3P051

新規含長鎖原子価互変異性錯体の合成と双安定制御

（中大理工）○千田 真弓，脇坂 聖憲，松本 剛，張 浩徹

Synthesis and bistability control of valence tautomeric cobalt complex possessing long alkyl chains

(Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ.) ○Mayumi Chida, Masanori Wakizaka, Takeshi Matsumoto, Ho-Chol Chang

[序] 二つの異なる電子状態の変換は情報記憶装置やスイッチなどの分子システムの発展に寄与するとして注目を集めている。我々が着目している原子価互変異性（VT）錯体は温度などの外部刺激により以下に示す分子内電荷分布の異なる二つの互変異性体間の変換を発現し、発色や磁化率の変化が生じる（図１, Eq.1）。[1]

$[Co^{III}(DTBSQ)(DTBCat)(L)_2]$ (*ls*-$[Co^{III}]$) ⇋ $[Co^{II}(DTBSQ)_2(L)_2]$ (*hs*-$[Co^{II}]$) Eq.1

(DTBSQ = 3,6-di-*tert*-butyl semiquinonato, Cat = catecholato)

本グループではこれまでに VT 錯体にアルキル鎖を導入した $[Co(C\mathit{n}Opy)_2(3,6\text{-}DTBQ)_2]$ (**C*n*Opy** = 3,5-dialkoxy($C_nH_{2n+1}O$-; *n* = 9, 12, 17)pyridine, 3,6-DTBQ = 3,6-di-*tert*-butyl semiquinonato/catecholato)錯体が、アルキル鎖長に依存した分子/マクロ相の同期変換を実現し、アルキル鎖の伸張に伴い相転移温度が低下することを明らかにしている。[2] 更に、アルキル鎖に水素結合部位を導入した$[Co(C9Espy)_2(3,6\text{-}DTBQ)_2]$ (**CoC9Espy**) (C9Espy = dinonyl-pyridine-3,5-dicarboxylate)では多形結晶により二重融解することを報告している。[3] 本研究では **CoC*n*Espy** においてアルキル鎖長を C9 から C17 に伸張した新規錯体を合成し、その構造及び VT 特性について明らかにしたので報告する。

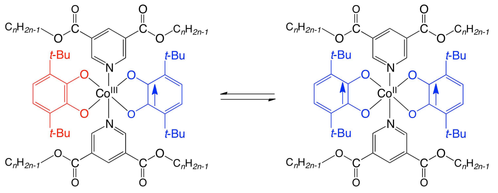


図 1. 原子価互変異性体のスキーム

[実験] 一当量の $Co_2(CO)_8$、四当量の C17Espy 及び四当量の 3,6-DTBBQ をトルエン中で三時間加熱還流した。得られた紫色生成物をトルエン/アセトニトリル混合溶媒中から室温で再結晶化することにより、$[Co(C17Espy)_2(3,6\text{-}DTBQ)_2]$ (**CoC17Espy**)を収率64％で紫色結晶として得た。

[結果と考察] 新たに合成した **CoC17Espy** の紫色結晶の–180 ˚C における構造を図 2 に示す。Co 原子は同一平面上にある二つのジオキソレン及び軸位の二つの **C17Espy** を含む六配位八面体型構造をしている（図 2a,b)。Co は対称中心に位置し、二つのジオキソレン配位子は結晶学的に等価である。しかし Co–O の分子内結合長が 1.881(5) 及び 1.878(5) Å であり既報の **CoC9Espy**(*ls*-[Co^{III}]) の 1.868(2)及び 1.860(2) Å との比較、及び固体の吸収スペクトル（図 3）に示す様に 2600 nm 付近に IVCT（原子価間電荷移動遷移）バンドが見られることから、[Co^{III}(DTBSQ)(DTBCat)$(C17Espy)_2$] (*ls*-[Co^{III}])であると帰属した。この分子は VT コアが *ab* 平面内に集積し、アルキル鎖層と layer-by-layer 構造を形成している（図 2c)。集積構造を **CoC9Espy** と比較すると、二分子間で水素結合し一次元構造をしている **CoC9Espy** の K2 相と類似した構造であると考えられる。また、**CoC17Espy** に対する DSC 曲線を図 4 に示す。偏光顕微鏡測定と組み合わせると、1st heating 過程では、71.81 及び 73.70 ˚C の小さな吸熱過程を経て 77.69 ˚C で大きな吸熱ピークを示しながら、紫色結晶から *hs*-[Co^{II}]種である緑色液体へと変化した。1st cooling では 56.65 ℃で大きな発熱ピークとともに紫色結晶が発現した。2nd heating では 74.52 ˚C で再び緑色の液体に変化し、さらに 2nd cooling では 55.95℃で再び紫色結晶が発現した。**CoC9Espy** と類似した熱的挙動が観測されたものの、融点が **CoC17Espy** では 77.69 ˚C 付近に対し、**CoC9Espy** では 89.45 ˚C であり、アルキル鎖長の伸張により融点及び VT 発現温度が低下していることが明らかとなった。当日はこの錯体の VT 特性の詳細を報告する予定である。

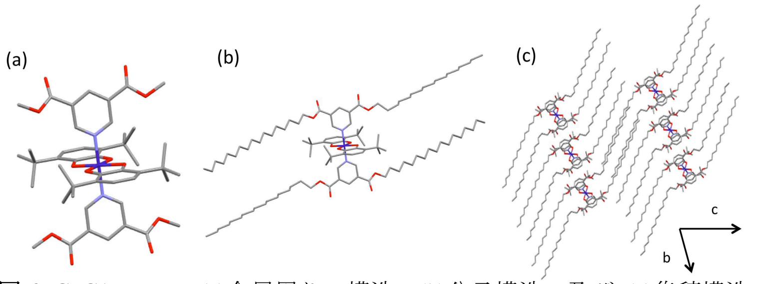


図 **2.** CoC17Espy の(a)金属周りの構造、(b)分子構造、及び (c)集積構造

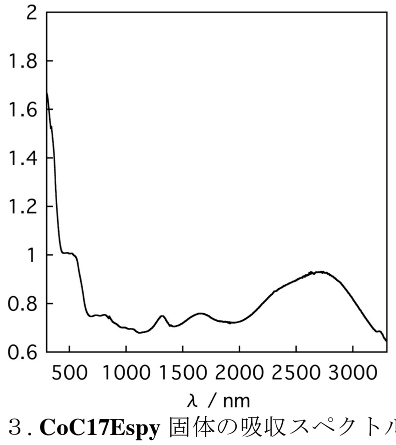


図３. **CoC17Espy** 固体の吸収スペクトル（室温）

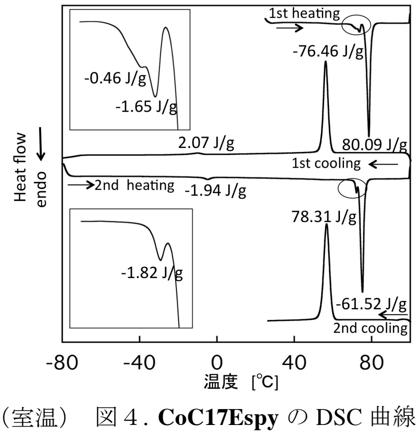


図４. **CoC17Espy** の DSC 曲線

[参考文献]

1. R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4951.

2. D. Kiriya, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5515.

3. D. Kiriya, H.-C. Chang, K. Nakamura, D. Tanaka, K. Yoneda, S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1980.

3P052

結晶多形を選別したサリチリデンアニリン誘導体の光異性化：分子間相互作用が無輻射遷移に及ぼす効果

（九大院・理 [1]、広大院・教育 [2]）○中川原友弥 [1]、古川一輝 [1]、網本貴一 [2]、関谷博 [1]

Polymorphs-selected photoisomerization of salicylideneanine derivatives: Effects of intermolecular interaction on the nonradiative processes

(Kyushu Univ.[1], Hiroshima Univ.[2])

○Tomoya Nakagawara[1], Kazuki Furukawa[1], Kiichi Amimoto[2], Hiroshi Sekiya[1]

【序論】結晶中では光励起による分子構造変化が阻害されるため, 溶液中とは異なる結晶に特有な分子の挙動が観測されることが期待される. サリチリデンアニリン誘導体である *N*-(5-methyl－salicylidene)-4-ethylaniline (MSEA) と *N*-(5-methylsalicylidene) aniline (MSA)にはそれぞれ 2 種類の結晶多形が存在することを発見した. MSEA，MSA 共に，α 形結晶では平面型の分子がヘリングボーン配列し π-スタッキングしながら積層した構造をとっている．一方，β 形結晶では非平面型の分子によって形成されたシートが積層した構造をとっている．本研究では MSEA，MSA それぞれの α 形結晶と β 形結晶を選別した蛍光分光を行い, 結晶多形の分子間相互作用の違いが光異性化に及ぼす効果について調査をした.

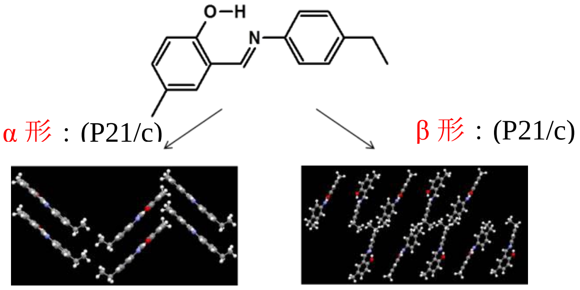


Fig.1 MSEA の分子構造と結晶構造

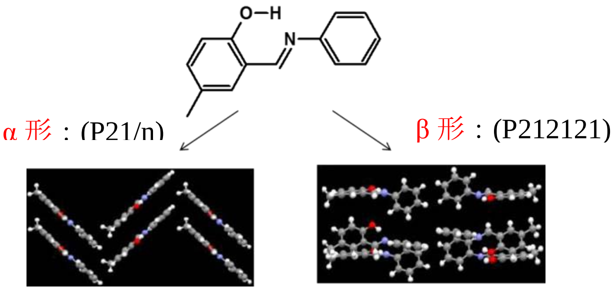
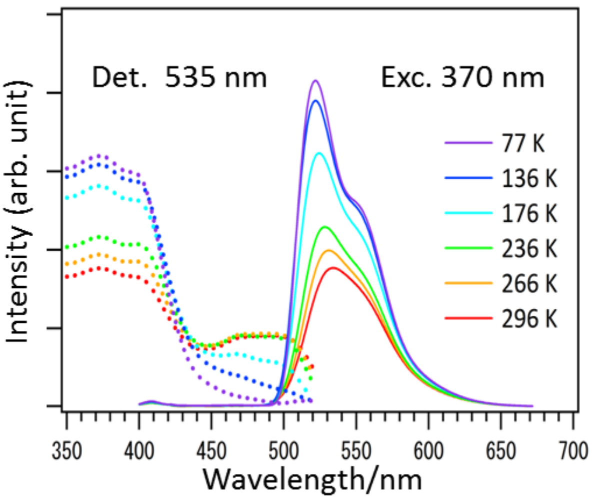


Fig.2 MSA の分子構造と結晶構造

【実験】キセノンランプを励起光源とし 77 K~296 K の温度範囲で蛍光励起スペクトル，蛍光励起 (FE) スペクトルの測定を行った．また，絶対 PL 量子収率測定装置を用いて蛍光量子収率 (φ)を，ピコ秒蛍光寿命測定装置を用いて蛍光寿命 (τ) を測定した.

【結果･考察】MSEA の α 形結晶と β 形結晶の FE スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化を Fig.3 に示す．α 形結晶の FE スペクトルには二つのピーク (380 nm, 490 nm)，蛍光スペクトルには励起波長からレッドシフトしたピークが 530 nm に観測されている．レッドシフトが著しく大きいことから, 蛍光スペクトルのピークは enol 型分子の励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)によって生じ

る cis-keto 型の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に帰属した. FE スペクトルの二つのピークは，短波長側が enol 型，短波長側が cis-keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属され，どちらのピークを励起した場合も類似した蛍光スペクトルが得られた．温度の低下に伴い enol 型の吸収ピーク強度が増加し，cis-keto 型の吸収ピーク強度が低下している．この結果は，基底状態において enol 型と cis-keto 型は熱平衡の状態で存在していることを示している．β 形結晶の蛍光スペクトルはα形結晶と類似しているが，FE スペクトルに cis-keto 型の吸収ピークは観測されない.



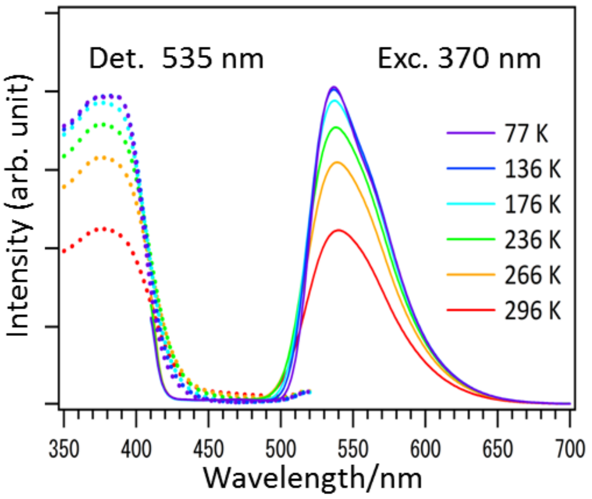


Fig.3 MSEA 結晶の FE スペクトル，蛍光スペクトルの温度変化（上：α 形結晶，下：β 形結晶）

MSEA の蛍光量子収率（φ）の値は，α 形結晶と β 形結晶で大きく異なる. 400 nm 励起における α 形結晶の φ 値は 0.30 であるのに対し，β 形結晶の φ 値は 0.09 であった．また，それぞれの結晶多形において enol 型を励起したとき（励起波長 400 nm）と，cis-keto 型を励起したとき(励起波長 480 nm）の φ 値が実験誤差内で一致した．この結果は，光励起後の S_1-enol 状態の失活過程として ESIPT が支配的であることを示唆している．φ と蛍光寿命（τ）の値から，S_1-ket o 状態における無輻射遷移速度定数（k_{nr}）を求めたところ α 形結晶の k_{nr} は 0.20 ns^{-1}，β 形結晶の k_{nr} は 0.61 ns^{-1} であった．また，MSA の k_{nr} を同様にして求めると α 形結晶の k_{nr} は 0.31 ns^{-1}，β 形結晶の k_{nr} は 1.96 ns^{-1} であった.

S_1-keto 状態から T_1-keto 状態への項間交差や S_0-keto 状態への内部転換の速度定数の多形依存性は小さいと推察される．*N*-salicylidneaniline(SA)の理論研究から，cis 形の S_1-keto から trans 形への異性化が起こることが報告されている． SA の置換体である MSEA や MSA においても S_1-keto 状態において cis-trans 異性化が起こると考えられる. α 形結晶においては分子がスタックして配列しているため，S_1-keto 状態において cis 型から trans 型への構造変化が妨げられるためにポテンシャル障壁が生じる．その結果，α 型結晶の k_{nr} は β 型結晶の k_{nr} より大きい値を示す．また，MSEA と MSA の α 型結晶, β 型結晶同士を比較すると MSEA の k_{nr} が MSA の k_{nr} より大きい. これは, MSEA はアニリン環に導入されたエチル基によって，結晶中では MSA と比べて分子が密に配列し，cis-trans 異性化反応の障壁が高くなるためと考えられる．本研究から，結晶構造の違いが MSEA と MSA の cis-trans 異性化反応に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった.

3P053

シアン化白金酸カリウムの蛍光スペクトルの圧力効果

（室蘭工業大学）○武田　圭生，山田将大，大野　郁，林　純一，関根ちひろ

Effects of high pressure on the luminescence spectra of potassium cyanoplatinate

(Muroran Institute of Technology)○Keiki Takeda, Masahiro Yamada, Kaoru Ohno, Junichi Hayashi, Chihiro Sekine

1.　はじめに

テトラシアノ白金錯体はハロゲン化により部分酸化させることで導電性を付与する研究が展開された化合物であるとともに，古くから知られた蛍光体である．この錯体の中核をなすシアン化白金酸塩は白金イオンが平面上に四方をシアノ基に囲まれており，白金イオンを中心に回転しながら積み重なる特徴的なカラム構造を持つ．また，中心の白金イオンは直鎖状に連なった一次元構造を持つ．鎖の間の間隔は十分に離れ，その間にアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンとH_2Oが配置されている．この錯体は紫外線照射により強い蛍光を示し，白金イオンを中心に積層している構造から大きな圧力効果が期待できる．過去には類似構造を持つ錯体の白金イオン間距離を主体とした蛍光ピークの圧力効果に関する研究が行われており，加圧すると白金イオン間距離が減少し，蛍光ピークは長波長側へ移動することが報告されている．白金イオン間距離は電子状態に大きな影響を及ぼすが，配位子間の距離も含めて総合的に考える必要がある．今回は上記のような構造を持つシアン化白金酸カリウム$K_2Pt(CN)_4\cdot H_2O$の発光・吸収スペクトルと構造の圧力効果について詳細に研究した．

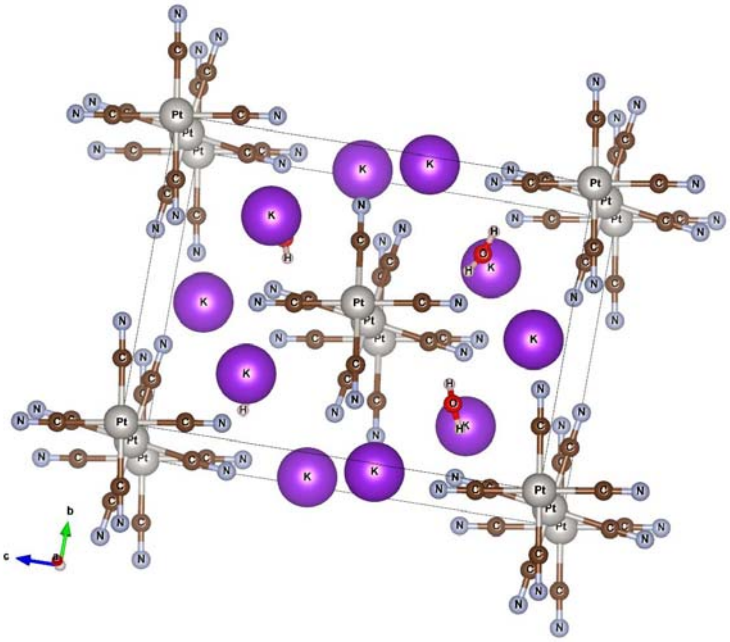


図１　シアン化白金酸カリウム$K_2Pt(CN)_4\cdot H_2O$の結晶構造

2.　実験方法

高圧下の実験はダイヤモンドアンビルセルを使用して行った．ダイヤモンドはTypeⅠであるが短波長側が350nmまで透過するものを選択した．アンビルは先端径がφ500μmのものを使用し，厚さ250μmの金属ガスケットSUS301にφ250μmの穴を開けて試料室とした．圧力媒体は揮発性の高いアルコールが用いられるが，試料がメタノールに可溶なためダフニーオイル(Daphne

7373)を用いた．約5GPaまで加圧・減圧過程の測定を行った．蛍光スペクトルの励起光源には365nmのUV-LEDを使用し，吸収スペクトルの光源はキセノンランプを用いた．発光の様子および発光・吸収スペクトルを顕微測光装置で測定した．高圧下粉末X線回折実験は高エネルギー加速器研究機構 PF BL-18Cにおいて軌道放射光を利用して行った．波長0.618Åの単色X線を使用し，検出器はイメージングプレートを用いた．

3. 結果と考察

透過光を当てて加圧中の結晶の色を観察すると，加圧過程においては黄→紫→青→緑と変化を示した．減圧過程では緑→青→紫→黄と加圧過程と逆に可逆的な変化を示した．しかし，紫外線を照射しながら発光色を観察すると不可逆的な変化を示した．具体的には加圧に伴い発光色は水色から赤色へと変化した．減圧過程では赤→橙→黄→水色と変化した．発光強度については加圧とともに徐々に暗くなる．蛍光スペクトルでは大気圧下において450nmと520nmに発光ピークが観測される．図2に示したように，これらのピークは加圧すると長波長側へシフトした．長波長側のピークは短波長側のピークと比較すると波長シフト量が大きい．特に長波長側の発光ピーク波長が0.8GPa付近で急峻にレッドシフトすることを見出した．これらは発光色の圧力変化と密接に関係している．高圧下における$K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$の粉末X線回折図形を図３に示す．加圧すると回折線は体積の減少を反映して高角度側へシフトする．特に，白金原子が並んだa軸が最も縮んでいた．さらに加圧すると0.85GPaで多数の新しい回折線を見出した．これはこの圧力で結晶構造相転移が起こったことを示していると思われる．この変化は可逆的であり，大気圧まで減圧すると元の構造に戻った．加圧過程と減圧過程における発光色変化の違いは，結晶構造の変化と密接に関係している．

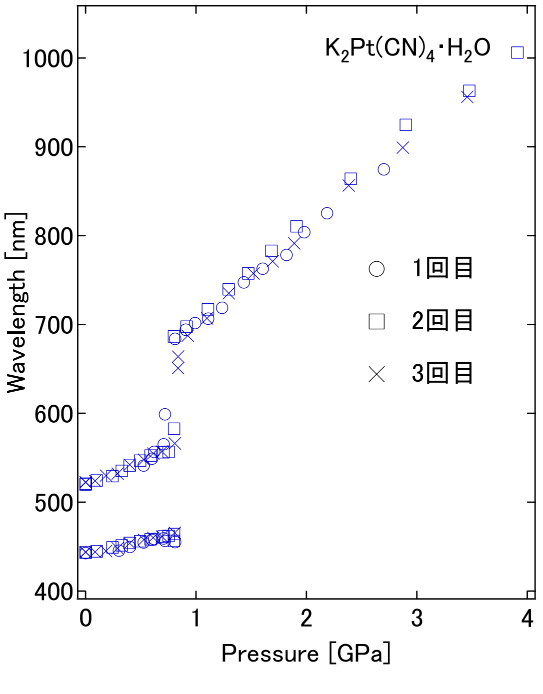


図２　加圧過程における$K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$の発光ピークの圧力依存性

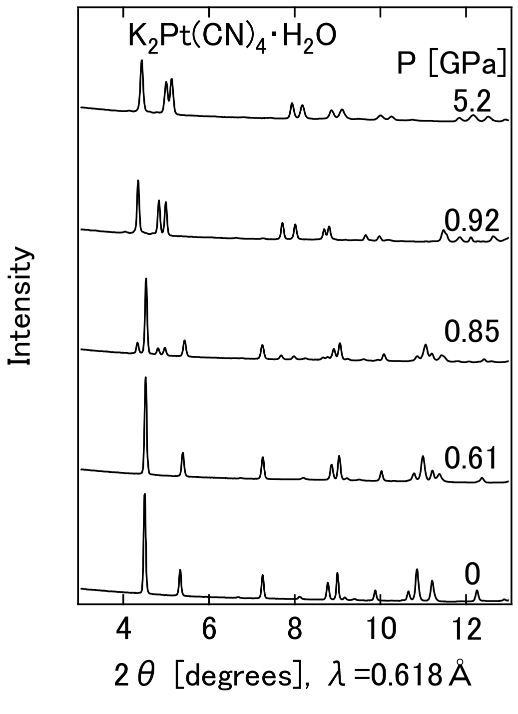


図３　高圧下における$K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$の粉末X線回折

3P054

ストリークカメラとファイバーバンドルを用いた 多焦点ピコ秒時間分解けい光顕微鏡によるけい光寿命イメージング

(学習院大・理) ○滝沢隆介、髙屋智久、岩田耕一

Fluorescence lifetime imaging by multi-focus picosecond time-resolved fluorescence microscope with streak camera and fiber bundle

(Gakushuin Univ.) ○Ryusuke Takizawa, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序論】

空間的に異なる複数の点で同時にけい光寿命を測定することができれば、不均一な構造を持つ試料の特性を調べる際の効率が飛躍的に高まる。本研究では、光ファイバーバンドルを用いて試料の複数の箇所からのけい光減衰曲線を一度にストリークカメラで検出する多焦点ピコ秒時間分解けい光顕微鏡を開発した。また、36 点の同時測定を行うことにより得られたけい光寿命を格子上に配置することで、けい光寿命分布のイメージングを試みた。

【実験】

既存の顕微鏡を改造して多焦点ピコ秒時間分解けい光顕微鏡を製作した（図1）。ピコ秒パルスレーザー（波長376 nm、パルス幅64 ps、繰り返し50 kHz）で試料を光励起し、試料から放出されたけい光を対物レンズ（×40 または ×100）で集光した。このけい光が結像される位置に光ファイバーのバンドル（6本×6本、125 µm間隔）を設置してけい光像を受光した。光ファイバーから出たけい光をカメラレンズ（50 mm、f/1.4）によって集光し、結像される位置に設置したストリークカメラに入射した。ストリークカメラ側では光ファイバーの配列を1本×36本に再構成した。36本分のファイバーからのけい光の強度の時間変化をストリークカメラで測定した。

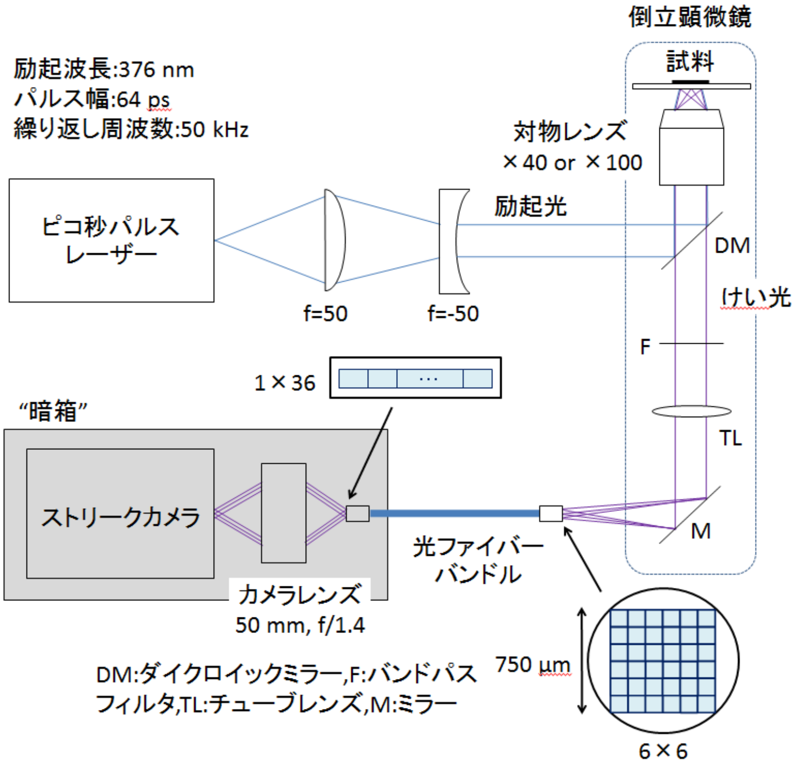


図 1　多焦点ピコ秒時間分解けい光顕微鏡

【結果・考察】

多焦点ピコ秒時間分解けい光顕微鏡で測定を行うと、縦方向が遅延時間、横方向がファイバーの配列を示す画像（図2）を得ることができる。図中の数字は光ファイバーの番号を示す。図から、顕微鏡下の36点でのけい光寿命を同時に測定することに成功したことが分かる。図3は36本のファイバーのうち異なる4本のファイバーにおけるけい光の減衰を表した曲線である。この図から複数のファイバーで異なるけい光寿命を同時に測定できていることがわかる。けい光減衰曲線に単一指数関数を当てはめてけい光寿命を求めたところ4.2～5.1 nsとなった。単一光子計数法を用いた際のシクロヘキサン中のアントラセンのけい光寿命は4.94±0.07 ns[1)]と報告されており、本研究で開発した装置を用いて測定されたけい光寿命とほぼ一致している。図4の領域におけるけい光寿命を6×6の格子状に配置すると図5のようなイメージング画像が得られた。図5よりけい光寿命の分布を読み取ることができた。ファイバー間隔は125 µmであり測定の際に用いた対物レンズの倍率は100倍であることから、空間分解能は1.25 µmであると評価した。各ファイバーにおけるけい光の減衰曲線を解析して、顕微鏡下のそれぞれの位置でのけい光寿命を求めることができた。

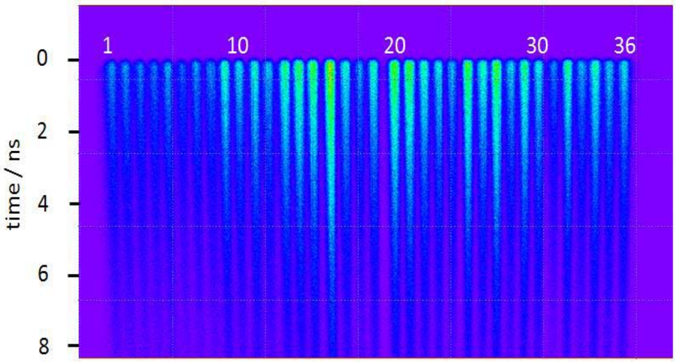


図 2　アントラセン結晶からのけい光信号の時間変化. 数字は光ファイバーの番号

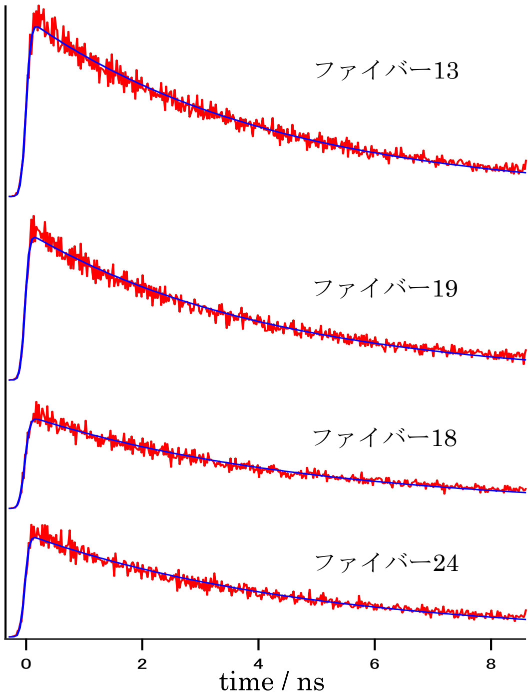


図　3　異なるファイバーにおけるアントラセンけい光減衰曲線の例

図 4 アントラセン結晶の光学像

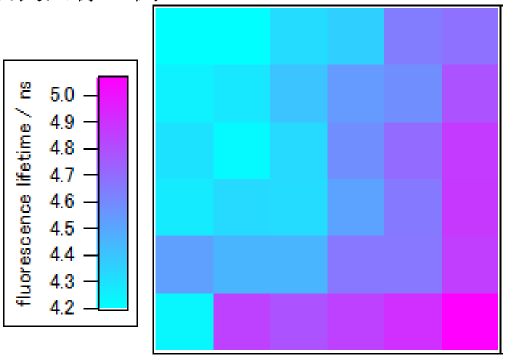


図 5　けい光寿命の 6×6 イメージング画像

【参考文献】

1)Paul R.Hartig, Kenneth Sauer, C.C. Lo, Branko Leskovar, Rev. Sci. Instrum. **47**,1122 (1976).

3P055

セバシン酸イミダゾリウム結晶における分子運動とプロトン伝導性

（金沢大院・自然）　○山岸 諒，大橋 竜太郎，井田 朋智，水野 元博

Molecular Motion and Proton Conductivity in Imidazolium Sebacate Crystal

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)
○Ryo Yamagishi, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

近年、燃料電池の電解質材料として固体の高プロトン伝導体が注目を集めており、イミダゾールを含む多様な固体高プロトン伝導物質についての研究が行われている。イミダゾール系の高プロトン伝導物質には水素結合を介したプロトン伝導により高い伝導性を示すものがあり、水素結合を形成しやすいジカルボン酸とイミダゾールから成るジカルボン酸イミダゾリウム塩も、有機結晶としては高いプロトン伝導性を示すことが知られている。このジカルボン酸イミダゾリウム塩結晶の 1 つ、セバシン酸イミダゾリウム塩はイミダゾール分子とセバシン酸分子を 2 : 3 の比率で含み、333K 付近で約 10^{-3} S/cm のプロトン伝導性を示すことが報告されているが[1]、その詳細なプロトン伝導機構はわかっていない。そこで、本研究では固体 NMR を用いてセバシン酸イミダゾリウム結晶中の分子運動を解析し、プロトン伝導性との関係を考察することを目的とした。

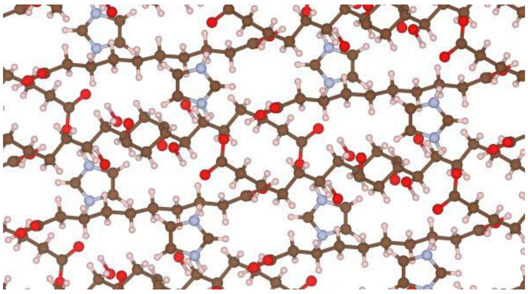


Fig.1　セバシン酸イミダゾリウム塩の結晶構造[2][3]

【実験】

セバシン酸イミダゾリウム試料はイミダゾールとセバシン酸を、それぞれ無水酢酸エチルに溶解させて混合することで得た。セバシン酸イミダゾリウムは調製の条件を変えることにより、イミダゾール分子とセバシン酸分子が 2 : 3 の比率で含まれる試料と 1 : 1 の比率で含まれる試料を得ることができた。^{2}H NMR 測定に使用した試料は、炭素と結合した水素のみを重水素に置換したイミダゾール(Fig.2)を用いて調製した。

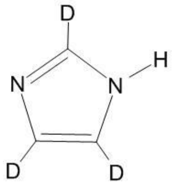


Fig.2 d_3-imidazole

DSC 測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230、電気伝導率測定は Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システム、固体 ^{2}H NMR 測定は JEOL ECA-300 を用いて共鳴周波数 45.282MHz で行った。

【結果・考察】

<u>DSC 測定</u>

Fig.3 に昇温時の 1 : 1 の結晶の DSC 測定結果を示す。323K と 355K に熱異常が観測された。323K の熱異常はこの温度に固相間の相転移が存在することを示唆している。また 355K の熱異常は融解によるものである。

2 : 3 の結晶は、融解による熱異常のみが観測された。

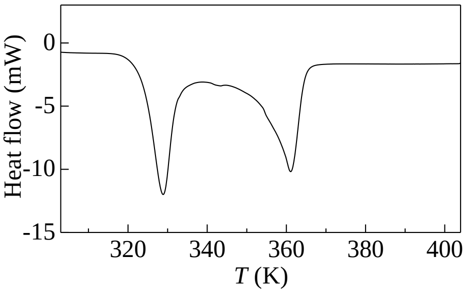


Fig.3　DSC の測定結果

電気伝導率測定

Fig.4 に 1:1 の試料の電気伝導率の温度依存性を示す。DSC 測定において熱異常が観測された 323K 付近で電気伝導率が急激に増大し、高温相では 10^{-4} S/cm 以上の伝導率を示した。

2 : 3 の試料は融点付近の 366K まで昇温して測定したが、電気伝導率は 10^{-6} S/cm 程度であった。

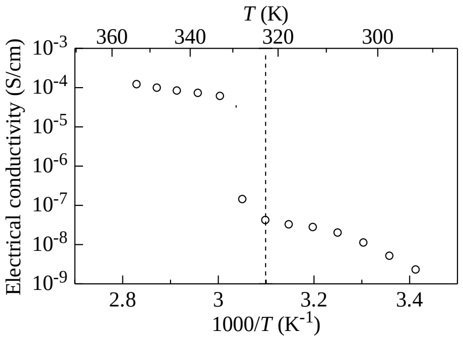


Fig.4 電気伝導率の温度変化

^{2}H NMR 測定

Fig.5 に 1 : 1 の試料の固体 ^{2}H NMR スペクトルの温度変化を示す。低温相ではブロードな線形のみが観測された。相転移点付近でシャープな成分が現れ、高温相ではシャープな成分が支配的であった。ブロードな線形は結晶中の静止状態のイミダゾール分子、シャープな成分は速い等方回転運動をするイミダゾール分子に対応する。Fig.6(a)と(b)はそれぞれイミダゾールの静止状態と速い等方回転を起こしたときのシミュレーションスペクトルである。この 2 つの成分の足し合わせで各温度の実測スペクトルをフィッティングし、Fig.5 中に示した(赤線)。

フィッティングで得られたシャープな成分の存在比を Fig.7 に示す。315K 以上では温度上昇に伴って速い等方回転運動をするイミダゾール分子が急増することがわかる。

以上の測定結果から、セバシン酸イミダゾリウム結晶中では低温相から高温相への相転移に伴い、等方回転運動をするイミダゾール分子が増加することで、高いプロトン伝導性を示すようになると考えられる。

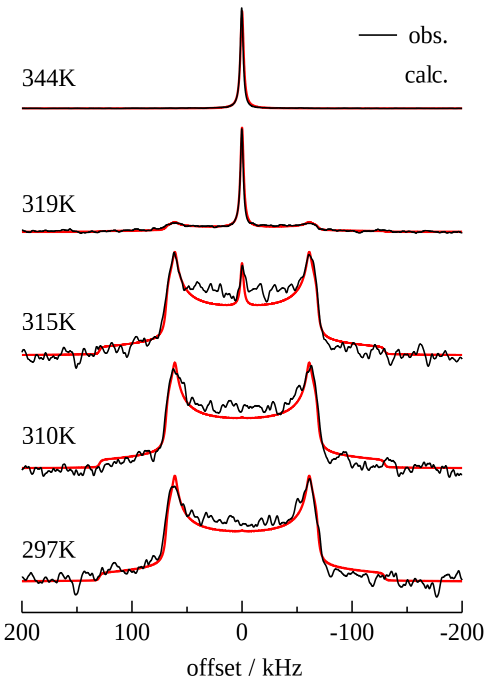


Fig.5 ^{2}H QE スペクトルの温度変化

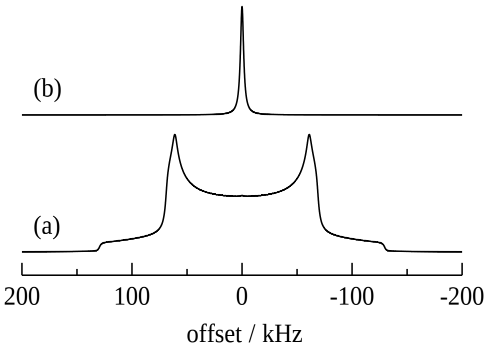


Fig.6 シミュレーションスペクトル

(a) e^2Qq/h=173kHz , η=0.06 , k_{rot}=0Hz

(b) k_{rot}=10^8Hz　　k_{rot}:等方回転の速さ

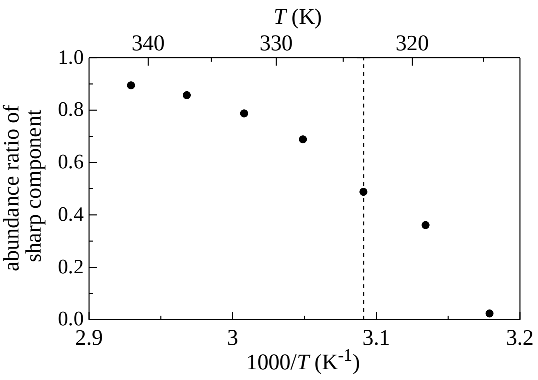


Fig.7 シャープな成分の存在比の温度変化

【参考文献】

[1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk and E. Markiewicz, *Mat. Sci. Pol.*, **24** (2006) 245-252.

[2] J. Garbarczyk and K. Pogorzelec-Glaser, *Z. Kristallogr. NCS*, **218** (2003) 567-568.

[3] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011) 1272-1276.

3P056

アルキルフェロセン・F_nTCNQ 塩の結晶構造と磁気的性質

（山口東理大工 [1]、神戸大院理 [2]、東邦大理 [3]、神戸大研究基盤セ [4]、神戸大分子フォトセ [5]）
○舟浴佑典 [1,2]、持田智行 [2]、赤坂隆拓 [2,3]、櫻井敬博 [4]、太田仁 [5]、西尾豊 [3]

Crystal structures and magnetic properties of alkylferrocenium salts with F_nTCNQ

（Tokyo Univ. Sci., Yamaguchi[1], Kobe Univ.[2], Toho Univ.[3]）○Yusuke Funasako[1,2], Tomoyuki Mochida[2], Takahiro Akasaka[2,3], Takahiro Sakurai[2], Hitoshi Ohta[2], Yutaka Nishio[3]

【序】メタロセン系電荷移動塩は、磁性や伝導性といった特徴的な電子物性を示すことから、これまで広く研究がなされてきた。私たちはこれまで、フェロセンやビフェロセン誘導体と F_nTCNQ からなる電荷移動塩を合成し、その結晶構造や磁気物性について検討してきた [1)]。これらの塩では、フッ素原子の数や置換位置によって D/A 比や結晶構造が変化するため、結晶工学、磁気物性制御の観点から興味深い。本研究では、$(C_5Me_5)_2Fe$ および $(C_5Me_4H)_2Fe$ に対して 4 種類の F_nTCNQ 誘導体 (F_1TCNQ, 2,5-F_2TCNQ, 2,3-F_2TCNQ, 2,6-F_2TCNQ)を組み合わせた塩 (Fig. 1b, **1**–**7**)を合成し、結晶構造および磁気物性のフッ素置換依存性について詳細に検討した [2)]。

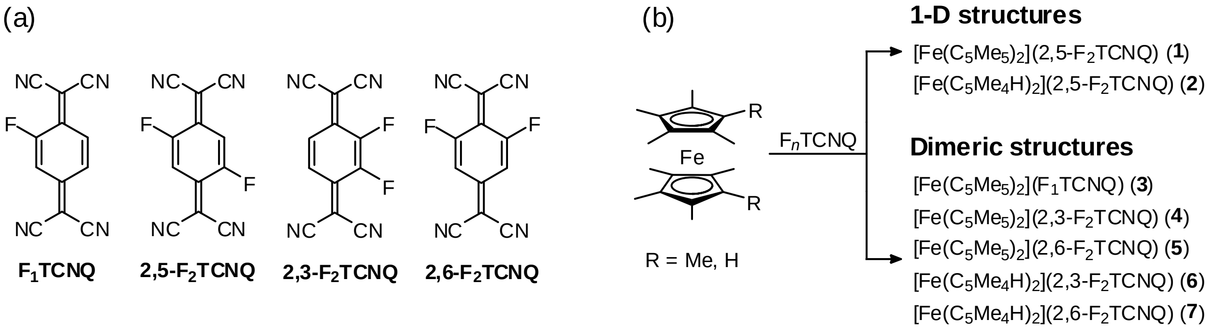


Fig. 1. (a) 本研究で用いた F_nTCNQ の構造式, (b) 電荷移動塩の合成スキームおよび組成式.

【結果と考察】

1. 結晶構造

電荷移動塩 **1**、**2** は、フェロセン誘導体と F_nTCNQ のクロロホルム溶液を徐々に拡散させることで合成した。**3**–**7** は、原料のアセトニトリル溶液にジエチルエーテルの蒸気を拡散させることで合成した。X 線構造解析の結果、**1** と **2** は、フェロセン誘導体と 2,5-F_2TCNQ が一次元に交互積層した$[D]^+[A]^-[D]^+[A]^-$型の構造をとっていることが明らかとなった (Fig. 2a)。一方、**3**–**7** では、F_nTCNQ 分子が極性を打ち消すように二量体を形成し、$[D]^+[A_2]^{2-}[D]^+$型の構造をとっていた (Fig. 2b)。このように、アクセプター分子の極性と集合形態の間に相関が見ら

れた。これらの塩はそれぞれ、対応する TCNQ 塩$[(C_5Me_4R)_2Fe][TCNQ]$ (R = H, Me; 1-D phase)および$[(C_5Me_5)_2Fe][TCNQ]$ (Dimeric phase)と同形であった。フッ素原子の有無による単位格子の体積変化は 0.5%以下であり、置換基効果は小さいといえる。一方で、分子間距離には顕著な差が見られた。**1** および **2** では、F_2TCNQ が積層軸とは垂直に–CH···NC–型の水素結合的な相互作用を形成しており (Fig. 2c)、同形の TCNQ 塩に比べてアクセプター間距離の短縮が認められた。

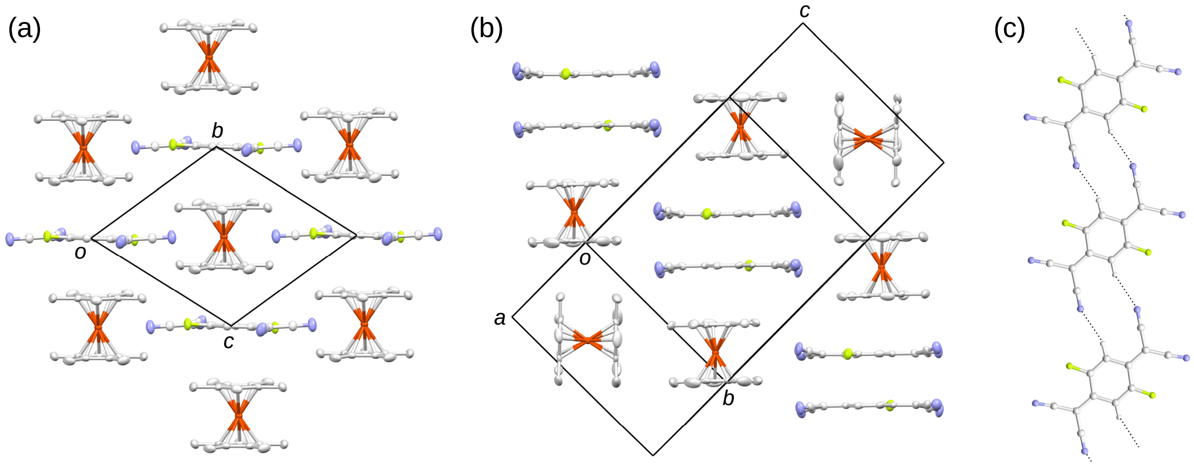


Fig. 2. (a) **1** および(b) **3** のパッキング図, (c) **1** における F_2TCNQ の配列.

2. 磁気物性

磁気物性に対するフッ素置換の影響を調べるため、**1** および **2** について磁気測定を行った。同形の TCNQ 塩である$[(C_5Me_5)_2Fe][TCNQ]$ (1-D phase)は低温でメタ磁性を示すが、**1** でも同様の挙動が見られた。Fig. 3 に **1** の磁化率の温度依存性を示した。室温におけるχT 値は 1.14 emu K mol^{-1} であり、これは$[(C_5Me_5)_2Fe]^+$ (~0.7 emu K mol^{-1})と F_2TCNQ^- (0.375 emu K mol^{-1})の寄与と一致する。50 K 以下では、χT 値は冷却とともに増加し、3.9 K で反強磁性転移を示した。磁気転移は比熱測定でも確認された。2 K における磁化曲線 (Fig. 3, inset)から、臨界磁場は 0.99 T と求まった。同形の TCNQ 塩 (T_N = 2.1 K, H_c (2 K) = 0.13 T)に比べて、より強い反強磁性的相互作用がカラム間に働いていると考えられる。これは結晶構造とも矛盾しない。**2** も強磁性的な相互作用 (θ = 1.1 K)を示したが、2 K までの温度範囲では磁気転移は認められなかった。

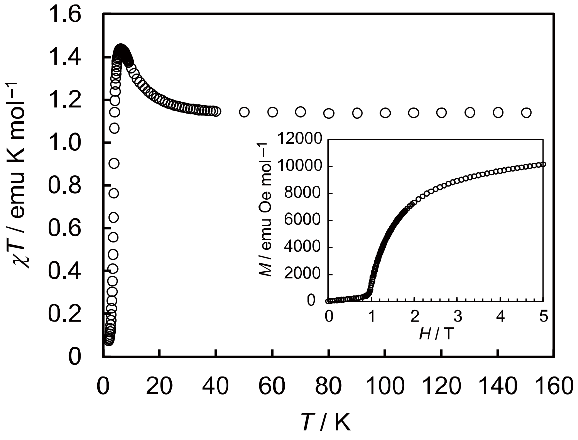


Fig. 3. **1** の磁化率の温度依存性と磁化曲線 (2 K).

【文献】

1) (a) T. Mochida *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4460; (b) T. Mochida, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 1459.

2) Y. Funasako *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *419*, 105.

3P057

プロトン-電子相関系有機伝導体 κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X=H,D] における圧力効果

(東大物性研[1],東邦大院理[2],物材機構[3])
○山田翔太[1,2]、上田 顕[1]、磯野貴之[3]、松林和幸[1]、上床美也[1]、
吉沢英樹[1]、西尾 豊[2]、田嶋尚也[2]、梶田晃示[2]、森 初果[1]

Pressure effect on proton-electron correlated organic conductor κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X=H,D]

(ISSP[1],Toho Univ.[2],NIMS[3])
○Shota Yamada[1,2], Akira Ueda[1], Takayuki Isono[3], Kazuyuki Matsubayashi[1],Yoshiya Uwatoko[1], Hideki Yoshizawa[1],Yutaka Nishio[2], Naoya Tajima[2], Koji Kajita[2], Hatsumi Mori[1]

【序論】水素結合型（反）強誘電体では加圧や水素結合部の重水素置換により相転移温度が大きく変化することが知られている[1,2]。この物性変化は、水素結合ポテンシャルが圧力印加や重水素化による水素結合距離や角度の変化（幾何学的効果）により変調したことに起因していると理解されている。本研究では、このような水素結合物性にπ電子物性が相関したプロトン-電子相関系有機導体κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X = H, D]（**H**、**D 体**）を対象とした。これまでの X 線結晶構造解析によると **H**、**D 体**は室温で同型の結晶構造（空間群 *C*2/*c*）をとり、図 1 に示すように、結晶学的に等価な二つの Cat-EDT-TTF$^{+0.5}$ が水素結合[O…X…O]$^{-1}$ で連結された水素結合ユニットのみで構成されることが明らかとなっている。**H 体**は低温まで水素結合ユニットが変化せず、基底状態は量子スピン液体状態を示す[3]。一方 **D 体**は、180 K 付近で水素結合ユニット中の重水素が偏ることで、室温で等価であった Cat-EDT-TTF 部が非等価になりユニット内で電荷不均化が生じる。結晶全体で電荷秩序化することで、電気抵抗率に絶縁化転移がみられ（図 2）、基底状態が **H 体**と全く異なるスピンシングレット状態を示すことが明らかとなった[4]。このように水素結合の動的な変化と、π電子物性（伝導性、磁性）が連動する表題物質に圧力を印加することで、水素結合の幾何学的変調が相関した新たなπ電子状態発現の可能性があると考え

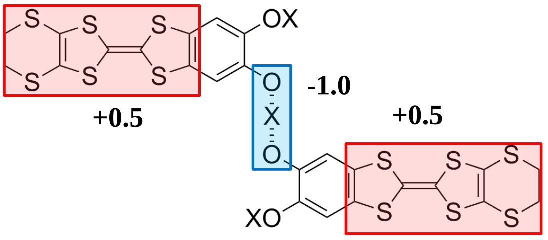


図 1. κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X = H, D] の水素結合ユニット

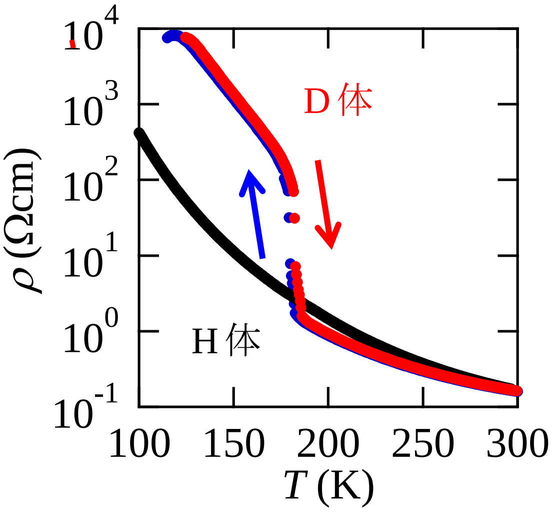


図 2. **H 体**および **D 体**の単結晶における常圧下電気抵抗率の温度依存性

た。そこで本研究では **H**、**D 体**に対する静水圧力下での電気抵抗測定を行い、プロトン-電子相関系有機伝導体の圧力効果について調査した。

【実験】Quantum Design 社の PPMS を用い、**H**、**D 体**に対して 300~2 K の温度範囲で 2.0 GPa までの静水圧を印加し 4 端子交流電気抵抗測定を行った。圧力セルは CuBe-NiCrAl 製の二重構造クランプ型セルを用い、圧力媒体に Daphne 7373 を使用し、圧力較正については Pb の超伝導転移を用いた。

【結果と考察】静水圧力下における電気抵抗測定の結果を図 3 に示す。常圧下の **H 体**に相転移はみられないが、圧力印加により 0.8 GPa 付近から絶縁化転移 (相転移温度 T_C ~ 80 K) が観測され、さらに加圧することで T_C が上昇した(dT_C/dP = +51 K/GPa)。このことは **H 体**において圧力誘起の新規相が発現したことを示唆している。また、前ページで述べたように **D 体**は、常圧下 180 K 付近で電荷秩序化に起因する絶縁化転移を示すが、この転移温度 T_C が **H 体**と同様に加圧により増加することが明らかとなった(dT_C/dP = +24 K/GPa)。さらに、**H 体**、**D 体**共に転移温度より高温(300~220 K)では、活性化エネルギーが加圧により減少する振る舞いを示した（図 4)。これは π 電子系に圧力が印加され、ダイマーモット状態において U/W の比が小さくなったためであると考えられる。以上の結果から、静水圧力印加による π 電子系の変化、水素結合距離の増加によって、**H 体**では **D 体**で観測される電荷秩序状態が発現し、さらなる加圧によりさらに水素結合距離が伸びることで、**H**、**D 体**ともに T_C が上昇したのではないかと考えられる。

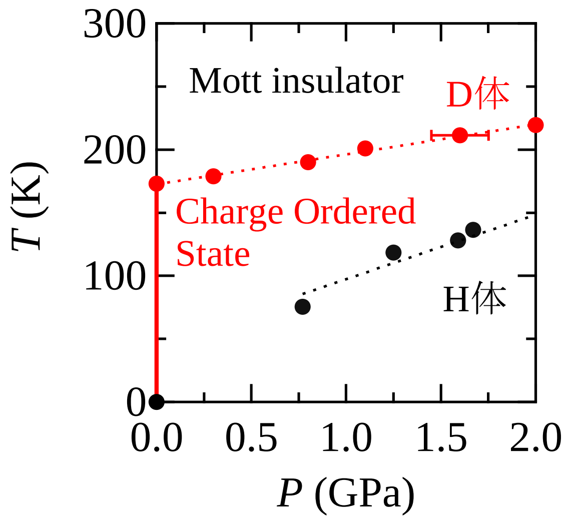


図 3. **H**、**D 体**の温度-圧力相図

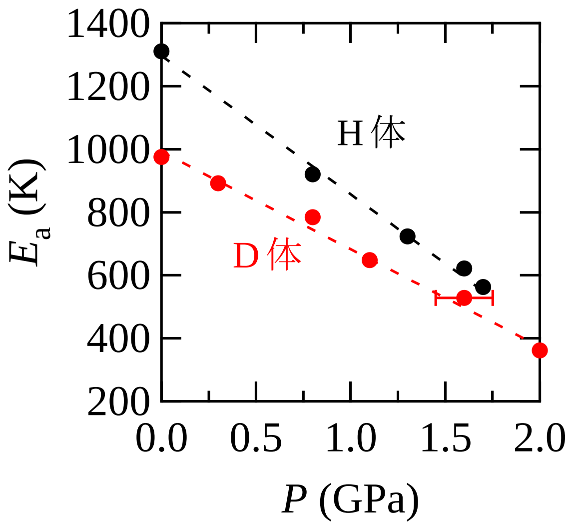


図 4. **H**、**D 体**の高温（300~220 K）における活性化エネルギーの 圧力依存性

【参考文献】

[1] Y. Moritomo, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 71 2833 (1993)

[2] S. Endo, *et al.*, Solid State Commun. 112 (1999) 655.

[3] T. Isono, H. Mori, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 112, 177201 (2014)

[4] A. Ueda, S. Yamada, H. Mori, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. accepted.

3P058

コロネンラジカル陽イオンを用いた３次元伝導性超分子ローターの開発

（名城大農 [1], 京大院理 [2], 金沢大院自然 [3], 名大院工 [4], 岡山大院自然 [5], 京大低物セ [6]）

○吉田幸大 [1], 前里光彦 [2], 熊谷翼秀 [3], 水野元博 [3], 磯村和秀 [4], 岸田英夫 [4], 和泉正成 [5], 久保園芳博 [5], 大塚晃弘 [6], 矢持秀起 [6], 齋藤軍治 [1]

Three-Dimensional Conducting Supramolecular Rotor Based on Coronene Radical Cation

(Faculty of Agriculture, Meijo University[1], Graduate School of Science, Kyoto University[2], Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University[3], Graduate School of Engineering, Nagoya University[4], Research Laboratory for Surface Science, Okayama University[5], Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University[6])

○Yukihiro Yoshida[1], Mitsuhiko Maesato[2], Yoshihide Kumagai[3], Motohiro Mizuno[3], Kazuhide Isomura[4], Hideo Kishida[4], Masanari Izumi[5], Yoshihiro Kubozono[5], Akihiro Otsuka[6], Hideki Yamochi[6], Gunzi Saito[1]

【序】点群 C_3 より高い対称性をもつ分子において、そのフロンティア軌道は縮退する。さらに、この縮退が結晶場においても保たれると、部分酸化（還元）状態のフェルミ準位（= 化学ポテンシャル）では高い状態密度（$N(\varepsilon_F)$）が実現する。弱結合 BCS 理論では超伝導転移温度（T_c）は $\exp[-1/N(\varepsilon_F)]$に比例するため、軌道縮重が保たれた分子性導体においては高 T_c 超伝導体が期待できる。この手法を用いて最も成功したのは金属ドープ C_{60} 系で、現在までに約 40 種類の超伝導体を与えており、分子性物質の中で最も高い T_c（38 K）が達成されている[1]。

最近我々は、カーボンナノチューブやグラフェンの部分構造である D_{6h} 対称性多環芳香族炭化水素コロネン（図 1a）に注目している[2]。高対称性に起因した 2 重縮重 HOMO（e_{2u}）ならびに LUMO（e_{1g}）準位を有しており（図 1b）、酸化と還元のいずれによっても高 $N(\varepsilon_F)$イオンラジカル塩の実現が期待できる。久保園らによって–3 価コロネンが超伝導性（T_c = 15 K）を示すことが報告された[3]ものの、電荷移動（CT）固体の報告例は中性錯体もしくは陰イオンラジカル塩に限られていた。今回、電解酸化法によりコロネン陽イオンラジカル塩の開発に成功したので、結晶構造、電荷状態、分子回転挙動、電子物性について報告する[4]。

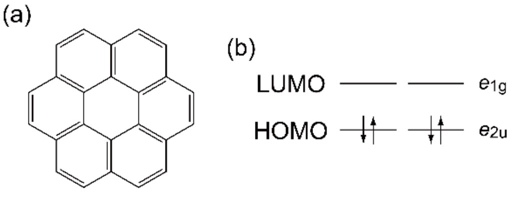


図 1　コロネンの(a) 分子構造、(b) フロンティア軌道[4]

【結果と考察】O_h 対称性モリブデン塩化物クラスター陰イオン $Mo_6X_{14}^{2-}$（X = Cl, Br）を含む CH_2Cl_2 中でコロネンの定電流電解酸化を試みたところ、黒色ブロック状結晶$(coronene)_3Mo_6X_{14}$ が得られた。両塩は同形で、分子性物質としては非常に稀な立方晶系（空間群 $Pm\bar{3}m$）に属する。コロネン分子は(1/2, 0, 0)に位置し、最近接の 8 つのコロネン分子を通して等方的な 3 次元 π 電子ネットワークを構築する（図 2a）。各サイトでは、互いに分子面内に 90 度回転したコロネン分子が 1/2 の確率で配位する（図 2b）。コロネン分子自体は 4 回回転軸をもたないが、この

merohedral disorder のために、空間群から要請される 4 回回転軸上に位置できる。また、$Mo_6Cl_{14}^{2-}$は(1/2, 1/2, 1/2)に位置し、(0, 0, 0)には 6 つのコロネン分子に囲まれた 1000 Å^{3}程度の大きな空隙が存在する。以下では X = Cl 塩に焦点を絞り、諸物性を記述する。

X バンド ESR 測定では、コロネン陽イオンに由来する Lorentz 型線形が観測された（g = 2.0029）。図 3a に X = Cl 塩の電子吸収スペクトルを示す。2 × 10^3 cm^{-1} 付近の低波数バンドはバンド内遷移（$coronene^0$ + $coronene^+$ → $coronene^0$ + $coronene^+$）に帰属できる。また、10–20 × 10^3 cm^{-1} の複数のバンドは第 2 HOMO → HOMO 分子内遷移と推測される。この VIS-NIR 領域のバンドはマトリックス中のコロネン陽イオンでも観測されているため、X = Cl 塩中の酸化されたコロネンの軌道縮重は Jahn-Teller 効果により解けていると考えられる。

図 3b に X = Cl 塩の Raman スペクトルを示す。中性コロネンでは 1366.3 cm^{-1} に現れる A_{1g} モードが、X = Cl 塩では 1367.0 cm^{-1} と 1370.5 cm^{-1} に分裂する。この振動モードはコロネン分子の価数と相関をもつため、観測された分裂は電荷不均一状態を示唆している。重水素化コロネン（$C_{24}D_{12}$）を用いて作成した X = Cl 塩の 163 K での固体 ^{2}H NMR スペクトルを図 3c に示す。結晶中でコロネン分子は面内回転しており、60°フリップ運動を仮定したシミュレーション解析により、回転速度の異なる 2 つの回転種が存在することが分かった。各々の回転速度は 5 MHz と 300 MHz と見積もられ、charge-rich ならびに charge-poor コロネン分子に帰属できる。charge-poor コロネンの回転速度は、DA 交互積層型(coronene)(TCNQ)（1.1 MHz at 170 K）や DDA 交互積層型$(coronene)_3$(TCNQ)（<10 MHz at 140 K）中の中性コロネン分子の面内回転[2]より速い。X = Cl 塩では π···π 積層相互作用が存在しないことが主要因だと考えられる。

X = Cl 塩の静磁化率は、[+1, +1, 0]電荷不均一状態を仮定した Bleaney-Bowers 式（J/k_B = –523 K）と Curie 式（2%）の合算で説明できる（図 3d）。比較的高い室温伝導度（1.7 S cm^{-1}）を有するものの、2.0 GPa の静水圧下においても半導体的挙動（活性化エネルギー：0.10 eV）を示したことから、$(coronene)_3Mo_6X_{14}$は不均一な電荷が局在した電子系だと結論できる。

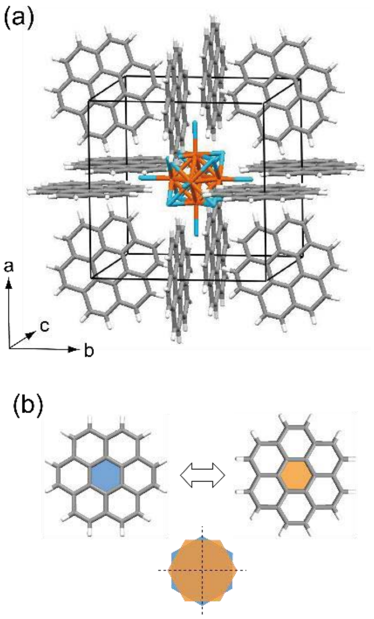


図 2 (a) $(coronene)_3Mo_6X_{14}$ の結晶構造、(b) 結晶中のコロネン分子の merohedral disorder[4]

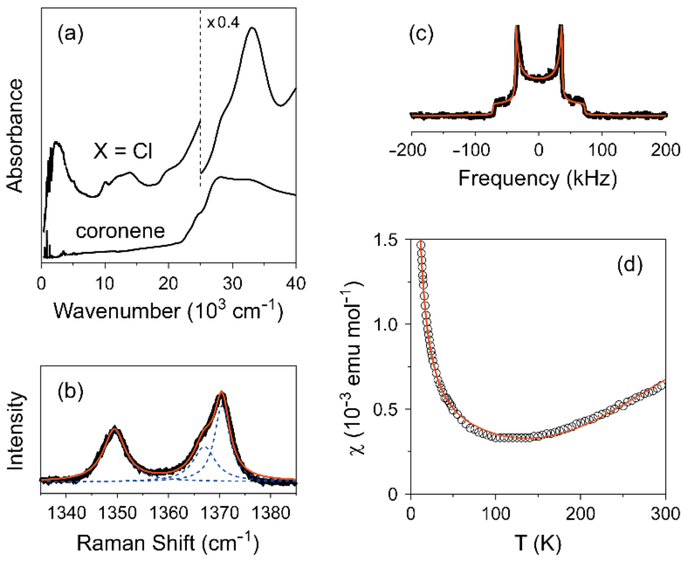


図 3 $(coronene)_3Mo_6Cl_{14}$の(a) 電子吸収スペクトル（KBr ペレット）、(b) Raman スペクトル、(c) 固体 ^{2}H NMR スペクトル（163 K）、(d) 静磁化率（χ）の温度依存性。赤色実線については本文を参照[4]

【引用文献】[1] A. Y. Ganin *et al.*, *Nat. Mat.* **2008**, *7*, 367. [2] Y. Yoshida *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12313. [3] Y. Kubozono *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16476. [4] Y. Yoshida *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press. doi: 10.1002/ejic.201400119.

3P059

Co(Ⅱ)スピンクロスオーバー錯体の光電子スペクトル

(愛媛大学院・理工 1，熊本大学院・理 2)○高住岳 1,八木創 1,宮崎隆文 1,速水真也 2,日野照純 1

Photoelectron spectra of Co(II) spin crossover complexes

(Ehime Univ.1 , Kumamoto Univ.2) ○Gaku Takasumi1 , Hajime Yagi1 , Takafumi Miyazaki1
Shinya Hayami2 , Shojun Hino1

【序】八面体型の遷移金属錯体は、遷移金属の d 軌道と配位子とのクーロン相互作用によって d 軌道の縮退が解け、d 軌道のエネルギー分裂幅の大きさによって高スピン状態と低スピン状態の 2 種類の電子配置を取り得る。d 軌道のエネルギー分裂幅は温度や圧力によって変化することから、温度や圧力により高スピン状態と低スピン状態の間で可逆的な入れ替えが可能である。このスピンクロスオーバー現象に伴って遷移金属錯体の磁性や色が変化することから、磁気メモリやディスプレイなどへの応用が期待されている。

2 つの三座配位子 terpyridine (以下 terpy) が Co に配位した Co(Ⅱ)スピンクロスオーバー錯体 $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ は、温度変化に伴い緩やかに磁化率が変化することが報告されている[1]。この $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ に芳香族置換基(X: pheny, naphthy, anthracene, pyrene) を付加した $[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ は、錯体の結晶構造や配位子(N 原子)上の電子密度が変化し、磁化率の温度依存性に変化が現れる(Fig. 1,2)。本研究では、Co(Ⅱ)スピンクロスオーバー錯体 $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ について X 線光電子スペクトル(XPS) Co2p と N1s の温度依存性を測定し、$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ の配位子と中心金属の電子状態を詳細に調べた。また $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ にフェニル基やナフチル基等の芳香族置換基を導入することによる配位子と中心金属の電子状態の変化についても報告する。

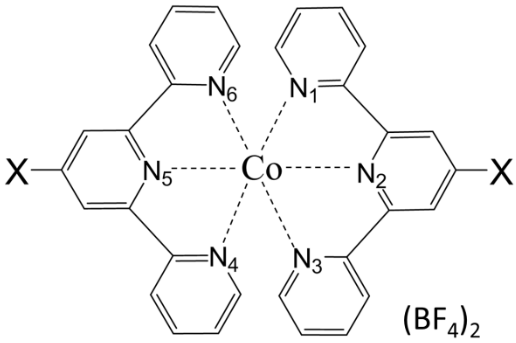


Fig. 1. $[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ の構造
(X=phenyl , naphtyl , anthracene , pyrene)

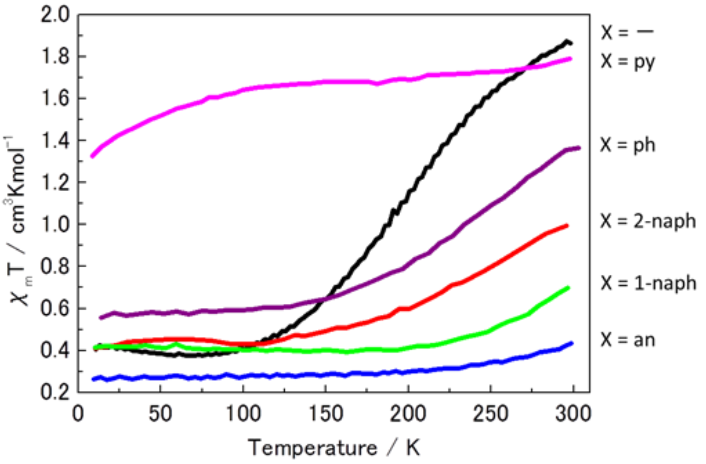


Fig. 2. $[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ の磁化率変化の温度依存性

【実験】$[Co(X\text{-}terpy)_2](BF_4)_2$ を大気下で銅基板上に塗布し、超高真空下で 100～110℃、1 時間アニールを行った後、X 線光電子スペクトル(XPS)の測定を行った。励起光源には MgKα 線(hν=1253.6eV)と AlKα 線(1486.6eV)を使用し、電子エネルギー分析器は SCIENTA SES 100 を用いた。$[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ については 300 K と 100 K で XPS 測定を行い、その他の Co(Ⅱ)スピ

ンクロスオーバー錯体については 300 K および 150 K で測定を行った。

【結果と考察】Fig. -3 (a)、(b)に測定温度が 300 K と 100 K における[Co(terpy)$_2$](BF$_4$)$_2$ の N1s と Co2p$_{3/2}$ の XPS を示す。N1s スペクトルは 300K において左右対称であるが、100K ではスペクトルの幅が広がり、複数の成分を含んでいるように見える。100K における N1s スペクトルについて波形分離を行ったところ、スペクトルは強度比 1 : 2 の成分 A、B に分けられた。成分 A は、300K における N1s スペクトルのピーク位置とほぼ同じであるが、成分 B は高結合エネルギー側に現れている。これは低スピン状態においては電子密度が大きく減少している N 原子と、あまり変化していない N 原子が存在していることを示唆している。また、Fig.3(b)より Co2p$_{3/2}$ のピーク位置は温度を下げることで 0.3 eV 低結合側にシフトしており、温度の低下に伴い[Co(terpy)$_2$](BF$_4$)$_2$ の Co 上の電子密度は増大している。N1s スペクトルにおいて、100K で電子密度が減少している N 原子が存在していることを考えると、温度の低下により Co-N 間距離が縮み、軌道の混成が強まることで N→Co へ電荷の移動が起こっていると考えられる。

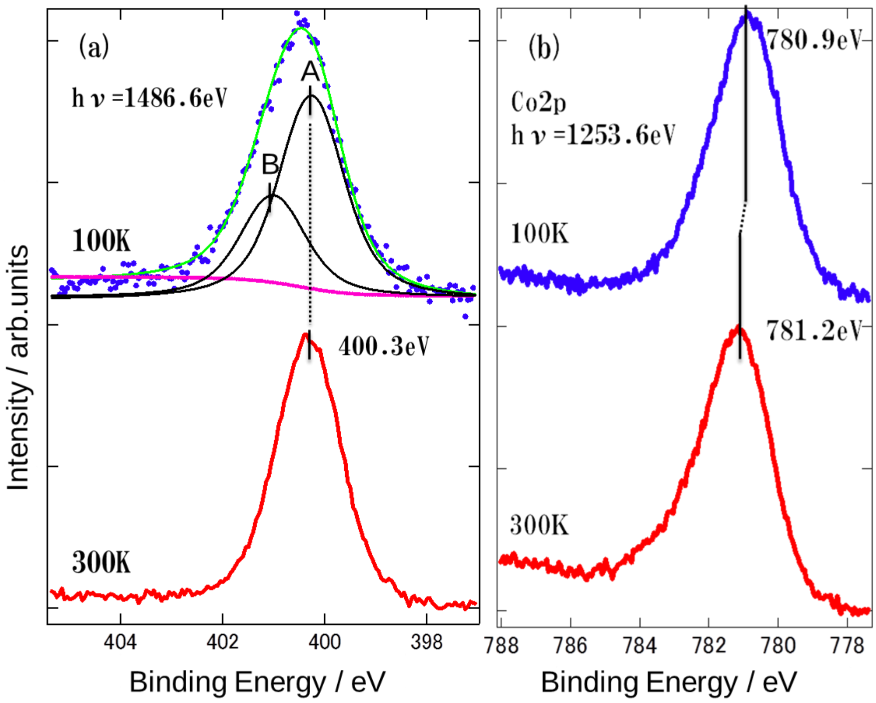


Fig. 3. 300K 及び 100K における[Co(terpy)$_2$](BF$_4$)$_2$ の XPS

(a) N1s　(b) Co2p

[Co(terpy)$_2$](BF$_4$)$_2$ の 300 K および 100 K の結晶構造 [1]を用いて Gaussian09 で電子状態計算を行った。それぞれの温度での Co と N 上の電荷を Table 1 に示す。100K では Co 上の正電荷が減少(=負電荷が増大) し、N 原子上の負電荷が減少しており、理論計算からも温度を下げると N 原子から Co へ電荷移動が起きることを支持している。

	300K	100K
Co	+1.56	+1.31
N_1	-0.58	-0.54
N_2	-0.61	-0.53
N_3	-0.58	-0.54
N_4	-0.58	-0.54
N_5	-0.61	-0.54
N_6	-0.57	-0.54

Table 1.　300K 及び 100K における各 N 原子と Co 原子上の電荷

XPS(Co2p,N1s)の温度変化によるスペクトルの形状の変化、及び芳香族置換基を付加することによるピーク位置の変化に関しては当日あわせて報告する。

[1] C. A. Kilner and M. A. Halcrow　The Royal Society of Chemistry 39, 9008 (2010) .

3P060

$CH_3NH_3^+$を含む非対称一次元チャンネル中におけるプロトン輸送の研究

(北大院・総合化学*, 北大・理**)　○太田 悠基*, 宮﨑 賢太朗*, 景山 義之**, 丸田 悟朗**, 武田 定**

Study of proton transport in an asymmetric one-dimensional channel containing $CH_3NH_3^+$ cation

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.*, School of Science, Hokkaido Univ.**)○Yuki Ohta*, Kentaro Miyazaki*, Yoshiyuki Kageyama**, Goro Maruta**, Sadamu Takeda**

【序】本研究における目的は,生体内膜に見られるようなプロトン能動輸送,つまりプロトンポンプを人工的に発現することおよびその機構を調べることにある。この研究における最も重要なモデルとして,「ラチェット機構」が挙げられる。この機構によると,電荷を帯びた粒子が非対称ポテンシャル(ラチェットポテンシャル)場で運動が束縛される場合,外場(本研究では微弱な交流電場)によってポテンシャル場を周期的に変化させることで,ブラウン運動による拡散を伴いながら荷電粒子が一方向へ輸送される可能性がある(Fig.1)。しかし,この機構に基づいた荷電粒子の能動輸送についての実験的立証はプロトンのような微視的サイズの粒子にでは成されていないため,我々の研究は学術的に大変意義のある研究と言えよう。

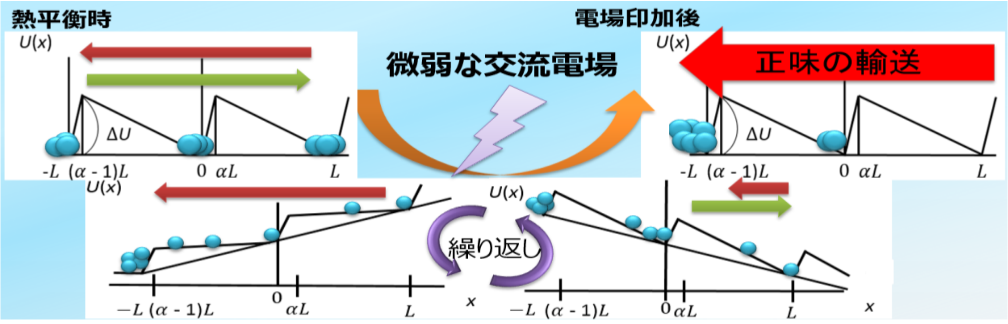


Fig.1 「ラチェット機構」のモデル図

【実験】文献[1]を参考に,結晶$(CH_3NH_3)_2[Fe_2(\mu\text{-}O)(C_2O_4)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$(**1**)を合成した (Fig.2)。この結晶は,ハニカム構造中に$CH_3NH_3^+$カチオンと水分子が共存する非対称一次元チャンネルを持ち,この構造がラチェットポテンシャルを実現すると考えられる。合成で得た粉末試料を厚さ 0.195 mm のペレット状にして複素インピーダンスを測定した。温度範囲を 30~70℃,相対湿度(RH)を 30～70%,印加交流電圧を 10 mV,100mV,1V ととし,周波数 100 Hz~5 MHz で測定を行った。また,ソーヤ・タワー回路に

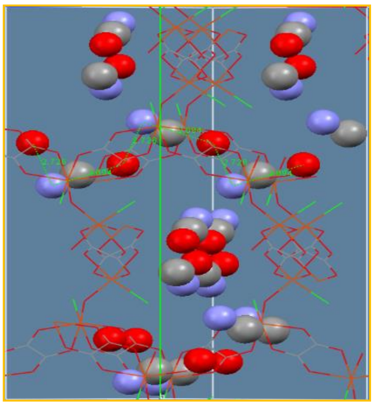


Fig.2 (**1**)のチャンネル構造

よりこのペレットサンプルの分極の電場応答性を調べ,分極特性とプロトン能動輸送との関係を考察した。印加交流電圧は 9 Vp-p,温度は 30℃,RH は 30~70%,測定周波数は 1 Hz～1 MHz である。

【結果と考察】

複素インピーダンス測定から(1)の微粒子内における直流比抵抗を求めた。Fig.3 に交流電圧 100 mV における直流比抵抗の相対湿度,温度依存性を示す。相対湿度増加に伴って直流比抵抗が指数関数的に減少していることから,水分子の関与したプロトン伝導が起こっていると考えられる。高湿度条件下では温度依存性がほとんどなく,従って,プロトン輸送の活性化エネルギーが小さいことがわかった。また,印加電圧を変えても,直流比抵抗値にほとんど差異がなかった。以上より,チャンネル中でプロトンがブラウン運動によって拡散していることを確認することができ,「ラチェット機構」による能動輸送の必要条件の一つが満たされていることがわかった。

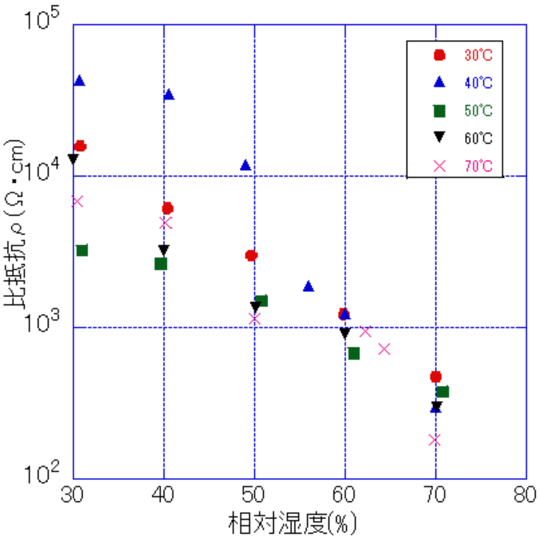


Fig.3 直流比抵抗−相対湿度(100 mV)

ソーヤ・タワー回路を用いた測定からは,Fig.4 のように常誘電体に見られるような $D-E$ 曲線が得られた。低周波数(1Hz～100Hz)では, 交流電場 E の変化に対してサンプルの分極が十分に応答するために大きな電束密度 D が発生していると考えられる。この分極の由来は明言できないがチャンネル中に生じたプロトン濃度勾配も寄与している可能性が考えられる。一方, 高周波数(10kHz~1MHz)では電場変化に分極が応答できないため,例えばチャンネル中のカチオンの分子反転等の短距離離的な分極だけが発生しているのではないかと考えている。

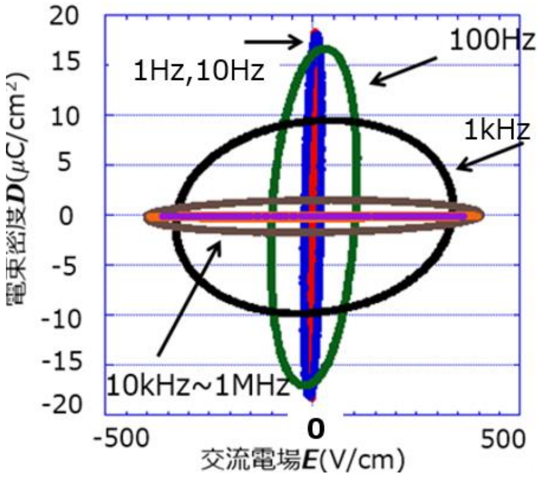


Fig.4 $D-E$ 曲線(温度 30℃, RH40%)

今後は(1)の単結晶を合成し,単結晶を用いてプロトンポンプ発現および機構解明を目指す。また,(1)を重水素化し,重水素固体 NMR を測定することでチャンネル中のカチオンおよび水分子の運動挙動を調べている。さらに,(1)の類似構造体でカチオン種の異なる結晶 $Na_2[Fe_2(\mu\text{-}O)(C_2O_4)_2Cl_2]\cdot 4H_2O$(2)の合成に成功したため,(1)との定性的な比較を行っていく。

文献:[1] Donatella Armentano *et al., Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3772-3786