

[2]ロタキサンを Rung 部位に導入した MX-ladder 型白金錯体の電子物性

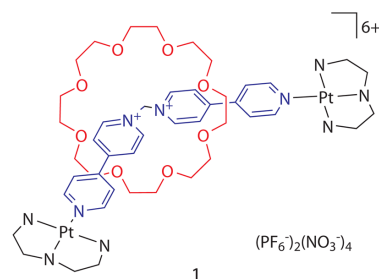
(京大院理¹・JST-CREST²・JASRI/SPring-8)○大坪主弥^{1,2}・杉本邦久³・藤原明比古³・北川 宏^{1,2}

Electronic Properties of Two-legged MX-ladder Complexes with [2]Rotaxane Rung Unit

(Kyoto Univ¹・JST-CREST²・JASRI/SPring-8)○Kazuya Otsubo^{1,2}・Kunihisa Sugimoto³・Akihiko Fujiwara³・Hiroshi Kitagawa^{1,2}

【緒言】

近年、低次元電子系において注目を集めている Ladder 化合物においては、その物性が構成する鎖の数に依存することが知られている。これまでに我々は、一次元、二次元、及び三次元系にまたがる次元クロスオーバー領域における物性探索を目的として、理想的な一次元電子系を構築することで知られる一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)に注目し、複数の MX 鎖を有機分子で架橋した多彩な MX-ladder 型金属錯体の構築に取り組んできた。¹⁻⁴ 今回、我々は外場に応答する動的な rung 配位子を導入することによる多彩な電子相の構築を目的として、新規[2]ロタキサン型白金錯体(1, 右図)を構成要素に用いた新規の2本鎖 MX-ladder 型白金錯体を合成し、その構造と電子状態についての知見を得たので報告する。



【実験】

新規の2本鎖 MX-ladder 型白金錯体の合成は以下の反応により行った。

- 1) $\{Pt^{II}(\text{dien})\}(\text{NO}_3)_2 + \text{bbpm}(\text{PF}_6)_2 + \text{ex. 24C8} \rightarrow \{Pt^{II}(\text{dien})\}_2(\text{bbpm})(24\text{C8})(\text{PF}_6)_2(\text{NO}_3)_4$
(1, dien: diethylenetriamine, bbpm: 1,1'-Methylenebis-4,4'-bipyridinium, 24C8: 24-Crown-8-ether)
- 2) $1 + \text{ex. Br}_2 \rightarrow \{Pt^{IV}(\text{dien})\text{Br}_2\}_2(\text{bbpm})(24\text{C8})\text{Br}_6$ (2)
- 3) $1 + 2 + \text{ex NaClO}_4 \rightarrow \{Pt^{II/IV}(\text{dien})\text{Br}\}_2(\text{bbpm})(24\text{C8})(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)

【結果と考察】

錯体 1 と 2 を等モル量混合した溶液に過剰量の NaClO_4 水溶液を加えることで、目的物となる2本鎖 MX-ladder 錯体 3 の板状単結晶を得た。単結晶 X 線結晶構造解析により得られた 100 K における 3 の結晶構造を Fig. 1 に示す(Triclinic, $P\bar{1}$, $a = 11.3473(8)$, $b = 18.6617(14)$, $c = 20.0965(15)$ Å, $V = 3646.4(5)$ Å³)。各 rung 部位は 1 分子の bbpm が 1 分子のクラウンエーテル(24C8)の環を貫いた[2]ロタキサン構造を有し、Pt イオンが Br により架橋された 2 本の MX 鎖が rung により連結されている。すなわち、[2]ロタキサン構造が無限に連結された極めて特徴的な 2 本鎖 Ladder 構造を有してい

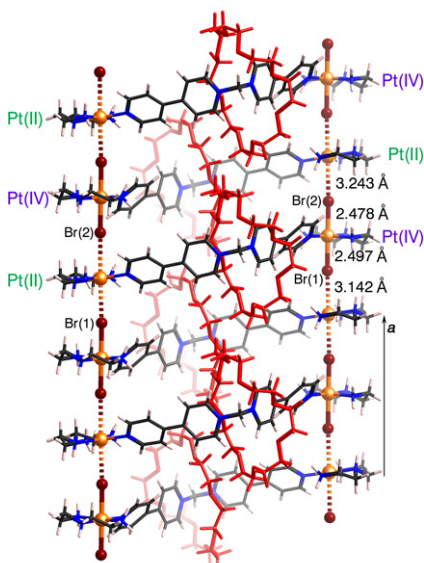


Fig. 1. 錯体 3 の 2 本鎖 ladder 構造 (24C8 分子は赤色)

ることが明らかとなった。結晶中においては2本鎖MX-ladderは a 軸方向に形成され、また、[2]ロタキサンを形成する24C8分子同士の間隔から各bbpm分子はladder内において b 軸方向に互い違いに張り出し、この結果24C8分子が ac 面内で隙間無く配列している(Fig. 2)。元素分析の結果から1ユニット当たり5分子の水が存在しており、結晶構造中のladder間の空隙には水分子、 ClO_4^- イオンの存在が確認できる。

単結晶試料を用いた室温におけるRamanスペクトル(Fig. 3, Nd-YAG 532 nm, $E_i // \text{chain}$)において非常に強い白金-臭素の対称伸縮振動モード($\nu(\text{Pt-Br})$: 191cm^{-1})が共鳴 Raman 効果により高次の倍音を伴って明瞭に観測されたこと、また、結晶構造中においてMX鎖内の臭素が白金-白金間の中点からずれて完全に秩序化していることから(Fig. 1)、錯体3における1つのMX鎖内の電子状態はCDW(電荷密度波: $\cdots\text{Pt}^{2+}\cdots\text{Br}-\text{Pt}^{4+}-\text{Br}\cdots$)状態であることが明らかとなった。さらに、結晶構造中において結晶学的に独立なPtイオンが2サイト存在しており、Pt-Br間距離の違いから(Fig. 1)、ladder内においては2価、4価のPtイオンの配列の仕方が隣り合ったMX鎖で逆となる逆位相CDW状態が実現しており、結晶内において三次元的に完全に秩序化していることが明らかとなった。当日は構造および電子状態について詳細に議論する予定である。

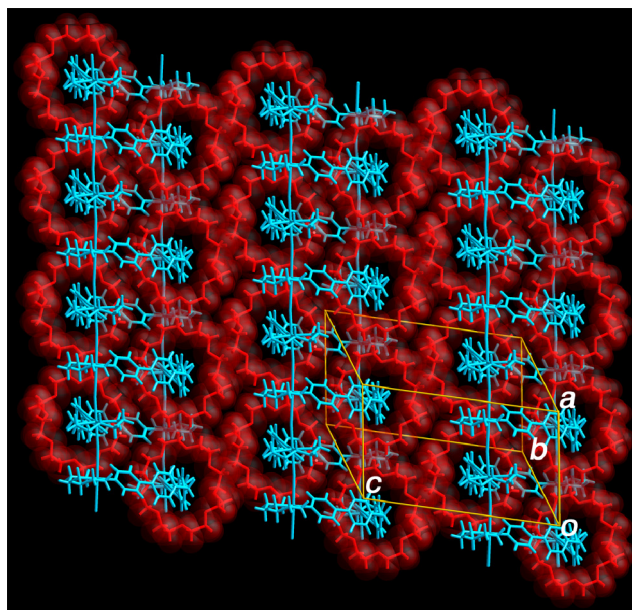


Fig. 2. 錯体3の結晶構造 (ladder構造は水色、24C8分子は赤色)

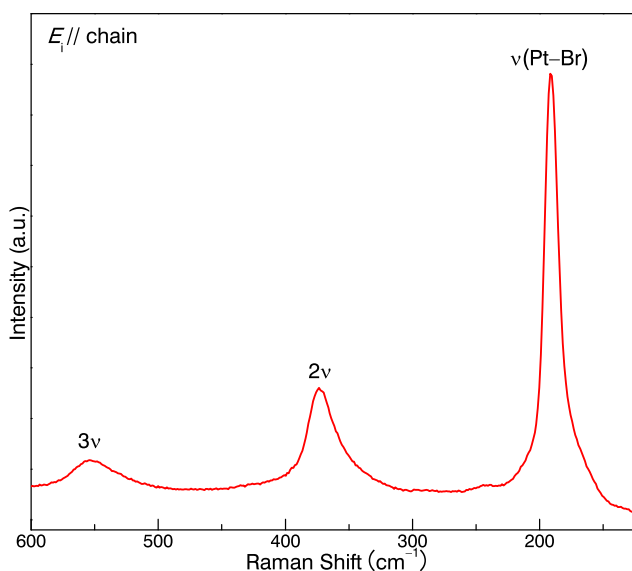


Fig. 3. 錯体3のRamanスペクトル (rt)

References

1. A. Kobayashi, H. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12066 (2006).
2. D. Kawakami *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7214 (2006).
3. K. Otsubo *et al.* *Nat. Mater.* **10**, 291 (2011).
4. T. Yamada, K. Otsubo, R. Makiura, H. Kitagawa *Chem. Soc. Rev.* **42**, 6569 (2013).

二種類の中心金属種からなる

4本鎖MX-tube型白金-パラジウム混合金属錯体の構造と電子

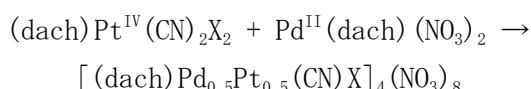
(京大院理¹、JST-CREST²、JASRI/SPring-8³)大竹研一¹・大坪主弥^{1,2}・杉本邦久³・藤原明比古³・北川宏^{1,2}Crystal Structure and Electronic State of Novel 4-legged MX-tube typed
Platinum-Palladium Mixed-Metal Complexes¹Kyoto Univ.; ²JST-CREST; ³JASRI/SPring-8)Ken-ichi OTAKE,¹ Kazuya OTSUBO,^{1,2} Kuniyoshi SUGIMOTO,³ Akihiko FUJIWARA,³ Hiroshi
KITAGAWA^{1,2}

【緒言】

一次元ハロゲン金属錯体(MX-chain 錯体)は直線状に金属イオンとハロゲン化物イオンが交互に並んだ骨格を持つ。MX-chain 錯体は、構成要素(金属イオン、架橋ハロゲン化物イオン、配位子、カウンターイオン)の置換による電子状態の系統的な制御が可能という特徴を持ち、一次元電子モデル系としての物性研究に最適な系として実験と理論の両面から長年研究されてきた。我々は、1次元と2次元のクロスオーバー領域における物性探索の観点から、MX-chain を拡張させた2本鎖MX-ladder や4本鎖MX-tube 錯体を新規に合成し、鎖構造に依存した新しい電子状態を見出している^{1,2}。今回、電荷揺らぎに基づく物性探索を目的として、白金位置にパラジウムを部分的に導入した、4本鎖MX-tube型白金-パラジウム混合金属錯体を新規に合成したので、その構造と電子状態について報告する。

【合成】

架橋ハロゲンの異なる三つの新規4本鎖MX-tube型白金-パラジウム混合金属錯体 $[(dach)Pd_{0.5}Pt_{0.5}(CN)X]_4(NO_3)_8$ ((1) X = I; (2) X = Br; (3) X = Cl : dach = diaminocyclohexane) の合成は、自己集積的に単核の原料錯体から4本鎖tube構造を構築する手法を用いて、以下の反応により行った。



過剰の TMANO₃ (TMA= tetramethylammonium) の存在下、水/MeOH混合溶媒中でPtとPd核の原料錯体をゆっくり拡散して反応させることによって、それぞれ、黒色(1)、赤橙色(2)、薄黄色(3)の針状の結晶を得た。

【結果と考察】

単結晶 X 線結晶構造解析により得られた 100 K における $[(dach)Pd_{0.5}Pt_{0.5}(CN)Br]_4(NO_3)_8 \cdot 4H_2O$ (2) の構造を Fig. 1 に示す。4本のMX鎖がCNにより架橋された4本鎖のtube構造を形成していることが明らか

になった (Monoclinic $C2/m$, $a = 31.750(2)$, $b = 5.4895(2)$, $c = 15.8782(4)$ Å, $\beta = 103.430(5)$)

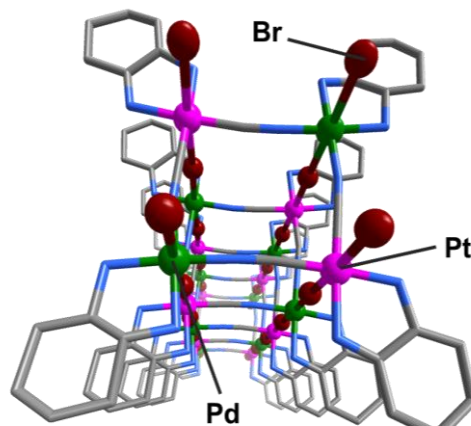


Fig. 1 新規4本鎖MX-tube錯体(2)の結晶構造 (100 K)

$V = 2691.8(4) \text{ \AA}^3$)。架橋ハロゲンイオンが I^- や Cl^- である (1) と (3) も同形構造であることが明らかとなった。二種以上の金属からなる MX-chain 系の次元拡張の最初の例である。全ての金属サイトは、Pd と Pt の占有率が 50% となっており、隣合う tube 同士の向きはディスオーダーした状態となっていると考えられる。単結晶構造解析及び元素分析の結果、1 つの tube ユニットあたり 4 分子の水分子が存在することがわかった。tube 内及び tube 間での最隣接金属間距離はそれぞれ、5.07、10.46 \AA であり (Fig. 2)、架橋配位子として bpy を用いた先行研究 ($[(\text{en})\text{Pt}(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; en = ethylenediamine, bpy = 4,4'-bipyridine)² の tube 内、tube 間の最隣接金属間距離 (8.73, 11.17 \AA) と比べ、tube 内が大幅に短くなり強い相関を持つと考えられ、かつ、tube 間を離れたことで孤立 tube 電子系であることが期待される。

結晶構造中で MX 鎖内の架橋ハロゲンの位置は金属間の中心からずれた 2 サイトにディスオーダーしていることがわかった。拡散反射スペクトル測定では Pd(II) サイトから Pt(IV) サイトへの電子遷移に由来する IVCT (原子価間電荷移動遷移) に帰属されるピークが観測され (Fig. 3(a))、また、単結晶試料での室温における Raman スペクトル (Fig. 3(b)) においては強い ν (Pt-X) モードが共鳴 Raman 効果により高次の倍音を伴って観測された。これらのことから tube を構成する 1 本の MX 鎖の電子状態は電荷密度波状態 (CDW: $\cdots \text{Pd}^{2+} \cdots \text{X}-\text{Pt}^{4+}-\text{X} \cdots$) であることが示唆された。これらの IVCT エネルギーの大きさは、Pt のみの MX 系に比べて大きい傾向が見られたが、Pd と Pt 間のサイトポテンシャルの差によるものと考えられる。構成要素である架橋ハロゲンを変えることによって IVCT エネルギーの値を 2.2 から 4.0 eV まで幅広く制御することができた。当日は、構造と電子状態についてさらに詳細に議論する。

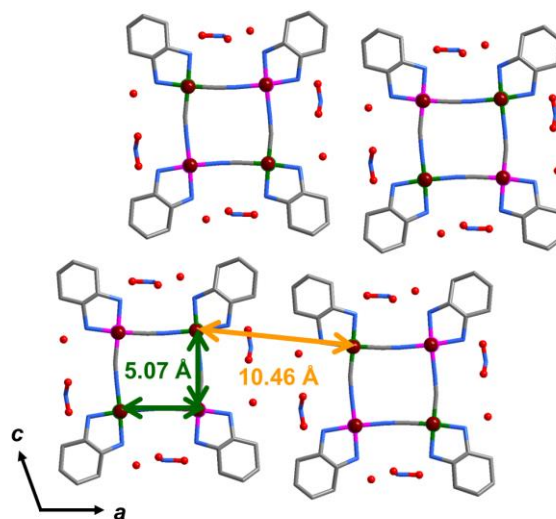


Fig. 2 新規 4 本鎖 MX-tube 錯体 (2) のパッキング (ac 面)

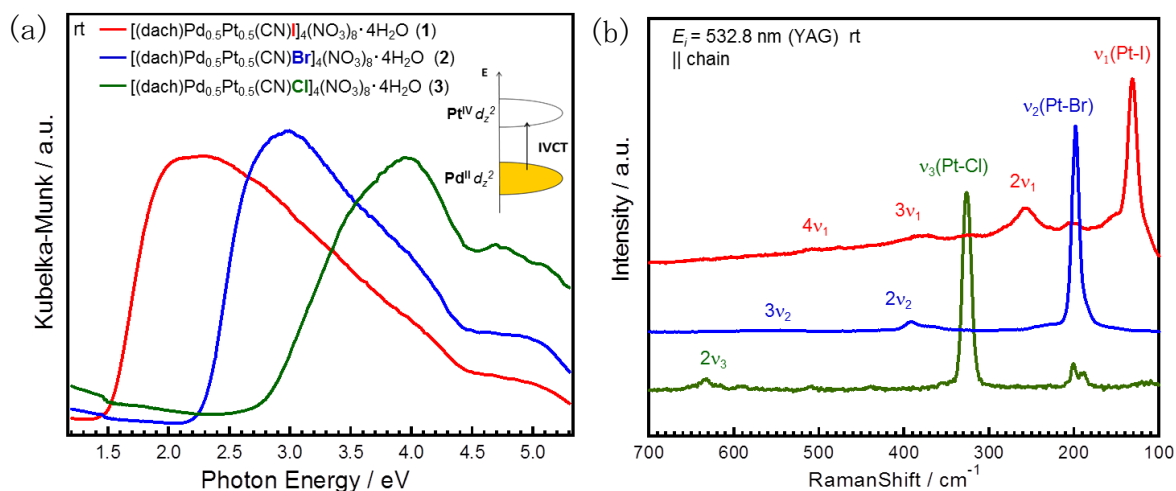


Fig. 3 拡散反射スペクトル (a) 及び Raman スペクトル (b)

フェロセン系混合原子価錯体からなるイオン液体の合成と物性

(神戸大院・理) 濱田将太、○持田智行

Synthesis and properties of ferrocenium ionic liquids containing mixed-valent cations

(Kobe Univ.) Shota Hamada, ○Tomoyuki Mochida

【序】 フェロセンが二個連結した錯体（ビフェロセン、ビフェロセニレン）の一電子酸化塩は、 Fe^{3+} 、 Fe^{3+} のイオンを一個ずつ含む代表的な混合原子価化合物である。これらの固体における原子価互変異性については、電子の局在・非局在の観点から詳しい検討がなされてきた。ビフェロセンの塩では、高温で早い電子移動に基づく平均原子価状態、低温で局在原子価状態がしばしば観測される。一方、ビフェロセニレンの塩（Fig. 1）は、低温まで平均原子価状態を与える傾向がある。

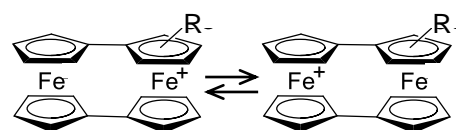


Fig. 1. ビフェロセニレンのカチオンにおける原子価互変異性

私たちの研究室では、フェロセンなどの金属錯体をイオン液体化し、その液体物性を明らかにしてきた。イオン液体とは、カチオン・アニオンのみで構成された低融点（100 °C 以下）の塩であり、近年注目されている物質群である。本研究では、ビフェロセニレンをカチオンとするイオン液体（Fig. 2a）を合成し、その熱物性と極性について検討を加えた。第一の興味は、分子量の大きい2核錯体のイオン液体化が可能かを検証する点にある。第二の興味は、混合原子価イオン液体の実現にある。固相中とは異なり、液相中では非対称分子でも原子価互変異性を起こしうる。互変異性体の分布が温度変化すると、構成分子の双極子モーメントの平均値が変化することになり、「溶媒極性が温度変化する液体」が実現する。

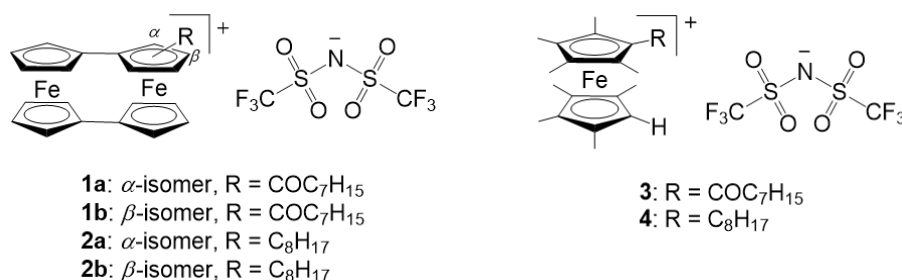


Fig. 2. (a) ビフェロセニレニウム TFSA 塩、および (b) フェロセニウム TFSA 塩の構造式.

【実験】 中性のビフェロセニレン誘導体は、ほぼ文献¹⁾の方法に従って合成した。得られたビフェロセニレン誘導体を AgTFSA で酸化することにより、一置換ビフェロセニレニウム TFSA 塩(**1a–b**, **2a–b**)を合成した。これらは室温付近に融点を持つ暗緑色結晶であった。再結晶によって精製を行った。比較のため、単核錯体の TFSA 塩(**3**, **4**)も同様に合成した。

【結果と考察】

1. 熱物性

得られた塩の融点、ガラス転移温度、および分解温度を Table 1 に示した。全ての塩は融点が 25–40 °C のイオン液体であり、単核の TFSA 塩 (**3**, $T_m = 16.9$ °C) よりも高融点であった。極性置換基を有するオクタノイル体 (**1a**, **1b**) は、オクチル体 (**2a**, **2b**) に比べて 10 K 程度高融点であった。いずれの塩も固相転移を示さず、融解後は冷却してもガラス転移のみが観測された。オクタノイル体とオクチル体のガラス転移温度は、それぞれ約 -45 °C と約 -65 °C であった。 T_m/T_g は 1.4 であり、 $T_m/T_g \approx 3/2$ となる経験則とほぼ合致した。オクタノイル体とオクチル体の熱分解温度は、それぞれ約 70 °C と約 130 °C であった。前者が熱的に不安定なのは、電子求引性置換基が存在するためである。

Table 1. ビフェロセニレニウムTFSA塩の融点 (T_m)、ガラス転移温度 (T_g)、分解温度 (T_{dec}).

Compound	T_m (°C)	T_g (°C)	T_{dec} (°C)
1a	37.6	-46	71
1b	38.9	-45	70
2a	25.4	-66	123
2b	28.6	-63	132

2. 溶媒極性

これらのイオン液体における溶媒極性パラメーター (E^N_T 値) の温度依存性を検討した。 E^N_T 値は、Reichardt 色素の溶液中での分子内電荷移動吸収波長 (λ_{max}) から算出される溶媒極性パラメーターである。温度の上昇に伴い、全ての塩の E^N_T 値が減少した (Fig. 3)。これは溶媒極性が高温で低下していることを示す。特にオクタノイル体の温度変化は顕著であり、-40 から 60 °C での E^N_T の変化幅はオクチル体および単核の塩の数倍以上となった。このように、溶媒極性が顕著に温度変化する液体が実現した。この現象は、互変異性体の分布の温度変化に基づくと考えられる。オクタノイル体は極性分子であるため、低温ではより安定な (極性の大きい) 互変異性体の比率が大きい。高温では分布が平均化するため、分子の双極子モーメントの平均値が減少し、溶媒極性が低下することとなる。Kamlet-Taft パラメーター (α , β , π^*) の温度変化を検討した結果、オクタノイル体では π^* が顕著に温度変化することが分かった。この結果も溶媒極性の変化を支持している。

これらの塩で可視・近赤外領域に現れる原子価間電荷移動遷移 (IVCT) 吸収の温度変化を測定した結果、アシル体では明確な温度変化が認められた。すなわち、この液体はサーモクロミック液体とみなせる。無置換体のビフェロセニレンの塩は Class III の混合原子価錯体とされているが、この結果はアシル体が Class II の混合原子価錯体であることを示すものである。これは上述の溶媒極性の温度変化の機構と矛盾しない。

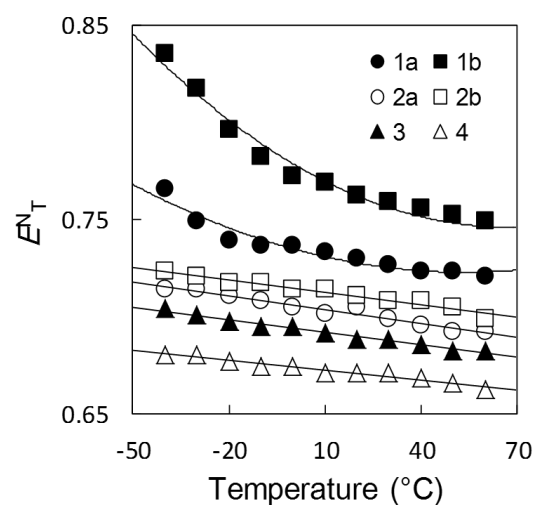


Fig. 3. E^N_T 値の温度依存性.

【文献】 1) R. Breuer and M. Schmittl, *Organometallics*, **31**, 1870–1878 (2012).

有機分子の結晶構造予測シミュレーション
(豊橋技術大学¹, 産総研・ナノシステム²)
小畑繁昭^{1,2}, 下位幸弘², 三浦俊明², 後藤仁志¹

Prediction of Crystal Structures for Organic Molecules
(Toyohashi University of Technology¹, NRI-AIST²)
Shigeaki Obata^{1,2}, Yukihiro Shimoi², Toshiaki Miura², Hitoshi Goto¹

【はじめに】

有機分子性結晶の性質は、構成要素となる分子の種類やその分子のパッキング様式に大きく依存する。そのため、分子構造の情報からその分子の結晶構造を予測するシミュレーション技術[1]は、新規医薬品開発や新規機能性材料開発などにおける分子設計や結晶構造設計に有用な理論的指針を与えると期待できる。そこで我々は、分子構造情報から結晶構造を予測するシミュレーション技術を開発した[2-4]。本研究では、14種類の有機分子の結晶構造を予測しX線結晶構造と比較することで、予測技術の有用性について検討した。

【方法】

本研究では、ケンブリッジ結晶構造データセンター (CCDC) の構造予測に関するブラインドテスト[1]内で利用された14種類の有機化合物 (I, II, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XII, XIII, XIV, XVI, XVII) (Figure 1)を用いた。

結晶構造予測では、まず、気相中における単分子の配座解析、および構造最適化を行った。その後、得られた配座異性体について、*x*軸、*y*軸、*z*軸それぞれで分子を回転させ、複数の配向を生成し、それらを非対称単位として、空間群の対称操作により試行結晶構造を構築した。試行結晶構造は、空間群の対称性の下、分子の並進、回転、および格子の大きさを最適化し、得られる最適化結晶構造の結晶エネルギーに基づいて、予測される結晶構造を考察した。なお、VI, X, XIV, XVIIに関しては、結晶構造最適化において分子構造も最適化パラメータとして加えた。結晶構造予測計算には分子力場 MMFF94s[5]を用いた。

【結果と考察】

14種類の有機分子について結晶構造予測を行ったところ、すべての分子においてX線結晶構造に対応する予測構造を創出できた。例として、Figure 2に、I, II, VIIIのX線結晶構造と予測結晶構造とを重ね合わせた図を示す。Figure 2において、Iの予測構造は2番目に安定な準安定構造として、IIとVIIIの予測構造は、最安定構造として創出された。一方、他の分子については、X線結晶構造に対応する予測構造は得られたものの、それら予測構造のエネルギー値は高く、使用する分子力場の検討が示唆される。

当日は、ペンタセンやルブレソ、ベンゾビスベンゾチオフェン等の有機半導体分子に関する結晶構造予測の結果についても議論する。

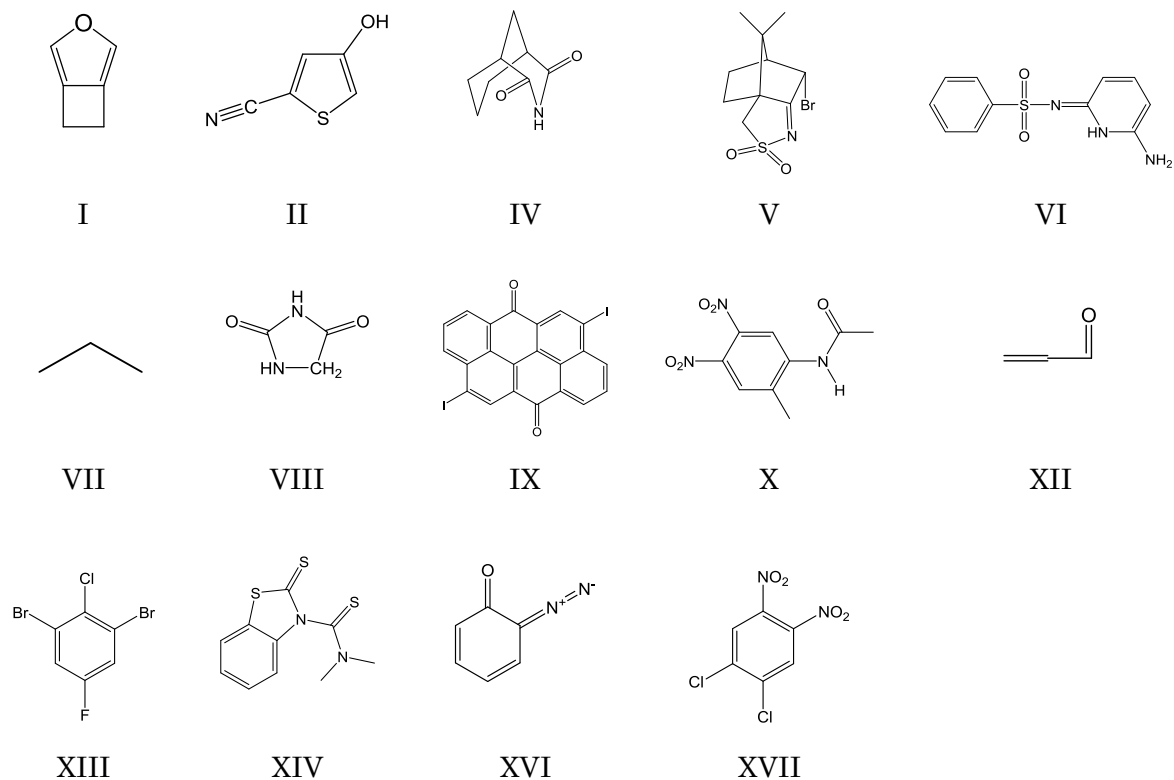


Figure 1. Structural formulae of fourteen candidate molecules. The roman figures of each molecule are defended in the blind test organized by CCDC.

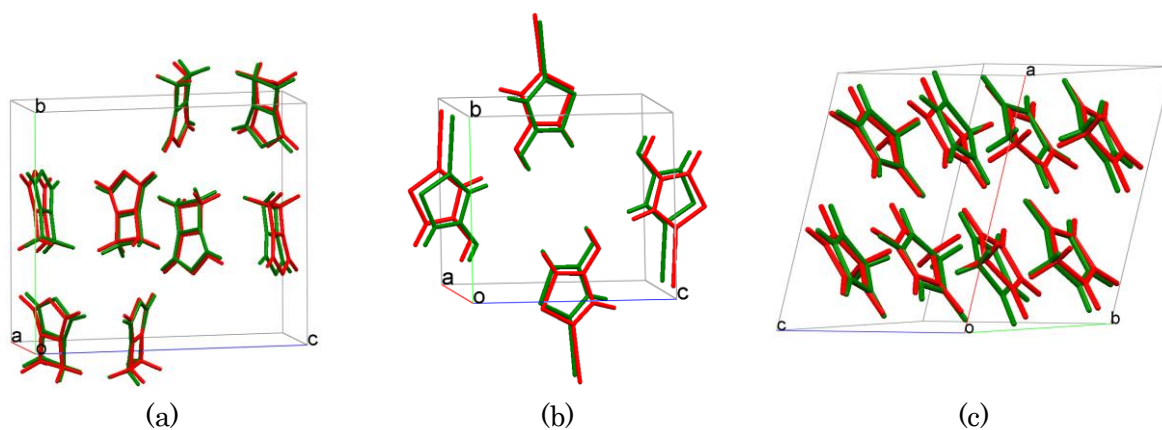


Figure 2. Superposition of the molecules in a unit cell on the predicted (red) and observed (green) crystal structures of I (a), II (b), and VIII (c).

【参考文献】

- [1] D. A. Bardwell et al., *Acta Cryst. B*67, 535, 2011.
- [2] S. Obata, H. Goto, in preparation.
- [3] S. Obata, T. Miura, Y. Shimoi, submitted.
- [4] H. Goto, S. Obata, N. Nakayama, K. Ohta, CONFLEX 7; Conflex: Tokyo, Japan, 2012.
- [5] T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* 17, 490, 1996.

固体中の Pr^{3+} の一イオン発光検出

(東工大院・理) ○中村一平, 吉弘達矢, 稲川博敬, 藤芳暁, 松下道雄

Optical detection of single praseodymium ion in crystal

(Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Ippei Nakamura, Tatsuya Yoshihiro, Hironori Inagawa, Satoru Fujiyoshi, and Michio Matsushita

【序論】無機結晶中にドーパされた希土類イオンは、電子遷移を利用して核スピン状態を検出できる系として知られている。温度数Kに冷却すると電子遷移の吸収線幅は1 MHz以下になり、核スピンと電子の相互作用によるエネルギー準位の超微細構造があらわになる。この性質を利用し、電子と核スピンの二重共鳴分光、例えば光検出磁気共鳴、ラマンヘテロダイナミクス分光の研究が行われてきた[1, 2]。近年では、固体中の希土類イオンの核スピン状態を量子ビットとし、光で観測と制御を行う量子コンピュータのモデルが提案されている[3]。その実現に向けた課題は、核スピン量子ビットの多ビット化に伴う発光信号の減少である。希土類イオンの輻射寿命の長さは核スピンの超微細構造を分解できる細い寿命幅の由来であるが、長寿命の遷移の発光は必然的に弱い。もちろん、結晶中の多数のイオン集団を一つの量子ビットとみなせば核スピンの観測に十分な発光量を得ることができる。しかし、多ビット化を進めるほど1量子ビットに割り当てられるイオン数は減るので、少数、究極的には単一イオンの観測を可能とする微弱光検出の技術が求められている。我々は、フッ化ランタン(LaF_3)結晶中にドーパされた単一プラセオジウムイオン(Pr^{3+})の発光検出に数年来取り組んできた。観測する遷移は $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ の ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 遷移で、励起状態 ${}^3\text{P}_0$ の寿命は47 μs である[4]。単一 Pr^{3+} の発光量は最大でも寿命の逆数の $2.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ に過ぎない。しかも発光波長は ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 遷移の600 nmを主として530-730 nmに渡り、励起波長478 nmと大きく離れている。発光検出の実現には、可視全域で色収差が無く、しかも高い検出効率を持つ低温用の顕微鏡の開発が必要であった。

【実験】図1に単一 $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ 発光検出のための共焦点低温顕微鏡のセットアップを示す。試料は Pr^{3+} 濃度0.05atm%の $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ 結晶である。試料に励起光を照射し、生じた発光を捕集する対物レンズには、我々が独自に開発した低温対応の反射型対物レンズ($\text{NA}=0.97, f=1.79 \text{ mm}$)を用いた[5]。このレンズは真空中で 1.2π という高い立体角を持ち、さらに屈折ではなくレンズ表面に蒸着されたアルミ面の反射で集光するために色収差がない。

単一 Pr^{3+} の観測は、遷移の不均一広がりや端の波長帯を励起する方法[6]で行った。対物レンズの焦点領域はおおよそ $0.1 \mu\text{m}^3$ の広がりを持ち、試料はその中に 10^6 個の Pr^{3+} を含む。個々のイオンの吸収線は半値全幅14 GHzの不均一広がりをもって分布しているので、励起波長をアンサンブルの吸収スペクトルの中心から外すことで、光吸収を起こすイオン数を絞ることができる。本実験で

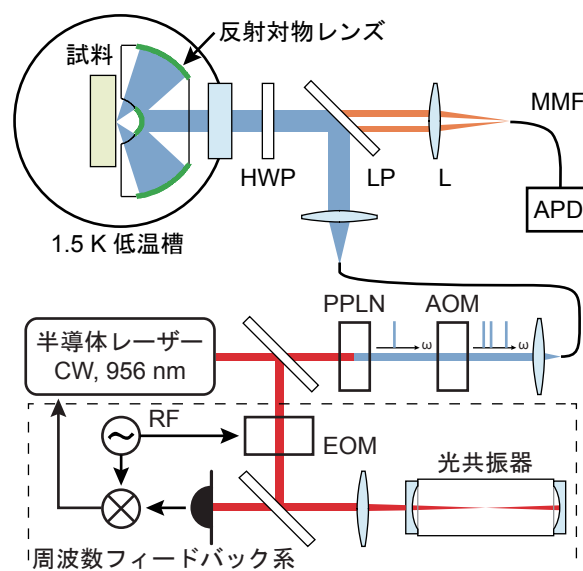


図1：顕微システムのセットアップ。HWPは励起偏光を回すための1/2波長板。LPは励起光カット用のロングパスフィルタ。Lは結像レンズ($f=150 \text{ mm}$)で、顕微鏡の倍率は84倍。MMFはマルチモードファイバー(ファイバー径50 μm)で、共焦点系の結像ピンホールの役割を果たす。APDは発光強度測定用のアバランシェ型フォトダイオード。

は、不均一広がりを中心波長(477.89 nm, 627.76 THz)から100 GHzほど外した波長域で発光励起スペクトル測定を行い、単一 Pr^{3+} の吸収線を分解しようと試みた。

単一 Pr^{3+} の吸収線は温度数Kで寿命幅に相当する0.1 MHzまで細くなることが期待されるため、測定には同程度の線幅、周波数安定度、掃引の分解能を持つ光源が必要である。そこで、図1下部に示すCW近赤外半導体レーザーをベースにした線幅0.5 MHz以下の安定化光源を製作した。半導体レーザーの周波数安定化は、電気光学変調子(EOM)で位相変調した光をFabry-Perot光共振器に入射させ、共振器の透過率ピーク周波数にロックするPound-Drever-Hall法[7]で行った。安定化した近赤外光を周期分極反転 LiNbO_3 (PPLN)結晶の第二次高調波発生で波長変換し、波長478 nmの励起光を得た。励起光の周波数掃引は、音響光学変調子(AOM)への入力RF周波数の掃引によって行った。また、AOMに同時に3つの周波数成分を入力し、励起光に Pr^{3+} の核スピンによる分裂(-8.5 MHz、+16.7 MHz、図2)に合わせたサイドバンドを立てた。これはイオンがどの核スピン状態にあっても常に光励起させるためである。サイドバンドのない単一周波数の励起光の場合、光励起によってPr核スピンの別の核スピン準位に遷移するオプティカルポンピング(OP)が起きる。核スピンの遷移と共に励起しているイオンの光吸収の波長も変化するので、共鳴が外れて消光してしまうのである。

【結果と考察】 図3は、サイドバンドを立てた励起光を一斉に掃引することで得た単一 Pr^{3+} の発光励起スペクトルである。励起波長は477.82 nm(627.85 THz)で、不均一広がりを中心波長から92 GHz高エネルギー側に外して測定した。(a)の0 MHz付近に強度20 cpsのピークがみられる。このようなスペクトル構造は、Pr核スピンの分裂に対応するサイドバンドを立てた時にしか観測されなかった。この結果は、測定された信号がOPを起こす、すなわち電子遷移と核スピンの結合している Pr^{3+} の発光であることを示す。単一 Pr^{3+} の発光強度は、 $^3\text{P}_0$ 状態の輻射寿命47 μs 、文献[4]より計算した検出波長域の発光を生じる確率33%、そして顕微鏡の検出効率0.53%より40 cpsと見積もられ、この値は測定値20 cpsと整合する。また、図2(a)と(b)の比較から分かるように、励起光の偏光を90°回転させるとピークが消失した。これも単一の遷移双極子に期待される性質である。講演ではこれらの結果の他、単一 Pr^{3+} とアンサンブル測定の発光信号の違いについて議論する。

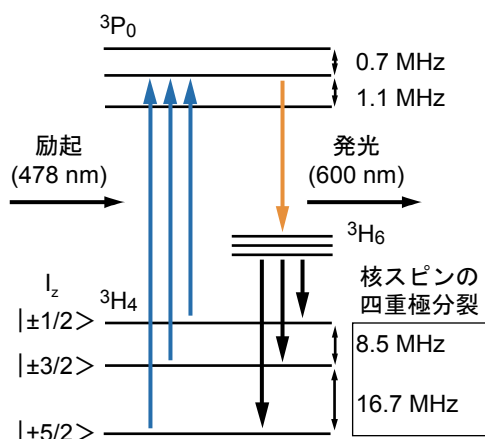


図2: $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ のエネルギーダイアグラム。Prは大きさ5/2の核スピンを持ち、エネルギー準位は零磁場で3準位に分裂している。 $^3\text{P}_0$ から $^3\text{H}_4$ への失活の際に励起前と異なる核スピン状態に戻る確率があり、OPを起こす。

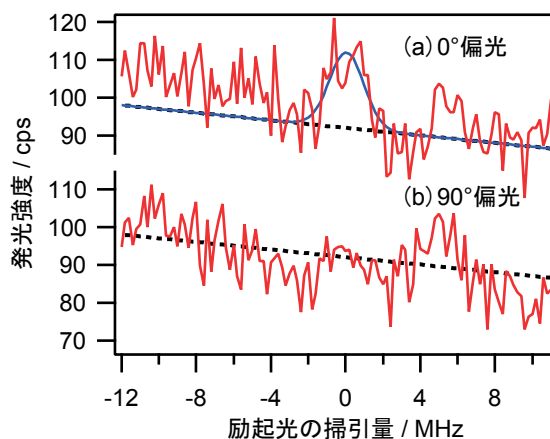


図3: 単一 Pr^{3+} の発光励起スペクトル。点線は90°偏光のデータを直線フィットしたもの。0°偏光のデータには、ピークをガウスフィットした曲線を重ねてある。励起強度は90 W/cm²。

【参考文献】 [1] L. E. Erickson, *Opt. Commun.* **21** 147 (1977). [2] M. Matshushita, et. al., *Phys. Rev. B* **58** 14372 (1998). [3] Nicklas Ohlsson, et. al., *Opt. Commun.* **201** 71 (2002). [4] M. J. Weber, *J. Chem. Phys.* **48** 4774 (1968). [5] 稲川博敬他, 第6回分子科学会討論会, 2p020 (2012). [6] W. E. Moerner and L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **62** 2535 (1989). [7] R. W. P. Drever, et. al., *Appl. Phys. B* **31** 97 (1983).

1B17

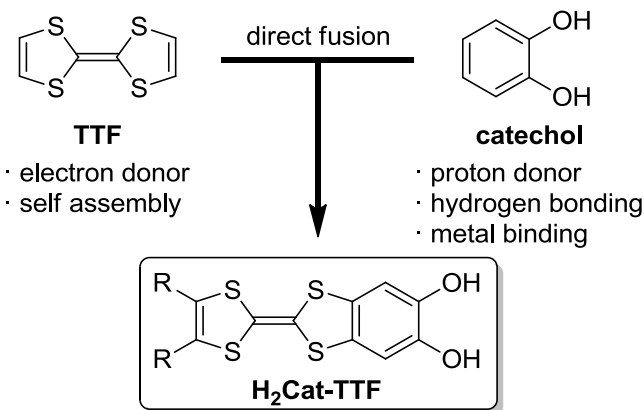
カテコール縮環型 TTF 誘導体を基盤としたプロトン-電子系有機伝導体の構造、物性に対する重水素化効果

(東大物性研¹、東邦大院理²、総合科学研究機構³、KEK 物構研 PF/CMRC⁴)
 ○上田 顕¹、山田翔太^{1,2}、磯野貴之¹、加茂博道¹、李 相哲¹、中尾朗子³、熊井玲児⁴、中尾裕則⁴、村上洋一⁴、西尾 豊²、田嶋尚也²、梶田晃示²、森 初果¹

Deuteration Effect on Structures and Physical Properties of Proton-Electron Correlated Organic Conductors based on Catechol-fused TTF Derivatives

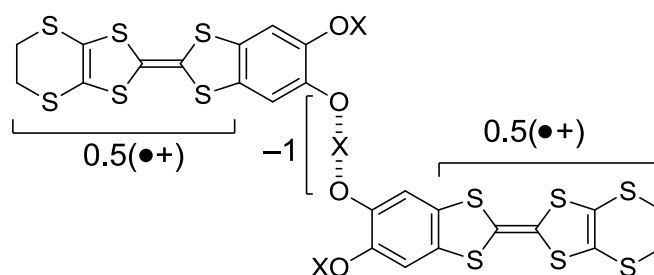
(The University of Tokyo¹, Toho University², CROSS³, KEK⁴) ○Akira Ueda¹, Shota Yamada^{1,2}, Takayuki Isono¹, Hiromichi Kamo¹, Sangchul Lee¹, Akiko Nakao³, Reiji Kumai⁴, Hironori Nakao⁴, Youichi Murakami⁴, Yutaka Nishio², Naoya Tajima², Koji Kajita², Hatsumi Mori¹

【序】プロトンと電子の相関現象に関する研究は、化学や生物から物理や材料科学に至るまでの幅広い分野において近年ますます注目を集めている。我々は、有機伝導体結晶中におけるプロトン-電子相関現象・物性に興味を持ち、水素結合官能基を導入したテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体を用いた新規な有機伝導体の開発研究を行っている [1, 2]。最近、プロトンドナー性、水素結合能および金属配位能を有するカテコールを TTF に直接縮環させた電子ドナー分子 H₂Cat-TTF (右図) を合成し [1a]、塩基存在下でエチレンジチオ体 H₂Cat-EDT-TTF (R = -S(CH₂)₂S-) の電解酸化を行ったところ、右下図のような特異な水素結合ユニット構造のみから構成されたカウンターイオンを含まない新規プロトン-電子相



関系純有機単ユニット型伝導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, κ -H が得られた [2]。水素結合したプロトンは 2 個の酸素原子から等距離上 (2 回軸上) に存在しており、それぞれの Cat-EDT-TTF 分子は完全に等価であった。また、[O...H...O]⁻¹ 部の酸素原子間距離は 2.5 Å 程度であった。結晶中にカウンターイオンや溶媒分子は存在しておらず、脱プロトン化により水素結合部は -1 価であることから、それぞれの TTF 部位はユニット全体の電気的中性を保つために +0.5 価の部分酸化状態となっている。さらに、それぞれの Cat-EDT-TTF 部は κ -型に積層するこ

と積層する。また、[O...H...O]⁻¹ 部の酸素原子間距離は 2.5 Å 程度であった。結晶中にカウンターイオンや溶媒分子は存在しておらず、脱プロトン化により水素結合部は -1 価であることから、それぞれの TTF 部位はユニット全体の電気的中性を保つために +0.5 価の部分酸化状態となっている。さらに、それぞれの Cat-EDT-TTF 部は κ -型に積層するこ



X = H: κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, κ -H
 X = D: κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂, κ -D

とで二次元伝導層を形成し、ユニット内水素結合により伝導層は連結されていた。単結晶の電気抵抗率測定の結果、半導体的挙動を示し、室温電気伝導度は $\sigma_{rt} = 3.5 \text{ S/cm}$ であった（右下、図2）[2]。さらに磁気トルクおよび磁化率測定を行い、 $\kappa\text{-H}$ の基底状態が量子スピン液体であることを最近明らかにした[3]。

以上の知見を基に今回、 $\kappa\text{-H}$ のOHプロトンを重水素化した $\kappa\text{-D}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$, $\kappa\text{-D}$ （前ページ右下）を作成し、その構造、物性を軽水素体 $\kappa\text{-H}$ と比較することで、この新規プロトン-電子相関係純有機単ユニット型伝導体における重水素化効果を調査した。

【結果と考察】重水素体 $\kappa\text{-D}$ の単結晶は、重水素化した $\text{D}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ ドナー分子を用いて軽水素体 $\kappa\text{-H}$ と同様に塩基存在下電解酸化を行うことで合成した。シンクロトロン放射光を用いたX線結晶構造解析の結果、室温下において $\kappa\text{-D}$ は $\kappa\text{-H}$ と同形の結晶構造（空間群 $C2/c$ ）を有していることが分かった。その一方で、両者の低温構造は全く異なっていた。すなわち、軽水素体 $\kappa\text{-H}$

は低温下（30 K）においても室温と同様の構造を保持していたのに対し、重水素体 $\kappa\text{-D}$ は水素結合した重水素が片側の酸素原子に偏り、ユニット内のそれぞれのTTF部の電荷が顕著に不均化した構造を与えた（図1、空間群 $P-1$ ）。この電荷不均化を伴う構造相転移により結晶全体で電荷秩序化が起きていることが示唆された。 $\kappa\text{-D}$ の電気抵抗率の温度依存性を調べたところ（図2）、160-170 K付近で半導体-半導体転移と考えられる異常が見られた。X線構造解析において150-160 K付近から低温相に由来する新たな回折スポットが見られていることから、この電気抵抗率の異常は水素結合部の非対称化に伴う電荷秩序化に由来していると考えられる。当日は磁化率測定の結果も併せて報告し、この系における重水素化効果について議論する。

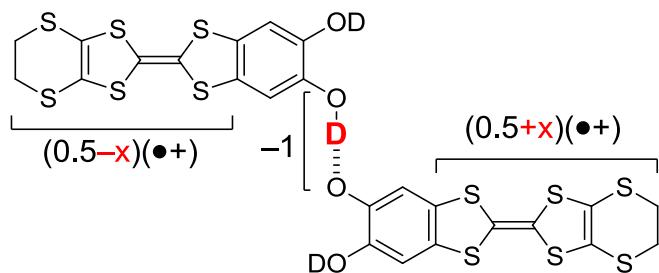


図1. $\kappa\text{-D}$ における低温下での電荷不均化

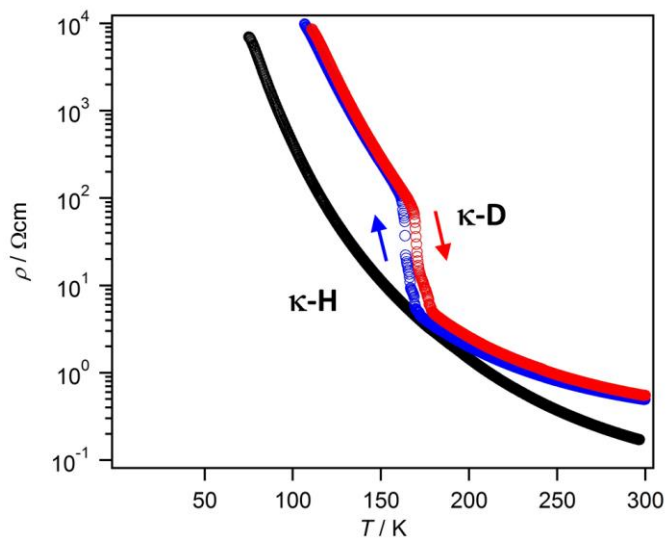


図2. $\kappa\text{-H}$ および $\kappa\text{-D}$ の単結晶における電気抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] (a) Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4385. (b) Lee, S. C.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8673. [2] Isono, T. Kamo, H. Ueda, A. Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, *4*: 1344. [3] 磯野ら 日本物理学会 28aDF5 (2013).

ピリジニウム誘導テトラチアフルバレン/ポリオキシメタレート複合体のプロトンダイナミクス
(山口大院理¹・広島大院理²・東北大多元研³) ○綱島 亮¹・岩本 芳文¹・石黒 勝也¹・加藤 智
佐都²・西原 禎文²・井上 克也²・星野 哲久³・芥川 智行³

Proton dynamics in crystalline hybrid between TTF-pyridinium and polyoxometalate

(Yamaguchi Univ., Hiroshima Univ., Tohoku Univ.) ○Ryo Tsunashima, Yoshifumi Iwamoto, Katsuya
Ishiguro, Chisato Kato, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa

【序論】

固体内での分子を機能のビルディングブロックと位置付け、分子の集合様を制御することで精緻な機能性分子性固体が叶う。特に、一つの分子に複数の機能を集約した分子は、例えば、電気伝導性、誘電性、磁性など、一見異なる物性を一つの固体内で呼応させるような機能が期待できる。このような中、我々はテトラチアフルバレンのピリジル誘導体 (TTFPy) に着目してきた (図1)。電気ドナー性・電気伝導性としての機能ビルディングブロックに対して、ルイス塩基性を賦与することでプロトンや磁性金属との強い複合化が可能になる。カチオン性の電子ドナーであり、様々なアニオン種と電子活性を保持したまま複合化が可能になる。これまで、電子アクセプター性・光応答性・高い結晶性らの特徴を賦与可能なポリオキシメタレートクラスターを対アニオンとして、 $[\text{Ni}(\text{TTF}^0\text{Py})(\text{DMSO})_5]_2[\text{SiW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]$ について報告してきた。 $[\text{SiW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の電子アクセプター性は、溶媒のアクセプター性ととも増加し、電位にして最大で1Vも変化する。そのため、アクセプター性の低い溶媒系から結晶化した後、より高いアクセプター性溶媒を塗布することで TTFPy との電荷移動反応が固体表面で進行した[1]。今回、新たな展開として、Ni イオンをプロトンに変えた系を開拓し、二つの TTFPy 分子間に動的プロトンがトラップされたカチオン性の機能ビルディングブロックの創成に成功した。分子性固体内で、電子とプロトンの運動が呼応できるようなカチオンユニットであり、今回プロトン運動について詳細を調査したので報告する。

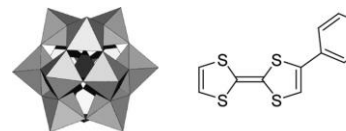


図1. $\{\text{PW}_{12}\}$ (左)と TTFPy(右)の構造

【結果と考察】

1. 結晶構造解析

固体構造 ; TTFPy のアセトニトリル溶液と $\text{Na}_3\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}$ ($\{\text{PW}_{12}\}$)水和物の水溶液を2週間かけて拡散させ、黒色の $(\text{TTF}^0\text{Py})_2\text{H}^+[\text{PW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}](1)$ の単結晶を得た。173Kにおける単結晶 X 線構造解析から、 $\{\text{PW}_{12}\}$ アニオン当たり6つの TTFPy 分子を持ち、空間群 $C2/c$ で結晶化した。3つの TTFPy 分子 (TTFPy-A, -B, -C) が結晶学的に独立で、A/B 及び C/C の組で Py 部位が向かい合うように二量体を形成していた(図2)。 $\{\text{PW}_{12}\}$ が3価のアニオンであることを考慮すると、3つの二量体のそれぞれが1価のカチオンで、二量体内のどちらかがプロトン化されたN-H-N型の水素結合によりパッキングしていると考えられる。TTFPy-A/TTFPy-B間のN-N距離は2.696Åと見積もられ、ファンデアワールス (VDW) 半径の和よりも小さかった。これまでに、TTFPy の類似の二量体は、N-N距離が2.781Åの場合で報告され、今回得た1でより短いN-N距離であった[2]。N-H-N水素結合以外に、TTFPyの水素と $\{\text{PW}_{12}\}$ の酸素間での水素結合、TTFPy-A間での弱いS...S (3.491Å) 相互作用が確認できた。TTF系でよくみられる π スタックはTTFPy-B間で見られるものの、VDW半径の和よりも長い分子間距離で、分子間接触はなかった。非常に弱い二量化に留まり、高電気伝導性に不可欠なTTFPyのカラム構造は1には見られなかった。尚、TTFPy-Cは結晶内で静的なディスオーダーによりパッキングし、結合長などの定量的解析は避けた。

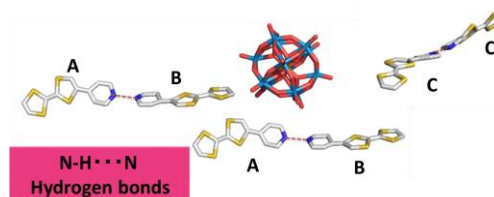


図2 $\{\text{PW}_{12}\}$ と TTFPy-A, -B, -C

分子構造 ; TTF 部位の中央 C=C 結合距離は TTFPy-A と TTFPy-B とで、それぞれ 1.339(18)、1.330(15)Åであった。TTF 部位の酸化状態に強く影響を受ける結合で、TTFPy と TTF^+ ではそれぞれ 1.344、1.393Åと報告され、TTFPy-A、-B は TTF^0 の酸化状態と示唆された。一方、Py 部位へのプロトン化は C-N-C 結合角に影響を与え、TTFPy と TTFPyH^+ でそれぞれ 115.4、121.9度の違いがある[2]。興味深いことに、TTFPy-A と -B ではそれぞれ、115.8(10)、119.8(10)度と見積もられ、測定した 173 K ではプロトンは TTFPy-B 側により局在化している可能性を示唆した。同じ結晶を用いて 300 K で同様の測定を行ったところ、対応する C-N-C 結合角は、TTFPy-A と -B とでそれぞれ 116.6(8)、117.4(8)と見積もられ、結合角の差の減少傾向が見られ、173 K に比べて非局在化している構造を示唆した。上述したが、結晶中で、TTFPy-A と B とは結晶学的に異なり、例えば、TTFPy-A は弱い S-S 相互作用があり、B にはない。低温において、TTFPy-B で優先的にプロトンが局在化する理由は興味深く、アニオンである $\{\text{PW}_{12}\}$ による静電場の相違が考えられる。アニオン中心の P イオンと最近接にある Py 部位との P-N 距離を見積もったところ、TTFPy-A と -B ではそれぞれ 8.230、8.098Åと TTFPy-B でより近い距離関係にあった。詳細な議論にはさらなる解析が不可欠であるが、TTFPy-B の Py 部位がより強い静電場を受け、プロトンが局在化しやすいモデルが考えられる。

173 K と 300 K における単結晶 XRD により、結晶学的に独立な3つの TTFPy が存在し、N-H-N 型の水素結合により3つの二量体を形成していることが明らかになった。特に、TTFPy-A と B との二量体について、173 K ではプロトンが TTFPy-B 付近に局在化しているものの、室温付近においては A と B においてほぼ等価な水素結合関係にあることが示唆された。ここで、TTFPy-B は $\{\text{PW}_{12}\}$ アニオンからの静電力をより受けやすい位置関係にあった。そこで次に、詳細な水素結合様式を明らかにするために、IR スペクトルを 30K から 430K の温度範囲で評価を行った。

2. 赤外吸収スペクトルの温度依存性

Py 部位の水素結合様式によって、IR 領域にある複数の振動エネルギーが変化する。ピリジニウムイオンの N-H 伸縮振動は、その多様な水素結合のために 2450 cm^{-1} 付近に非常にブロードな吸収となり、観察しにくい。そのため、芳香環由来の伸縮振動モードのシフトにより水素結合様式が評価されてきた。水素結合を形成するピリジンでは、 $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (band-I) と $1485\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (band-II) のエネルギー領域にピリジン環由来の強い吸収がある。band-I は水素結合が強くなるにつれて高波数シフトし、完全にプロトン化されたピリジニウムイオンにおいては 1620 cm^{-1} 付近に吸収が見られる[3]。室温での IR スペクトルでは、band-I に相当する吸収が 1626 と 1605 cm^{-1} に見られた。比較のため、TTFPy、TTFPyH⁺ とそれらの 1:1 混合物について評価したところ、それぞれ、 1593 、 1632 、 1595 と 1628 cm^{-1} に band-I が見られた。単純な混合物は、 1595 と 1628 cm^{-1} の吸収はそれぞれ水素結合性、ピリジニウム由来の吸収と帰属でき、それぞれの成分の重ね合わせと対応していた。一方 **1** では、水素結合性の Py に由来する吸収が高波数側に 10 cm^{-1} ほどシフトし、分子間水素結合による二量体のためと考えられる。30-430 K の温度範囲の測定から、 1605 cm^{-1} にある水素結合性 Py 由来の吸収はシフトしなかったものの、高波数側にあるピリジニウム由来の吸収は 1632 cm^{-1} (30K) から 1620 cm^{-1} (430 K) へと低波数側へとシフトした。30 K におけるピリジニウム由来の吸収は、室温で評価した TTFPyH⁺ で見られた波数とほぼ同等で、プロトンの TTFPy-B 上での局在化を示唆した。温度上昇による低波数シフトは、N⁺-H 結合が水素結合性の N \cdots H 結合への変化に対応していると考えられる。430 K においても 2 種の band-I が見られ、IR のタイムスケールでの完全な非局在化にはさらなる高温が必要と言える。一方、TTF 部位の中央 C=C 結合もプロトン化により変化し、室温における TTFPyH⁺ と TTFPy ではそれぞれ、 1533 、 1529 cm^{-1} に吸収が見られた。**1** について 30 K では 1533 cm^{-1} にある吸収は、温度上昇にともなって 1527 cm^{-1} (400K) に低波数側へシフトし、band-I と類似の傾向を示した。1630 と 1533 cm^{-1} の吸収について対 1662 cm^{-1} の比吸光度を縦軸、温度を横軸にプロットしたところ、両者とも 180 K 付近を境に温度依存性が強くなり、プロトン運動に伴う変化は同温度付近から徐々に顕著化することを示唆した。

IR の温度依存性評価から、**1** において TTFPy 間の水素結合は温度依存性を示し、ピリジニウム、及び、水素結合性の Py に由来する二種類の吸収が温度上昇に伴って一つの水素結合性 Py の吸収へとシフトする変化が観察された。特に、180 K 付近から変化が顕著化し、単結晶 XRD での結果と対応し、TTFPy 間でプロトンのオーダー/ディスオーダーが明らかになった。これまで、類似 N-H-N 型水素結合を持つ系で、N-N 距離が 2.5 \AA 以上になると二極小ポテンシャルになることが知られている。活性化エネルギーは N-N 距離と相関し、**1** での 2.696 \AA はその値は 0.1 eV の桁と試算できた。そこで最後に、プロトン運動に由来する誘電率応答の温度依存性評価を行い、活性化エネルギーを見積もった。

3. 交流電気伝導性の温度依存性評価

1 のペレットについて複素誘電率(実部 ϵ_1 、虚部 ϵ_2)をインピーダンス法による誘電分散($316\text{--}1\text{ MHz}$)を 30-400 K で評価した。温度上昇に伴い ϵ_1 が上昇し、低周波数ほど大きな値を示す周波数依存性を示した。316 Hz においては 200 K 付近から ϵ_1 が上昇した。プロトン運動が活発化したためと考えられ、これまでに得た XRD や IR の温度依存性と対応した。周波数に応じて 300 K 以上で肩を示し、1 kHz での値は 332 K であった。肩の温度と周波数をアレニウスプロットしたところ、活性化エネルギーは 0.73 eV と見積もられた。

一方、300 K 以上の周波数依存性について、 ϵ_1 が温度上昇とともに 10 kHz 付近に肩が出現する変化であったのに対し、 ϵ_2 は低周波数側で発散するのみと、Debye 型緩和に代表的な周波数依存性は見られなかった。測定したコンダクタンス G について解析した結果、低周波数側で一定となる傾向を示した。これは、直流電気伝導性を示し、周波数を 0 に掃引するコンダクタンスから直流電気伝導率は $1.0 \times 10^{-7}\text{ Scm}^{-1}$ と見積もられた。そこで、電気伝導性を有する系で用いられてきた Electric modulus (M^*)による解析を行った。図 4 に換算した M^* の実部 M_1 と虚部 M_2 の周波数依存性を示した。デバイ型緩和に類似の周波数依存性を示し、 M_2 温度依存性プロットでは明確なピークを解析できた。アレニウスプロットから活性化エネルギーは 0.41 eV と見積もられ、前述の ϵ_1 からの解析結果に比べて若干小さい値を示した。**1** の結晶構造から、TTFPy は閉殻な上、明確な電気伝導パスは見られなく、今後の課題となった。

【まとめ】

今回、TTFPy 分子と多核アニオン性クラスター{PW₁₂}との塩を作製した。得られた単結晶は[(TTFPy)₂H]₃[PW₁₂O₄₀](**1**)の組成で、TTFPy 分子が分子間 PyH \cdots Py 水素結合により二量体を形成していた。XRD 及び IR スペクトルから TTF 部位はほぼ中性状態と確認し、水素結合の温度依存性を明らかにした。低温では二量体内の TTFPy-B 上にプロトンが強く局在化し、温度上昇に伴って二つの TTFPy 分子間で非局在化していることが示唆された。交流電気伝導度測定を Electric modulus を用いて解析し、デバイ型緩和に対応した周波数依存性を明らかにした。今回、低温において{PW₁₂}に近接した Py 部位 (TTFPy-B) 上で、プロトンが局在化している可能性が示唆された。ポリ酸は一般的に、周囲のカチオン雰囲気強く依存してその電子アクセプター性が変化する特徴を持ち、{PW₁₂}が持つ静電場とプロトン運動の相関は興味深く今後の課題といえる。

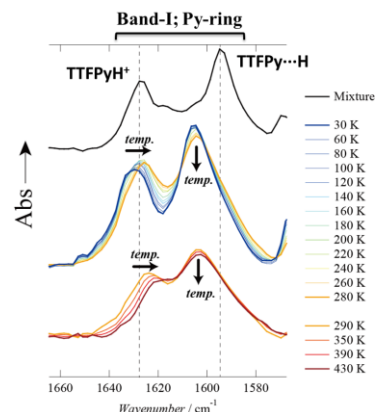


図 3 30-430K で測定した **1** の IR スペクトル

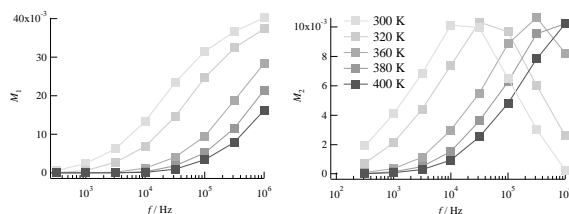


図 4. 300-400 K で測定した M_1, M_2 の周波数スペクトル

[1] R. Tsunashima, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 10060, [2] H. Mori., *Chem. Comm.*, 2012, 489, 8673, [3] E. P. Parry, *Journal of Catalysis*, 2, 1963, 371-379

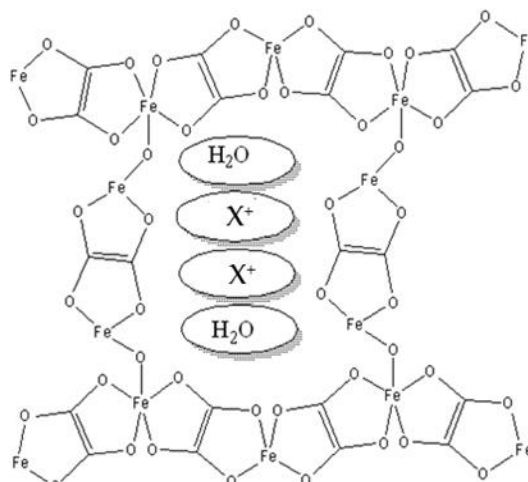
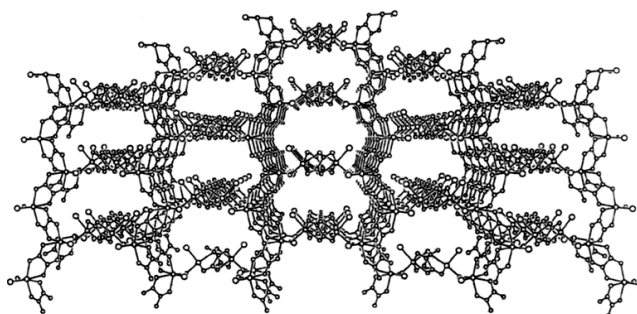
非対称一次元ナノチャンネルを有する単結晶 (NH₄⁺塩、Li⁺塩) のプロトン伝導

(北大院総化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 a single crystal with one dimensional asymmetric nano-channel

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

【序】ポテンシャル勾配の違いを利用し、2 μm 程度の微粒子を一方向に輸送可能であることが過去に報告されている。(文献1)ポテンシャル勾配の違いを結晶構造の中に創成し、交流電圧などの外部刺激を与えることで、結晶内でプロトンを一方向に輸送できるのではないかと考えた。そこで、空間群が Fdd2 で、対称心を持たない構造の結晶に注目した。今回注目した NH₄⁺塩、Li⁺塩の両塩は、結晶中に非対称な一次元チャンネルを形成し、その中に陽イオン(NH₄⁺、Li⁺)及び水分子が配列している。この一次元チャンネル中では水分子を介してプロトン伝導が起こる。このようなプロトンの動的挙動を、交流インピーダンス測定を用いて調べた。



{(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)

【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。ゆっくり溶媒を蒸発させることで単結晶の試料を得た。最大辺が約1 mmの単結晶に対して、カーボン電極を取り付けた。NH₄⁺塩では、チャンネル方向とチャンネルと直交する方向でそれぞれ交流インピーダンス測定を行った。測定には、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でき、電熱線により容器内の温度コントロールが可能である。また、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。電極を取り付けた NH₄⁺塩と Li⁺塩の単結晶に対し、温度 40℃におい

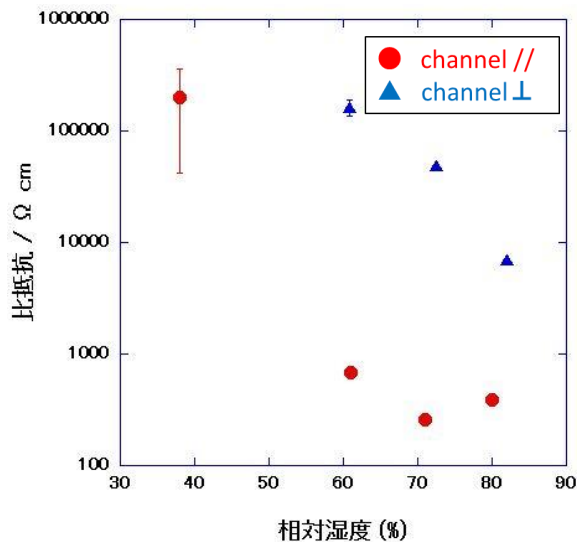


Fig.2 NH₄⁺塩の比抵抗の相対湿度依存性

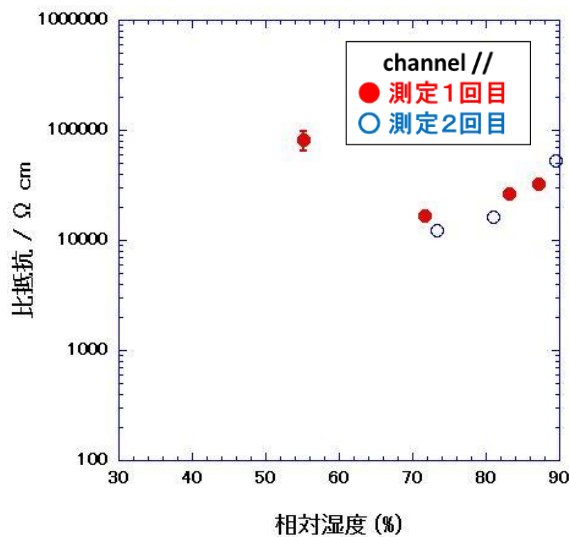


Fig.3 Li⁺塩の比抵抗の相対湿度依存性

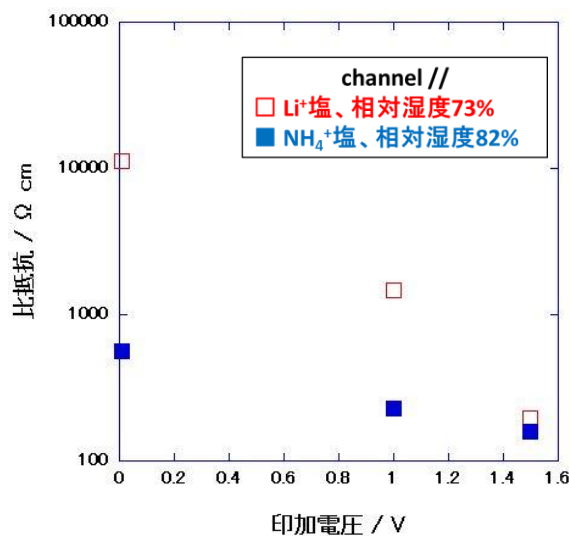


Fig.4 NH₄⁺塩と Li⁺塩の比抵抗の印加電圧依存性

て、様々な相対湿度の条件で交流インピーダンス測定を行った（印加交流電圧は 10 mV とした）。交流インピーダンス測定時の印加電圧の大きさに対して、直流抵抗が変化することが粉末試料の実験でわかっていた。そこで、チャンネル方向に電極を取り付けた両塩に対し、湿度を 70~80%程度に保ち、印加交流電圧を 10 mV~1.5 V の間で変化させ、印加交流電圧依存性の測定を行った。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、それぞれの相対湿度や印加電圧に対してプロットし、解析を行った。

【結果】NH₄⁺塩と Li⁺塩の比抵抗値を印加電圧 10 mV で測定し、相対湿度に対してプロットした結果がそれぞれ Fig.2 と Fig.3 である。NH₄⁺塩では、チャンネルと平行、直交に電極を付けた両者とも、相対湿度の増加に伴い、比抵抗値が桁違いに小さくなることがわかった。また、チャンネルに平行なものと同直交なものを比べると、比抵抗の値が、相対湿度 60% で二桁違うことがわかった。これはチャンネル方向にプロトン伝導が起こりやすいことを示している。また、印加電圧の増加に伴い、比抵抗が減少する現象も見られた。この現象は Li⁺塩においても観測された(Fig.4)。Li⁺塩でも、相対湿度の増加に伴い、比抵抗が小さくなった。しかし、比抵抗の減少率は NH₄⁺塩ほどではなかった。

(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, 2007–2013

PVPA-イミダゾール複合体におけるイミダゾールのダイナミクスとプロトン伝導性の解析

(金沢大院・自然) ○岩崎 彩乃、海山 剛史、大橋 竜太郎、井田 朋智、水野 元博

Analysis of dynamics of imidazole and proton conductivity in PVPA – imidazole aggregate

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Ayano Iwasaki, Tsuyoshi Umiyama, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序論】

近年、イミダゾールを用いた固体高プロトン伝導物質が数多く開発されている。ポリビニルホスホン酸 (PVPA) とイミダゾール (Im) の複合体 PVPA x Im (ここで、 x は高分子の繰り返しユニットに対する Im のモル比を表す。) は Im の割合が増えるにつれてプロトン伝導性が増大し、 $x=2$ では、400 K で約 $5 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導性を示す^[1]。

PVPA x Im では、ホスホン酸 - Im 間および Im - Im 間の水素結合を介した Grotthuss 機構によってプロトンが伝導し、Im の分子運動は効率の良いプロトン伝導に強く関与していると考えられる。しかしながら、PVPA x Im 中における Im 分子のどのような運動がプロトン伝導に関与しているかは解明されていない。そこで本研究では、固体 ^2H NMR を用いて PVPA x Im 中の Im の分子運動のモードや速さを解析し、Im の分子運動とプロトン伝導の関係性を考察した。



Fig.1 PVPA x Im

【実験】

試料は、炭素に結合した水素のみを重水素化した Im- d_3 および窒素に結合した水素のみを重水素化した Im- d_1 を使い、 $x=2$ として PVPA 2 Im を調整した。なお、Im- d_1 の試料については PVPA も重水で再結晶し重水素化処理をしている。 ^2H NMR の測定には分光器 JEOL ECA-300 を用いて共鳴周波数 45.282 MHz で行った。 ^2H NMR スペクトルの測定には四極子エコー法 (QE) を用いた。

【結果・考察】

Fig.2 に PVPA 2 Im- d_3 および PVPA 2 Im- d_1 の ^2H NMR スペクトルの温度変化を示す。反転回復法による部分緩和スペクトルの測定より、PVPA 2 Im- d_3 は単一成分のスペクトルであるが、PVPA 2 Im- d_1 のスペクトルは 0 kHz 付近のシャープな成分とブロードな成分の重ね合わせであることが分かった。さらに、スペクトルの線形解析により、PVPA 2 Im- d_1 のブロードな成分は、四極子結合定数 e^2qQ/h と非対称パラメータ η が 160 kHz、0.1 の成分と e^2qQ/h と η が 120 kHz、0 の成分からなっていることが分かった。Fig.3 にホスホン酸部分を重水素化した PVPA の 170 K での ^2H NMR スペクトルを示す。スペクトルはブロードな成分とシャープな成分からなり、ブロードな成分の e^2qQ/h と η は 160 kHz、0.07 であった。そこで、PVPA 2 Im- d_1 の 160 kHz、0.1 の成分は PVPA のホスホン酸部分、120 kHz、0 の成分は Im- d_1 部分と帰属される。PVPA 2 Im- d_3 の ^2H NMR スペクトルの温度変化は Im 分子の等方回転運動で支配されており、スペクトルの線形解析より各温度での Im 分子の等方回転運動の速さ k_{rot} を見積もることができた (Fig.2)。得られた k_{rot} から Im 分子の

等方回転運動の活性化エネルギー E_a を見積もると 64.2 kJ mol^{-1} となった。

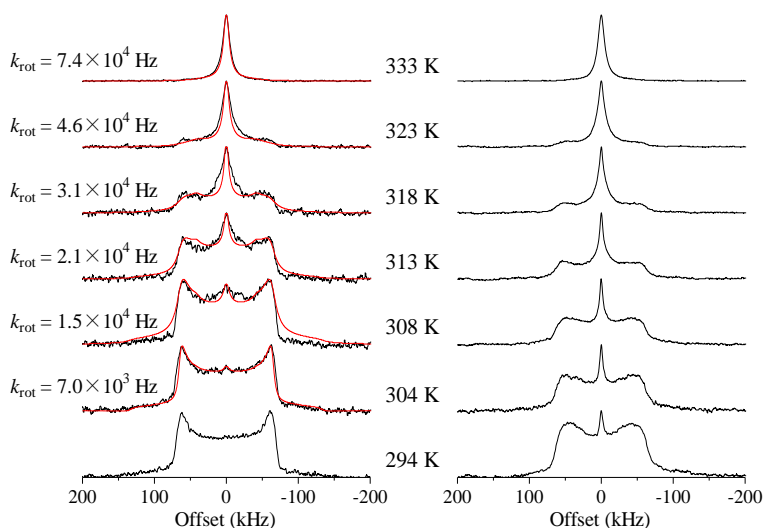


Fig.2 Experimental (—) and simulated (—) ^2H NMR spectra of PVPA 2 Im- d_3 (left) and Experimental spectra of PVPA 2 Im- d_1 (right)

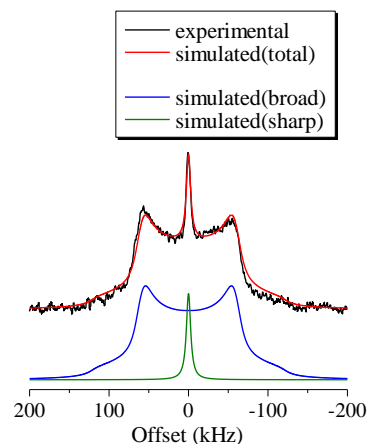


Fig.3 Experimental and simulated ^2H NMR spectra of PVPA at 170 K (broad) $e^2qQ/h = 160 \text{ kHz}$ $\eta = 0.07$

PVPA 2 Im- d_1 のスペクトルはシャープな成分(1)、PVPA のホスホン酸部分の成分(2)および Im- d_1 部分の成分(3)の足し合わせで解析を行った (Fig.4)。各温度のスペクトルの解析において、成分(3)には PVPA 2 Im- d_3 の ^2H NMR スペクトルの線形解析より得た k_{rot} を用いた。成分(2)は分子運動の存在しないリジッドな状態を仮定した。PVPA 2 Im- d_1 のスペクトルの解析により得られた、成分(1) (2) (3)の存在比の温度変化を Fig.5 に示す。温度上昇に伴い、成分(2)の存在比が減少しシャープな成分(1)の存在比が増大した。成分(1)はプロトン移動に直接関与している成分と考えられる。Im 分子の等方回転運動が速くなるにつれて、プロトン移動を起こす成分が増大していることが予想される。

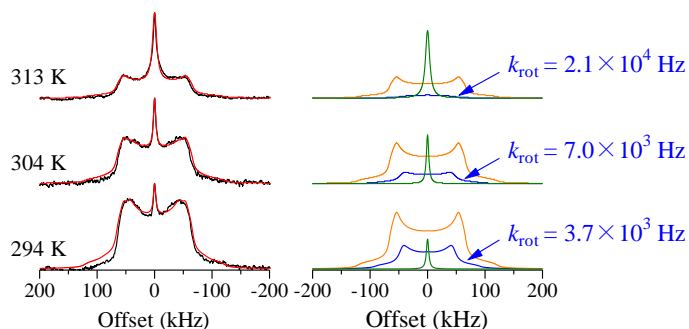


Fig.4 Experimental (—) and simulated (—) ^2H NMR spectra of PVPA 2 Im- d_1 . Components (1) (—), (2) (—) and (3) (—)

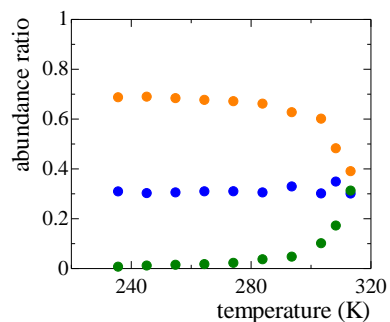


Fig.5 Temperature dependence of abundance ratio of spectral components (1) (●), (2) (●) and (3) (●)

【参考文献】

[1] F. Sevil, A. Bozkurt, J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1659.

1B21

アルキルアンモニウム塩を包摂した配位高分子の合成と イオン伝導性

(九大 WPI-I2CNER¹, JST-CREST², 理研³, 北大触研⁴) ○貞清 正彰^{1,2}, 山内 美穂^{1,2},
笠井 秀隆^{2,3}, 加藤 健一^{2,3}, 高田 昌樹³, 有川 英一^{2,4}, 竹口 竜弥^{2,4}

Synthesis and ionic conductivity of a metal-organic framework including alkyl ammonium salts inside the pores

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.¹; JST-CREST²; RIKEN Spring-8 Center³; CRC, Hokkaido
Univ.⁴) ○Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Miho Yamauchi^{1,2}, Hidetaka Kasai^{2,3}, Ken-ichi Kato^{2,3},
Masaki Takata³, Hidekazu Arikawa^{2,4}, Tatsuya Takeguchi^{2,4}

【序論】水酸化物イオン伝導体は貴金属触媒なしで作動するアルカリ型燃料電池の電解質となる。電池の高温作動および長寿命化のためには、固体水酸化物イオン伝導体の開発が重要となるが、これまでにその報告例は極めて少なく、新たな合成手法の開発は強く期待されている。他方、構成要素の多様性と高い結晶性で特徴づけられる配位高分子を用いれば、設計指針に基づくイオン伝導体の合理的な構築が可能であることが知られている¹。本研究では、配位高分子を用いた新規固体水酸化物イオン伝導体の創製を目指して、母物質として強塩基性条件下でも結晶性が保たれる高い安定性を持つ配位高分子 ZIF-8 (組成式: $\{Zn(mIM)_2\}_n$, $mIM = 2$ -メチルイミダゾール)²に着目した。ZIF-8 は、図 1 に示すような球状の空隙が連なった三次元細孔を持ち、多数のメチル基の存在により、細孔内は疎水性であることが知られている。本研究では、電気的に中性な配位高分子に水酸化物イオンを導入するための新たな手法として、疎水性基を有するアルキルアンモニウムイオンを対イオンに持つ水酸化物塩 NBu_4OH ($Bu: -CH_2CH_2CH_2CH_3$) を細孔内に直接導入することを試み、その合成法の確立と物性評価を目的とした。

【実験】原料である ZIF-8 は文献 3 に従い、2-メチルイミダゾールおよび $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ のメタノール溶液を混合して合成した。得られた ZIF-8 粉末とアルキルアンモニウム塩 NBu_4OH 水溶液を混合して、70 °C で攪拌することにより目的物の合成を行った。反応後、遠心分離と蒸留水での洗浄を複数回繰り返し、真空乾燥した試料を用いて元素分析、粉末 X 線回折測定、赤外吸収スペクトル測定、溶液 NMR スペクトル測定、吸着等温線測定および交流インピーダンス測定を行った。

【結果と考察】元素分析の結果から、反応後の試料 (NBu_4 -ZIF-8) は、図 1 に示す 1 つのケージあたり 0.7 個のイオン対を包摂した組成であることがわかった。図 2 に示す FT-IR スペクトル測定の結果、反応後に 2961 cm^{-1} および 2876 cm^{-1} にアルキル基の C-H 伸縮振動に由来す

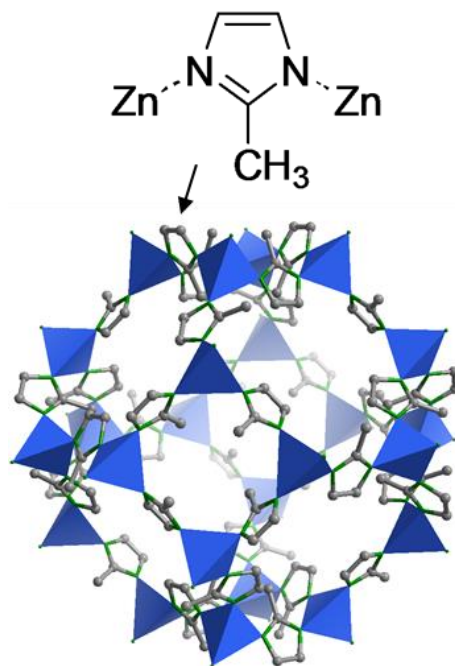


図 1. ZIF-8 の結晶構造²

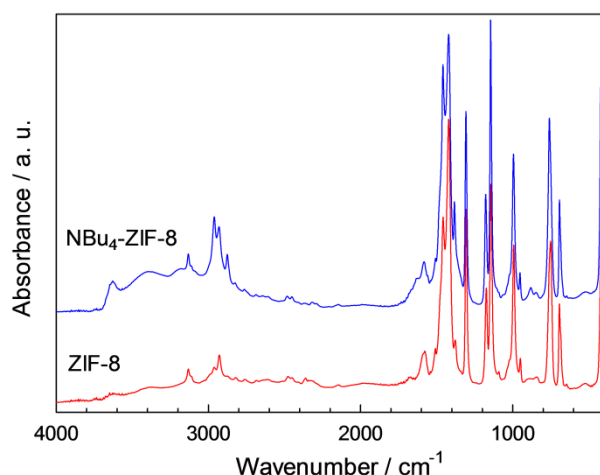


図 2. 赤外吸収スペクトル

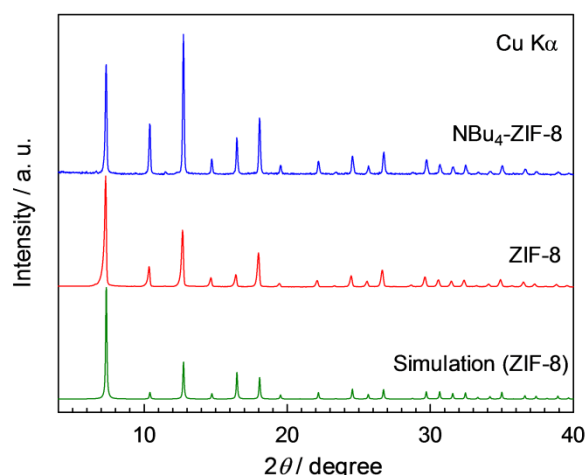


図 3. XRPD パターン

る新たなピークが出現したことから、 NBu_4^+ イオンの存在が示唆された。反応後の $\text{NBu}_4\text{-ZIF-8}$ を酸性溶媒に溶かした後、溶液 NMR 測定を行ったところ、反応による NBu_4^+ イオンの分解は無く、試料中には NBu_4^+ イオンとして存在していることが確かめられた。

粉末 X 線回折測定の結果から、反応後の $\text{NBu}_4\text{-ZIF-8}$ の回折パターンは ZIF-8 のものと同様であり、強塩基中での反応にも関わらず、その骨格構造は保持されることが明らかとなった(図 3)。一方、その回折強度の比は反応前と反応後で異なることから、ゲストである塩が細孔の内部に存在することが示唆された。放射光粉末 X 線回折測定により得られた回折パターンを用い、最大エントロピー(MEM)法による細孔内部の電子密度解析を行ったところ、反応後の試料では、細孔の中心付近にゲストに由来する新たな電子密度の出現が確認された(図 4)。

さらに、77 K における窒素吸着等温線測定の結果から、反応後の試料の比表面積の減少が確認された(図 5)。これらの結果から、反応により細孔内部に塩が導入されたことが明らかとなった。

交流インピーダンス測定の結果、 ZIF-8 は加湿

下においても、 $10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ 程度の絶縁体であるのに対し、反応後の試料は最大で 7 桁程度の伝導度の上昇を示した。当日は、詳細な構造と物性の関連について報告する。

(1) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9906. (2) K. S. Park, R. Huang, F. J. U-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi et al., *PNAS* **2006**, *103*, 10186. (3) J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130.

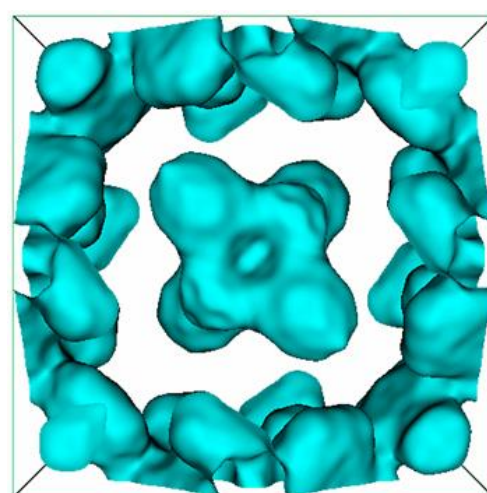


図 4. $\text{NBu}_4\text{-ZIF-8}$ の等電子密度面 ($0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$)

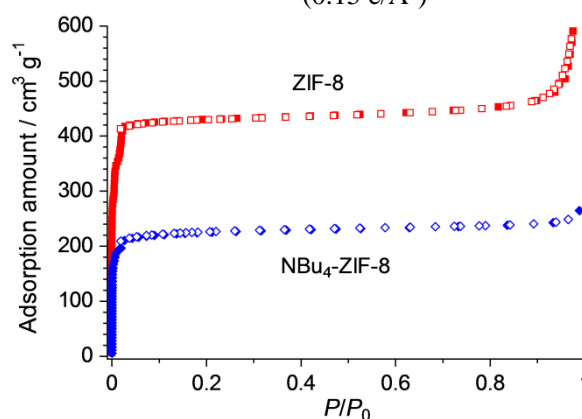


図 5. 窒素吸着等温線(77 K)