

3P041

液滴から生成する単一粒子触媒のトラップ反応装置の開発

(学習院大学理学部) ○東浦 哲、河野 淳也

## Development of apparatus for reactivity evaluation of trapped single particle catalyst produced from liquid droplet

(Gakushuin Univ.) ○Tetsu Higashiura, Junya Kohno

**[序論]**本研究は、単一の微粒子触媒を反応気体中に固定し、その反応性を短時間で網羅的に評価することが目的である。その手段として、反応気体中で微小液滴から単一粒子触媒を合成し、その反応熱を測定する。具体的には、まず、触媒成分を含む液滴の静電トラップ反応装置を開発し、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子合成を行う。酸化物担持触媒は、トラップした微小液滴に  $\text{CO}_2$  レーザーを照射し、加熱することで合成する。そして、触媒と反応気体を反応させたときの反応熱を赤外線サーモグラフィ(IR)カメラを用いて観測し、反応性の評価を行う。本発表では、(1) 装置の全体像、(2)  $\text{NaCl}$  水溶液より生成させた  $\text{NaCl}$  微粒子のトラップ、および(3) トラップした  $\text{NaCl}$  微粒子への  $\text{CO}_2$  レーザー照射による温度上昇の測定結果について報告する。

**[実験]** 実験装置の概略図を図1に示す。装置は、液滴ノズル、イオン化電極、トラップ部により構成されている。それぞれは移動ステージに取り付けられており、反応気体中で操作できる。トラップ部では、 $\text{CO}_2$  レーザーによって加熱合成された触媒粒子からの放射を IR カメラで観測できる。本研究においては、試料溶液として 10%  $\text{NaCl}$  水溶液を用いた。圧電素子駆動のノズルを用いて、直径約  $70 \mu\text{m}$  の液滴を生成した。イオン化電極に与えた電圧( $-500 \sim +500 \text{ V}$ )により液滴に電荷を付与した。平行平板ディフレクターによる変位から電荷量を求めた。

荷電液滴および、そこから生成する触媒微粒子は、リング電極への高周波電圧( $40 \sim 500 \text{ Hz}$ ,  $1 \sim 4 \text{ kV}$ )の印加により気相中にトラップした。エンドキャップ電極に電圧( $0 \sim 18 \text{ V}$ )を印加することで、荷電粒子のトラップ位置を微調整した。液滴から微粒子を生成する過程では、徐々に溶媒が失われて質量が減少するため、

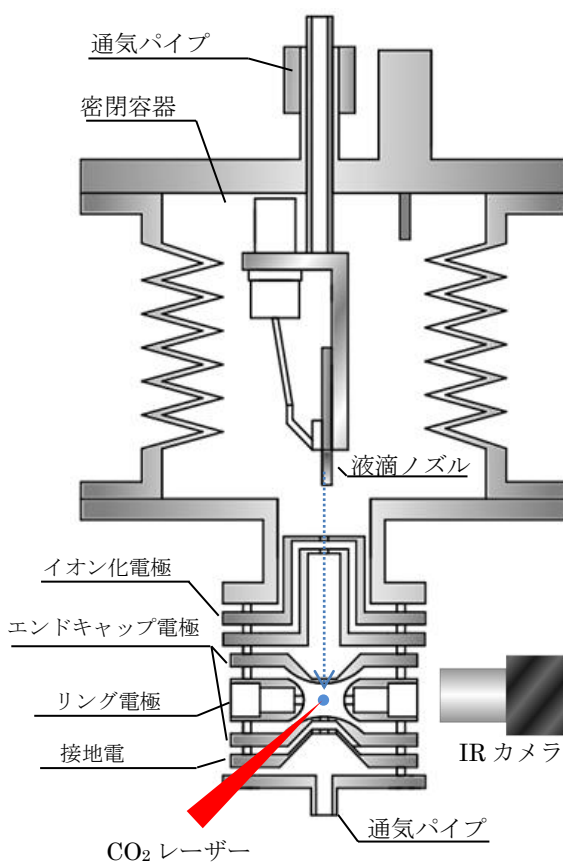


図1 単一粒子触媒トラップ反応装置

リング電極の周波数を変化させることにより安定なトラップを実現した。トラップした粒子は、顕微鏡レンズを通して CCD カメラにより観測した。

トラップした NaCl 粒子に CO<sub>2</sub> レーザー(3 W, 2.5 kHz)を 100 ms 照射し、NaCl 粒子を加熱した。IR カメラを用いて、リング電極に取り付けられた窓から装置内のトラップ粒子の温度を測定した。本実験では、CO<sub>2</sub> レーザー照射を止めた後の粒子の温度変化を測定した。温度校正は、トラップ領域に設置し、通電加熱したタングステンフィラメントにより行った。

**【結果】**イオン化電極に電圧を印加したときに液滴に付与される電荷量を図 2 に示す。液滴の電荷は、イオン化電極に与えられた電圧と反対極性であった。トラップした NaCl 粒子に CO<sub>2</sub> レーザーを照射した直後の、CCD カメラおよび、IR カメラによる観測画像を図 3 に示す。CCD 画像では、微粒子は直径 24 μm の大きさに観測された。一方、IR カメラ画像では、75 μm の大きさに広がっていた。NaCl 粒子への CO<sub>2</sub> レーザー100 ms 照射後の温度変化を図 4 に示す。CO<sub>2</sub> レーザー照射直後の NaCl 粒子の温度は 1280 K であり、それが室温へ 260 s<sup>-1</sup> の時定数で減少した。

**【考察】**液滴に付与した電荷がイオン化電極に印加した電圧と反対極性であったことから、液滴への電荷付与は液滴ノズルから液滴を生成するときの電荷の偏りによって起こっていると考えられる。

図 3 から、IR カメラを用いて観測した NaCl 粒子からの赤外放射は、粒子径よりも大きな領域から観測された。これは、IR カメラの測定波長が 8~14 μm であるため、十分な分解能の画像が得られなかったためだと考えられる。一方、冷却の時定数を空気への熱伝導を考えて見積もったところ 260 s<sup>-1</sup> となり、実験値よりも大きくなった。この違いについて考察を進めている。

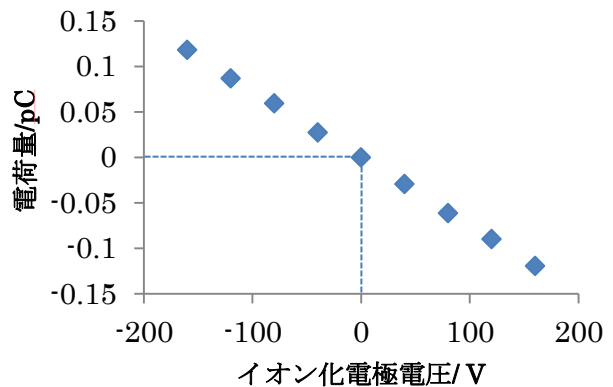


図 2 液滴の電荷量のイオン化電極の電圧に対する依存性

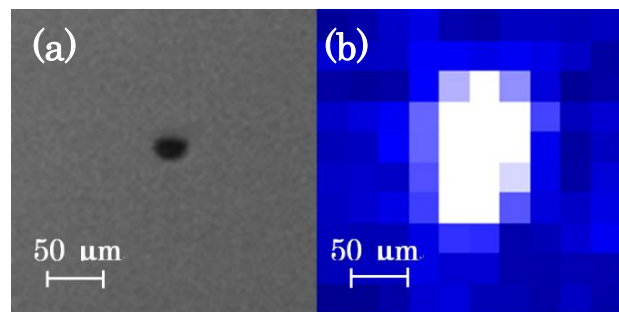


図 3 CO<sub>2</sub> レーザー照射直後のトラップ NaCl 粒子の画像 (a) CCD カメラ画像, (b) IR カメラ画像

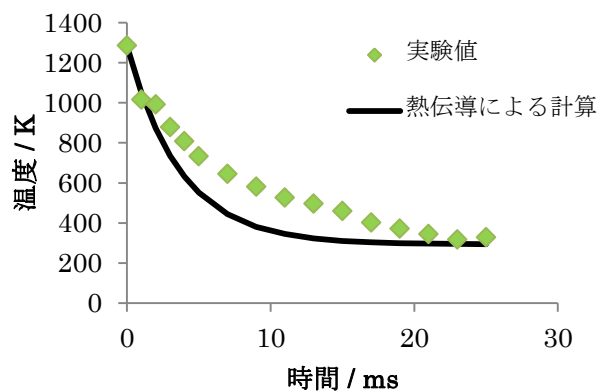


図 4 CO<sub>2</sub> レーザーを 100 ms 照射後の NaCl 粒子の温度変化

3P042 外部電場の印加による光機能性材料の光励起ダイナミクス変化：励起状態電荷分離過程  
(北大電子研) 中林 孝和・大島瑠利子・○太田 信廣

Electric field effects on photoexcitation dynamics of photofunctional materials: charge transfer process in excited states

(RIES, Hokkaido Univ.) T. Nakabayashi, R. Ohshima, ON. Ohta

【序】 我々は電子励起状態の光学特性および光反応・光励起ダイナミクスの機構の解明を目的として、光機能性分子の電子吸収および蛍光スペクトルの外部電場効果を調べている<sup>1-8</sup>。金属および半導体ナノ粒子についても、吸収および発光スペクトルの外部電場効果(電場吸収・電場発光スペクトル)を測定し、エキシトン状態の双極子モーメントの測定および光励起ダイナミクスへの電場効果などを検討している<sup>1-5</sup>。本研究では、今回測定したCdSeナノ粒子の電場吸収・電場発光スペクトルの結果をもとに、半導体ナノ粒子の外部電場効果の半導体の種類およびサイズ依存性について検討する。さらに、光機能性に富む $\pi$ -共役ポリマーの結果<sup>6-8</sup>と併せて、励起状態電荷分離過程の電場効果について統一的な解釈を目指す。

【実験】 ITO石英基板上に試料がドーブされたPMMAまたはPVA高分子薄膜を作成した。半透明アルミニウム(AI)を高分子膜上に蒸着し、ITOとAI間に交流電場を印加した。透過光または発光強度の外部電場に同期する成分を検出し、吸収および発光スペクトルの外部電場による変化成分を得た。蛍光減衰曲線の外部電場効果の測定は、励起光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザーの2倍波を用い、外部電場があるときの時間相関光子計数法による蛍光減衰曲線と電場がないときの曲線を30ミリ秒で交互に測定し、それぞれを積算して得た。

【結果】 【電場吸収スペクトル】エキシトンバンド領域におけるCdSeナノ粒子の電場吸収(E-A)スペクトルをFig. 1に示す。E-Aスペクトルは吸収スペクトルの2次微分の形を示し、エキシトンバンドの基底電子状態と励起状態間における双極子モーメント( $\mu$ )の差( $\Delta\mu$ )を求めることができる。CdSeナノ粒子の $|\Delta\mu|$ 値の粒径依存性について、前回測定したCdSおよびCdTeの結果も併せてFig. 2に示す。用いたナノ粒子が球形であることから、基底電子状態の $\mu$ 値は小さいと考えられる。そのため、測定さ

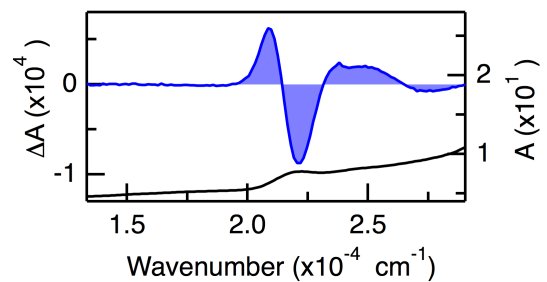


Fig. 1. E-A spectrum (shaded line) and absorption spectrum (solid line) of CdSe nanoparticles with size of 2.1 nm. Applied field strength was  $0.4 \text{ MV cm}^{-1}$ .

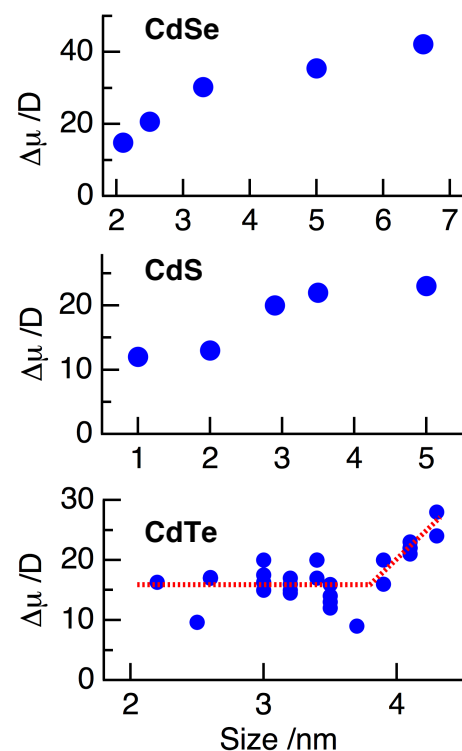


Fig. 2. Plots of  $|\Delta\mu|$  between the first exciton and ground states of CdSe, CdS, and CdTe as a function of particle size.

れた $|\Delta\mu|$ 値はエキシトンバンドの励起状態の $\mu$ 値に対応し、CdSeの励起状態は、15–45 Dの非常に大きな $\mu$ 値を持つことがわかる。このような大きな $\mu$ 値は、CdSおよびCdTeナノ粒子でも同様に観測され、エキシトン状態は、半導体に依存せずに大きな $\mu$ 値を持った電荷分離(CT)状態であることがわかる。ただし、電荷が粒子の両端に局在したと仮定して見積もられる $\mu$ 値よりも小さいことから、電荷はある程度非局在化していると考えられる。また、用いたナノ粒子に依らず、 $\mu$ 値が粒子サイズの増加に従って大きくなっている。

【電場発光スペクトル】 CdSeナノ粒子の電場発光(E-PL)スペクトルをFig. 3に示す。E-Aスペクトルとは異なり、電場による消光が支配的であり、外部電場によって発光収率が大きく減少することがわかる。0.4 MV cm<sup>-1</sup>の印加に対して発光強度が約10%も減少している。Fig. 4に電場消光の大きさの粒径依存性をCdTeの結果も併せて示す。CdSeでは、粒径の増加と共に、消光の大きさが増加していることがわかる。CdSおよびCdTeにおいても電場による消光が観測されているが、CdTeでは、消光のサイズ依存性は観測されなかった。また、CdSでは光照射による蛍光強度の顕著な可逆的変化が観測され<sup>4,5</sup>、サイズ依存性の詳細な測定を行うことができなかった。発光減衰曲線の電場効果の測定から、用いた半導体ナノ粒子(CdSe, CdTe, CdS)の電場消光は、発光寿命の減少のみではなく、発光状態の分布数の電場による減少が原因であることがわかった。Franck-Condon(FC)励起状態から発光状態への無輻射緩和過程が、電場によって抑制されることが示唆される。

半導体ナノ粒子のFC励起状態からの無輻射過程として、発光状態への緩和の他に電荷分離過程が考えられる。我々は様々な分子・分子集合体の電場効果を観測しているが、 $\pi$ -共役ポリマーなどの励起状態からの電荷分離過程を示す系において、顕著な電場による発光状態の分布数の減少を観測している。励起状態からの電荷分離速度は、外部電場によって大きく加速されることが期待されることから、電場による変化量と機能性との間には、相関があるのではないかと考えている。

1. R. Ohshima, et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15274.
2. X. Liu, et al. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 161911.
3. R. Ohshima, et al. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 546.
4. Y. Ohara, et al. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20927.
5. Y. Ohara, et al. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *110*, 20927.
6. M. S. Mehata, et al. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11907.
7. M. S. Mehata, et al. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6258.
8. M. S. Mehata, et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14789

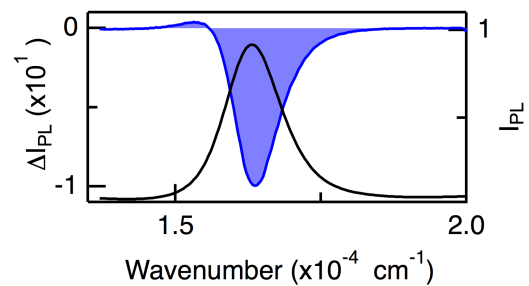


Fig. 3. E-PL spectrum (shaded line) and emission spectrum (solid line) of CdSe nanoparticles with size of 5.0 nm. Applied field strength was 0.4 MV cm<sup>-1</sup>.

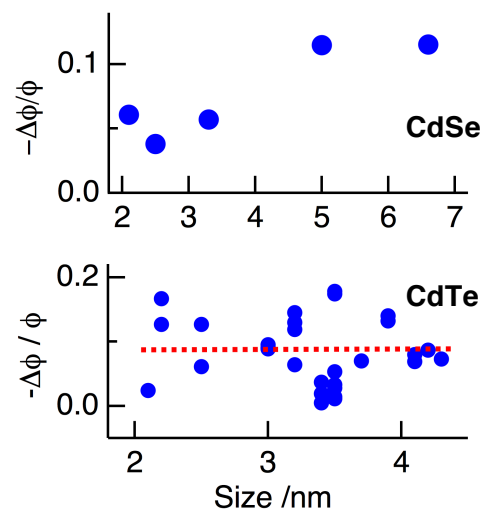


Fig. 4. Plots of the field-induced emission quenching relative to the emission intensity of CdSe and CdTe as a function of particle size.

## 会合誘起増強発光を示すシアノスチルベン誘導体の蛍光変化

(信州大教育) ○藤森隼一, 伊藤冬樹

Fluorescence spectra of cyanostilbene derivative with aggregation induced enhanced emission

(Shinshu University) ○Jun-ichi Fujimori, Fuyuki Ito

【序】 近年、溶液中では低蛍光量子収率であるにもかかわらず、結晶やナノ粒子の形成によって高い蛍光量子収率を示す分子が報告されている[1]. この現象は会合誘起増強発光 (AIEE) と呼ばれており、分子の会合によって分子内回転運動が抑制されたことにともなう放射過程の増大に起因するといわれている. 我々は、AIEE を示すシアノスチルベン誘導体である 1-cyano-*trans*-1,2-bis-(4'-methylbiphenyl)ethylen (CN-MBE, 図 1) の蛍光強度変化をプローブとし、結晶生成初期過程に関する研究を進めてきている. 結晶生成過程において蛍光スペクトルは変化していくことを確認している. しかしながら、CN-MBE の発光種の帰属は明確ではない. 本研究では、高分子媒体中や溶液中での CN-MBE の蛍光スペクトルの温度依存性に基づいて、分子構造の変化と蛍光挙動について検討した.

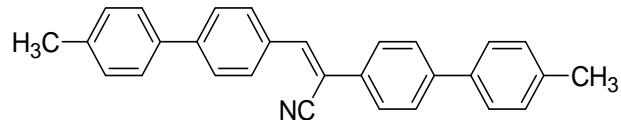


図 1. CN-MBE の分子構造.

【実験】 CN-MBE は、鈴木カップリングおよび Knoevenagel 反応によって合成した. 高分子媒体としてポリメタクリル酸メチル (PMMA) を適用し、キャスト法によって薄膜を調製した. また 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) 溶液を調製した. 蛍光スペクトルは、RF-5300PC を用いて測定した.

【結果および考察】 図 2 に、CN-MBE を分散させた PMMA 薄膜の蛍光スペクトルの濃度依存性を示す. 0.1 mol% 以下のスペクトルは、440 nm 付近にピークおよび 420-430 nm 付近に肩を示した. 濃度増加とともに 420-430 nm 付近の蛍光強度は減少し、ピークは 15 nm レッドシフトした. 0.5 mol% 以上のスペクトルは 470 nm 付近にピークを示した. 次に、CN-MBE を分散させた PMMA 薄膜の蛍光励起スペクトルを測定した. 観測波長は 400, 450, 490 nm とした. 0.1 mol% 以下では、全ての観測波長において 355 nm にピークを示したことから同一の分子種からの発光であることを示唆している. また、波長 355 nm の強度は、濃度増加にともない増加した. 一方、0.5 mol% 以上では、全ての観測波長において、370 nm にピークを示した. また、観測波長 490 nm では 440 nm にピークが観測された. 観測波長 490 nm

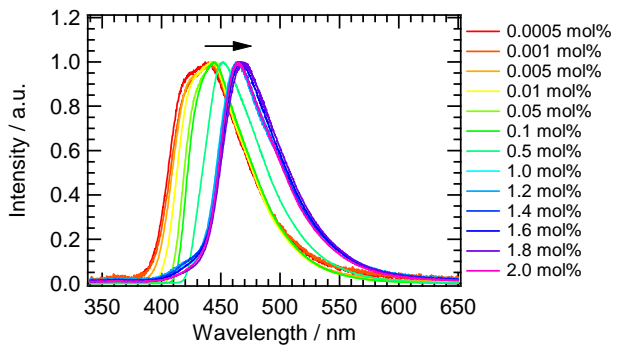


図 2. CN-MBE を分散させた PMMA 薄膜の蛍光スペクトルの分散濃度依存性.

では、0.5 mol% 以上で観測されたスペクトルは 0.1 mol% 以下で観測されたものに比べ、

370 nm 付近の強度は減少し、440 nm 付近の強度は増加した。Park らは CN-MBE の単量体としてねじれ形と平面形の存在を報告している[1]。ねじれ形単量体は、フェニル基およびスチルベンの C-C 結合が 47-49 °程度ねじれている。ねじれ形単量体および平面形単量体は、それぞれ 340 および 366 nm に吸収のピークを示すと報告されている。観測されたスペクトルは 355 nm にピークを示すことから、340 および 366 nm にピークを有するスペクトルの重ね合わせであると仮定すると、観測された発光は、2 種類の配座異性体に由来するものであると考えられる。これは、PMMA の高分子鎖によって単量体として捕捉され、さらに、分子運動可能な自由体積が少ないために、C=C まわりの回転運動やフェニル基のねじれ運動の抑制による無輻射失活過程の減少にともなう蛍光強度の増加に起因すると考えられる。また、0.5 mol% 以上の薄膜内では、長波長側に発光を示したことから、J-会合体が存在することを示唆している[1]。

次に溶液中での蛍光挙動について検討するために、CN-MBE の MTHF 溶液中での蛍光スペクトルの温度依存性を観測した。結果を図 3 に示す。蛍光スペクトルは 420, 450 nm 付近にピークおよび 380 nm 付近に肩を有する明確な二重蛍光を示した。PMMA 薄膜において観測された蛍光スペクトルと比較すると、観測されたピーク波長はほぼ一致する。温度変化にともなう分子構造の変化について検討するため、観測された蛍光スペクトルから、380 nm の 450 nm に対する蛍光強度比の温度依存性を算出した。これらの発光は、それぞれ、ねじれ形単量体および平面形単量体に由来する。蛍光強度比は、109-116 K の範囲では増加し、その後減少した。139-181 K では急激に減少した。MTHF の融点は 137 K であり、これは蛍光強度比が減少し始めた温度にほぼ対応する。蛍光強度比はそれぞれの蛍光放射速度定数の比と等価であると仮定して蛍光強度比にアレニウスプロットを適用したところ、139-181 K における活性化エネルギーは 0.34 kJ mol<sup>-1</sup> と見積もられた。スチルベンの *cis-trans* 異性化の活性化エネルギーは 14.2 kJ mol<sup>-1</sup> と報告されている[2]。したがって、無輻射遷移を誘起するモードは、CN-MBE の *cis-trans* 異性化ではなく、フェニル基のねじれ運動に起因したものと推測される。以上より、AIEE 現象は、分子運動の凍結にともなう無輻射失活の抑制であり、会合化の影響は、回転運動範囲の減少による蛍光放射確率の増加と、分子の平面化にともなって形成された会合体による許容遷移状態からの蛍光放射に基づいたものであると考えられる。

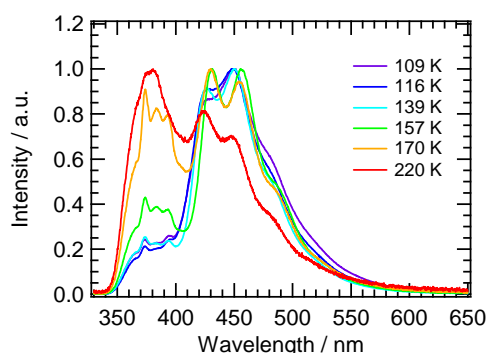


図 3. CN-MBE/MTHF の蛍光スペクトルの温度依存性。

#### 【参考文献】

- [1] B.-K. An et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14410 (2002).  
 [2] C.-W. Chang et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 15146 (2012).

### 3P044

分子間二重水素結合リボンが分子振動を支配する特異な有機結晶の赤外分光

(九大院理・九大先導研・千葉工大・東京農工大院BASE)

○大山 佳寿子・五島 健太・新名主 輝男・山本 典史・中田 宗隆・関谷 博

#### Infrared spectroscopy of specific organic crystals : Intermolecular double-hydrogen bond ribbons dominate molecular vibrations

(Fac. of Sci., Kyushu Univ.<sup>1</sup>, IMCE, Kyushu Univ.<sup>2</sup>, Chiba Inst. of Tech.<sup>3</sup>, BASE, Tokyo Agri. and Tech. Univ.<sup>4</sup>) ○Kazuko Oyama<sup>1</sup>, Kenta Goto<sup>2</sup>, Teruo Shinmyozu<sup>2</sup>, Norifumi Yamamoto<sup>3</sup>, Munetaka Nakata<sup>4</sup>, Hiroshi Sekiya<sup>1</sup>

【序】有機結晶においては、規則的に配列された大多数の分子による集団的な効果が現れることが期待される。しかし、有機結晶の集団効果について分子振動の観点からは殆ど未解明である。水素結合やファンデルワールス相互作用が三次元的に働く有機結晶中では、分子間相互作用と分子振動の関係について調査することは難しい。そのため、シンプルな分子間相互作用が働く系を選択する必要がある。本研究では、分子間二重水素結合リボン(図1)を有する4-amino-6-oxypyrimidine (4A6Opym) 結晶(無水物)と水和物を脱水した結晶(脱水和物結晶)が多形の関係になることを利用し、分子間相互作用が分子振動に及ぼす効果について調査した。

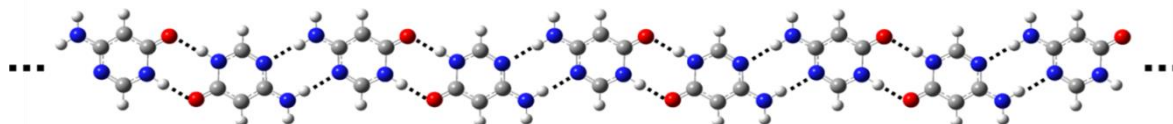


図1 4A6Opym 結晶中の分子間二重水素結合リボン

【実験】4A6Opym結晶(無水物)とその水和物結晶を再結晶によって作成した。脱水和物の結晶は水和物結晶を40°Cに加熱することによって得た。無水物結晶と脱水和物結晶が多形の関係となっていることをXRD-DSCを用いて確認した。これらの結晶のATR FT-IRスペクトルの測定を行い、振動パターンの違いについて比較した。また、誘導体である4-isobutylamino-6-oxypyrimidine (4iBuA6Opym) 結晶(無水物)と水和物を脱水した結晶(脱水和物結晶)のATR FT-IRスペクトルを測定した。さらに、観測された4A6OpymのIRパターンを支配する分子数について調査するため、 $(4A6Opym)_n$  ( $n=1-11$ )の分子間二重水素結合によって繋がった分子クラスターの理論的なIRスペクトルと実測のIRスペクトルの比較を行った。ab initio MD計算による理論スペクトルとDFT計算(B3LYP/6-31G\*\*)による $(4A6Opym)_n$  ( $n=1-11$ )の理論スペクトルを得た。

【結果・考察】図2に4A6Opymとその誘導体4iBuA6OpymのIRスペクトルを示す。4A6Opymでは800-3500  $\text{cm}^{-1}$  領域の無水物と脱水和物の赤外スペクトルが一致するが、4iBuA6Opymでは無水物と脱水和物の赤外スペクトルが異なった。4A6Opymの多形関係の二つの結晶形のIRスペクトルの一致より、4A6Opymの分子振動に二重水素結合リボン間の分散相互作用の

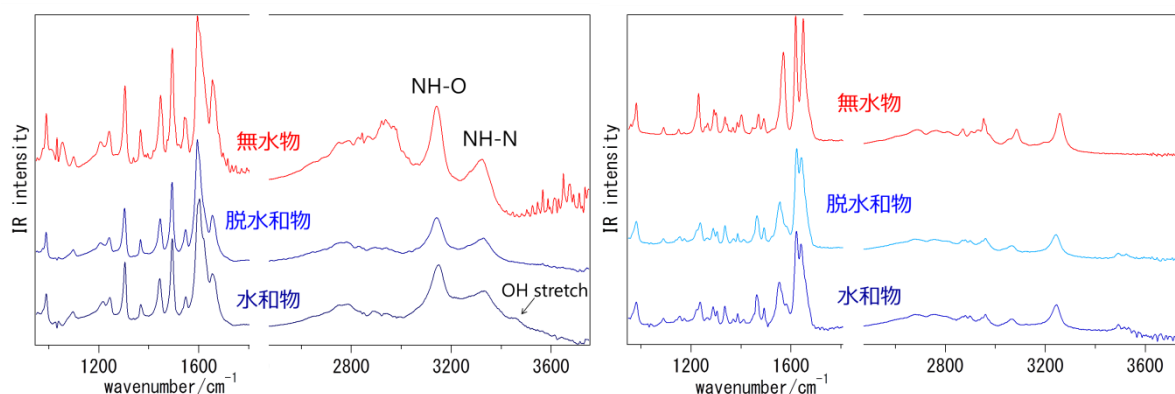


図2 4A6Opym (左) と 4iBuA6Opym (右) の IR スペクトル

影響は小さいと考えられ、分子間二重水素結合リボン (図1) 中の水素結合相互作用によって支配されていることが分かった。一方、4iBuA6Opymでは分子振動に二重水素結合リボン間の分散相互作用の影響が比較的大きいと考えられ、分子間相互作用が三次元的に働いている系であることがわかった。

一次元的な水素結合相互作用によって支配されている 4A6Opym について、IR パターンを支配する分子の数について量子化学計算を用いて調査を行った。単量体 ( $n=1$ ) の理論スペクトルは、低温 Ar マトリックス中で観測されたモノマーの IR スペクトルを良く再現している。(4A6Opym) $_n$  ( $n < 5$ ) の理論スペクトル中の振動パターンは、観測された結晶の IR スペクトルとは本質的に異なる。図3に (4A6Opym) $_n$  ( $n=1, 3, 5, 7, 9, 11$ ) の IR スペクトルのシミュレーションを示す。定性的には5量体 ( $n=5$ ) のスペクトルパターンが11量体 ( $n=11$ ) と殆ど一致し、また、定量的には9量体 ( $n=9$ ) のピークの位置が11量体 ( $n=11$ ) と殆ど一致する。骨格振動領域においても分子数が増えるに従ってスペクトルパターン及びピーク位置が一定となった。

4A6Opymの分子間水素結合による電子状態への影響について調査を行った。(4A6Opym) $_n$  ( $n=2-6$ ) の水素結合のNBO解析によって、N原子あるいはO原子の孤立電子対軌道とNHの反結合性軌道との間の電荷移動についての情報が得られた。計算された二次の摂動エネルギー  $E^{(2)}$  から、分子数の増加につれて二重水素結合が徐々に等価に近づくことがわかった。

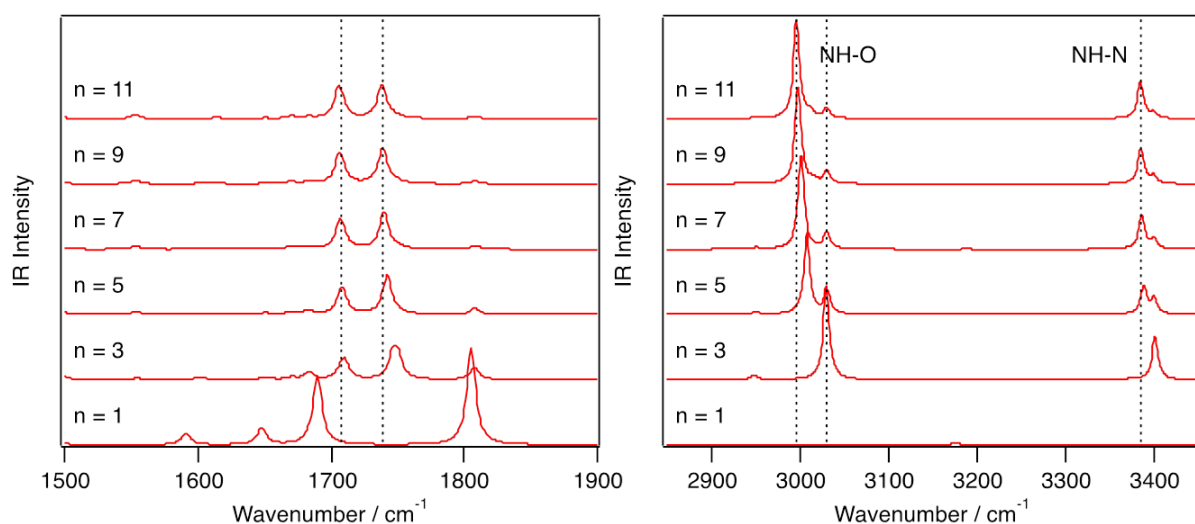


図3 4A6Opym の IR スペクトルのシミュレーション



### 3P045

## 環状チアジルバイラジカル BDTDA 薄膜の電子構造

(千葉大院融合\*, 名大物国研\*\*)

○水津 理恵\*, 森岡 健太\*, 阿波賀 邦夫\*\*, 坂本 一之\*

## Electronic structures of cyclic thiazyl biradical BDTDA thin films

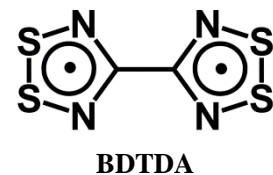
(Chiba Univ.\*, Nagoya Univ.\*\*)

○Rie Suizu\*, Kenta Morioka\*, Kunio Awaga\*\*, and Kazuyuki Sakamoto\*

### 【序】

近年、有機 EL やトランジスタ、太陽電池などのデバイスに代表される有機エレクトロニクスの研究は急速な発展を遂げ[1]、幅広い分野において関心を集めている。小型化・高性能化など有機デバイスの今後のさらなる進展を目指し、電極基板上に作製した有機超薄膜の伝導性、磁性、光学特性あるいは電流や光などの外場によって制御されるこれらの複合物性の機構解明が求められている。有機薄膜の物性は、有機分子固有の性質だけでなく、薄膜の結晶性および配向性に大きく影響を受けるため、高結晶性かつ高配向性の薄膜の作製を得ることが重要な課題である。現在のところ、有機エレクトロニクスの研究対象は、ペンタセンや C<sub>60</sub>、フタロシアニンのような閉殻電子化合物に限られ、有機ラジカルのような開殻分子種を用いた例は皆無と云ってよい。そこで我々は環状チアジル化合物に着目した。環状チアジル化合物は、硫黄および窒素原子間に大きな分極を持つため、S...N および S...S 間に強い分子間相互作用を持つ。

その結果、多次元的な結晶構造を取ることが知られており、そこから誘起される物性は大変興味深い。現在までに我々は、環状チアジルバイラジカル化合物 4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) (BDTDA) [2]をサンドイッチしたデバイス ITO/BDTDA/Al が巨大な光過渡電流を示すことを明らかにしている[3]。この結果をふまえて、BDTDA/GeS(001)薄膜の入射光エネルギー依存光電子分光を行ったところ、基板と垂直方向に約 0.3 eV に及ぶ大きなバンド分散を持っていることがわかった[4]。しかし原子レベルで平坦な GeS(001)上の BDTDA の電子構造は、実際にデバイスで用いられている ITO や SiO<sub>2</sub> のように「でこぼこ」な基板の上のそれとは違う可能性がある。そこで今回我々は ITO および SiO<sub>2</sub> 上の BDTDA 薄膜の電子構造および配向について調べたのでその結果報告する。



### 【実験】

BDTDA は文献に従って合成をおこなった。ITO および SiO<sub>2</sub> 基板の上の BDTDA 薄膜の作製は真空蒸着法を用いて行い、その膜厚はレーザー顕微鏡により見積もった。作製した薄膜の物性は光電子分光および吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)により評価した。

### 【結果と考察】

図 1 に入射光のエネルギーに依存した ITO および SiO<sub>2</sub> 上に作製した BDTDA 薄膜(膜厚 120 nm)の光電子分光スペクトルを示す。GeS(001)上の場合と異なり、どちらの基板上においても分子軌道に起因する電子状態がほとんど分散を持たないことがわかった。図 2 に光の入射角度を変えた

時の ITO 基板上的の BDTDA 薄膜の NEXAFS スペクトルを示す。入射角度に依存したピーク強度の変化を解析したところ、BDTDA の分子面と基板がなす角度が約 30 度であることがわかった。この結果と X 線回折の先行研究の結果とあわせて考えると、ITO と SiO<sub>2</sub> 上では BDTDA 間の分子軌道の重なりが小さく、これが電子の局在化を示唆する小さなバンド分散の要因であることがわかった。

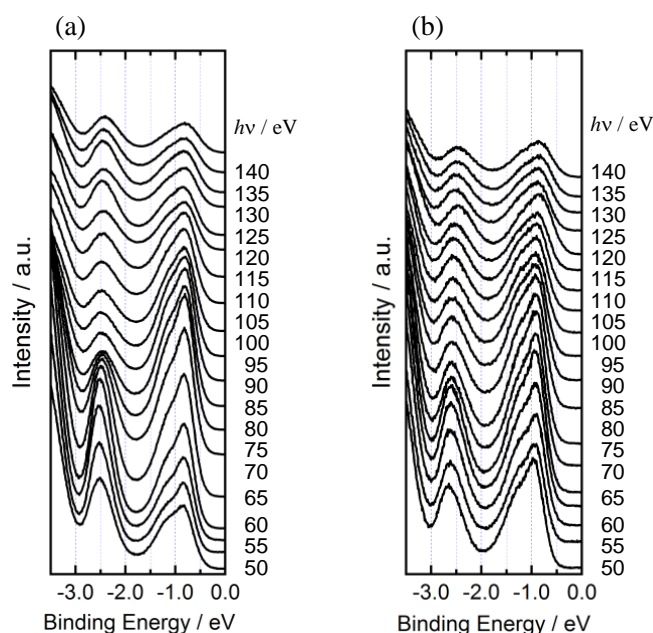


図1 BDTDA 薄膜の入射光エネルギー依存光電子分光スペクトル。(a) ITO, (b) SiO<sub>2</sub>

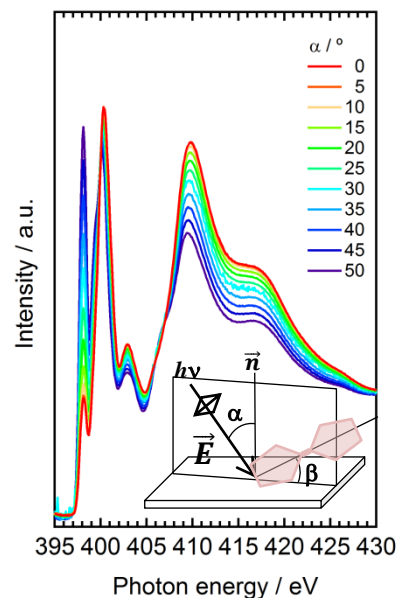


図2 ITO 上の BDTDA 薄膜の NEXAFS スペクトル。

#### 【参考文献】

- [1] S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 923.
- [2] a) C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. J. Perel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1447; b) C. D. Bryan, A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. C. Haddon, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 330.
- [3] a) A. Iwasaki, L. Hu, R. Suizu, K. Nomura, H. Yoshikawa, K. Awaga, Y. Noda, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki and H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 4022; b) L. Hu, A. Iwasaki, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 177 (2010); c) L. Hu, A. Iwasaki, R. Suizu, Y. Noda, B. Li, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, and H. Ito, *Phys. Rev. B*, **84**, 205329 (2011).
- [4] K. Kanai, H. Yoshida, Y. Noda, A. Iwasaki, R. Suizu, J. Tsutumi, H. Imabayashi, Y. Ouchi, N. Sato, K. Seki and K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11432 (2009).

3P046

## 四面体陰イオンを用いた新規 ET 系量子スピン液体の開発

(名城大農<sup>1</sup>, 名大院工<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>, 名大院理<sup>4</sup>)

○吉田幸大<sup>1</sup>, 伊東裕<sup>2</sup>, 前里光彦<sup>3</sup>, 清水康弘<sup>4</sup>, 平松孝章<sup>1</sup>, 齋藤軍治<sup>1</sup>

### New ET-Based Quantum Spin Liquid Utilizing Tetrahedral Anion

(Faculty of Agriculture, Meijo University<sup>1</sup>, Graduate School of Engineering, Nagoya University<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Kyoto University<sup>3</sup>, Graduate School of Science, Nagoya University<sup>4</sup>)

○Yukihiro Yoshida<sup>1</sup>, Hiroshi Ito<sup>2</sup>, Mitsuhiro Maesato<sup>3</sup>, Yasuhiro Shimizu<sup>4</sup>, Takaaki Hiramatsu<sup>1</sup>, Gunzi Saito<sup>1</sup>

【序】 $S = 1/2$  二次元三角格子は、最も簡単なスピンプラストレート系として有機・無機を問わず活発な物質開発が行われている[1]。なかでも、極低温までスピン液体状態を保持することが初めて確認された  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (図 1a) [2]を含む物質群  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X (X: -1 価陰イオン) は、井桁状に配列した  $S = 1/2$  ET ダイマーから成る ET 層 (図 1b) が陰イオン絶縁層に挟まれた二次元構造をもち、陰イオン種により三角格子異方性  $t'/t$  (図 1c) を調整できることから、幾何異方性 (スピンプラストレーション) や量子性 (スピン揺らぎ) とスピン液体挙動の相関を検討するための物質群として適している。 $t'/t < 1$  (すなわち二次元正方格子に近づく; 図 1c 左) の Mott 絶縁体の基底状態が反強磁性秩序状態であることは X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩で確認されている[3]が、 $t'/t > 1$  (すなわち一次元鎖に近づく; 図 1c 右) 系の物質開発は進んでおらず、スピン液体相ならびにその周辺電子相の総合的な理解には至っていない。本研究では、定電流電解酸化法により、 $t'/t > 1$  の新規  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>B(CN)<sub>4</sub> 塩を得ることに成功したので、物性研究の現状について報告する。

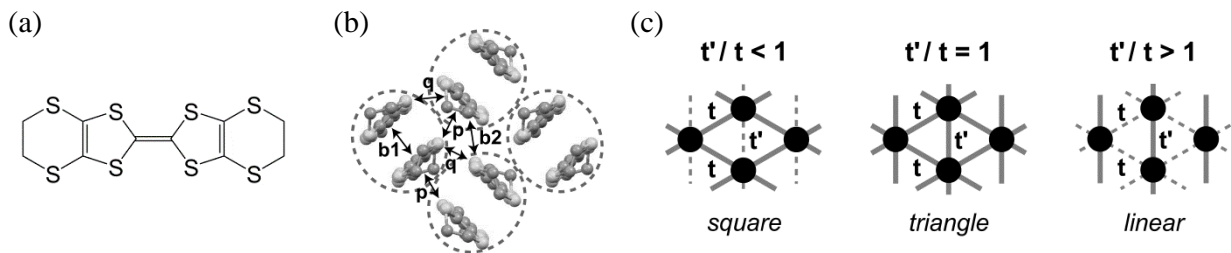


図 1 (a) ET 分子、(b) 分子長軸方向から見た  $\kappa$  型 ET 配列 (点線楕円は(ET)<sub>2</sub><sup>•+</sup>を表す)、(c) (ET)<sub>2</sub><sup>•+</sup> (黒丸) 間相互作用の模式図

【結果と考察】 X = B(CN)<sub>4</sub> 塩は、 $\beta'$ 型 ET 配列を有する(ET)<sub>2</sub>B(CN)<sub>4</sub> 塩の minor product として得られた (斜方晶  $Pnma$ ,  $a = 11.2469(9)$  Å,  $b = 35.994(3)$  Å,  $c = 8.6140(7)$  Å,  $V = 3487.1(5)$  Å<sup>3</sup>,

$Z = 4$ ,  $T = 298$  K,  $R_1$  (for  $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.0422,  $wR_2$  (for all data) = 0.1353, GOF = 1.107)。10 K 級常圧超伝導体  $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  や  $\text{Ag}(\text{CF}_3)_4 \cdot \text{TCE}$  (TCE: 1,1,2-trichloroethane) などと同じ空間群をもち、100 K まで構造相転移は確認されなかった。拡張 Hückel 法による重なり積分計算から  $t'/t$  ( $= t_{b2} / (|t_p| + |t_q|)$ ) は室温で 1.42 と算出され、強結合近似を用いたバンド計算ではバンド幅  $W$  とオンサイトクーロンエネルギー  $U$  の比  $U/W$  は室温で 1.11 と算出された。多くの既知  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  塩を構成するポリマー陰イオンとは異なり  $\text{B}(\text{CN})_4$  陰イオンは孤立分子であるために、 $t'/t$  は温度に対して顕著に変化し、100 K では 1.61 にまで増加する (図 2)。

$X = \text{B}(\text{CN})_4$  塩は半導体的挙動 (室温伝導度  $0.5$  S  $\text{cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $0.14$  eV) を示し、1.8 GPa の静水圧下でも金属化しない。5~300 K での静磁化率は、 $S = 1/2$  一次元反強磁性 Heisenberg 鎖モデル ( $t'/t = \infty$ ) と  $S = 1/2$  正三角反強磁性 Heisenberg 格子モデル ( $t'/t = 1$ ) の間にプロットされ、バンド計算結果 ( $t'/t = 1.42 \sim 1.61$ ) と合致する。この塩はダイマー型 Mott 絶縁体に分類でき、 $|J|/k_B$  は約 160 K と見積もられた。

図 3 に  $X = \text{B}(\text{CN})_4$  塩の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性を示す[4]。長距離反強磁性秩序などの内部磁場の発生を示唆するスペクトル分裂は  $0.36$  K ( $|J|/k_B$  の 440 分の 1) まで観測されず、この塩においては  $0.36$  K までスピン液体状態が保持されていることを確認した。

$t'/t$  が 1 から大きく外れた  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  塩においてスピン液体状態が確認されたことは、 $t'/t > 1$  領域においては量子揺らぎが長距離磁気秩序の形成を阻害していることを示唆しており、 $t'/t < 1$  領域とは全く異なる基底状態を有することが明らかになった。当日は、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  塩における陰イオン構造と ET 配列構造ならびに  $t'/t$  の相関についても議論する。

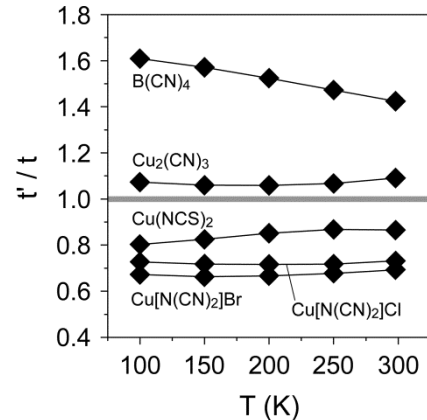


図 2  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{X}$  の  $t'/t$  の温度依存性

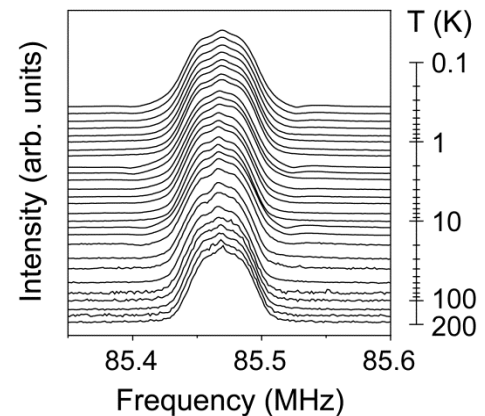


図 3  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{B}(\text{CN})_4$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性

【引用文献】 [1] 例えば、L. Balents, *Nature* **2010**, *464*, 199. [2] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 107001. [3] U. Welp *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 840. [4] 清水康弘他, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aDJ-1.

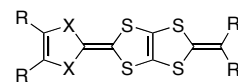
## 含セレン DT-TTF 類縁体の合成と物性

(愛媛大院・理工) ○古田圭介, 河野秀平, 白旗 崇, 御崎洋二

Synthesis and properties of DT-TTF analogs selenium containing

(Ehime University) Keisuke Furuta, Shuhei Kohno, Takashi Shirahata, Yohji Misaki

【序】テトラチアフルバレン(TTF)に 2-アルキリデン-1,3-ジチオール環が縮環した DT-TTF 誘導体を成分とするカチオンラジカル塩の分子配列は置換基 R 及び R'の影響を受けることが知られている。例えば、R にエチレンジチオ基(A)、R'に比較的立体障害の小さいメチル基(a)やテトラメチレン基(c)を導入した TTF 誘導体 (X = S) **1Aa**, **1Ac** の塩は、(**1Aa**)<sub>3</sub>PF<sub>6</sub>(DCE)<sub>x</sub><sup>[1]</sup>や (**1Ac**)<sub>2</sub>(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.72</sub><sup>[2]</sup>がκ型分子配列を形成し、金属的な挙動を示すことが分かっている。また、同じ置換基を導入した DTDSF 誘導体 (X = Se)である **2Aa**<sup>[3]</sup>, **2Ac**<sup>[4]</sup>のカチオンラジカル塩も、構造解析が行われていないものの、低温まで安定な金属を与えることが知られている。一方、我々は R'に比較的立体障害の大きなエチル基(b)を導入した **1Ab**において、(**1Ab**)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>がθ型分子配列を形成し半導体的な挙動を示すこと<sup>[5]</sup>、ドナー分子がβ型の分子配列をとる (**1Ab**)(TCNQ)が超伝導を示すこと<sup>[6]</sup>を見出している。

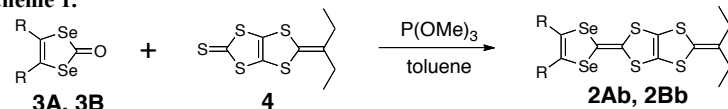


- 1: X = S  
 2: X = Se  
 A: 2R = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S-  
 B: 2R = -Se(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se-  
 C: 2R = -S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S-  
 a: R' = CH<sub>3</sub>  
 b: R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 c: 2R' = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-

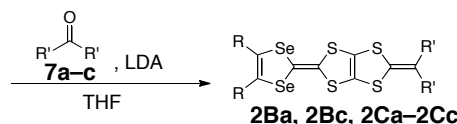
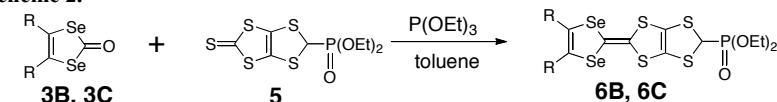
DT-TTF系ドナーのHOMOはTTF骨格の寄与が大きいことが知られている。すなわち、HOMOの寄与の小さな置換基Rに立体障害として働くエチレンジセレン基(B)やプロピレンジチオ基(C)を導入することでバンド幅(W)が減少するため、金属状態の不安定化が期待できる。これに対し、HOMOの寄与の大きなTTF骨格内へSe原子を導入したDTDSF誘導体(X = Se)においては、Wが増大し金属状態の安定化が期待される。我々は、R, R', Xを系統的に変えることによって、ドナー分子の配列とWのチューニングを行い、新規超伝導体の開発を目指している。これまでに、Rにエチレンジセレン基を導入したTTF誘導体**1Ba-1Bc**を合成し、カチオンラジカル塩の物性を検討してきたが、低伝導性の1:1塩が多く<sup>[7]</sup>、金属的な2:1塩の作製条件は限られている<sup>[8]</sup>。本研究では、新規DTDSF誘導体**2Ab, 2Ba-2Bc, 2Ca-2Bc**を合成し、これら新規ドナーと既知のドナー**1Ba-1Bc**のカチオンラジカル塩の作製を検討した。新規ドナーの合成及び得られた塩の構造と物性について報告する。

【結果と考察】化合物**2Ab, 2Ba-2Bc, 2Ca-2Cc**の合成はScheme 1, 2に従って行った。チオン**4**と対応するケトン**3A, 3B, 3C**をトルエン中における亜リン酸トリメチルを用いたカップリングにより、**2Ab, 2Bb**をそれぞれ30, 17%の収率で得た。一方、**2Ba, 2Bc, 2Ca-2Cc**は、リン酸エステル誘導体**6B, 6C**を経由

Scheme 1.



Scheme 2.



する方法で合成した。チオン**5**と対応する**3B, 3C**をトルエン中、亜リン酸トリエチルを用いてカップリングさせて、**6B, 6C**をそれぞれ43, 51%で得た。次いで、**6B, 6C**と対応するケトン**7a-c**のWittig-Horner反応により、**2Ba, 2Bc**及び**2Ca-2Cc**が13-80%で得られた。

電解法により**1Ba-1Bc, 2Ab, 2Ba-2Bc, 2Ca-2Cc**のラジカルカチオン塩の作製を検討した。PhCl (6% (v/v), EtOH)中で結晶成長をさせた**2Ab**のSbF<sub>6</sub>塩が、暗褐色板状晶として得られた。結晶学デ

一タは以下の通りである; monoclinic,  $P2_1/n$  (#4),  $a = 4.955(2)$ ,  $b = 10.981(4)$ ,  $c = 35.387(11)$  Å,  $\beta = 90.914(7)^\circ$ ,  $V = 1925.1(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0998$ ,  $wR = 0.2480$ . この塩は既報の  $(1Ab)_2SbF_6$  と同型である。 $(2Ab)_2SbF_6$  におけるドナー分子の構造と結晶構造を Fig. 1 に示す。ドナーは1分子独立で、アニオンは対称心上に位置している。したがって、ドナー:アニオンの組成比は 2:1 である。ドナー分子末端のメチル基は分子平面に対してほぼ垂直に立ち上がっており、同一方向に向けた *syn* 配座をとっている。この末端のメチル基の立体障害を避けるように、分子長軸、分子短軸方向にずれながら、Head-to-Head型の様式で  $a$  軸に沿って積層している。分子長軸方向から見たドナーシートの構造を Fig. 2a に示す。 $\theta$  型に特徴的なヘリンボーン型で配列しており、分子の二面角は  $130^\circ$  である。また、拡張ヒュッケル法によりバンド計算を行うと重なり積分値はカラム内においては  $a = 3.8 \times 10^{-3}$  であり、 $b$  軸に沿った横方向の重なり積分値 ( $p = 12.2$ ,  $q = 9.3 \times 10^{-3}$ ) はカラム内の  $a$  よりも大きな値である。フェルミ面を計算すると Fig. 2b のようになり  $\theta$  型によくみられる二次元的なフェルミ面を示す。四端子法により測定した  $(2Ab)_2SbF_6$  の比抵抗の温度依存性を  $(1Ab)_2SbF_6$  の結果<sup>[5]</sup> とともに Fig. 3 に示す。 $(2Ab)_2SbF_6$  は室温伝導度  $\sigma_{r.t.} = 83$  S cm<sup>-1</sup> を示し、活性化エネルギー ( $E_a = 46$  meV) の小さな半導体である。同型の  $(1Ab)_2SbF_6$  ( $a = 2.2$ ,  $p = 5.8$ ,  $q = 6.5 \times 10^{-3}$ ,  $\sigma_{r.t.} = 13$  S cm<sup>-1</sup>,  $E_a = 0.11$  eV) と比較すると、今回得られた  $2Ab$  の塩の方が大きな重なり積分値を示す。室温伝導度は  $2Ab$  の塩の方が約 6 倍も大きく、活性化エネルギーも小さくなっている。HOMO の寄与の大きな TTF 骨格に Se 原子を導入したことにより伝導性の向上が達成されたが、金属的な塩を得ることはできなかった。

このほかに  $1Ba$  の HSO<sub>4</sub> 塩が得られた。結晶構造解析の結果、1:1 塩であることが示唆された。伝導度測定を行ったところ  $(1Ba)HSO_4$  は室温伝導度 ( $\sigma_{r.t.}$ ) が  $1.3 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> で、活性化エネルギー ( $E_a$ ) が 144 meV の半導体であった。また、 $1Ba$  と I<sub>2</sub>Br のラジカルカチオン塩も得られており、既報の  $(1Ba)(I_3)(DCE)_{0.25}$  と類似の構造である<sup>[7]</sup>。当日はこれらの結晶構造および物性や、その他のドナーの塩・CT 錯体についても併せて報告する。

【参考文献】 [1] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **1993**, 22, 1341. [2] H. Fujiwara *et al.*, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1711. [3] S. Aonuma *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1193. [4] K. Takahashi *et al.*, *Synth. Met.* **2001**, 120, 955. [5] 樋原他、第4回分子科学討論会、2010、3P034. [6] 白旗他、日本化学会第93春季年会、2013、1A3-20. [7] K. Furuta *et al.*, *Crystals*, **2012**, 2, 393. [8] 古田他、日本化学会第93春季年会、2013、1A3-19.

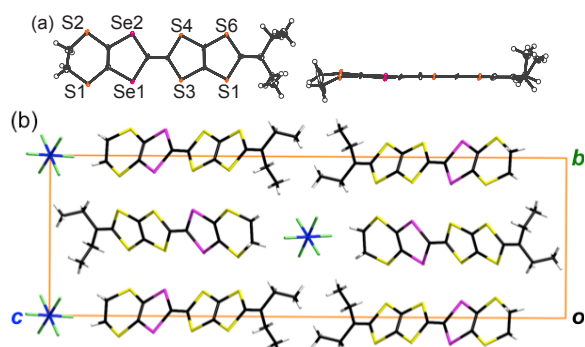


Fig. 1. (a) Top (left) and side (right) views of molecular structure of  $2Ab$  in  $(2Ab)_2SbF_6$ . (b) Crystal structure of  $(2Ab)_2SbF_6$  viewed along the  $a$  axis.

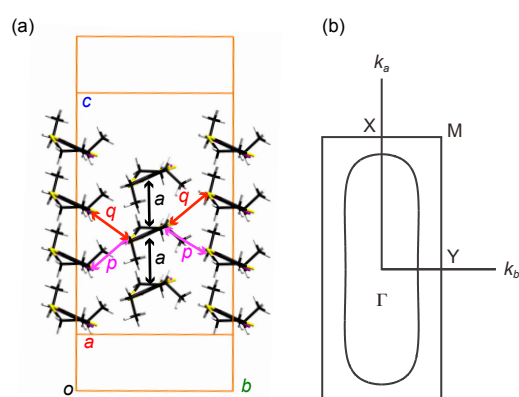


Fig. 2. (a) Donor sheet structure and (b) Fermi surface of  $(2Ab)_2SbF_6$

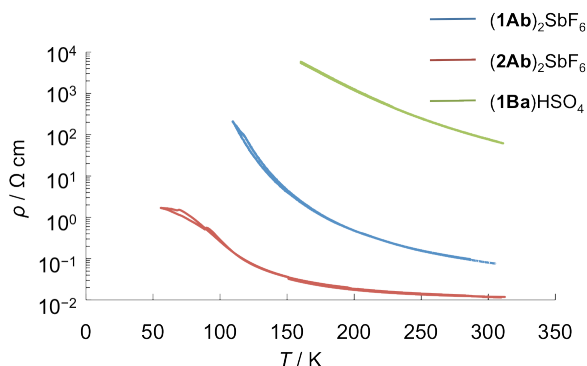


Fig. 3. Temperature dependence of the resistivity of  $(1Ab)_2SbF_6$ ,<sup>[5]</sup>  $(2Ab)_2SbF_6$  and  $(1Ba)_xHSO_4$ .

(BDA-TTP)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> での電気物性の一軸圧方向依存性(首都大院理工<sup>1</sup>, 兵庫県大院物質理<sup>2</sup>)○薄井 研二<sup>1</sup>, 藤田 渉<sup>1</sup>, 兒玉 健<sup>1</sup>, 菊地 耕一<sup>1</sup>, 山田 順一<sup>2</sup>Uniaxial strain dependence of MI transition of (BDA-TTP)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(Dept. chem., TMU<sup>1</sup>, Univ of Hyogo<sup>2</sup>)○Kenji Usui<sup>1</sup>, Wataru Fujita<sup>1</sup>, Takeshi Kodama<sup>1</sup>, Koichi Kikuchi<sup>1</sup>, Junichi Yamada<sup>2</sup>

## 【序論】

(BDA-TTP)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> は *ac* 面を伝導面とする擬二次元伝導体である(Fig.2)。*c* 軸方向へドナーが積層しそのカラムは *a* 軸方向へ並んでおり相互作用があるが、*b* 軸方向はアニオン層とドナー層が交互に積層しており相互作用はほとんどない。本物質は温度低下に伴い金属的挙動を示すが常圧下において 113 K で金属-絶縁体転移を起こす。静水圧を印加することによってこの MI 転移は抑制され転移温度は低下し 6.9 kbar において  $T_c = 1.4$  K で超伝導転移を起こす。本研究では一方向のみから圧力を印加する一軸圧法を用い、(BDA-TTP)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> の一軸圧下における MI 転移温度の変化を調べ、その異方性について明らかにした。

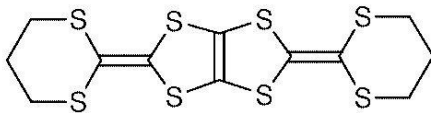


Fig. 1 BDA-TTP

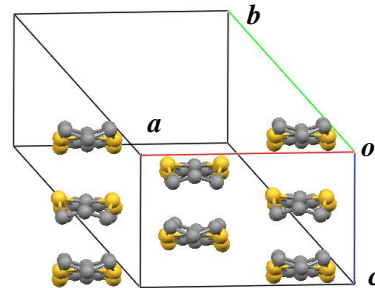


Fig. 2 ドナーパッキング

## 【実験】

結晶の向きを X 線回折によって調べ、目的の角度に向けたのちにエポキシ樹脂に埋め込むことで固定し、再度 X 線で角度を確認した。このサンプルを圧力セルにいれ一軸圧を加え、電気抵抗を 290~3.5 K の温度領域で測定した。

## 【結果・考察】

Fig.3 に一軸圧下における電気抵抗の温度依存性を示す。3方向すべてにおいて圧力印加にともなって MI 転移温度が低下しており、一軸圧においても MI 転移が抑制されていることがわかる。Fig.4 に一軸圧下および静水圧下における MI 転移温度の圧力依存性を示す。*c* 軸圧は他の方向よりも MI 転移温度が低くなる傾向があり、MI 転移が観測されなくなった圧力も他の方向よりも低かった。これに対して *b* 軸圧は他の方向よりも高い MI 転移温度を示し、MI 転移も 8 kbar まで観測された。また、*a* 軸圧は *b*, *c* 軸圧の間に位置し、静水圧とほぼ同様であった。これらの結果から、一軸圧による MI 転移の抑制の強さには異方性があり、*c* 軸圧が最も強く、次いで *a* 軸圧、そして *b* 軸圧が最も弱いと分かった。

これらの結果について考察するためにバンド計算を行った。分子構造は変化せず圧力方向へのみ分子間距離が縮むという仮定のもと、MI 転移が抑制され超伝導の発現している静水圧 8 kbar で 6%縮小している構造より圧力方向へ 6%分子間距離を縮めて行った結果、バンド幅は  $c$  軸圧が 0.98 eV と静水圧 8kbar の 0.94 eV より大きく、次いで  $a$  軸圧の 0.89 eV、 $b$  軸圧の 0.82 eV となった。このバンド幅の大きさは MI 転移の抑制の強さが  $c$  軸圧が最も強く、次いで静水圧および  $a$  軸圧、そして  $b$  軸圧が最も弱いという結果に一致しており、MI 転移の抑制の強さとバンド幅には強い関係性があると分かった。

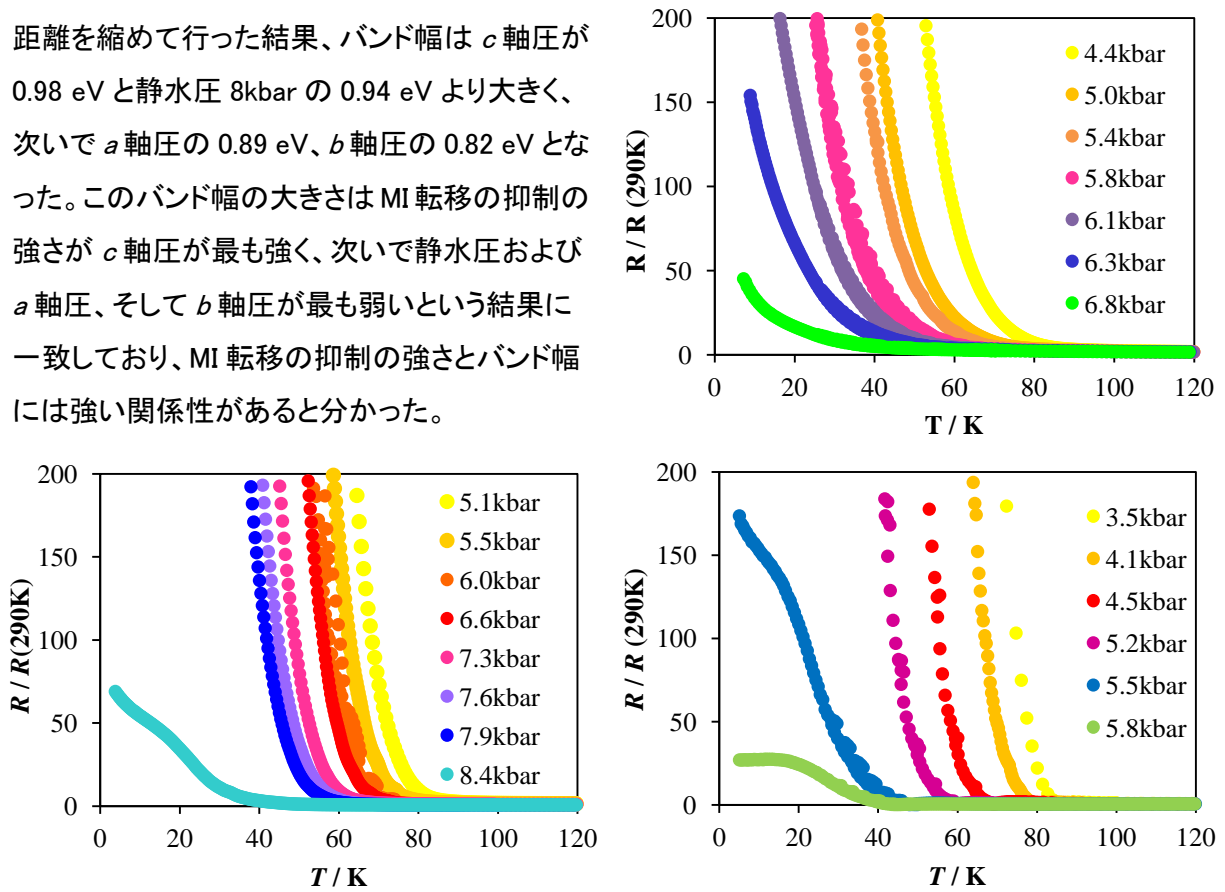


Fig. 3 一軸圧下における抵抗の温度依存性  
 右上: $a$  軸圧, 左下: $b$  軸圧, 右下: $c$  軸圧

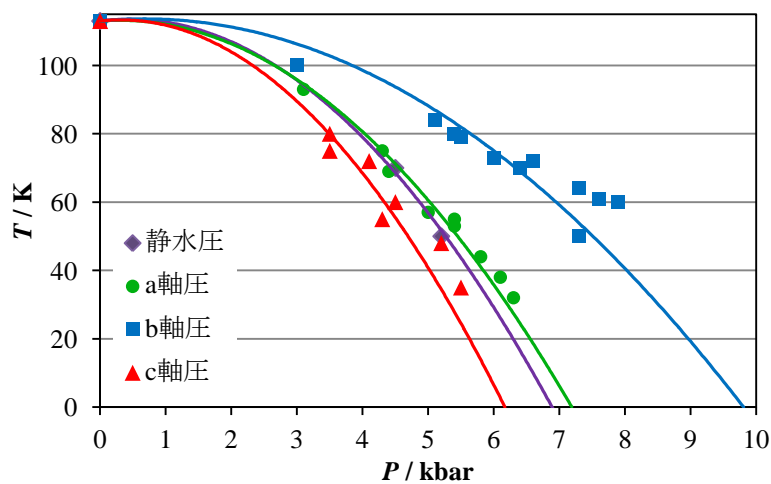


Fig. 4 MI 転移温度の圧力依存性

- 1) E.S. Choi, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **70**(2004) 023517
- 2) K. Sasamori, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**(2013) 054705



3P049

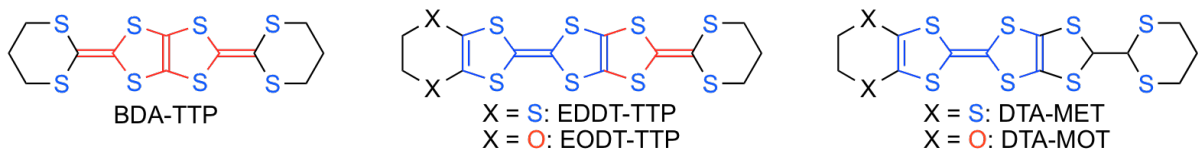
ジチアン環を有する TTF-DT 縮環型ドナーと  
TTF ドナーの合成と性質

(兵庫県大院物質理) ○八軒 佑斗, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

Synthesis and Properties of Fused TTF-DT and TTF Donors  
with a Dithiane Ring

(Univ. of Hyogo) ○Yuto Hachiken, Hiroki Akutsu, Shin'ichi Nakatsuji, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、ジチアン環をもつ BDA-TTP が様々なアニオンと超伝導体を形成することを見出している[1]。ジチアン環はいす型配座をとり、このいす型配座の構造的多様性が超伝導を発現するための電子相関制御に重要な役割を果たしている。一方、ジチアン環をもつ TTF-DT (1,3-dithiole-2-ylidene)縮環型ドナーである EDDT-TTP は、ペレット状態で金属-絶縁体転移を示す様々な電荷移動塩を形成するが[2]、まだ単結晶の作製に成功していない。そこで、EDDT-TTP 塩の単結晶作製を検討した。また、ドナー分子のエチレンジチオ基をエチレンジオキシ基で置換する方法は、電子相関を弱める化学修飾として有望である。これを踏まえて、EDDT-TTP および半導体的電荷移動塩を形成する DTA-MET [3]のエチレンジオキシ類縁体 EODT-TTP と DTA-MOT の合成を行った。



【実験と結果】EDDT-TTP, EODT-TTP, DTA-MOT を構築するためのビルディングブロック **1** は、オキソソ **2** を  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  存在下で 1,3-プロパンジチオールと反応させて合成した。**1** とチオン **3** および **4** との  $(\text{MeO})_3\text{P}$  によるクロスカップリング反応を用いて、DTA-MET と DTA-MOT を合成した。さらに、DTA-MET と DTA-MOT を DDQ 酸化して EDDT-TTP と EODT-TTP の合成を成し遂げた。

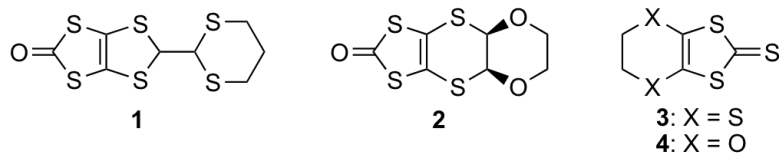


図 1 (a)と(b)に中性状態の EDDT-TTP 分子と DTA-MOT 分子の構造を示す[EDDT-TTP: monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 6.511(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.765(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.726(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.100(8)^\circ$ ,  $V = 1876(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.0726$ ,  $R_w = 0.2051$ , DTA-MOT: monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 25.690(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3856(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.056(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.555(3)^\circ$ ,  $V = 3642.1(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.045$ ]. EDDT-TTP の

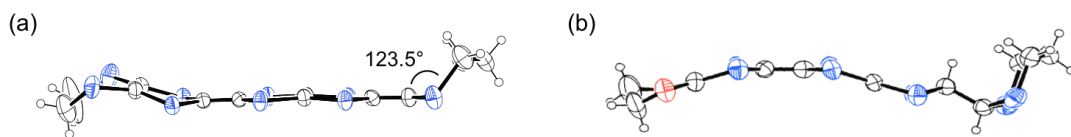


図 1. (a) EDDT-TTP と (b) DTA-MOT の分子構造.

構造は、ジチアン環がいす形配座をとっているため非平面的であり、また、DTA-MOT 分子は、湾曲した MOT 骨格がジチアン環のいす形配座のアキシアル位に結合しているため、かさ高い構造をもつことを明らかにした。

制御電流電解法により EDDT-TTP の  $\text{Au}_2$  塩、 $\text{BF}_4$  塩、 $\text{ClO}_4$  塩、 $\text{PF}_6$  塩、 $\text{AsF}_6$  塩の作製を TCE 中に行うと単結晶が得られないことを踏まえて、これらの塩の作製を  $\text{PhCl}$  中に行った。これらの塩のうち、 $\text{AsF}_6$  塩の X 線構造解析に成功した [triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.5445(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9700(18)$ ,  $c = 18.062(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 78.557(13)^\circ$ ,  $\beta = 82.681(14)^\circ$ ,  $\gamma = 77.015(12)^\circ$ ,  $V = 1008.9(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0746$ ,  $R_w = 0.2492$ ]。この塩の結晶構造を図 2 (a) に示す。ドナー分子は、ジチアン環が向き合って二量体を形成し、head-to-tail でスタックしていた。ドナー配列は  $\beta$  タイプであった (図 2 (b))。重なり積分を計算したところ [ $p_1 = 24.3$ ,  $p_2 = 14.5$ ,  $a_1 = -8.66$ ,  $a_2 = -0.28$ ,  $a_3 = -2.77 (\times 10^{-3})$ ]、スタック内の重なり積分値は常圧超伝導体  $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のスタック内重なり積分値 [ $p_1 = 14.8$ ,  $p_2 = 5.31 (\times 10^{-3})$ ] よりも大きく、また、 $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  における二量化の程度 ( $p_1/p_2 = 1.68$ ) は、 $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  の二量化の程度 ( $p_1/p_2 = 2.79$ ) に比べて小さかった。これは、BDA-TTP が両側にいす形配座のジチアン環をもつのに対し、酸化状態の EDDT-TTP では片側のジヒドロジチン環が平面性を帯び、分子間立体障害が少なくなったためと思われる。 $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のバンド幅 (図 3 (a)) は  $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のバンド幅 (図 3 (b)) に比べて広くなり、 $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のフェルミ面は閉じていた。

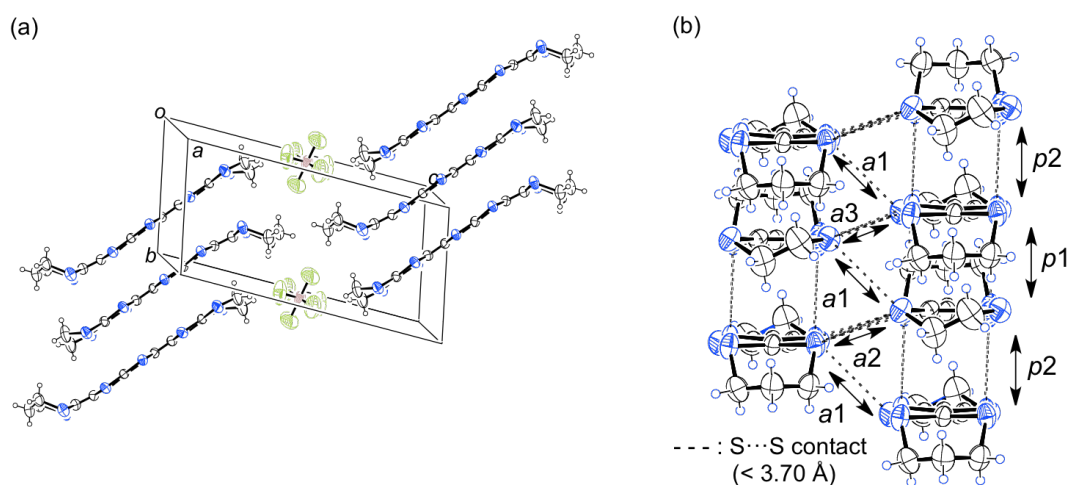


図 2.  $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  の (a) 結晶構造と (b) ドナー配列。

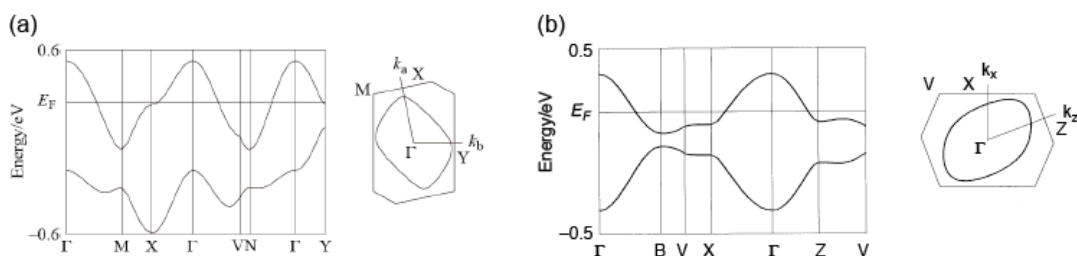


図 3. (a)  $\beta\text{-(EDDT-TTP)}_2\text{AsF}_6$  と (b)  $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{AsF}_6$  のバンド構造とフェルミ面。

#### 【参考文献】

- [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5057 (2004); J. Yamada *et al.*, *Crystals*, **2**, 812 (2012).
- [2] J. Yamada *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 53 (1997).
- [3] J. Yamada *et al.*, *Chem. Lett.*, **30**, 86 (2001).

## 固体電気化学反応による金属酸化物の新規磁性開拓

(名大物国研<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>、名大院理<sup>3</sup>)

○山田 哲也<sup>1,2</sup>、守田 貫太郎<sup>3</sup>、吉川 浩史<sup>3</sup>、阿波賀 邦夫<sup>1,2</sup>

### Novel magnetic properties of metal oxides in solid-state electrochemistry

(RCMS, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Nagoya Univ.<sup>3</sup>)

○Tetsuya Yamada<sup>1,2</sup>, Kantaro Morita<sup>3</sup>, Hirofumi Yoshikawa<sup>3</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

【はじめに】固体電気化学反応は金属イオンの酸化還元状態及び、スピン状態の操作が可能であることから、磁性変化、つまりエレクトロマグネティズムを引き起こすことが知られており、新規磁性や機能開拓の観点から注目を集めている。我々はこれまでに *in situ* 磁気測定システムを独自に開発し、プルシアブルー類縁体の固体電気化学反応中のシームレスな磁性変化の観測に成功してきた[1]。得られた結果からは磁気転移温度、保持力、磁化といった磁氣的パラメータが固体電気化学により可逆的に制御できる様子が見られた。しかしながら、これらは低温領域での変化であり、応用へ向けては室温付近での磁性変化、及び制御が望まれる。そこで本研究では、室温以上で磁気転移を示すことが知られている、スピネル型金属酸化物 (図 1(a)) のエレクトロマグネティズムを *in situ* 磁気測定を用いて調べることにした。

このスピネル型金属酸化物では、金属イオンが図 1(a)のように四面体中心 (A サイト) と八面体中心 (B サイト) の化学的環境に 1:2 で存在する。中でも Fe イオンを含む化合物は室温以上の高温でフェリ磁性転移を示す。ここでは室温フェリ磁性を持つ、 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  (磁気転移温度,  $T_C \sim 700 \text{ K}$ ) と、 $\text{Fe}^{\text{II,III}}_3\text{O}_4$  ( $T_C = 858 \text{ K}$ ) に注目した。また、磁気転移温度近傍の変化を知るため、より低い磁気転移温度を持つ  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  ( $T_C = 94 \text{ K}$ ) も用い、これら三種類のスピネル型金属酸化物の三価と二価の間での価数変化に伴うエレクトロマグネティズムを検討した。

【実験】 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  は文献に従い合成を行った[2,3]。これらは出発物質である金属塩を化学量論比にて共沈法を用いて前駆体を合成し、その後、600-700°Cで大気下で加熱焼成を行うことで作製した。同定は粉末X線回折と EDX 分析により行い、得られた物質が目的物であることを確認した。また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は市販品 (平均粒径 30nm のナノパウダー) を用いた。

固体電気化学反応は、図 2 のようにスピネル型金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池を作製し、この電池を充放電 ( $3 \text{ V} > V > 0 \text{ V}$ ) することで行った。すなわち、放電時にはスピネル型金属酸化物が還元されるとともに、リチウムの挿入反応が起きる (図 2 上)。ここでは放電過程の様々な電圧に制御したサンプルを用意し、それらの磁気測定を行った。

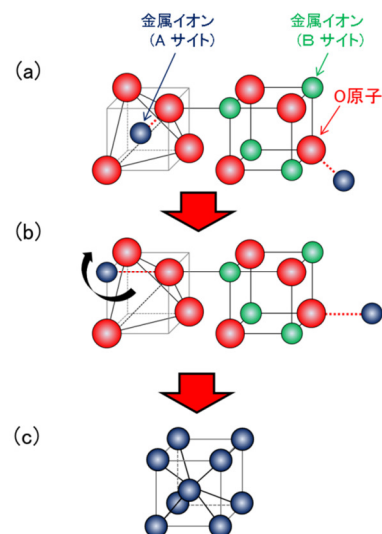


図 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の固体電気化学反応における構造変化。(a)一般的なスピネル型構造、(b)岩塩型構造、(c)体心立方構造を有する金属

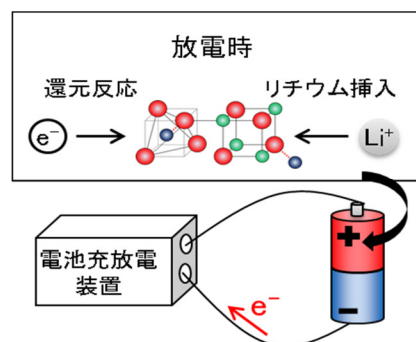


図 2 電池充放電によるスピネル型金属酸化物の固体電気化学反応

**【結果と考察】** 図3に  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  の放電過程における様々な電圧におけるサンプルの 100 Oe の磁場下での磁化の温度依存性を示す。まず、放電前の磁気挙動 (水色) から、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (図3(a))、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (図3(b)) では低温になるにつれて、磁化が減少していく様子が見られた。一方で、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (図3(c)) では 100 K 付近で磁気転移によりピークを持ち、更に低温では負の値まで磁化が減少していく様子が見られた。いずれの磁気挙動も文献と一致しており、フェリ磁性相互作用によるものと考えられる。

次に放電時の挙動を見ると、いずれの化合物も電圧が下がるにしたがって、その磁気挙動が変化していく様子が見られた。 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (図3(a)) では放電過程の 1.3V (緑色) において、全体の磁化が放電前の 10%程度まで減少した。一方で、低温領域に注目すると、挿入図に見られるように磁化のピークが 0.5V (紫色) では 80 K 付近に一時的に出現し、最終的に 0 V (黒色) ではこのピークは消え、40 K 付近に新たなピークが出現する、二段階の変化が見られた。また、0 V のサンプルについて FC/ZFC 測定を行ったところ、FC と ZFC 磁気曲線はこのピーク以下の温度において相違が見られ、強磁性転移が起きていることがわかった。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  の磁性変化 (図3(b),(c)) は  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  の挙動と類似し、放電に伴い全体的な磁化の減少と、図内の矢印で示す、二段階の磁化のピーク温度の変化が起きることがわかった。なお、 $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  では放電前に見られた 100 K 以下での磁気転移は 0.5 V では完全に消失し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  の場合と異なり、放電による磁気転移温度近傍の変化挙動を確認できた。

以上のように、スピネル型金属酸化物のエレクトロマグネティズムには、磁気転移温度が二段階に変化するという類似性が見られた。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の場合、固体電気化学反応により、逆スピネル型構造が岩塩型構造 (図1(b)) を経て、金属鉄の体心立方構造 (図1(c)) へと変化することが、粉末 X 線回折や XAFS 測定からわかっており、この構造変化が価数変化とともに磁性変化に寄与していることが示唆される [4]。そのため、二段階の磁性変化が見られたと考えられ、このことは同型の  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  や  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  にも当てはまるものと思われる。

本研究では三種のスピネル型金属酸化物のエレクトロマグネティズムを検討し、それらが類似の二段階の磁性変化を示すことが分かった。中でも  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  では室温でフェリ磁性から常磁性への変化を示すことから、電気化学による磁気スイッチへの応用が期待できる。

## 参考文献

- [1] T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6238
- [2] H. C. Shin, S. C. Choi, K. D. Jung, S. H. Han, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1238
- [3] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M. A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadri, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 024413
- [4] 守田貴太郎、山田哲也、吉川浩史、阿波賀邦夫、第7回分子科学討論会、3C18

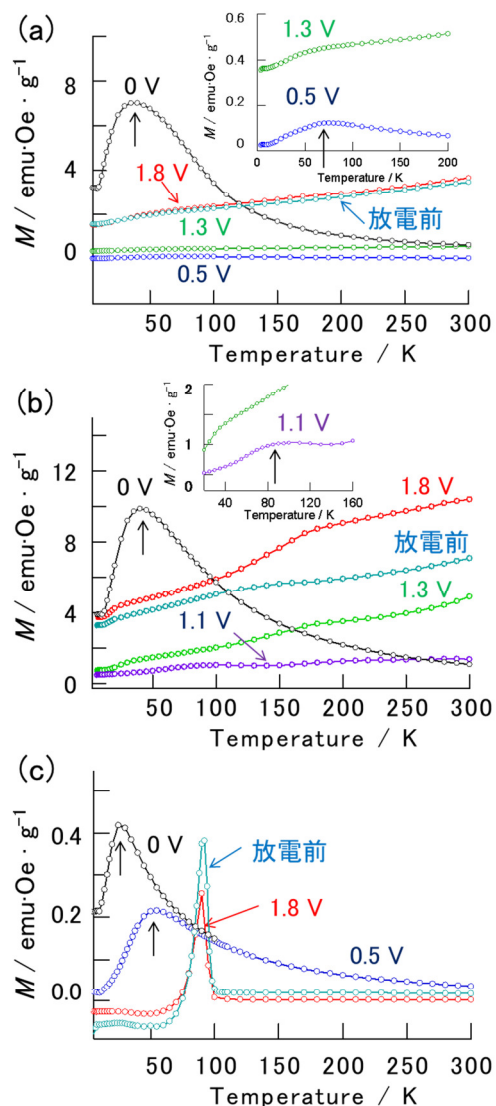


図3 (a) $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (c) $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  のエレクトロマグネティズム

### 3P051

## 二次元正方格子を有する銅(II)-グリコール酸錯体の結晶構造と磁性

(首都大院・理工<sup>1</sup>, 阪府大院・理<sup>2</sup>) ○米山 翔太<sup>1</sup>, 兒玉 健<sup>1</sup>, 菊地 耕一<sup>1</sup>,  
川端 庸平<sup>1</sup>, 菊地 健太郎<sup>2</sup>, 小野 俊雄<sup>2</sup>, 細越 裕子<sup>2</sup>, 藤田 渉<sup>1</sup>

### Crystal structure and magnet properties of two-dimensional square-lattice magnet, bis(glycolato)copper(II), Cu(HOCH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>.

(TMU<sup>1</sup>, Osaka Pref. Univ.<sup>2</sup>) ○YONEYAMA Shouta<sup>1</sup>, KODAMA Takeshi<sup>1</sup>, KIKUCHI Koichi<sup>1</sup>,  
KAWABATA Yohei<sup>1</sup>, KIKUCHI Kentaro<sup>2</sup>, ONO Toshio<sup>2</sup>, HOSOKOSHI Yuko<sup>2</sup>, FUJITA Wataru<sup>1</sup>

【緒言】標題の化合物 Cu(HOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> は Cu<sup>2+</sup> イオンが二つのグリコール酸イオンでキレートされている銅錯体である (図 1)。カルボキシレートの酸素原子は隣接する錯体分子の銅原子に配位しており、二次元正方格子磁気ネットワークを構築している (図 2)。この化合物は Prout ら<sup>1)</sup> によって合成法と構造が報告されているが、物性評価は行われていないことから、本研究では磁気的性質に着目し物性測定を行った。その結果、この銅錯体は 220 K 付近における構造相転移と 1.1 K における強磁性転移を起こすことが分かったため、これらについて報告する。

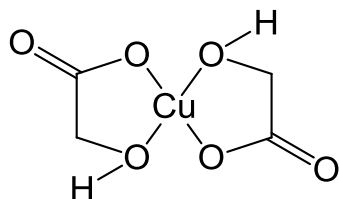


図 1 Cu(HOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の分子構造.

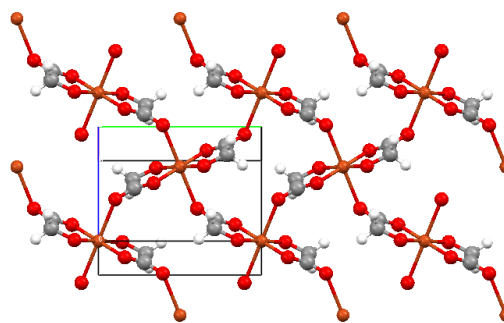


図 2 Cu(HOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の結晶構造.

【実験・結果】 Cu(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 1.3 g と HOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H 1 g を蒸留水 100 ml に溶解させ、80°C で数時間加熱後薄い青色の単結晶を得た。

図 3 に常磁性磁化率の温度依存性を示す。降温過程において 230 K–400 K では  $\chi_p T$  値はほぼ一定値を示したことから、Cu<sup>2+</sup> イオン間に働く磁気的相互作用は非常に弱いと考えられる。温度を下げていくと、220 K において  $\chi_p T$  値の急激な減少が見られた。180 K–300 K において詳細な測定を行ったところ、降温過程において  $\chi_p T$  値は 220 K 付近で急激に減少し、昇温過程では 240 K 付近から緩やかに上昇してヒステリシスを示した。これらのことからこの銅錯体に

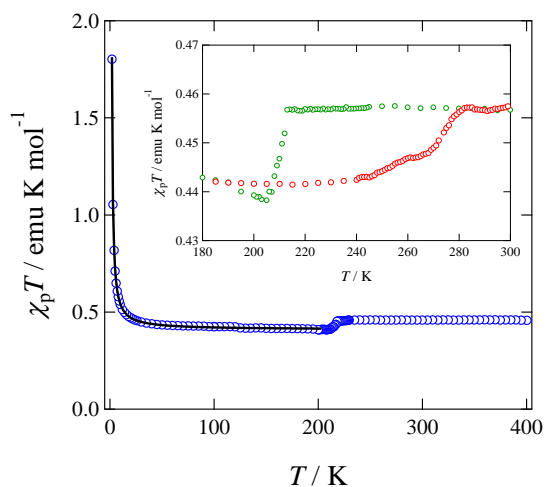


図 3  $\chi_p T$  vs  $T$  プロット.

は低温相が存在し、可逆的に相転移することが考えられる。DSC 測定を行ったところ、降温過程では 220 K 付近に、昇温過程では 280 K 付近に熱異常が見られた。図 3 の低温側に着目すると温度が下がるにつれて  $\chi_p T$  値は増加し、2 K で 1.8 emu K/mol に達した。このことから  $\text{Cu}^{2+}$  イオン間には強磁性的な相互作用が働いていると考えられる。 $S=1/2$  の二次元正方格子モデルにより、2 K - 200 K における実験値は  $g = 2.09$ ,  $2 J / k_B = +1.4$  K で再現出来た (図 3 の実線部)。極低温で交流磁化率の測定を行ったところ (図 4)、実数部  $\chi'$  の上昇が 1 K 以降緩やかになり、また虚数部  $\chi''$  は 1.1 K (図 4 の矢印) から上昇し始めた。これらの挙動から、この銅錯体は 1.1 K で強磁性転移を起こしていることが分かった。

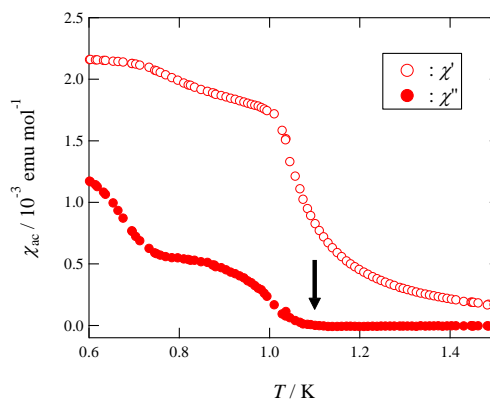


図 4 交流磁化率の温度依存性.

220 K の相転移による構造変化を調べるため、250 K 及び 150 K にて単結晶 X 線構造解析を行った。表 1 に結晶学的データ、図 5 に結晶構造を示す。結晶全体では両温度で晶系 *Monoclinic*, 空間群  $P2_1/n$  であったが、格子定数  $b$ ,  $c$  に着目すると 1 Å 程度の劇的な差が見られた。錯体分子の構造を見ると、250 K ではほぼ平面だが 150 K では折れ曲がっていた。またネットワーク構造では、Cu-O<sub>3</sub> 間の距離が 150 K の方が 0.1 Å 程短いことが分かった。

これらのことから本化合物  $\text{Cu}(\text{HOCH}_2\text{CO}_2)_2$  は 2 種類の相転移を起こし、高温の常磁性相、低温の常磁性相及び極低温の強磁性相の 3 つの相が存在することが分かった。当日は詳細な測定結果を基に本化合物の物性とその起源について発表する予定である。

表 1  $T = 250$  K、150 K の結晶学的データ.

$T$ (K)	250	150
$a$ (Å)	5.0908(8)	5.178(4)
$b$ (Å)	8.6939(12)	7.208(5)
$c$ (Å)	7.7300(14)	8.889(7)
$\beta$ (deg)	107.141(8)	100.840(9)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	326.93(10)	325.8(5)
$R$ (%)	2.55	4.57

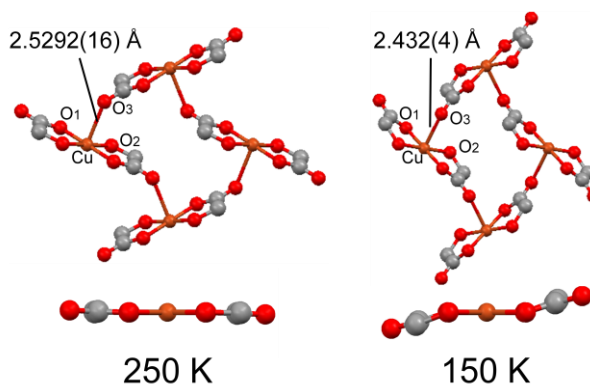


図 5  $T = 250$  K、150 K の結晶構造.

1) C. K. Prout, F. J. C. Rossotti et al., *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2791.

3P052

## 第一原理計算を用いた Na イオン電池正極材料 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ に関する研究

(東大院・工) ◦祖母井諒、椿山健太、山下晃一

Ab initio study of  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  for sodium ion batteries  
(Department of chemical system engineering, The Univ. of Tokyo)

◦Ryo Ubagai, Kenta Tsubakiyama, Koichi Yamashita

### 【背景】

近年、エネルギー問題を解決する方法の一つとして、Na イオン電池が注目されている。Na イオン電池は、現在の技術では Li イオン電池に比べると起電力が低く、サイクル寿命が短いなど性能面ではまだ劣っていると考えられており、研究もあまりされていなかった。一方で資源が無尽蔵にあるためコストが圧倒的に低く、また改善の余地も大きいため、電気自動車用電源や自然エネルギーの蓄電用

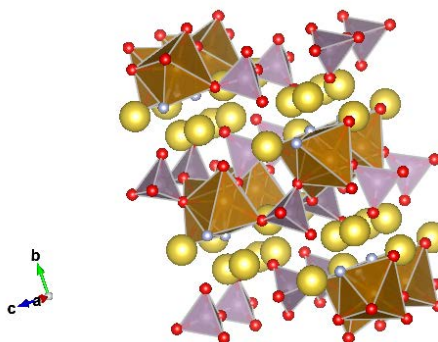


図 1.  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  の構造

などの大型化に最適と考えられている。本研究では、Na イオン電池の正極に焦点を当てる。現在検討されている材料として、 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$ ) を正極に用いた系があり、Na と Li 両方での実験で、充放電反応が確認されている<sup>1</sup>。この系では結晶中の Na イオンや Li イオンが 2 次元的な拡散経路をもち、カーボンなどのコーティングを施すことにより、高いレート特性やサイクル特性をもつ<sup>2</sup>ことで知られている。しかし、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$  を利用した 2 電子反応は実験的には成功に至っていない。既往の理論計算によると  $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{AFePO}_4\text{F}$  の系での Li イオン電池の電圧は 3.38 V、Na イオン電池の電圧は 3.04 V 程度であると推算されている<sup>3</sup>。このような既往の研究結果を踏まえ、体積変化や電子状態を計算し、この系における 2 電子反応の可能性を検討し、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$  の反応が実験的には成功に至っていない原因を議論する。

### 【計算方法】

計算パッケージ VASP-5.2.12 を用いた密度汎関数法によって行った。交換相関エネルギーとしては一般化勾配近似 (GGA)、汎関数として PBE を使い、U パラメータは  $\text{Fe}=4.95$  eV 使用した。Energy Cutoff は 400 eV、k 点サンプリングは  $4 \times 4 \times 2$  にて行った。Unit cell としては  $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$  が 8 個の系を計算セルとして使用した。 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$ ) について、まずは実験で得られた値を元に構造最適化し、手法の妥当性を確認したのち、 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{AFePO}_4\text{F}$ 、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$  での反応の電圧を推算した。その後、体積変化や DOS・電荷状態を計算した。

### 【結果および考察】

#### ①電圧計算

まず正極の電圧を推算した。結果は表 1 に示した。 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{NaFePO}_4\text{F}$  および、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{LiFePO}_4\text{F}$  の系での電圧は、既往研究<sup>2</sup>の実験値、計算値と概ね一致した。

$\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$  の反応では、Li の系が 5.23 V、Na の系が 5.30 V となった。5 V を超える電圧は電解質の分解を引き起こすため、この系で 2 電子反応を実用化するのは難しいと考えられる。

### ②体積変化

$\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$  が実験的に起こらない原因を探るべく、各単位格子の構造最適化した体積から体積変化を計算した。組成式あたり 1 個目の Na または Li が抜ける反応ではイオン半径の大きい Na イオンが抜ける Na の系の方がやや大きく変化している程度であった。2 個目の Na が抜ける反応では Na の系は大きく体積変化しており、系内での Na イオンの拡散障壁の増大が予想される。

表 1. 電圧推算の結果

			電圧(V)
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F} - \text{LiFePO}_4\text{F}$	This work		3.70
	Previous work*		3.38
	Expt.*		3.50
$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} - \text{NaFePO}_4\text{F}$	This work		3.03
	Previous work*		3.04
$\text{LiFePO}_4\text{F} - \text{FePO}_4\text{F}$	This work		5.23
$\text{NaFePO}_4\text{F} - \text{FePO}_4\text{F}$	This work		5.30

### ③DOS・電荷分布

次に DOS を計算し、電子状態の変化を調べた。(表 2)  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightarrow \text{NaFePO}_4\text{F}$  の反応では、Fe の 3d 軌道のダウンピークの消失が見られ、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  の変化が確認された。 $\text{NaFePO}_4\text{F} \rightarrow \text{FePO}_4\text{F}$  の反応では、O の 2p 軌道のアップピークの出現が確認され、O 原子から電子が抜けることが確認された。さらに、電荷分布の変化を調べた。先ほどと同じような電子状態の変化が確認でき、DOS を解析した結果を裏付けるものとなった。また、4 つある O 原子のうち、Fe と直接結合をつくらない O 原子から電子が抜けたことが確認できた。

表 2. 電荷分布 (BADER チャージ)

	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	$\text{NaFePO}_4\text{F}$	$\text{FePO}_4\text{F}$
Fe	6.58	6.16	6.14
P	1.43	1.45	1.42
O1	7.45	7.35	7.21
O2	7.48	7.45	6.96
O3	7.48	7.35	7.30
O4	7.44	7.38	7.35
F	7.78	7.69	7.61

### 【結論と今後の展望】

$\text{AFePO}_4\text{F} \rightleftharpoons \text{FePO}_4\text{F}$  の反応において生じる電圧は 5 V を超えているため、そのままでは 2 電子反応を用いた実用化は難しい。 $\text{A}_2\text{FePO}_4\text{F} \rightarrow \text{AFePO}_4\text{F}$  の反応では、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  となることで電荷が補償されていることが確認でき、 $\text{AFePO}_4\text{F} \rightarrow \text{FePO}_4\text{F}$  の反応では O 原子から電子が抜けることから、 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$  の反応は起こっていないことがわかった。今後は Fe の代わりに価電子数の変化しやすい Mn など一部置換した  $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\text{F}$  について、Mn の含有量を変化させて、2 電子反応の可能性について調べる予定である。

<sup>1</sup> B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill and L. F. Nazar Nature Materials 6 (2007)

<sup>2</sup> A. Langrock, Y. Xu, Y. Liu, S. Ehrman, A. Manivannan, C. Wang J. Power Sources 223 (2013) 62-67

<sup>3</sup> M. Ramzan, S. Lebegue, and R. Ahuja, Appl. Phys. Lett. 94 (2009)151904



MgAl<sub>2</sub>X<sub>8</sub>(X=Cl,Br)の合成とその構造およびマグネシウムイオン伝導

(静岡大院\*, 日大\*\*) ○富田 靖正\*・森下 誠\*・小林 健吉郎\*・山田 康治\*\*

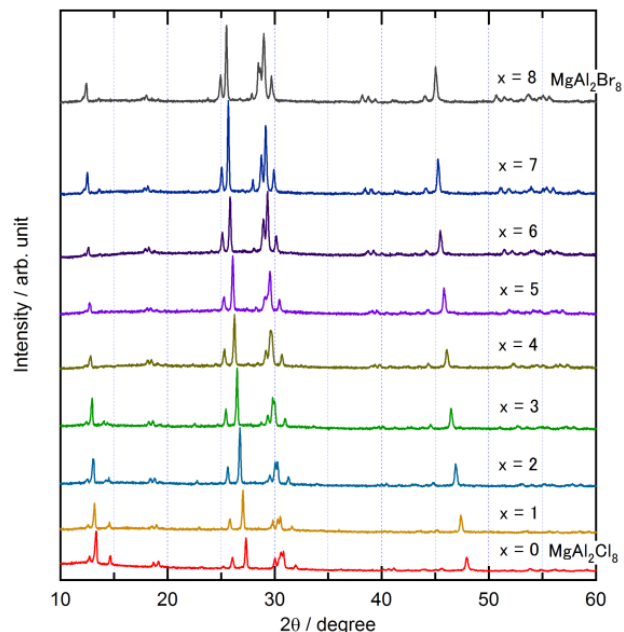
Synthesis, crystal structure and Mg ionic conductivity of MgAl<sub>2</sub>X<sub>8</sub> (X=Cl, Br).

(Shizuoka Univ.\*, Nihon Univ.\*\*.) ○Yasumasa Tomita\*, Makoto Morishita\*, Kenkichi Kobayashi\*, Koji Yamada\*\*

【序】リチウムイオン二次電池は、高容量・高出力・優れたサイクル特性等の特長があり、携帯機器、自動車のバッテリーとして利用されている。今後、電池の大型化、需要の増大が予想されており、リチウムでは安全性、供給面で課題が残ることから、リチウムに替わる材料の研究が行われている。マグネシウムイオン二次電池は、その電荷担体であるマグネシウムが資源的に豊富であり、2電子反応による高容量が期待できることや負極に金属マグネシウムを用いることが可能であること等から、ポストリチウムイオン二次電池として期待されている。一方、二次電池の大型化を考えた場合、安全性の向上は不可欠であることから、マグネシウムイオン二次電池においても、現在のリチウムイオン二次電池と同様に、全固体二次電池の開発の必要性が生じてくるものと予想される。そこで、本研究では、そのマグネシウムイオン二次電池の全固体化を志向し、マグネシウムイオン伝導性を示す MgAl<sub>2</sub>X<sub>8</sub> について、アニオン組成の変化とその結晶構造およびマグネシウムイオン伝導性について評価した。

【実験】試料は、原料に MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MgBr<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub> を用い、それぞれ所定の化学量論比で量りとり、混合後、試験管に封管し、300°C、24h の条件で熔融・反応させることによって合成した。原料・生成物ともに吸湿性であるため、試料はすべて、グローブボックスおよび手製のセルを用いて、アルゴン雰囲気下で取り扱った。AlCl<sub>3</sub> および AlBr<sub>3</sub> については、精製して使用した。得られた試料は、粉末 X 線回折、交流インピーダンス測定等により評価し、結晶構造は粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析により得た。

【結果と考察】 Fig. 1 に合成した MgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8-x</sub>Br<sub>x</sub> の室温における XRD パター

Fig. 1. Powder XRD patterns of MgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>Br<sub>x</sub>.

ンを示す。MgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>のパターンは以前の報告と一致しており、原料や不純物のピークは見られず、単相の目的化合物が得られていることがわかった。Cl<sup>-</sup>をBr<sup>-</sup>に置換した試料では、Br<sup>-</sup>の割合が増えると共に、回折ピークが低角シフトしており、結晶格子が大きくなっていることが明らかとなったとともに、不純物等のピークもなく、それぞれ単相の化合物が得られていることが分かった。

MgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0~8)の交流伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。x = 0の組成であるMgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>は他の組成に比べ導電率が低く、400 K 超の温度で 10<sup>-7</sup> S/cm 程度の値であったが、Br<sup>-</sup>置換することで、導電率が増加する傾向があることが分かった。導電率が最も高いのは、x = 6 の組成であり、400 K において、1.3 × 10<sup>-6</sup> S/cm の値を示すことが明らかとなった。温度変化から求めた活性化エネルギーは、x = 6 が最も低く、約 50 kJ/mol であった。そのMgAl<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>のペレットを作製し、100 °Cにて、1 Vの直流電圧を2時間印加した後、ペレット断面の元素分析を行ったところ、カソード側のMg<sup>2+</sup>イオン濃度がアノード側に比べて高くなっており、Mg<sup>2+</sup>イオンが電荷担体であることが示された。

Fig. 1のXRDパターンをRietveld解析したところ、すべて同じ結晶構造であるという結果が得られた。また、その格子体積の変化が一様であることから、全率固溶体を形成していることが明らかとなった。その結晶構造をFig. 3に示す。ハロゲン元素の占有サイトは4種類あり、3つはMgとAlを架橋する形で結合し、残り1つはAlのみと結合している。各サイトにおけるClとBrの割合の大きな偏りは観測されていないが、x = 5 - 7の組成において、Brの占有率が他に比べてやや低いサイトがあった。Mgイオン伝導度の極大は、x = 6の組成であり、このハロゲン元素の占有率と伝導度に相関があることが示唆される。

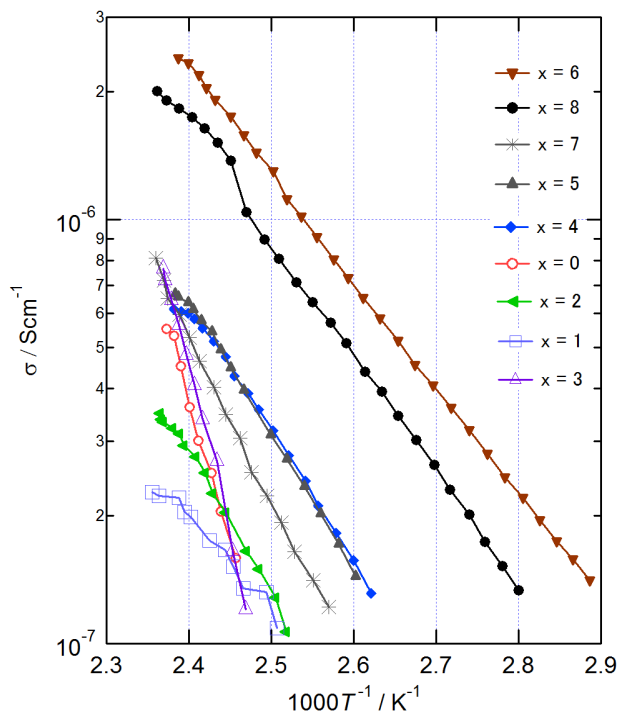


Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for MgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8-x</sub>Br<sub>x</sub>

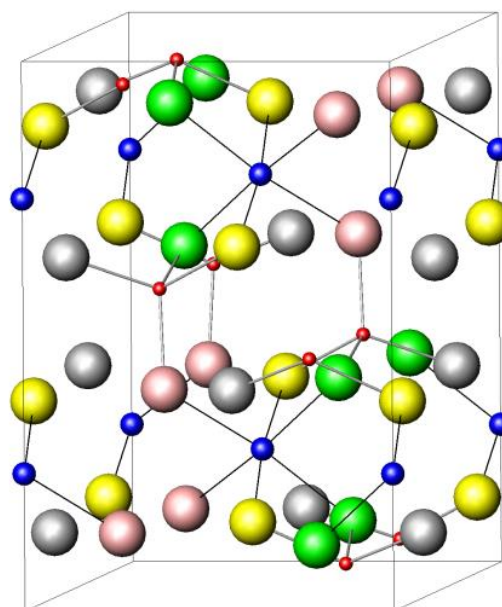


Fig. 3. Crystal structure of MgAl<sub>2</sub>Cl<sub>8-x</sub>Br<sub>x</sub>.

3P054

キノンジオキシム類のレドックス特性とその有機二次電池への応用

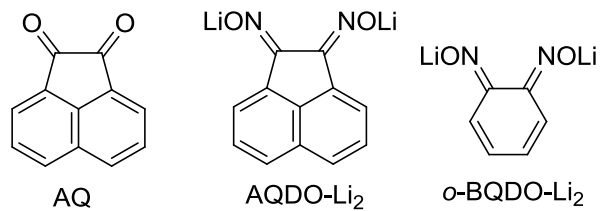
(大阪電通大 工\*, 村田製作所\*\*) ○西村祐太\*, 青沼秀児\*, 佐藤正春\*\*

## Redox of quinone dioximes and their application to organic secondary battery

(Osaka Electro-Communication Univ.\*, Murata Manufacturing Co. Ltd.\*\*)

○NISHIMURA, Yuta\*; AONUMA, Shuji\*; SATOH, Masaharu\*\*

【序】キノイド化合物の安定な 2 電子酸化還元平衡は、有機二次電池の正極活物質として期待される。先に我々は、アセナフトキノン(AQ)が 250Ah/kg を越える高い放電容量密度を示すことを明らかにした[1]。今回、アセナフトキノンジオキシムおよび  $\sigma$ -ベンゾキノンジオキシムのリチウム塩(AQDO-Li<sub>2</sub>,  $\sigma$ -BQDO-Li<sub>2</sub>)のレドックスと電池特性について考察した。



【実験】リチウム塩は対応するキノンジオキシムをメタノール中でリチウムメトキシドとの反応により合成した。充放電試験は、正極に活物質/VGCF/PTFE(10:80:10 wt%)、負極に Li 金属を用いて、1.0 M-LiPF<sub>6</sub> の ethyl i-propyl sulfone(EiPS)溶液などを電解液とし、電流 0.1 mA、カットオフ電圧 1.5~4.2 V で行った。DFT 計算による構造最適化と基準振動解析は Gaussian09 により ub3lyp/6-31++G(d,p)で行った。

【結果と考察】AQDO-Li<sub>2</sub> の EiPS 中での図 1 に示す。初回放電時、不明瞭ながら 4 段階の電圧平坦部が見られた(表 1)。この時の容量密度は 450 Ah/kg で、これは 4 電子移動の理論容量の 94%にあたる。これらから、図 2 に示す 4 段階のレドックス平衡が示唆される。AQ 等のキノン類では 2 電子分であるので、オキシム化により多電子化されたことになる。動作電位も AQ よりも約 0.5 V 上昇した。2 回目以降のサイクルでは、3.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>付近に新たな電圧平坦部が生じ、容量密度は大幅に低下していくので、何らかの分解反応を伴っている。

$\sigma$ -BQDO-Li<sub>2</sub> についても同様に 4 電子分に対応する電圧平坦部と容量密度を示した。

この 4 段階のレドックス平衡について、DFT 計算により検討を行った。1,2-ジケト化合物では Li<sup>+</sup>の架橋的配位による大きな安定化が報告されている[2]。そこで、図 2 の各レドックス状態に対し Li<sup>+</sup>の含めた構造最適化を行い、最安定構造を検索した(図

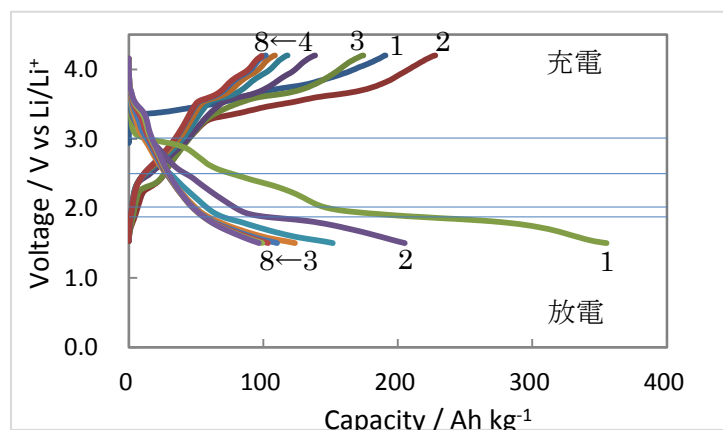


図 1. AQDO-Li<sub>2</sub> の充放電曲線 (1.0 M-LiPF<sub>6</sub>/EiPS)

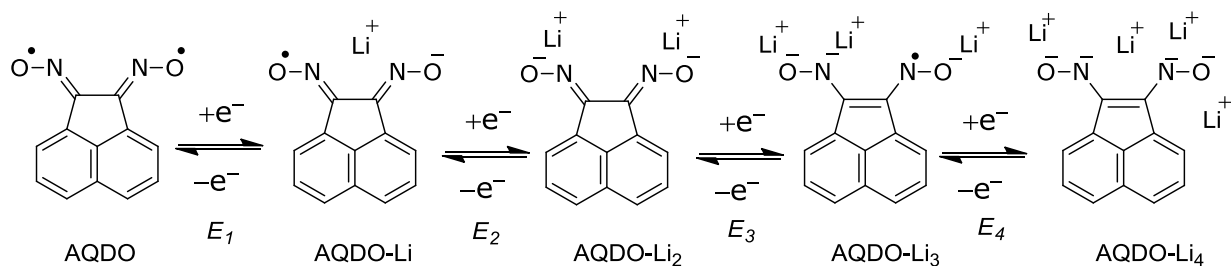


図 2. AQDO のレッドクス平衡

3)。その結果、モノリチオ体 AQDO-Li では架橋的配位(図 4 b)が最安定で、外側に配置した構造(o)は次安定であった。これに対し、ジリチオ体 AQDO-Li<sub>2</sub> は架橋的配位(図 4 bb)よりも外側(oo)の方が安定で、内側(ii)は bb よりわずかに不安定であった。AQ-Li<sub>2</sub> で架橋的構造 bb が最安定であったが、オキシムでは N-O 結合への配位構造(o,i)が可能であるため Li<sup>+</sup>間のクーロン反発がより小さい構造 oo が有利となった。AQDO-Li<sub>3</sub> および AQDO-Li<sub>4</sub> では、b, o, i が組み合わさった構造をとっていた。*o*-BQDO でも同様の傾向が認められた。

各状態の最適化構造に対して自由エネルギー  $G$  を計算し、 $\Delta G = -nFE$  を用いて各レッドクス平衡に対する電位を見積もった。その結果、表 1 に示したように、充放電曲線の平坦部電圧にほぼ対応する結果が得られた。

Li<sup>+</sup>による安定化効果は AQ-Li では 650 kJ/mol、AQ-Li<sub>2</sub> では 1700 kJ/mol であるのに対し、AQDO ではそれぞれ 600 kJ/mol、1500 kJ/mol、*o*-BQDO では 620 kJ/mol、1600 kJ/mol と AQ の場合と同程度であった。

表 1. ジオキシム類の放電電位(実測放電電位と DFT 計算による見積り)

活物質	電位/V vs Li/Li <sup>+</sup>				
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	
AQ	電池	2.5	2.1		
	DFT	2.8	1.7		
AQDO	電池	3.0	2.5	2.0	1.9
	DFT	3.6	2.5		
<i>o</i> -BQDO	電池	2.7	2.0	1.8	1.6
	DFT	3.1	2.0	1.7	1.8

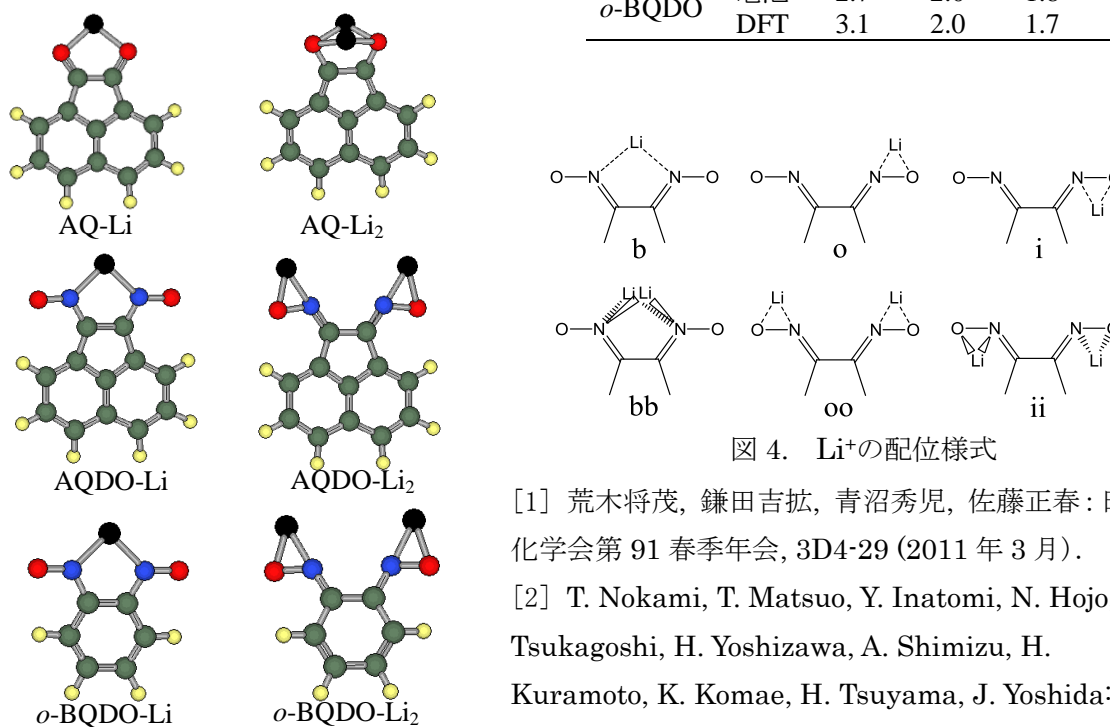


図 4. Li<sup>+</sup>の配位様式

[1] 荒木将茂, 鎌田吉弘, 青沼秀児, 佐藤正春: 日本化学会第 91 春季年会, 3D4-29 (2011 年 3 月)。

[2] T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19694 (2012)。

図 3. DFT 計算による最安定構造

3P055

## ドナー型三元系黒鉛層間化合物に導入された アミン分子, アルキルアンモニウム分子の構造

(岡山大院自然科学\*, 金沢大院自然科学\*\*)

○後藤和馬\*, 宮東達也\*\*, 水野元博\*\*, 神戸高志\*, 石田祐之\*

### Structural study of amine and alkylammonium molecules intercalated in donor-type ternary graphite intercalation compounds

(Okayama Univ.\*, Kanazawa Univ.\*\*)

○Kazuma Gotoh\*, Tatsuya Miyato\*\*, Motohiro Mizuno\*\*,  
Takashi Kambe\*, Hiroyuki Ishida \*

【序】リチウムが黒鉛層間にインターカレートした二元系黒鉛層間化合物 (GIC) は、リチウムイオン電池の負極として広く利用されている。近年、カリウムやリチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属と同時に有機エーテル分子やアミン分子などが黒鉛層間に挿入された三元系 GIC についても新しい化合物が多く報告されてきており、その磁氣的、電氣的性質が注目されている。我々のグループではアルカリ金属とアミン分子、アルキルアンモニウム分子からなる三元系 GIC を新規に合成してきている。本研究ではこの新しい化合物に注目し、黒鉛層間内部でのアミン分子、アルキルアンモニウム分子の配向及び運動状態について、固体 NMR 測定による検討を行った。

#### 【実験】

##### (1) 溶液法による GIC の作製と $^1\text{H}$ NMR による解析

黒鉛の粉末にアルカリ金属 (Na, Li) と各種直鎖または分岐アミン (*n*-プロピルアミン; nC3, *n*-ブチルアミン; nC4, *n*-ヘキシルアミン; nC6, イソプロピルアミン; iC3, イソブチルアミン; iC4) を混ぜ、1~7 日間攪拌した。反応後、遠心分離で溶媒として残っているアミンを分離除去し、真空乾燥することで三元系黒鉛層間化合物を合成した。以下、リチウムと nC3 がインターカレートした GIC を Li-nC3-GIC のように表記する。得られた各 GIC サンプルについて粉末 X 線回折 (XRD) から層間距離を調べ、 $^1\text{H}$  NMR 広幅スペクトル測定、スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) 測定、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。さらに Li 含有サンプルについては、 $^7\text{Li}$  固体高分解能 (MAS) NMR スペクトル測定を行った。

##### (2) GIC を出発物質とした新たな GIC の作製と $^2\text{H}$ NMR による解析

黒鉛粉末と金属カリウムを混合し、真空下にてガラス管中に密閉した。これを  $260^\circ\text{C}$  にて反応させることによりカリウム導入 GIC ( $\text{KC}_8$ ) を作製した。この  $\text{KC}_8$  を 1,4-ジアザビシクロ [2.2.2]オクタン (DABCO, 図 1(a)) と混合して反応させることにより K-DABCO-GIC を作製し、 $^1\text{H}$  NMR による測定を行った。また、Na とエチレンジアミンが導入された GIC に重水素化メチルトリヘキシルアンモニウム- $d_3$  イオン (MTHd3, 図 1(b)) を置換導入することにより MTHd3-GIC を作製し、 $^2\text{H}$  static NMR 測定からアンモニウムイオンの運動性を検討した。

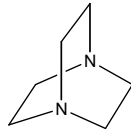


図 1(a) 1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO) の構造

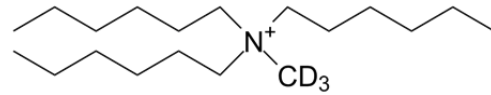


図 1(b) メチルトリヘキシルアンモニウム  $-d_3$  イオン(MTHd3)の構造

### 【結果】

XRD で得られたピークから GIC の層間距離を求めたところ、Li-nC3, Li-nC4, Na-nC3, Na-nC4-GIC では約 0.70 nm であり、アミンが黒鉛層に平行に配向していることがわかった。iC3 アミンが導入されたサンプルでは層間距離が約 0.76 nm に広がった。Li-nC6 や Na-nC6-GIC ではアミン分子が黒鉛層間に二層にインターカレートした構造が得られた。Li 含有サンプルに対して  $^7\text{Li}$  MAS NMR スペクトルを測定した結果、どのスペクトルの化学シフト値も 0~5 ppm であった。アミン分子の種類にかかわらず、層間内のリチウムは金属的な性質をほとんど示さないことが分かった。

$^1\text{H}$  NMR スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の測定結果を図 2 に示す。得られた  $T_1$  の値を BPP の式、アレニウスの式により最適化し、運動の定数と活性化エネルギー ( $E_a$ ) を求めた。Li-nC3 では極小のピークが一つである (図 2(a)) のに対して、Na-nC3 は極小のピークが二つ (図 2(b)) 観測されたことから、同じ nC3 でもアルカリ金属の異なる Li-nC3 と Na-nC3 では運動に違いがあることが分かった。nC4 についても同様な傾向がみられたが、iC3 や iC4, nC6 でははっきりとした違いは観測されなかった。K-DABCO-GIC では一つの極小に属できる温度変化が観測され (図 2(c))、 $^1\text{H}$  static NMR スペクトルの線幅との比較から、DABCO 分子は 2 つの N 原子が壁面に向けた垂直な配向を取りながら C3 軸周りの回転をしていることが示唆された。

MTHd3-GIC についての  $^2\text{H}$  NMR 測定においては、室温においては強いシャープな信号と弱く幅広い粉末パターンの信号の 2 成分からなるスペクトルが得られた。温度を下げていくに従って、粉末パターンを示す成分の相対面積比が増加し、200 K 以下でシャープな成分は非常に弱くなったことから、この温度領域においてアミンの運動状態に大きな変化が生じることが明らかとなった。

当日は、このほかにも特異的な磁性を示す三元系 GIC 等についても発表する予定である。

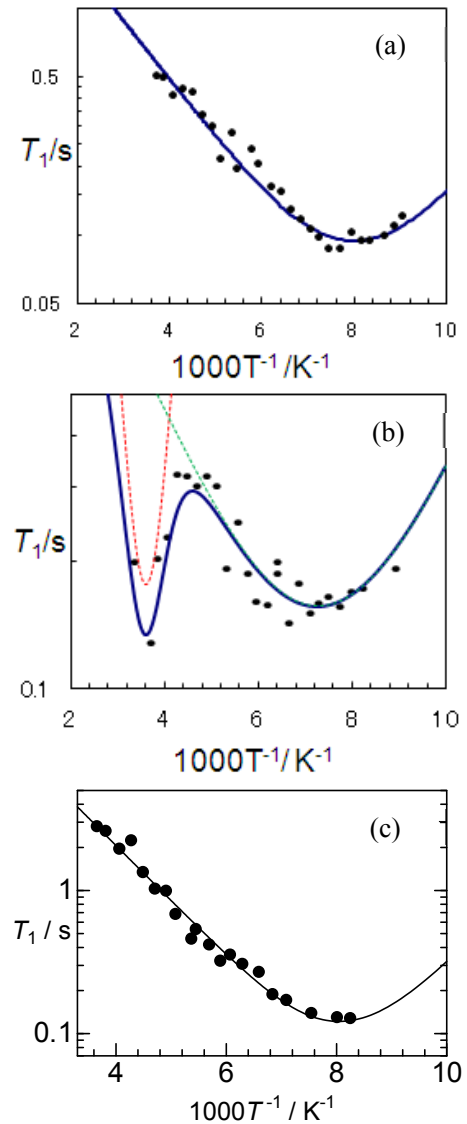


図 2  $^1\text{H}$  スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の温度依存

(a) Li-nC3-GIC, (b) Na-nC3-GIC, (c) K-DABCO-GIC

3P-056

## キノン・ヒドロキノン縮合型クラウンエーテルの結晶構造と包接イオン価数に依存した酸化還元特性

(東北大院・工,<sup>1</sup> 東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)

小林 嵩幸,<sup>1</sup> 武田 貴志<sup>1,2</sup>, 星野 哲久<sup>1,2</sup>, 芥川 智行<sup>1,2</sup>

### Crystal Structures and Recognizing Ionic-Valence Dependent Redox Properties of Quinone- Hydroquinone-Fused Crown-Ethers

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University and <sup>2</sup> IMRAM, Tohoku University

Takayuki Kobayashi,<sup>1</sup> Takashi Takeda,<sup>1,2</sup> Norihisa Hoshino,<sup>1,2</sup>

and Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

【序】キノンおよびヒドロキノン縮合型クラウンエーテルは、電荷移動相互作用・水素結合相互作用・イオン認識能を有する興味深い分子である。多様な分子間相互作用が設計可能な分子では、多重機能性や新規物性の発現の観点から興味深い分子集合体の形成が期待できる。本研究では、Quinone—Phenol 縮合型[18]crown-6 (QP18)、Quinone 縮合型[18]crown-6 (DQ18)およびHydroquinone 縮合型[18]crown-6 (DH2Q18)を合成し、これら分子の結晶中の分子配列様式と、イオン認識と連動した酸化還元特性に関する検討を試みた。

【実験】DQ18 と DH2Q18 は、既報により合成した。<sup>[1, 2]</sup> また、QP18 は Phenol 縮合[18]crown-6 の酸化反応を制御する事で新規に合成した。これら3種類の分子について、

単結晶を作製し結晶中のパッキング様式を検討した。また、クラウンエーテル部位がアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを包接した際の酸化還元特性の変化を評価した。

【結果・考察】図2は、DQ18 および QP18 結晶のユニットセルの *a* 軸投影図である。DQ18 では、BQ 部位が *a* 軸方向へ均一に face-to-face で  $\pi$ -スタックし、同時にクラウンエーテル部位の均一な積層によるチャンネル構造の形成が見られた。また、QP18

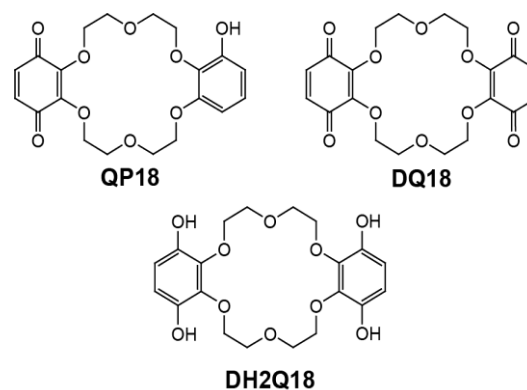


図 1. 本研究で用いた分子。

結晶では、電子アクセプターであるキノン部位と弱い電子ドナーであるフェノール部位が  $a$  軸方向に均一に交互積層する事で、電荷移動相互作用による結晶の形成が確認された。一方、DH2Q18 結晶では、クラウンエーテルが  $\text{H}_2\text{O}$  分子を取り込んで結晶化していた。ハイドロキノンは  $\pi$  ダイマーを形成していたが、他に有効な分子間相互作用は観測されなかった。

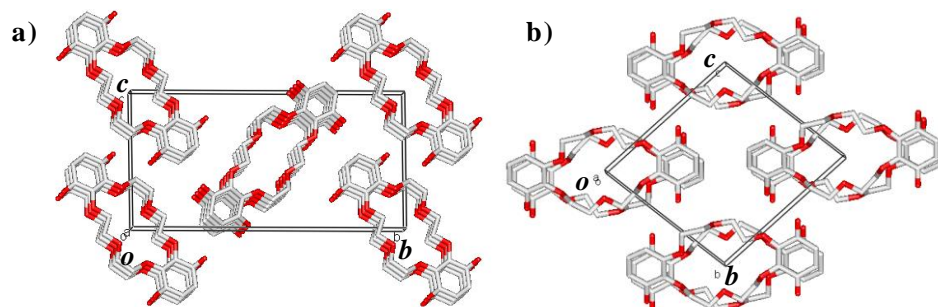


図 2. 結晶 a) DQ18 および b) QP18 のユニットセルの  $a$  軸投影図。

DQ18 の酸化還元特性は、フリーの DQ18 および一価イオンであるアルカリ金属イオンを 10 等量添加した条件で、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法を用いて評価した (vs Ag/AgCl, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>, Pt, in DMF, scan rate = 50 mV/s)。溶液中に LiPF<sub>6</sub> や NaPF<sub>6</sub> などの各種電解質を添加する事で、ジアニオンラジカルの形成に伴う還元電位が正方向へシフトし、イオンの包接による電子受容性の増大が見られた。K<sup>+</sup>イオンを添加した際の電位の変位量は  $\Delta E = +46.6$  mV と最も大きくなり、[18]crown-6 の環サイズに最適なイオン半径である事と一致した。一方、二価イオンであるアルカリ土類金属イオンを添加した場合には、不可逆な第一還元波が観測された。二価イオンの包接により、ジアニオンラジカル体が不安定化していることが示唆される。当日は、QP18 および DH2Q18 についても酸化還元特性の詳細について報告する。

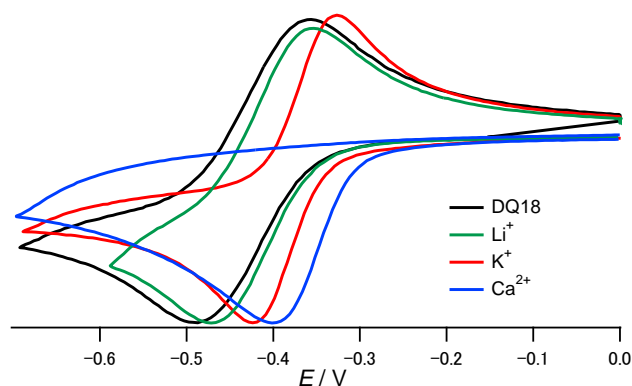


図 3. DQ18 の CV。

## 参考文献

- [1] A. Merz *et al.*, *Synthesis*, **1985**, 626-631.
- [2] T. Oshima *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1235-1240.



窒素および硫黄を含むヘテロ環が縮合した *p*-ベンゾキノン誘導体の  
合成、結晶構造および酸化還元特性

(東北大院・工<sup>1</sup>、東北大・多元物質科学研究所<sup>2</sup>)

○佐藤匡裕<sup>1</sup>、武田貴志<sup>1,2</sup>、星野哲久<sup>1,2</sup>、芥川智行<sup>1,2</sup>

Preparations, Crystal Structures, and Redox Properties of  
Nitrogen- and Sulfur-Containing Hetero Ring Fused *p*-Benzoquinone Derivatives

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering and <sup>2</sup>IMRAM, Tohoku University)

○Masahiro Sato<sup>1</sup>, Takashi Takeda<sup>1,2</sup>, Norihisa Hoshino<sup>1,2</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

【序】有機半導体デバイスは、大面積化、軽量化、低コスト化、フレキシブル化などの利点から注目され、活発な研究が行われている。デバイス活性層である有機半導体の物質開発に関しては、ジナフトチエノチオフェン誘導体に代表される *p* 型有機半導体材料において、高い輸

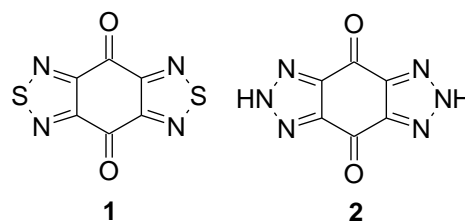
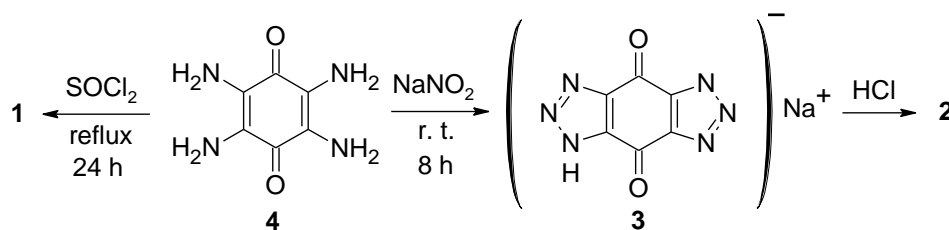


Fig. 1. 本研究で着目した分子。

送特性と安定性を有する化合物が開発されている。<sup>[1]</sup> 一方、*n* 型有機半導体材料に関しては、ナフタレンジイミド骨格などが古くから知られているが、優れた輸送特性を有する化合物の分子設計に関する報告例は少ない。<sup>[2]</sup> 本研究では、代表的な電子アクセプターである *p*-ベンゾキノン (BQ) 骨格に電子吸引性のチアジアゾールやトリアゾールを導入した化合物 **1** および **2** に着目し、その分子間配列様式に関する検討を行った (Fig. 1)。これらの化合物では、結晶中における  $\pi$ - $\pi$  相互作用やヘテロ原子間相互作用および水素結合相互作用などにより、多次元的な分子間相互作用の形成が期待できる。両化合物の合成、サイクリックボルタンメトリ (CV) 法による還元電位の決定、単結晶 X 線結晶構造解析による分子配列様式の検討に関する報告を行う。

【実験】化合物 **1** は、既報に従って合成した。<sup>[3]</sup> 化合物 **2** は、ヘキサアミノベンゼンを出発原料とした合成が報告されているが、<sup>[4]</sup> 化合物 **4** に  $\text{NaNO}_2$  を作用させることでアニオン **3** を発生させ、塩酸でプロトン化する手法で合成した (Scheme)。



Scheme 化合物 **1** および **2** の合成。

【結果・考察】黄色単結晶 **1** は昇華法により成長させ、単結晶 X 線結晶構造解析により分子配列様式を決定した (Fig. 2)。化合物 **1** は、結晶中において *b* 軸方向に  $\pi$  積層構造をとり、さらに *a* 軸方向への S~N 接触することで *ab* 平面内にヘリングボーン状にパッキングしていた。また、拡張ヒュッケル法を用いた重なり積分の導出から、化合物 **1** では分子間に三次元的なフロンティア軌道の重なりが存在し、三次元的な伝導パスの形成が確認された。

黄色結晶 **2** · 2H<sub>2</sub>O は、メタノール-水からの再結晶により単結晶を得ることができた (Fig. 3)。化合物 **2** は、*a* 軸方向に  $\pi$  積層構造をとり、*bc* 面内で一次元的な N-H~O= 水素結合ネットワークを形成していた。また、水素結合距離 2.888~3.064 Å で水分子を介した三次元的な水素結合ネットワークが確認された。

Fig. 4 は、化合物 **1**~**3** の CV 測定の結果を示す。化合物 **1** では、-0.3 V および -1.1 V 付近に可逆的な還元波が観察された。一方、化合物 **2** においても、-0.3 V 付近に可逆的な還元波が観察されたが、-1.0 V 付近の還元波は不可逆的であった。両者を比較すると、同程度の電子受容性が確認されたが、チアジアゾール骨格を有する **1** の方が、アニオンラジカルを安定化させるのに有効である事が示唆される。また、アニオン **3** は、-0.7 V 付近に不可逆な還元波を出現させ、比較的電子受容性の高いアニオンであると言える。当日は、結晶構造と電子状態の詳細に関する報告を行う。

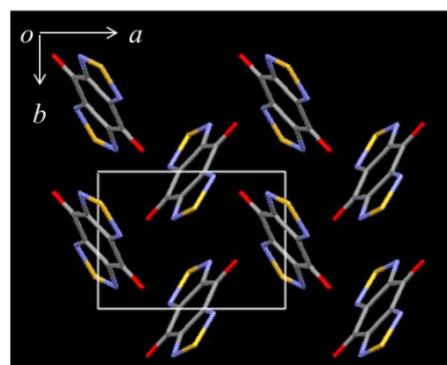


Fig. 2. 化合物 **1** の結晶構造。

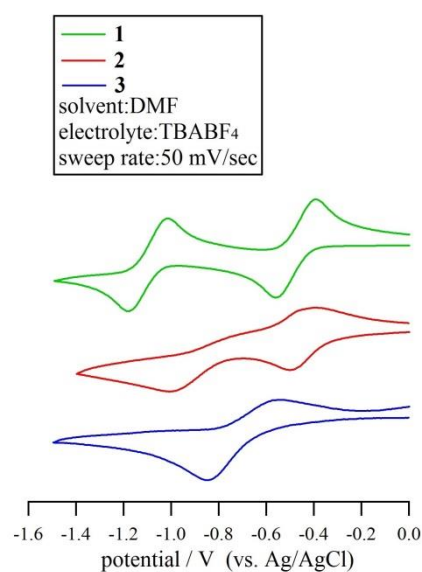
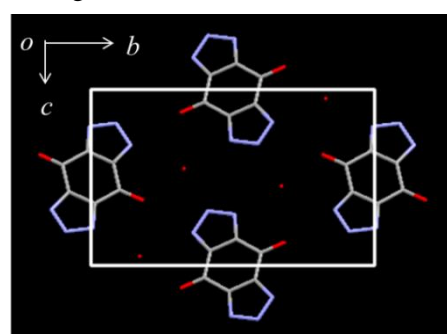


Fig. 4. 化合物 **1**~**3** の CV 測定結果

#### 【参考文献】

- [1] T. Yamamoto, K. Takimiya., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2224
- [2] X. Gao, D. Zhu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3697
- [3] R. Neidlein, W. Ruppel, *et al.*, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 2898
- [4] G. Maier, K. Rademacher, *et al. Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 1957

### 3P-058

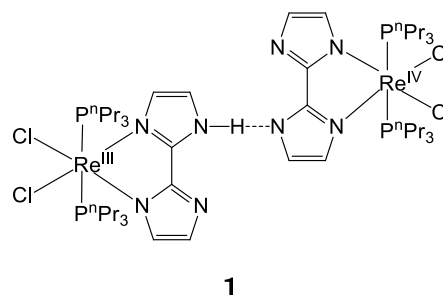
## 水素結合した混合原子価レニウム二核錯体の単結晶および無秩序配向 ESR スペクトルの解析

(阪市大院理<sup>1</sup>・東京理科大院理<sup>2</sup>・FIRST<sup>3</sup>) ○山根健史<sup>1</sup>、佐藤和信<sup>1,3</sup>、杉崎研司<sup>1,3</sup>、豊田和男<sup>1,3</sup>、塩見大輔<sup>1,3</sup>、吉澤真<sup>2</sup>、田所誠<sup>2</sup>、工位武治<sup>1,3</sup>

## Single Crystal and Randomly Oriented ESR Spectra of a Binuclear Rhenium Complex with Hydrogen-Bonded Biimidazolate Ligands in a Mixed-Valence State

(Osaka City University<sup>1</sup>, Tokyo University of Science<sup>2</sup>, FIRST-Quantum Information Processing Project<sup>3</sup>) ○Takeshi Yamane<sup>1</sup>, Kazunobu Sato<sup>1,3</sup>, Kenji Sugisaki<sup>1,3</sup>, Kazuo Toyota<sup>1,3</sup>, Daisuke Shiomi<sup>1,3</sup>, Makoto Yoshizawa<sup>2</sup>, Makoto Tadokoro<sup>2</sup>, and Takeji Takui<sup>1,3</sup>

【序】プロトンと電子の同期移動は、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、多機能性という観点からも注目を集めている。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



[Re<sup>III</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hbim)][Re<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>(P<sup>n</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bim)] **1** の単結晶および無秩序配向 ESR スペクトルの温度依存性を測定し、スペクトルの動的現象の解明を行った。

【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. 4.5.1)[4]を利用して、磁気的パラメータの決定を試みた。

【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、極低温で観測した錯体 **1** の単結晶 ESR スペクトルを示す。単結晶を静磁場中 3 つの直行する軸におい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。3 K での ESR スペク

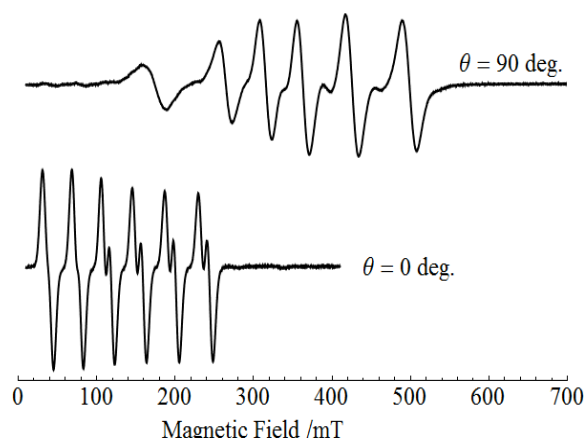


図 1 3.1 K で観測した単結晶 ESR スペクトル

トルには、レニウム金属の核スピン  $I = 5/2$  に由来する 6 本の超微細結合分裂が二種類観測され、極低温において磁氣的に非等価な金属中心を持つ 2 つのレニウム錯体の重ね合わせであることを示した。錯体の X 線結晶構造解析から得られた結晶の対称性から考察すると、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、超微細結合テンソル、及び微細構造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。ヘリウム温度における無秩序配向 ESR スペクトルの解析から、微細構造定数と等方的超微細結合定数はほぼ同じ値を持つことが分かった。

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 で両者が可逆的に合体し、磁氣的に区別することが困難となる。これは、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動的領域のスペクトルに遷移したものと理解できる。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.

## マロン酸イミダゾリウム結晶の局所構造と分子運動

(金沢大院自然<sup>1</sup>, 物質材料研究機構<sup>2</sup>)○千頭和 瑞貴<sup>1</sup>, 海山 剛史<sup>1</sup>, 大橋 竜太郎<sup>1</sup>, 井田 朋智<sup>1</sup>, 水野 元博<sup>1</sup>, 丹所 正孝<sup>2</sup>, 清水 禎<sup>2</sup>**Local Structure and Molecular Motions in Imidazolium Malonate Crystal**(Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>)○Mizuki Chizuwa<sup>1</sup>, Tsuyoshi Umiyama<sup>1</sup>, Ryutaro Ohasi<sup>1</sup>, Tomonori Ida<sup>1</sup>,  
Motohiro Mizuno<sup>1</sup>, Masataka Tansho<sup>2</sup>, Tadashi Shimizu<sup>2</sup>

## 【序】

ジカルボン酸イミダゾリウムは、結晶でありながら比較的高いプロトン伝導性を示すことが知られている<sup>[1]</sup>。これらの結晶では、イミダゾールとジカルボン酸が水素結合でつながり、二次元のネットワークを形成している。プロトン伝導はこの水素結合ネットワークを介して起こっていると考えられるが、詳細なメカニズムは分かっていない。

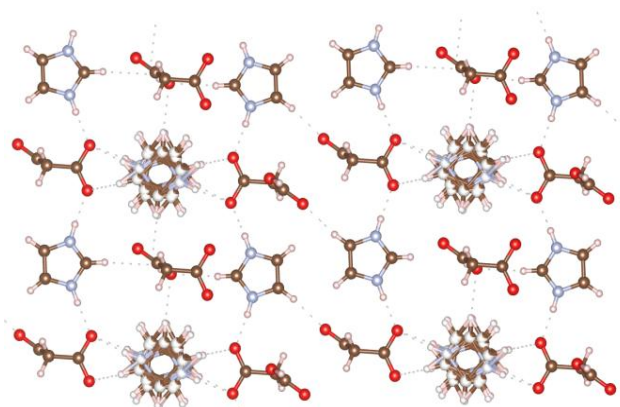
Fig. 1 マロン酸イミダゾリウムの結晶構造<sup>[1]</sup>

Fig.1 にマロン酸イミダゾリウムの結晶構造を示す。ジカルボン酸イミダゾリウム結晶のうちマロン酸イミダゾリウム結晶のみにイミダゾールのディスオーダーが観測されており、オーダー状態のイミダゾールとディスオーダー状態のイミダゾールの存在比は 2:1 である。本研究では、固体 NMR を用いてマロン酸イミダゾリウムの局所構造と分子運動について調べ、プロトン伝導のメカニズムを考察した。

## 【実験】

固体高分解能 <sup>13</sup>C NMR スペクトルは JEOL ECA-500 分光器を用い、共鳴周波数 <sup>13</sup>C:125.764 MHz、<sup>1</sup>H :500.157MHz で測定した。<sup>2</sup>H NMR はイミダゾールの炭素と結合した水素が重水素化された試料を調製し、JEOL ECA-300 分光器を用い、共鳴周波数 45.282 MHz で測定した。<sup>2</sup>H NMR スペクトルの測定は Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill (QCPMG) 法を用いた。

## 【結果・考察】

Fig. 2 に 300 K でのマロン酸イミダゾリウムのイミダゾール部分の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを示す。シミュレーション a, b の 2 種類のローレンツ線形を強度比 2:1 で足し合わせることで、イミダゾール部分のスペクトルをよく再現することができた。a と b の強度比がオーダー状態のイミダゾールとディスオーダー状態のイミダゾールの存在比と一致することから、a がディスオーダー構造のイミダゾール、b がオーダー構造のイミダゾールのスペクトルに対応すると考えられる。

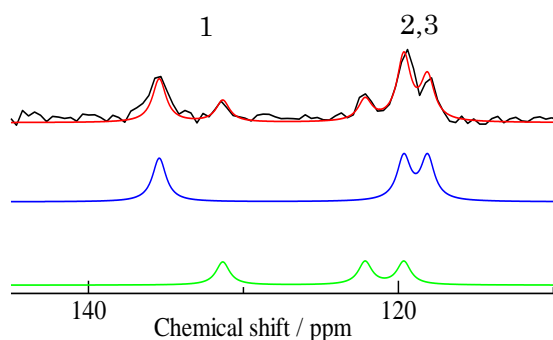


Fig. 2  $^{13}\text{C}$  NMR 実測スペクトルとシミュレーション

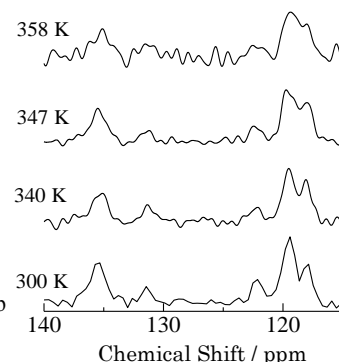
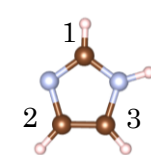


Fig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの温度変化

Fig.3 にイミダゾール部分の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの温度変化を示す。温度が上昇するにつれてピーク全体がブロードになっており、高温ではイミダゾールの分子運動が激しくなっていることが示唆される。スペクトル全体の線幅が一様に変化しているため、 $^{13}\text{C}$  NMR ではオーダー、ディスオーダー間における運動の差は見られない。

Fig. 4 に  $^2\text{H}$  QCPMG NMR スペクトルの温度変化を示す。温度上昇に伴い、各ピークの線幅は徐々に減少した。各温度に対してイミダゾールの擬 5 回軸周りの小角回転運動(Fig.5)を取り入れたシミュレーションで、スペクトルの解析を行った。シミュレーションの結果、振動の角度が  $\theta = 6^\circ$  であり、運動の速さは  $10^7 \sim 10^8$  Hz であることが分かった (Fig.4(b),(c))。また、シミュレーションで得られた小角回転運動の速さ  $k$  のアレニウスプロットから活性化エネルギーを見積もると、110 kJ/mol となった。

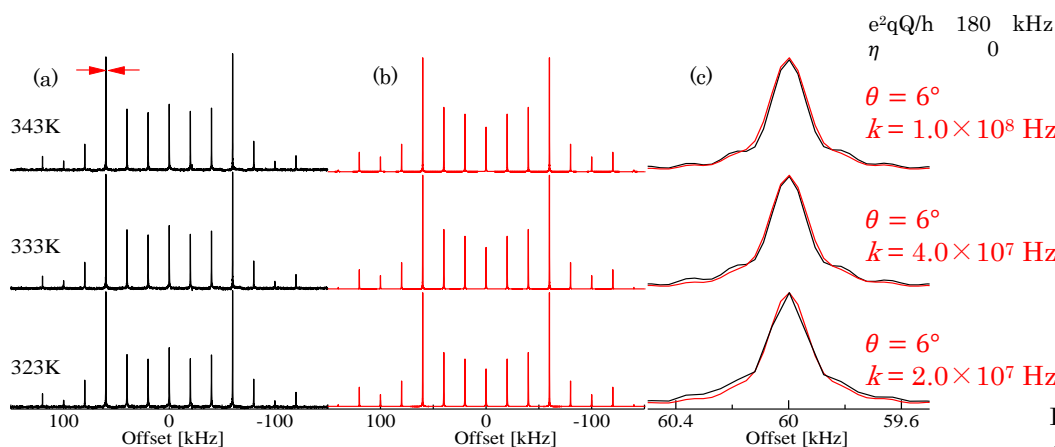


Fig. 4  $^2\text{H}$  NMR QCPMG スペクトル (a) 実測スペクトル (b) シミュレーション (c)60kHz 付近(矢印)のピーク拡大図(黒：実測 赤：シミュレーション)

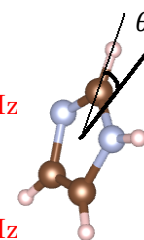


Fig.5 イミダゾールの小角回転運動

#### 【参考文献】

- [1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mat. Sci. Pol.*, **24**, 245 (2006)
- [2] Samantha K. Callear and Michael B. Hursthouse, *Crystal Structure Report Archive*, National Crystallography Service, University of Southampton, 2008, DOI: 10.3737/ecrystals.chem.soton.ac.uk/610

## 二価イオンを用いた新規柔粘性イオン結晶の開発

(横浜市大院) ○平川 悟, 本多 尚

New ionic plastic crystals formed by divalent ions  
in a new class of plastic crystals

(Yokohama City Univ.) ○Satoru Hirakawa, Hisashi Honda

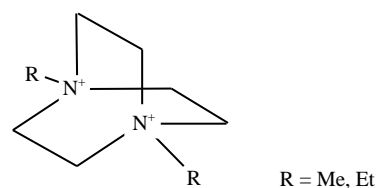
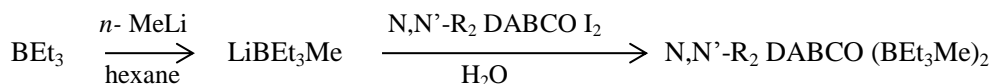
【序論】柔粘性結晶は、固体と液体の中間相であり、分子が位置規則性を持ちながら、その配向がディスオーダーしている物質である。そのため、分子は高い運動性を持っており、固体状態であるにもかかわらず、分子は自己拡散運動および等方回転運動をしている。特に柔粘性

イオン結晶の場合、固体状態でイオン拡散が起きるため、固体イオン伝導体としての応用が期待されている。これまで、球状イオン同士の組み合わせによる柔粘性イオン結晶の報告例はほとんどなかったが、本研究室では  $\text{NR}_4\text{BEt}_3\text{Me}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ ) が柔粘性結晶相を有することを発見した<sup>(1)</sup>。しかし、この化合物は、カチオンとアニオンの炭素鎖の引掛かりにより等方回転運動が阻害されているので、陽イオンの炭素鎖を長くすると柔粘性結晶相を持たなかった。一方、カチオンに籠型イオンである 1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2,2,2]octane ( $\text{N-R DABCO}$  :  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) を導入したところ、イオンの運動性が向上した柔粘性イオン結晶を得ることができた<sup>(2)</sup>。

これまで、二価のイオンを用いた柔粘性イオン結晶の報告例はほとんどない。DABCO は、合成により二価の DABCO イオン(図 1)を得ることが可能なので、本研究では、運動性の高かった DABCO イオンを用い、二価のイオンを含む新規柔粘性イオン結晶の開発を試みた。

【実験】窒素雰囲気下で Schem. 1 に従い  $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{ DABCO} (\text{BEt}_3\text{Me})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) の合成を行った。得られた試料は、DSC・粉末 XRD・固体 NMR 測定を行い、その物性を調べた。DSC 測定は、島津製作所社製 DSC-60 を用いて、昇温速度  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で行った。NMR 測定には、Bruker 社製 Avance 600 (14.10 T) を用いた。

【結果・考察】DSC 測定の結果を図 2 に示す。柔粘性結晶は固相間相転移で大きな自由度を獲得するため、融解のエントロピー変化が小さくなることが知られている。両化合物ともに、240 ~ 260 K に固相間相転移によるピークが観測され、大きなエントロピー変化を伴うことがわかった。したがって、両化合物ともに室温よりも低い温度で大きな自由度を獲得していると考えられる。しかし、温度を上げると分解してしまったため、融解のエントロピー変化を求めることができない

図 1  $[\text{N,N}'\text{-R}_2\text{ DABCO}]^{2+}$  の構造式Schem. 1  $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{ DABCO} (\text{BEt}_3\text{Me})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) の合成経路

かった。そこで、各イオンの運動性を調べるために固体 NMR 測定を行った。固体  $^1\text{H}$  NMR の測定結果を図 3 に示す。

通常、固体 NMR は溶液 NMR とは異なり、双極子相互作用などの影響によりブロードなスペクトルが得られる。しかし、分子が回転運動など振幅の大きな運動をしていると、線幅の原因となる相互作用が平均化され、シャープなスペクトルが得られる。図 3 の  $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO I}_2$  と  $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  の固体  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを比較すると、 $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  の方がシャープであることがわかる。したがって、 $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO I}_2$  に比べ、 $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  では各イオンの運動性が高いと考えられる。また、 $\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  でも同様の結果が得られた。

次に、固体  $^{13}\text{C}$  NMR の測定結果を図 4 に示す。スペクトルの形状から  $\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  と  $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  の両化合物において、ケミカルシフトの異方性が平均化されていることが分かる。よって、アニオンは等方回転運動していると考えられる。一方、カチオンのピークはブロードであり、ケミカルシフトの異方性が平均化されていないため運動性は低いと考えられる。

以上の結果から、 $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) は、カチオンの運動性は低いが、二価のイオンを含んでいるにもかかわらず、室温を含む広い温度領域でアニオンが高い運動性を持っていることが明らかになった。

- 【参考文献】 (1) T. Hayasaki, H. Honda, and S. Hirakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2013).  
 (2) 平川, 本多, 早崎, 第 51 回 NMR 討論会, P103 (2012)

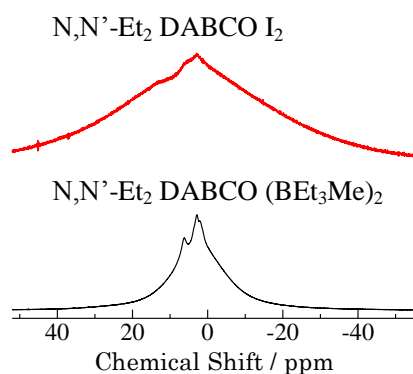


図 3  $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO I}_2$  と  $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  の固体  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

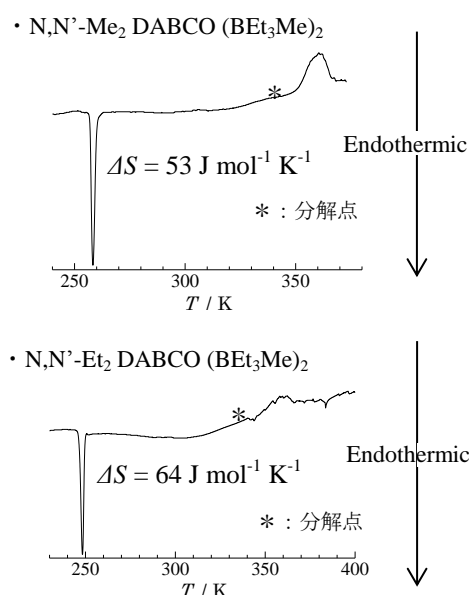


図 2  $\text{N,N}'\text{-R}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  の DSC 測定結果

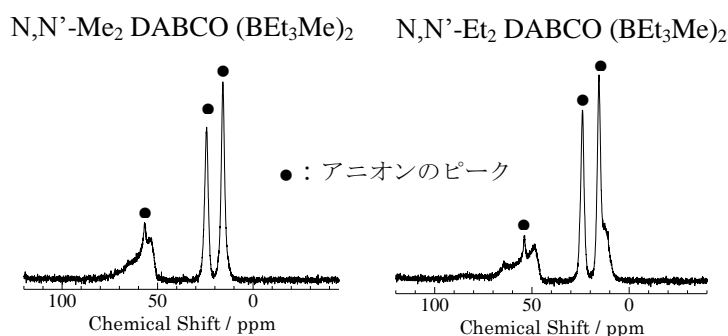


図 4  $\text{N,N}'\text{-Me}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  と  $\text{N,N}'\text{-Et}_2\text{DABCO (BEt}_3\text{Me)}_2$  の固体  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル