称性の破れを反映した分子の電子状態の変化を捉えたものであると考えられる。ここで、NIT に伴い結晶構造が変化しているため、分子の変位による分子軌道の変化を反映している可能性が懸念される。しかし、結晶構造中の分子の向きの変化は無視できるほど小さいと考えられ、この信号は NIT に伴い *b* 軸方向への新たな電荷変調構造を考えることでもっともらしく解釈することができる。当日は、この電子状態が、特異な分極発現に重要な役割を担っていることも併せて議論する予定である。

[1] A. Girlando, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **79**, 1075 (1983).

[2] K. Kobayashi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).

[3] Y. Takahashi, *et al.*, 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 4C19

一次元鎖 N-I 転移化合物における ドーピングによる転移挙動の変化

(金沢大院自然*, 東北大金研**) ○中林啓太,** 林 宜仁,* 宮坂 等**

Variation of the N-I transitions by doping of dummy units into the DA chain compound

(Kanazawa Univ. *, IMR, Tohoku Univ. **) ○Keita Nakabayashi,** Yoshihito Hayashi,*
Hitoshi Miyasaka**

【緒言】

ドナー分子 (D) とアクセプター分子 (A) から成る電荷移動集積体は、電荷移動、電子移動に伴う磁性、伝導性、構造変位や電荷分離による誘電応答などの様々な興味ある物性の発現が期待されるため、有機物性化学の分野で精力的に研究されてきた。当研究室では D としてカルボン酸架橋 paddlewheel 型 Ru 二核(II, II)錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(\text{RCO}_2)_4]$)、A として TCNQ、DMDCNQI 誘導体を用いることで、D/A の HOMO/LUMO エネルギー差に準じた電荷移動型配位集積体 (D/A-Metal-Organic Frameworks, D/A-MOFs) を設計し、導電性分子磁石の物性制御について研究を行っている^[1,2]。そのうち、中性イオン性転移 (N-I 転移) は、1981 年に Torrance らによって TTF-CA (TTF = tetrathiafulvalene; CA = Chloranil) で発見され^[3]、温度や圧力、光といった外場により中性状態 (N) とイオン性状態 (I) を行き来することができるため、電子移動をシグナルとしたスイッチングデバイスとしての応用も期待されている。当研究室では、昨年、共有結合で連結された電荷移動集積体としては初の N-I 転移化合物 $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\text{DMDCNQI}] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**0**) を報告している (Figure 1)^[4]。この化合物では、鎖間の D/A ユニットの配列に依存した Coulomb 相互作用により、N 鎖と電子移動を起こした I 鎖が 1 : 1 比で共存する中間状態 (IM) が初めて観測されている。また、I 相では、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$ の $S = 3/2$ と DMDCNQI^- の $S = 1/2$ の強い反強磁性的相互作用によりフェリ磁性磁気秩序が観測されるなど、有機分子にはない金属錯体としての特徴も有しており、N-I 転移の機構解明や制御に興味を持たれる。本研究では、**0** の N-I 転移制御を目的として、D/A ダミー分子ユニットのドーピングを行なった。その結果、三種類の dopant の挿入に成功し、ドーブ量に依存した系統的な転移挙動の制御に成功したので報告する。

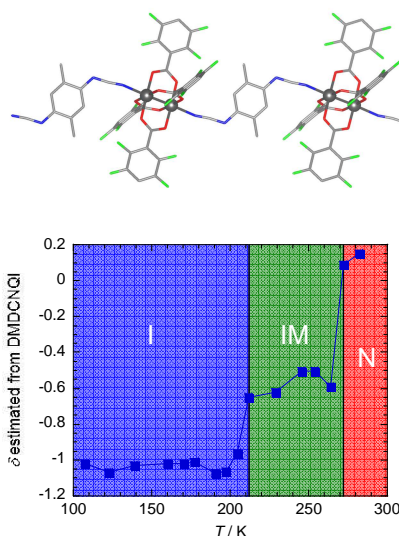


Figure 1. N-I 転移化合物 **0** (上)、及び単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化(下)

【合成】

Dopant として $[\text{Ru}_2(\text{F}_5\text{PhCO}_2)_4]$ (D のダミー; $[\text{Ru}_2(\text{F}_5)]$)、 $[\text{Rh}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4]$ (D のダミー; $[\text{Rh}_2]$)、 DMeODCNQI (A のダミー) 3 種類を選択し、それぞれを **0** に挿入することで、3 つの化合物シリーズを得た (100x は% ドープ率)。

$[\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_{1-x}\{\text{Ru}_2\text{F}_5\text{PhCO}_2\}_4]\text{DMDCNQI} \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**x-F5** $x = 0.06, 0.1, 0.21, 0.24$)

$[\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_{1-x}\{\text{Rh}_2\text{F}_5\text{PhCO}_2\}_4]\text{DMDCNQI} \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**x-Rh** $x = 0.07, 0.21$)

$[\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}\text{DMDCNQI}_{1-x}\text{DMeODCNQI}_x] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (**x-MeO** $x = 0.1, 0.2$)

【結果と考察】

x-F5 と **x-MeO** シリーズに関しては、単結晶 X 線構造解析により、 $[\text{Ru}_2(\text{F5})]$ および DMeODCNQI がドーピングされていることを確認した。また、**x-Rh** シリーズの $[\text{Rh}_2]$ のドーピング量は ICP-MS により定量した。尚、全てのシリーズにおいて結晶構造は **0** と同型であり、ドーピングが目的通り行われたことを示している。

i) **x-F5**

単結晶構造解析の結果から、97 K において **0.06-F5**、**0.1-F5** は I 状態、**0.21-F5**、**0.24-F5** は N 状態を示した。**0.06-F5** と **0.1-F5** では、 T_1 及び T_2 ($T_1 > T_2$) の転移温度が低温側へシフトし、さらに IM 状態が徐々に狭まる (Figure 2)。直流磁化率測定を行った結果からもこの転移温度は支持され、**0.21-F5**、**0.24-F5** については、部分的なドメインで一段階の N-I 転移が起こることが明らかとなった。しかし、**0.21-F5**、**0.24-F5** に圧力を印加したところ、数 kbar の低圧で完全に I 状態になることが明らかとなり、圧力による N-I 転移、及び常磁性—フェリ磁性秩序のスイッチングに成功した。

ii) **x-Rh**

97 K における単結晶構造解析の結果 **0.07-Rh** は I 状態、**0.21-Rh** は N 状態であることが分かった。構造から電荷状態を見積もったところ、**0.07-Rh** では、**0** の T_2 (完全に I 相に転移する温度) 付近で N-I 転移が開始されるが、IM 状態をとらず、どちらかと言えば徐々に I 相に移行する挙動が見られた。また、**0.21-Rh** についても部分的な電子移動が直流磁化率測定のより観られた (Figure 3)。

iii) **x-MeO**

単結晶構造解析の結果から、97 K では、**0.1-MeO** は I 状態、**0.2-MeO** は N 状態だった。**0.1-MeO** の転移挙動は、**x-F5** と同様な中間状態を経る二段階の転移である。**0.2-MeO** は 97—260 K の温度領域において転移は観測されなかったが、より低温部で転移する可能性が示唆された (Figure 4)。

以上、3 種類の dopant をドーピングした結果、置換された D/A と dopant の HOMO/LUMO エネルギーが近い **x-F5**、**x-MeO** では、dopant が希薄である場合には、dopant 自身も N-I 転移に関っていると考えられる。一方、**x-Rh** では、 $[\text{Rh}_2]$ が酸化還元不活性であるため、電子の授受に関わらない。その結果、一次元鎖の電子移動を完全に分断し、孤立ドメインを形成するという結果が得られた。

[1] Miyasaka, H. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 248–257.

[2] (a) Miyasaka, H. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3831–3835. (b) Miyasaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11358–11359. (c) Motokawa, N. et al. *Dalton Trans.* **2008**, 4099–4102. (d) Motokawa, N. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7760–7763. (e) Motokawa, N. et al. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2121–2030. (f) Miyasaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1532–1544. (g) Nakabayashi, K. et al. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6072–6074.

[3] (a) Torrance, J. B. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 253–257. (b) Torrance, J. B. et al. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1747–1750.

[4] Miyasaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5338–5345.

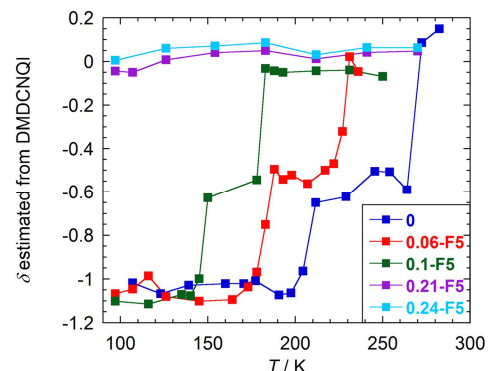


Figure 2. **x-F5** の単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化

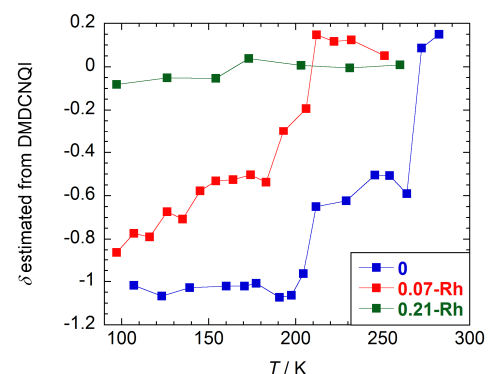


Figure 3. **x-Rh** の単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化

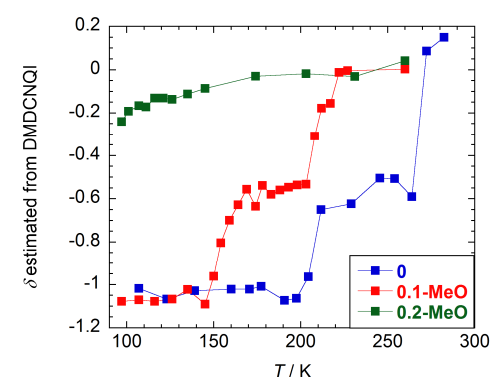


Figure 4. **x-MeO** の単結晶構造解析から得られた電荷状態の温度変化

光応答性を有するルテノセン錯体の合成と物性： 配位高分子とイオン液体の相互転換

(神戸大院・理) ○舟浴佑典、森翔大朗、持田智行

Preparation and properties of photo-responsive ruthenocenium ionic liquids exhibiting reversible liquid–solid transformation

(Kobe Univ.) ○Yusuke Funasako, Shotaro Mori, Tomoyuki Mochida

【序】当研究室では、メタロセン類をカチオンとするイオン液体の開発を行ってきた。これらは、磁性、酸化還元特性、反応性といった金属錯体由来の性質を示す機能性液体である。本研究では、シクロペンタジエニル(Cp)ルテニウム錯体に注目した。Cpルテニウム錯体は特徴的な光反応性を示す。すなわち、サンドイッチ型錯体 $[\text{CpRu}(\text{arene})]^+$ にアセトニトリル中で紫外光を照射すると arene 配位子が脱離し、ニトリル配位錯体 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ を与える。また、この錯体は arene 配位子共存下で加熱することにより、元のサンドイッチ型錯体へと戻る性質がある¹⁾ (Fig. 1a)。私たちは最近、こうした反応性を利用すれば、光・熱による可逆な配座変換が可能な錯体系物質を実現できることを見出した²⁾。本研究ではこの方法をさらに発展させ、光・熱による配座変換が期待されるイオン液体 (**1**, **2**) を設計した (Fig. 1b)。これらの Cpルテニウム錯体はサンドイッチ型錯体であるが、光照射によって配位子を解離させることで、配位子あるいはアニオンに含まれるニトリル基が金属に配位した錯体に転換すると期待される。これらの錯体の合成、物性、および光反応性について検討した。

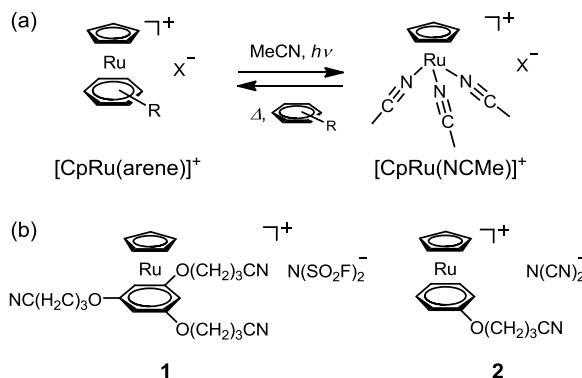


Fig. 1. (a) Cpルテニウム錯体の光・熱による配座変換. (b) 本研究で合成した錯体の構造式.

【結果・考察】

1. 合成と基本物性

サンドイッチ型錯体 **1** は、 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ と arene 配位子の混合物をアセトニトリル中、 90°C で加熱したのち、アニオン交換することによって合成した。この物質は無色のイオン液体 (融点 72°C の固体) として得られ、一度融解すると融点以下でも液体として存在した。

一方、合成条件を変えると、イオン液体ではなく、同じ組成を持つ黄色固体 (**1'**) が生成した。 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ と三置換 arene 配位子のジクロロメタン溶液を室温で反応さ

せると、短時間で **1'** が沈殿した。**1** は極性有機溶媒に易溶であったが、**1'** はアセトニトリル以外の多くの極性有機溶媒に不溶であった。**1'** の IR スペクトルでは、CN 伸縮振動 (2247 cm^{-1}) および C=C 伸縮振動 (1530 cm^{-1}) のピークが **1** に比べ $30\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ 高波数シフトしていた。UV-vis 吸収スペクトルでは 370 nm 付近に新たな吸収バンドが認められた。これらの変化は、**1'** がニトリル配位型の配位高分子であることと矛盾しない。なお、ニトリル配位型錯体をアセトニトリルに溶解させると、原料の $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ が再生した。

このように、反応条件によってサンドイッチ型錯体、ニトリル配位型錯体を選択的に合成可能であった。これは、前者が熱力学的安定生成物、後者が速度論的安定生成物であることが原因である。

2. 光反応性

サンドイッチ型錯体 **1** の光応答性を検討した。**1** を液体状態で石英板にはさんで紫外光を照射すると、表面に近い部分から徐々に黄色に着色し、最終的には全体がフィルム状の黄色固体に変化した。IR スペクトルおよび UV-vis 吸収スペクトルより、この固体はニトリル配位型錯体 **1'** と同定され、反応はほぼ定量的に進行していることが明らかとなった。この固体は $85\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間加熱することで、元の **1** へと定量的に戻った (Fig. 2)。以上のように、光と熱によって、イオン液体と配位高分子の間で可逆な相互転換を起こす錯体系物質が実現した。

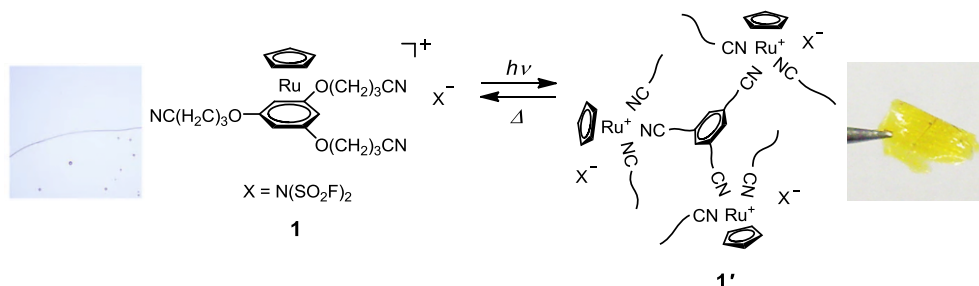


Fig. 2. 光、熱によるサンドイッチ型錯体 **1** (無色イオン液体) とニトリル配位型錯体 **1'** (黄色配位高分子) の相互変換。

サンドイッチ型錯体 **2** についても同様に検討を加えた。この物質の場合には、生成物が一次元系の配位高分子になると期待される。

【文献】

- 1) B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics*, **21**, 2544–2546 (2002).
- 2) S. Mori, T. Mochida, *Organometallics*, **32**, 283–288 (2013).