

配位高分子のプロトン伝導度の圧力依存性

(京大院・理) ○浅川 裕太・前里 光彦・大川 尚士・北川 宏

Pressure dependence of proton conductivity of metal-organic frameworks

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.)

○Yuta Asakawa, Mitsuhiko Maesato, Hisashi Okawa, Hiroshi Kitagawa

【緒言】

プロトン伝導体は、燃料電池等に用いられる固体電解質への応用の観点から近年盛んに研究されている。プロトン伝導体として固体酸や酸化物などが知られているが、近年構造の規則性と設計性をもつ配位高分子が新規プロトン伝導体として

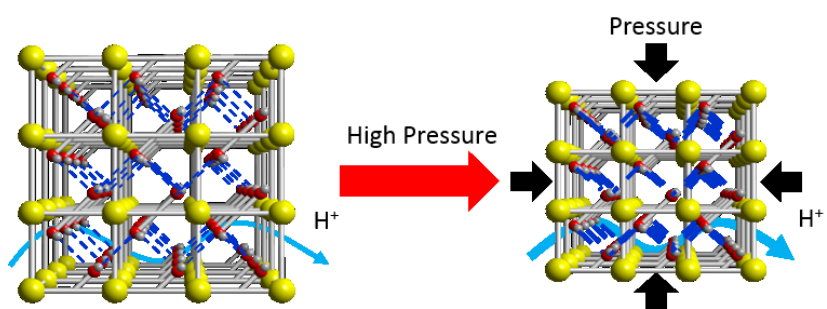
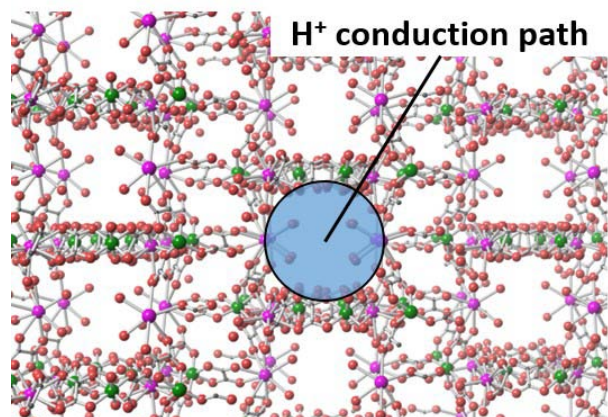


図1 配位高分子のプロトン伝導性の圧力効果

注目されている。配位高分子とは金属イオンが配位子に架橋されることにより形成される構造体であり、これまでにその構造の多様性を利用して構造内での化学的環境を変化させることによりプロトン伝導度を制御する研究は多く報告されている¹。

本研究では、配位高分子のプロトン伝導性の圧力効果を明らかにすることを目的とした。これまでに固体酸や酸化物でのプロトン伝導性の圧力効果はいくつか報告されているが²、配位高分子については報告例がない。圧力の印加によって原子間距離及び水素結合ネットワークが変化し、それに伴ってプロトン伝導度も変化することが予想される(図1)。本研究では、シュウ酸架橋配位高分子 $\text{LaCr}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ox}^{2-} = \text{oxalate}$) に着目した。その結晶構造を図2に示す。この配位高分子はラダー構造をもち、そのラダーによって二方向にチャンネル構造が形成されている。このチャンネル内は水分子で満たされており、それらが水素結合ネットワークを形成しているため、プロトン伝導性を示す。また湿度変化に対して比較的安定であり、プロトン伝導度の湿度依存性がほとんどないことが報告されている³。このシュウ酸架橋配位高分子におけるプロトン伝導度の圧力依存性について評価を行った。

図2 $\text{LaCr}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造⁴

【実験】

LaCr(ox)₃·10H₂O は、文献⁴に従い、シュウ酸クロム(III)アンモニウム三水和物と硝酸ランタン(III)六水和物を水中で反応させることによって合成し、粉末 X 線回折(PXRD)測定、熱重量測定(TGA)、元素分析を行って同定した。高圧下でのプロトン伝導度測定は、試料をペレット状に成型し、金ペーストと金線をつけて圧力媒体(ダフネ 7474)とともに二層式ピストンシリンダー型高圧セルに入れ、Solartron 社製 SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer と 1296 Dielectric Interface を用いて圧力を印加しながら交流インピーダンス測定を行った。このとき、マンガン線線の抵抗変化を同時測定することにより圧力較正を行った。また、測定前後に PXRD 測定により構造を評価した。

【結果と考察】

高圧下における LaCr(ox)₃·10H₂O のプロトン伝導度測定の結果を図 3 に示す。約 2.5 GPa まで圧力を印加したところ、圧力の増加に伴ってプロトン伝導度は 2 桁程度減少した。また、減圧に伴い伝導度は再び増加した。このことから、圧力の印加によってプロトン伝導性が抑制されたことが分かった。測定前後で行った PXRD 測定の結果を図 4 に示す。この測定では結晶構造の大きな変化は観測されなかった。このことから、約 2.5 GPa までの圧力範囲で不可逆的な構造変化はないことが分かった。

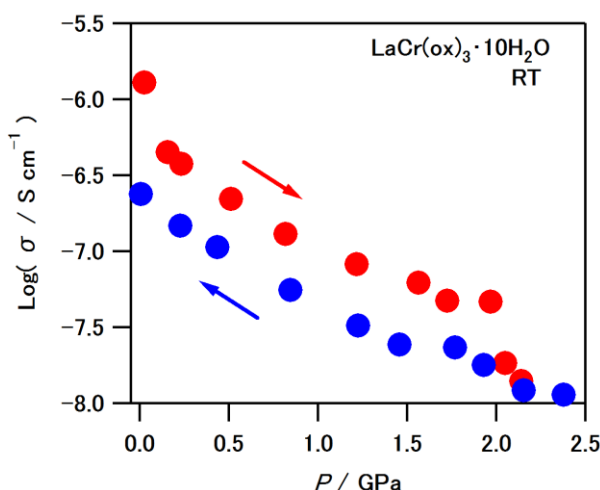


図 3 プロトン伝導度の圧力依存性

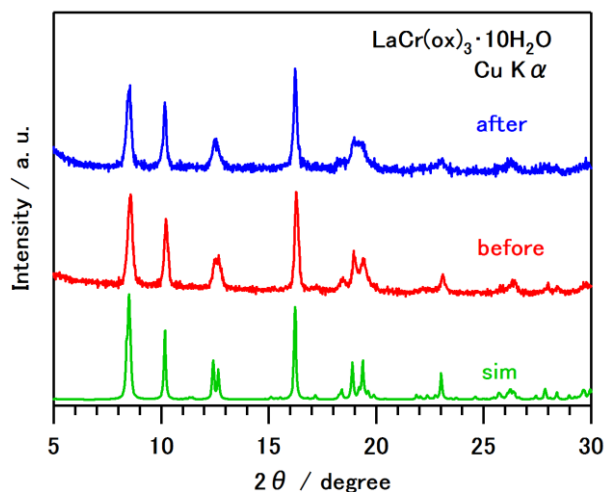


図 4 加圧前後の粉末 X 線回折パターン

- [1] P. Ramaswamy, N. E. Wong and G. K. H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5913-5932
- [2] 例えば H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Honda and Y. Gotoh, *Physica B* **2010**, 405, 291-295
- [3] 大川尚士、貞清正彰、米田 宏、山田鉄兵、大場正昭、北川 宏、錯体化学会第 61 回討論会、2Fb-07
- [4] S. Decurtins, M. Gross, H. W. Schmalte and S. Ferlay, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2443-2449

イソインジゴ誘導体を活性層に用いた有機電界効果トランジスタ

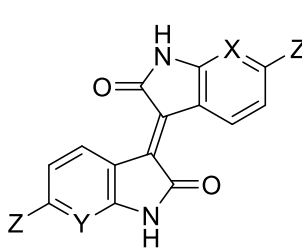
(東工大院・理工)○増田 直彰, 東野 寿樹, 角屋 智史, 小田島 岳史, 芦沢 実,
川本 正, 松本 英俊, 森 健彦

Organic field-effect transistors based on isoindigo derivatives

(Tokyo Institute of Technology) ○Naoaki Masuda, Toshiki Higashino, Tomofumi Kadoya, Takefumi Odajima, Minoru Ashizawa, Tadashi Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori

【序】染料として古くから知られているインジゴがアンバイポーラトランジスタ特性を示すことが最近報告され, 有機半導体としてのインジゴ誘導体の研究が活発に行われている[1]. インジゴの異性体であるイソインジゴ (図 1) を含む, ドナー・アクセプター型ポリマーのトランジスタ特性が報告されているが[2], イソインジゴモノマーのトランジスタ特性は報告はされていない. 当研究室では計算によってイソインジゴがアンバイポーラ特性を示す可能性があることを報告した[3]. 本研究ではイソインジゴとそのベンゼン環をピリジンに置換した誘導体 **N1**, **N2** (図 1) などを合成し, そのトランジスタ特性と結晶構造について検討した.

【実験】各イソインジゴ誘導体の電気化学特性は CV で測定した. **N1** をピリジンに溶かした後, ビーカーを貧溶媒であるヘキサンを満たしたビーカーの内側に入れ, 1 週間室温で静置して黒色板状結晶を得て, 単結晶構造解析に用いた. 結晶構造を用いて, 拡張ヒュッケル法によりトランスファー積分を見積もった[4]. 洗浄後 SiO₂ 基板の表面に長鎖脂肪族化合物テトラテトラコンタン (C₄₄H₉₀, TTC) を 20 nm 蒸着した[1(a)]. その後, 各イソインジゴ誘導体を真空蒸着法で 50 nm 蒸着した. 金電極 (W/L = 1000 μm / 100 μm) を蒸着して, 電極とした. 測定は真空下 (10⁻³ Pa) で行った. 薄膜構造は XRD 測定にて評価した.



分子	X	Y	Z	HOMO (eV)	LUMO (eV)
isoindigo	CH	CH	H	5.74	3.43
N1	CH	N	H	5.84	3.50
N2	N	N	H	6.01	3.55
2Br	CH	CH	Br	5.83	3.50

図 1. イソインジゴ誘導体の分子構造

【結果と考察】CV 測定の結果, フェロセンの半波電位を 4.8 eV として換算することによって, イソインジゴの HOMO/LUMO レベルは 5.74 eV/3.43 eV, **N1** の HOMO/LUMO レベルは 5.84 eV/3.50 eV と求められた. イソインジゴ骨格中への N 置換により, 求電子性が高まりエネルギーレベルは 0.1 eV 程度深くなっている (図 1).

図 2 (a) に既報のイソインジゴの結晶構造を示す[5]. 今回得られた薄膜の XRD より求められる $d = 11.9 \text{ \AA}$ からイソインジゴは *ab* 面が基板と平行になるように配向していると考えられる.

図 2 (b) のように **N1** はイソインジゴとは異なった結晶構造をもつ. 構造は三斜晶系, *P*-1, $a =$

7.4188(4) Å, $b = 7.5928(5)$ Å, $c = 21.610(6)$ Å, $V = 1197.2(2)$ Å³, $\alpha = 79.813(4)^\circ$, $\beta = 87.723(3)^\circ$, $\gamma = 89.527(3)^\circ$, $Z = 4$ であり、2 分子独立である。A 層, B 層とも二量体化したカラム構造をとり、カラム方向はそれぞれ a 軸, b 軸である。LUMO 間のトランスファー積分の値 t は A 層では 52 meV, 20 meV であり、B 層では 62 meV, 45 meV であった。A 層, B 層ともにカラム間で NH \cdots O 間, NH \cdots N 間に水素結合が確認された。また, XRD 測定から得られた面間隔の値 $d = 10.8$ Å は c の長さの半分であることから、分子は基板に垂直に配向していると考えられる。

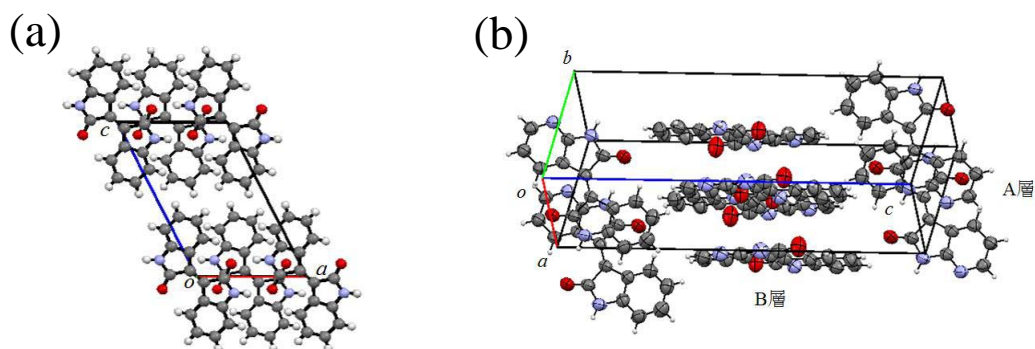


図 2. (a) イソインジゴ [5], (b) N1 の結晶構造

イソインジゴを活性層にしたトランジスタはホール輸送特性を示し (図 3a), 移動度は 5.2×10^{-3} cm²/Vs, しきい値電圧は -17 V, オンオフ比は 5.6×10^5 であった。N1 を活性層に用いたトランジスタは電子輸送特性を示し (図 3b), 移動度は 1.5×10^{-3} cm²/Vs, しきい値電圧は 27 V, オンオフ比は 3.3×10^3 であった。N2, 2Br を活性層に用いたトランジスタは電子輸送特性を示した。輸送キャリアの違いは N 原子の導入により急激に変化し, p 型特性から n 型特性へと変化した。

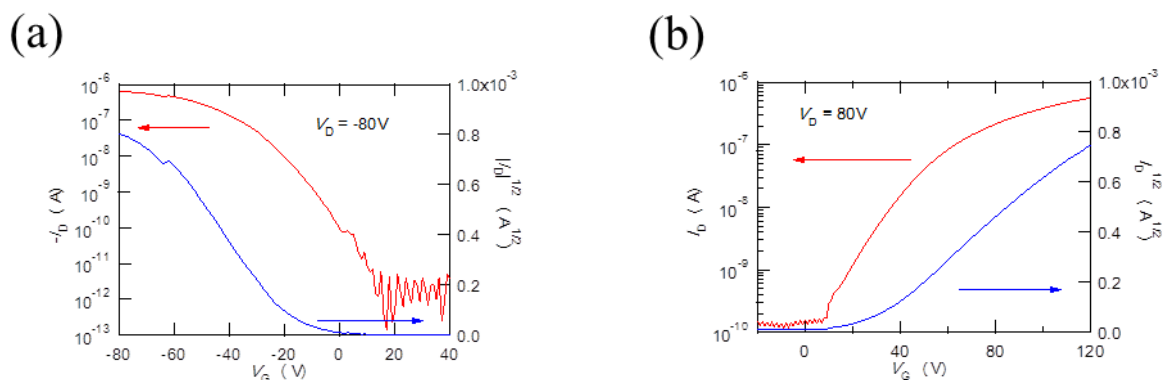


図 3. (a)イソインジゴと, (b) N1 を用いたトランジスタの伝達特性

【参考文献】

- [1] (a) M. Irimia-Vladu *et al. Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 375.
(b) O. Pitayatanakul 他, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 28p-PB6-23
- [2] T. Lei *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6099.
- [3] H. Kojima and T. Mori, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 68.
- [4] T. Mori *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 627
- [5] H. von Eller-Pandraud, *Acta. Cryst.*, **1960**, *13*, 936.

3P063

9, 10-ジメチルアントラセンをドナーとした新規ラジカル塩の構造と物性

(首都大院・理工¹, 名古屋市大院・システム自然科学²)

○高橋 翔 アドナース¹, 兒玉 健¹, 藤田 渉², 菊地 耕一¹

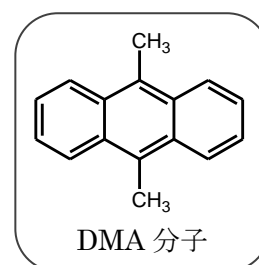
Structure and properties of new radical salts of 9, 10-dimethylantracene

(Dept. Chem., Tokyo Metropolitan Univ.¹, Dept. Nat. Sci., Nagoya City Univ.²)

○Sho Adnas Takahashi¹, Takeshi Kodama¹, Wataru Fujita², Koichi Kikuchi¹

近年、カリウムドーピングされた多環芳香族にて、有機超伝導体でトップクラスの超伝導転移温度 (~33 K) が報告され、多環芳香族を用いた有機伝導体が注目を集めている^{1,2)}。

今回は、転移温度の高い有機超伝導体の開発を目的として、多環芳香族をドナーとした新規ラジカル塩の作成を試みた。メチル基の立体反発により、バンド構造の2次元性・弱い分散を期待できる PAH のひとつ、9, 10-ジメチルアントラセン(DMA)を用いて電解酸化を行った結果、3種の新規ラジカル塩 (DMA)BF₄ (**1**), (DMA)₄(SbF₆)₃ (**2**), (DMA)₅(AsF₆)₄ (**3**)の単結晶が得られた。



1~3 の結晶学的データを Table 1 にそれぞれ示した。

Table 1. **1~3** の結晶学的データ

	(DMA)BF ₄ (1)	(DMA) ₄ (SbF ₆) ₃ (2)	(DMA) ₅ (AsF ₆) ₄ (3)
Formula	C ₁₆ H ₁₄ BF ₄	C ₆₄ H ₅₆ Sb ₃ F ₁₈	C ₈₀ H ₇₀ As ₄ F ₂₄
Crystal System	<i>Monoclinic</i>	<i>Orthorhombic</i>	<i>Orthorhombic</i>
Space group	<i>C2</i>	<i>Iba2</i>	<i>Iba2</i>
<i>a</i> / Å	19.342(2)	23.566(13)	23.633(17)
<i>b</i> / Å	9.4561(12)	16.073(8)	15.881(11)
<i>c</i> / Å	7.3118(9)	19.072(10)	18.787(13)
<i>β</i> / °	101.100(2)	—	—
<i>V</i> / Å ³	1312.3(3)	7224(7)	7051(8)
<i>Z</i>	4	5	4
<i>R</i> / %	4.11	6.20	8.16
<i>T</i> / K	223	293	293

1 の結晶構造を Fig.1 に示した。**1** は室温において1時間弱で分解するため、N₂ の吹き付けにて 223 K にて構造解析を行った。DMA の価数は+1 であり、二量化が見られる。従ってラジカルは閉殻となり、高い電気伝導性を持たないと考えられる。

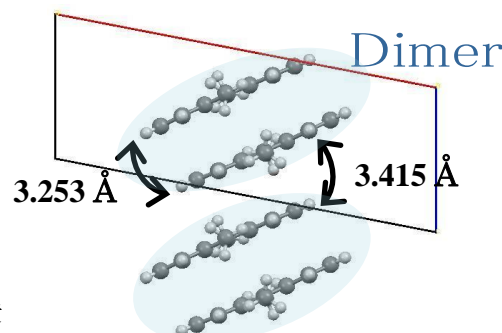
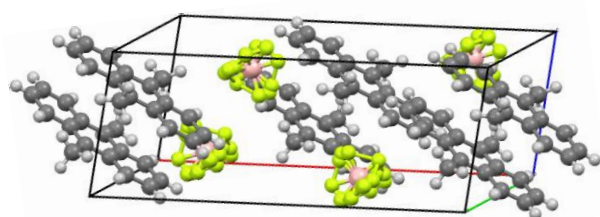


Fig. 1. **1** の結晶構造

2 の結晶構造を Fig.2 に示した。**2** は 3 つの独立な DMA を持ち、ドナーとアニオンが二次元の分離積層をしていた。DMA のスタック同士は 90° の二面角を持つ Herringbone 型で並んでおり、スタック内では DMA が大きくスリップしていた。ring over bond の重なりに基づくドナーのスリップが、**2** においては DMA のメチル基による立体反発のために、より顕著になったと考えられる。このスリップにて生じたスペースに隣接スタックが入ることで、二次元的なドナー層が実現したと考えられる。

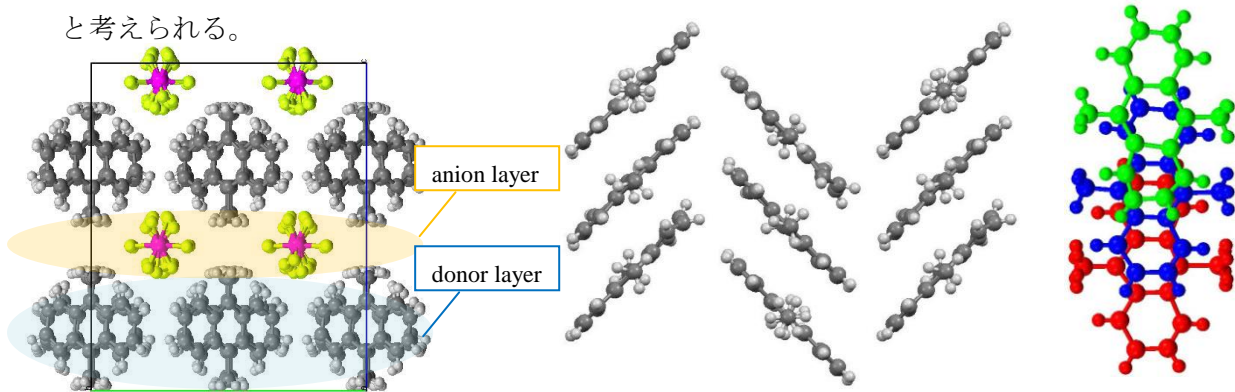
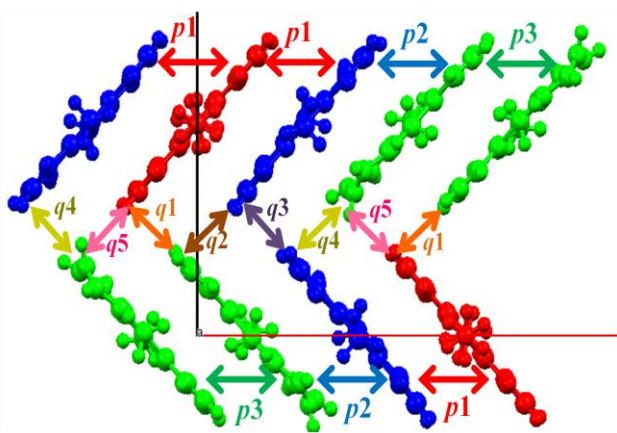


Fig. 2. (左) **2** の結晶構造 (中央)DMA スタックの様子 (右)スリップした DMA スタック

2 の D : A 比は、丁度 4 : 3 であった。従って DMA は $+3/4$ 価を持ち、高い伝導性を期待できる。DMA 間の重なり積分を Fig. 3 に示した。**2** について intrastack と interstack でおよそ 20~30 : 1 の比であり、 $p3$ のみ小さいのは、独立なドナー分子が多いために構造解析の過程で DMA が歪んでしまったからだと考えられる。



重なり積分($\times 10^{-3}$)		
ラジカル塩	2	3
$p1$	-6.28	12.3
$p2$	7.15	12.2
$p3$	-0.385	-13.7
$q1$	-0.141	-0.425
$q2$	-0.226	-0.176
$q3$	0.295	-0.221
$q4$	0.208	-0.334
$q5$	0.014	0.124

Fig. 3. **2**, **3** の重なり積分(拡張 Huckel 法)の種類と一覧

3 の構造は **2** とほぼ同様であった。ただし、重原子 As の占有率に基づいて算出した D : A 比は丁度 5 : 4 であり、DMA が $+4/5$ 価を持つと考えられる。**3** の DMA の重なり積分も Fig.3 に示した。

四端子法による電気伝導度測定の結果、**2**, **3** はそれぞれ $10\sim 100$ S/cm 程度の高い値を示した。また、**2**, **3** の常圧(He 圧)下における電気伝導度の温度変化を測定した結果、**2** は 220 K(cooling), 280 K(heating)にて、**3** は 260 K にて M-I 転移が見られた。現在、**2**, **3** の圧力下における電気物性を探索中である。

- 1) R. Mitsuhashi, *et al. Nature*, **464**, 76-79 (2010)
- 2) M. Xue, *et al. Scientific Reports*, **2**, 389 (2012)

3P064

互変異性成分を含む TCNQ アニオンラジカル結晶の作製

(北大院・総化¹ , 北大院・理² , JST-CREST³)

○松野 更紗¹ , 長谷川 裕之^{2,3} , 高橋 幸裕^{1,2} , 原田 潤^{1,2} , 稲辺 保^{1,2,3}

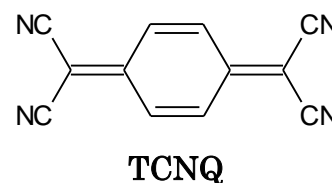
Design of conductive crystals of TCNQ anion radicals and tautomeric molecules

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University¹, Faculty of Science, Hokkaido University², JST-CREST³)

○Sarasa Matsuno¹, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

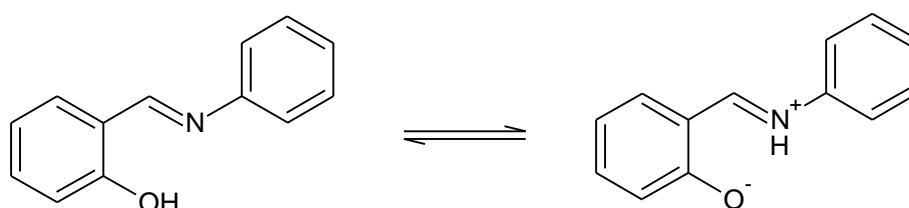
序論

テトラシアノキノジメタン (TCNQ) は電子を受容するアクセプタ性を持つ分子である. TCNQ はドナー分子との電荷移動錯体結晶, あるいは有機閉殻カチオンとのイオン性結晶を形成し, その結晶構造は交互積層構造, または分離積層構造をとる. TCNQ アニオンラジカルと有機閉殻カチオンとのイオン性結晶は通常, 分離積層構造をとり, 導電性を示すものが多い. また, その導電性はカチオン分子の電子状態や極性によって変化することが知られている.



互変異性平衡とはアセトンのケト-エノール互変異性のようにプロトン移動を伴う平衡のことであり, 分子の電子状態や極性が変化する. サリチリデンアニリン (SA) 類は分子内水素結合を持つ化合物で, 互変異性平衡を示す物質の一つである. SA 類は温度変化によって分子内プロトン移動が起こり, 分子の電子状態や極性が変化することが知られている.

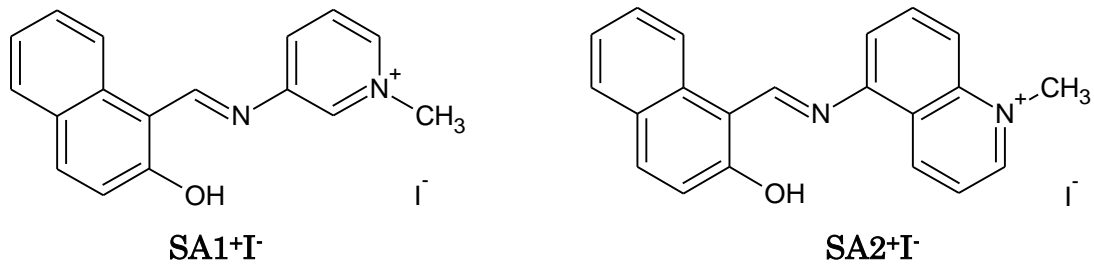
互変異性平衡とはアセトンのケト-エノール互変異性のようにプロトン移動を伴う平衡のことであり, 分子の電子状態や極性が変化する. サリチリデンアニリン (SA) 類は分子内水素結合を持つ化合物で, 互変異性平衡を示す物質の一つである. SA 類は温度変化によって分子内プロトン移動が起こり, 分子の電子状態や極性が変化することが知られている.



TCNQ 塩はカチオンの電子状態や極性によって導電性が変化するので, SA 部位を持つカチオンと TCNQ からなる結晶は, カチオンの互変異性によって導電性が変化することが期待される. そこで本研究では互変異性を示す SA 部位を持つカチオンを合成し, TCNQ との結晶の作製を試みた.

結果と考察

SA-TCNQ 塩の結晶作製のために、SA1⁺I⁻、SA2⁺I⁻のような SA 部位を持つ有機カチオンのヨウ化物塩を合成した。SA カチオンのヨウ化物塩と TCNQ のアセトニトリル溶液を室温で放置したところ、黒い生成物が得られた。この SA カチオンのヨウ化物塩と TCNQ の反応では、ヨウ化物イオンが TCNQ を還元することで TCNQ アニオンラジカルが発生し、中性の TCNQ とともに SA カチオンと塩を形成したと考えられる。



得られた生成物について IR スペクトル測定を行ったところ、電子遷移に由来する広幅な吸収帯が見られた (図 1)。また、生成物内の TCNQ の CN 伸縮と考えられるピークは 0 価の TCNQ の CN 伸縮より低波数側へシフトしていた。これらのことから生成物の結晶中で TCNQ は部分還元状態であることが考えられる。

次に生成物の溶液の電子吸収スペクトルを測定したところ、生成物は SA⁺、TCNQ⁰、TCNQ⁻¹ から構成されているとわかった。またスペクトルの強度比から SA カチオンと TCNQ は 1 : 2 または 2 : 3 の割合で含まれていると判断できた。

以上の結果より、生成物は部分還元状態の TCNQ を含む (SA)_xTCNQ (0 < x < 1) であると判断でき、導電性を示すことが予想された。そこで、生成物のペレットを用いて電気伝導度測定を行ったところ、室温で低い抵抗率 (20~140 Ω cm) を持ち、半導体的挙動を示すことがわかった (図 2)。

合成した (SA)_xTCNQ はいずれも粉末として得られており、その結晶構造はわかっていない。現在は (SA)_xTCNQ の単結晶作製を試みている。

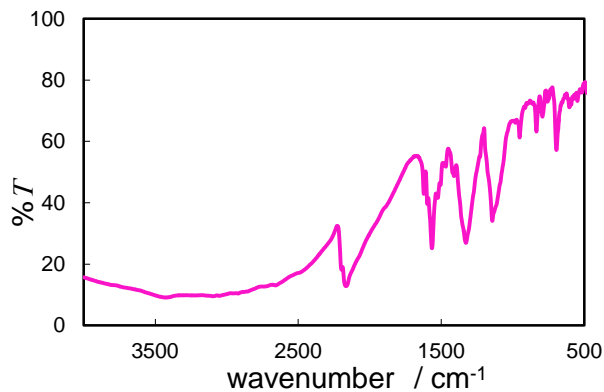


図 1 SA2⁺I⁻と TCNQ の反応生成物の IR スペクトル

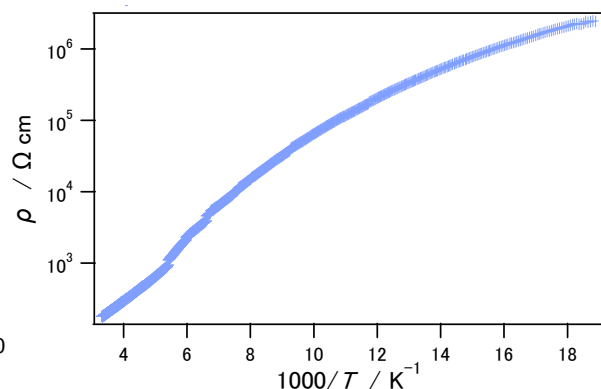


図 2 SA2⁺I⁻と TCNQ の反応生成物の抵抗率

白金ダイマー錯体をサブユニットに持つ

新規多孔性配位高分子の構造と物性

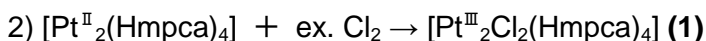
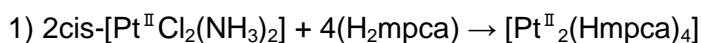
(京大院理¹、JST-CREST²) ○永山修也¹、大坪主弥^{1,2}、北川宏^{1,2}**Crystal structure and physical property of
a novel metal–organic framework with Pt dimer complex**(Kyoto Univ.¹, JST-CREST²) ○Syuuya Nagayama¹, Kazuya Otsubo^{1,2},Hiroshi Kitagawa^{1,2}

【序】

金属ダイマー錯体は単核の錯体と比較して金属ダイマー内で電荷分極に自由度を有するために、様々な電子状態をとることが知られている。一次元ハロゲン架橋複核金属錯体(MMX錯体)に代表されるダイマー骨格を有する金属錯体においては種々の混合原子価状態に起因する特徴的な物性が発現することから注目を集めている^{1,2}。一方で多孔性配位高分子(MOF)においてもダイマー錯体は構造の構成要素として用いられており、これまで、銅³や亜鉛⁴など様々な金属のダイマー錯体をサブユニットに用いたMOFの合成が行われている。今回、我々は白金ダイマー錯体(Fig. 1)をサブユニットに用いたMOFを新規に合成することに成功したので、その構造と物性について報告する。

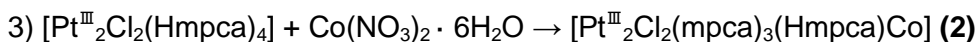
【実験】

サブユニットである白金ダイマー錯体を以下のように合成した。



(H₂mpca = 6-Mercaptopyridine-3-carboxylic acid)

新規多孔性配位高分子の合成は、溶媒熱合成を用いることにより以下の反応で行った。



得られた赤褐色の板状結晶の詳細な構造を調べるため、単結晶X線回折測定を行った。さらに、紫外可視分光測定により分光学的性質について検討した。

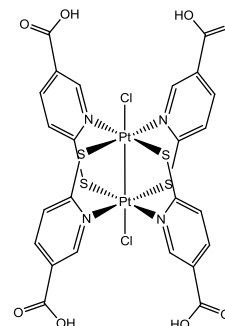


Fig. 1. 化合物1の構造式

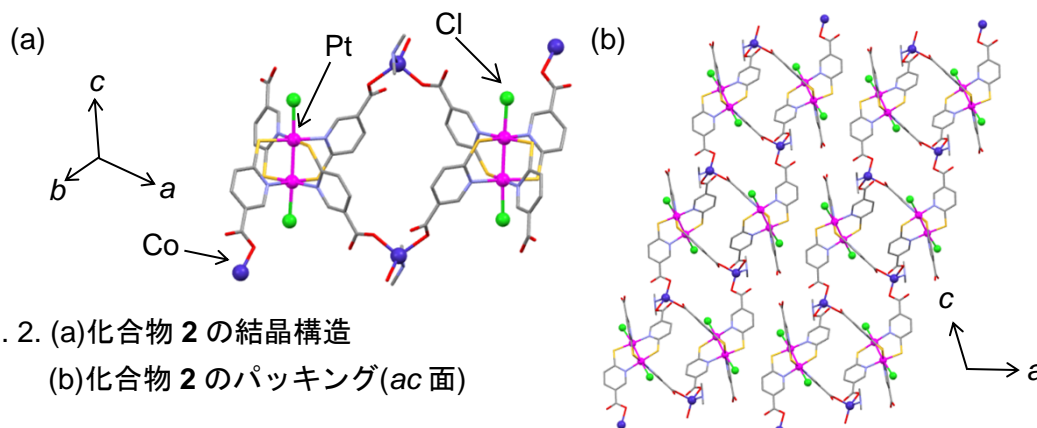


Fig. 2. (a)化合物2の結晶構造

(b)化合物2のパッキング(ac面)

【結果と考察】

単結晶構造解析によって得られた 100 K における化合物 **2** の構造を Fig. 2 に示す。サブユニットである白金ダイマー部位は、白金ダイマーに 4 つの Hmpca が cis 型に配位しており、Hmpca のうち 3 つが Co イオンに配位していることが明らかとなった。また化合物 **2** はユニットセル中に 44 % の空隙を有していることが明らかとなった。白金ダイマーにおいて Pt-Pt 間距離は 2.54 Å であり (Fig. 3)、バルクの白金における Pt-Pt 結合距離である 2.77 Å よりも短いことから Pt-Pt 間には結合が生じていると考えられる。また 2 つの Pt-Cl 距離は共に 2.45 Å であった。このことから 2 つの Pt 原子は共に 3 価の原子価状態 ($\text{Pt}^{3+}\text{-Pt}^{3+}$) にあると考えられる。元素分析の結果から 1 ユニット当たり 2.5 分子のジメチルアミン及び DMF と 1 分子の水が存在していることが分かった。化合物 **2** は二次元シート構造をしており、シート間に存在するジメチルアミンと Hmpca によって水素結合ネットワークを形成している。電子スペクトル (Fig. 4)

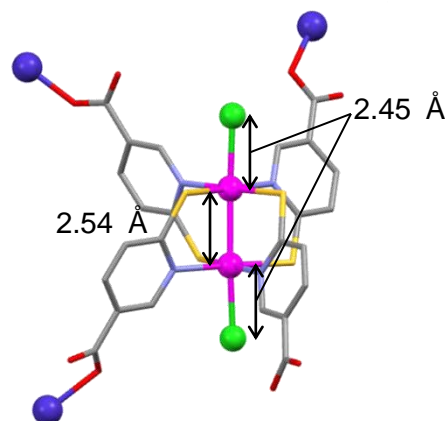


Fig. 3. 化合物 **2** のサブユニット

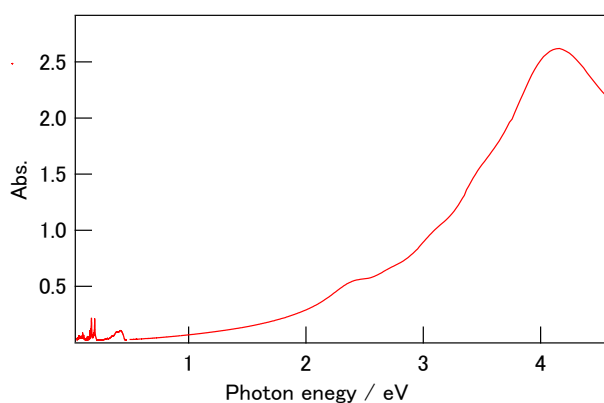


Fig. 4. 化合物 **2** の電子スペクトル

では Cl の p_z 軌道から金属ダイマーの d_{σ}^* 軌道への電荷移動吸収である LMCT 遷移 (Ligand to Metal Charge Transfer) と推定されるピークが 2.4 eV 付近に観測された。また $d_{\sigma}(\text{Pt-Pt}) \rightarrow p_{\sigma}(\text{Pt-Pt})$ と推定されるピークが 4.1 eV 付近に観測されたことから、Pt-Pt 結合が生じていることが確認できた。当日は構造及びその物性について詳細に議論する予定である。

Reference

- 1) H. Kitagawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10068 (1999)
- 2) K. Uemura *et al.* *Inorg. Chem.* **50**, 7919 (2011)
- 3) Chui, S. S.-Y *et al.* *Science* **283**, 1148 (1999)
- 4) H. Chun *et al.* *Chem. Eur. J.* **11**, 3521 (2005)

磁気配向を用いた異方性ポリマーの作製

(広大院理¹, 信大全学教育²) ○大西冬馬¹, 勝木明夫², 西原禎文¹, 藤原昌夫¹, 藤原好恒¹)

Preparation of anisotropic polymer films by magnetic orientation

(Hiroshima University¹, Shinshu University²)○Touma Ohnishi¹, Akio Katsuki², Sadafumi Nishihara¹, Masao Fujiwara¹, Yoshihisa Fujiwara¹

1. はじめに

物体が気相や液相で浮遊しているとき、物体は熱攪乱によりランダムな回転をしている。しかし、磁化率異方性をもつ物体を強磁場内に置いた際、物体に異方的な磁気エネルギー生じ、磁気トルクが作用する。このとき、安定方向の磁気エネルギーと任意方向の磁気エネルギーの差が熱エネルギーより大きくなると、物体は安定方向へと配向する。

物質量 n で、軸 Z に対して磁気的に対称な物体を考える。軸 Z に平行な方向のモル磁化率を χ_{\parallel} 、垂直な方向のモル磁化率を χ_{\perp} とし、軸 Z と磁場 H のなす角を θ とする。この物質を磁場 H 内に置くと、以下の式にしたがって磁気異方性エネルギーを生じる。

$$E(\theta, H) = -(n/2) [\chi_{\perp} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \cos^2 \theta] H^2 \quad (1)$$

したがって、磁場強度が大きくなるほど、分子の磁化率異方性が大きいほど、磁気配向は容易となる。特に、芳香族化合物は分子面に垂直な方向の磁場に対し、環電流を生じて反発するために大きな反磁性磁化率をもつことが知られている。そのために、磁化率異方性が非常に大きく、非常に磁気配向しやすい物質であると考えられる^{1,2)}。

本研究では、RiCP-150H(PEDOT/PSS CT 錯体 Fig. 1) の薄膜を磁場内外で作製し、その配向を複屈折および電気伝導度を比較することにより検証した。

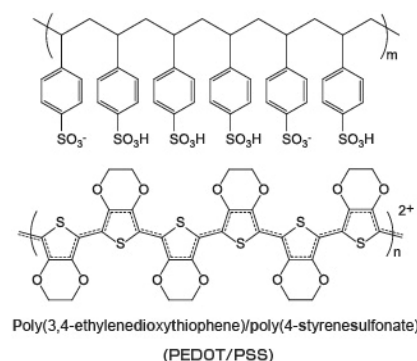


Fig. 1. PEDOT/ PSS の構造

Copyright© nstj.co.jp, 2014

2. 実験方法

① 複屈折測定：試料の作製・測定

銅のワッシャーに針金を取り付けた枠を作り、これを RiCP-150H 溶液に浸して液膜を張らせた。これを $1500 \text{ T}^2/\text{m}$ 磁気微小重力空間と磁場外で乾燥させて固体の薄膜を作った。この薄膜に対して、偏光方向を変化させながら複屈折測定を行った。

② 電気伝導度測定：試料の作製・測定

実験装置の構成を Fig. 2 に示す。糸の先端に穴を開けたスライドガラスを結び、ガラスを PEDOT/PSS 溶液に浸した。ステッピングモーターを用いて糸を 10 mm/min の速度で巻き上げることにより、スライドガラス上に PEDOT/ PSS の薄膜を作製した。これを $1500 \text{ T}^2/\text{m}$ 磁気微小重力空間と磁場外で行った。

電気伝導度の測定は、試料の抵抗が接触抵抗と比較して十分に大きかったため、二端子法により行った。

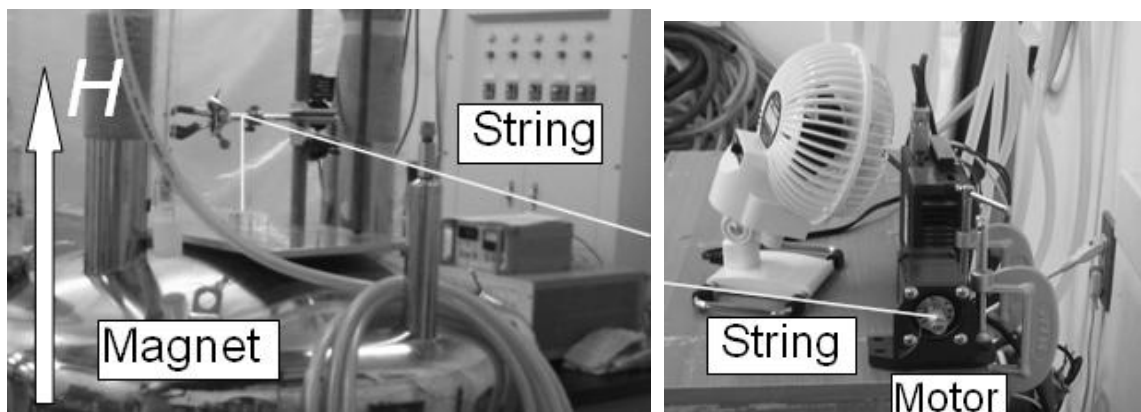


Fig. 2. 薄膜作製の装置。糸の先にはガラスが結ばれている。液に浸したガラスを一定速度で引き上げるにより、薄膜を作る。

3. 結果と考察

Fig. 3 に磁場内(左) および磁場外(右)で作製した薄膜の複屈折スペクトルを示す。磁場外で作製した試料においては、透過率の角度依存性や波長依存性がほぼ見られないのに対し、磁場内で作製した試料においては明瞭な角度依存性と波長依存性が見られた。また、磁場内で作製したサンプルの方が膜が厚く、可視領域における吸光度も高かったが、複屈折測定における透過率は磁場外で作製したサンプルよりも高い値を示した。このことから、磁場内で作製した RiCP-150H 薄膜は磁気配向しており、複屈折を示すことがわかった。

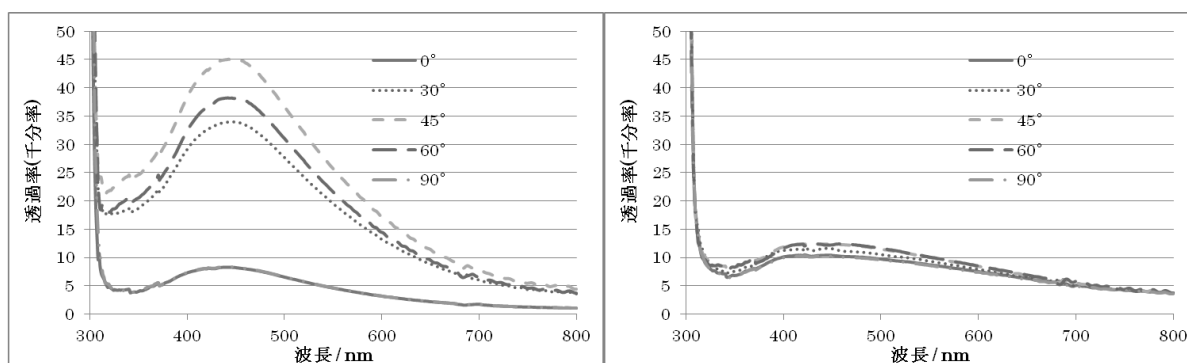


Fig. 3. 磁場内(左)および磁場外(右)で作製した RiCP-150H 薄膜の複屈折スペクトル。入射偏光の方向を変化させながら測定した。角度は偏光方向と膜作製時の磁場方向がなす角を示す。

4. 謝辞

本研究で使用した試薬 RiCP-150H は、株式会社理学よりご提供を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] A. Katsuki, R. Tokunaga, S. Watanabe, Y. Tanimoto: *Chem. lett.* **1996**, 607-608 (1996).
- [2] M. Fujiwara, M. Fukui, Y. Tanimoto: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2627-2630 (1999).

偏光赤外スペクトル測定によるオキサアルカノール結晶の構造推定

～結晶構造と融点降下能の相関～

(広島大院・理) ○中山駿, 福原幸一, 江幡孝之

Study on structure of oxaalkanol crystal by polarized-infrared spectroscopy

～correlation between crystal structure and melting-point-depression～

○Takashi Nakayama, Koichi Fukuhara, Takayuki Ebata

【序】

直鎖アルキル鎖のメチレン基の一部を酸素原子で置換した直鎖オキサアルキル鎖は、結晶や液体などの凝集状態では通常屈曲構造をとる。平面構造のオキサアルキル鎖は、延伸ポリマーやシクロデキストリン包接化合物などで知られていたが、我々はアルキル鎖の特定の位置を酸素原子で置換し

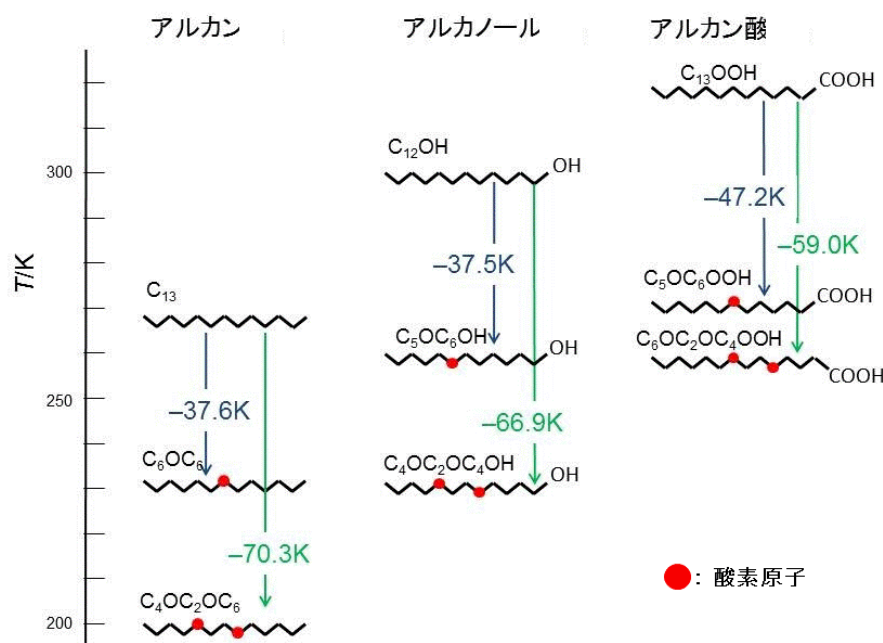


図1: 種々のオキサアルキル化合物の融点と融点低下能

たオキサアルキル鎖は結晶状態で平面構造をとることを見出した。さらに、この平面構造のオキサアルキル鎖を持つ化合物は、類似構造のアルキル鎖を持つ化合物に比べ特異な熱物性を示すことが明らかになった。図1にいくつかのオキサアルキル化合物の融点を示す。オキサアルキル化合物はアルキル化合物に比べ低融点であり、アルキル化合物に対する融点降下能は酸素原子数や酸素置換位置に依存することが明らかになった。

平面オキサアルキル化合物の特異な熱物性はエーテル酸素原子の分子間静電反発に起因し、分子配列に依存すると考えられる。しかしオキサアルキル化合物は一般に低融点で結晶は薄片状であるため、X線結晶構造解析に適した単結晶試料作成が困難で、結晶状態の分子パッキングに関する研究はあまり行われていない。本研究では、オキサアルキル化合物の熱物性と結晶内における分子配列との相関を調べるために、比較的高融点のオキサアルキル化合物であるオキサアルカノールの単結晶について、偏光赤外スペクトルを測定することにより結晶内の分子パッキングを調べた。

【実験】

オキサアルカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ ($\text{C}_{14}\text{OC}_5\text{OH}$, $T_m = 321 \text{ K}$), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ ($\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$, $T_m = 317 \text{ K}$) は Williamson 法により合成し、水・エタノール混合溶媒から再結晶することにより赤外スペクトル測定用の単結晶を得た。得られた結晶は平行四辺形状で、サイズは $2\text{mm} \times 1\text{mm}$ 程度である。偏光赤外スペクトルはワイヤーグリッド偏光子を用い、結晶を赤外光軸や偏光面に対し回転、傾斜させることにより測定した。

【結果・考察】

図 2 に本研究で用いた結晶と赤外偏光との配置関係を模式的に示す。偏光赤外スペクトルは薄片状のオキサアルカノール結晶面を入射赤外光に垂直になるように配置し、透過法により測定した。結晶と偏光面の相対角度 (θ) は結晶長辺の稜線(LS)を基準にし、偏光面と LS が平行な場合を 0° とした。スペクトルの基準座標計算により、 $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ 分子のオキサアルキル鎖は平面構造であることが分かった。

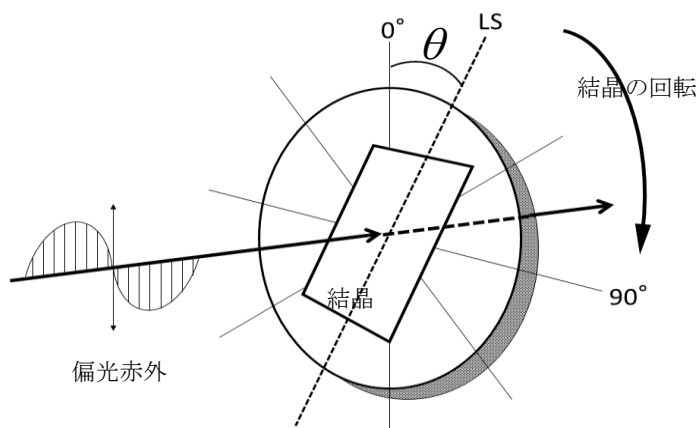


図 2：結晶と赤外偏光の配置模式図

図 3 ($1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 領域)、図 4 ($3400 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 領域) に $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ の偏光赤外スペクトルを示す。(a)は電場の偏光面に対し LS が $\theta = 90^\circ$ 、(b)は $\theta = 0^\circ$ に配置して測定したスペクトルである。 $1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ の C-O、C-C 伸縮振動に基づく領域 (図 3) や $3400 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ の O-H 伸縮振動 (図 4) で赤外二色性が観測された。 1128 cm^{-1} の C-O-C 逆対称伸縮振動は(a)が赤外活性で(b)がほぼ不活性であり、明確な偏光を示している。これにより、 $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ は分子面が結晶中で互いに平行配列しており、分子面は LS に垂直であることが分かった。一方 O-H 伸縮領域については、図 4 より偏光性の異なる 2 種の成分の存在が示唆されるが、 3210 cm^{-1} の吸収の偏光挙動は、C-O 伸縮振動の場合と類似しており、分子面に平行な O-H 結合が存在することを示している。 $\text{C}_{14}\text{OC}_5\text{OH}$ についても同様の測定を行い、分子パッキングを考察した。

C-O 伸縮振動

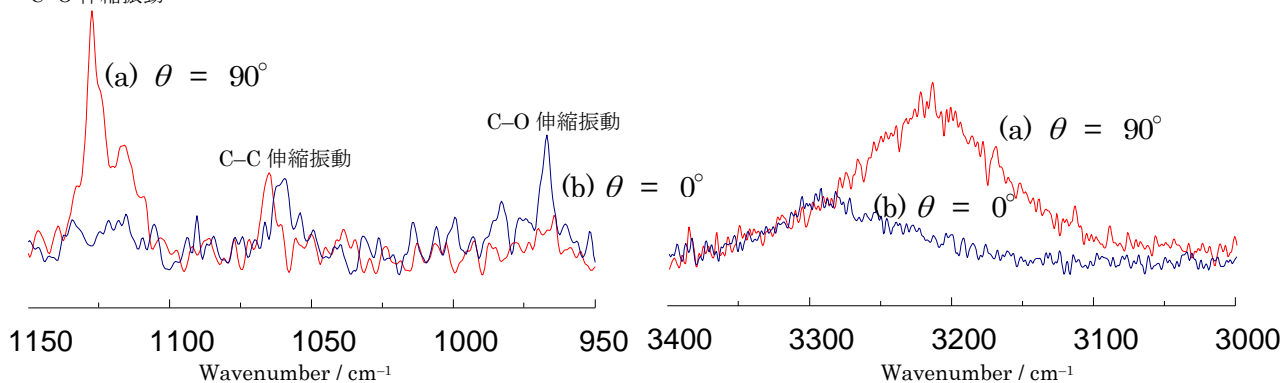


図 3： $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ の偏光赤外スペクトル (C-C, C-O 伸縮振動領域) 図 4： $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ の偏光赤外スペクトル (O-H 伸縮振動領域)

参考文献：福原幸一「抑泡剤および可塑剤の製造方法、ならびに抑泡剤および可塑剤」, 特許第 5223087 号, 2013

Al_2TiO_5 の合成方法と焼結性の関係

(日大院・総合基* 日本大学文理学部** 大阪大院・理***)

○山縣 諭* 横田 大典* 名越 篤史*** 杉本 隆之** 藤森 裕基**

Synthetic method and sinterability of Al_2TiO_5

(Graduate School of integrated Basic Sciences, Nihon University*, College of humanities and sciences, Nihon University**, Graduate School of Sciences, Oosaka University***)

○Satoshi Yamagata*, Daisuke Yokota*, Atsushi Nagoe***, Takayuki Sugimoto**, Hiroki Fujimori*

【序】

チタン酸アルミニウム(Al_2TiO_5)は高い熱衝撃耐性や低熱膨張、高融点などの特性を持つ物質である。その高温特性を活かして、主に燃焼機関内部の熱保護材、炉の部品などに用いられる。しかし、 a 軸の負の熱膨張の影響により粒子表面にマイクロクラッキングと呼ばれる瑕が存在しており機械強度が低くなるため、単独での実用が困難である^[1]。また、 Al_2TiO_5 とガラスとの複合材料にすることで強度が改善されたという報告がある。酸化アルミニウム(Al_2O_3)と酸化チタン(TiO_2)とガラスを混合し焼結した複合材料の機械強度より、合成した Al_2TiO_5 とガラスを混合した複合材料の方の機械強度が低いという結果も得られている。この原因は複合材料の焼結回数の違いによるものであると考えられている。さらに、この物性変化の原因は焼結前の試料の粒度の違いによるものではないかと予想できる。そこで本研究ではガラスを添加していない Al_2TiO_5 の焼結回数による焼結性の変化を調査するとともに、二回焼結試料の粒度を変化させることによる密度を改善することを目的とした。

【実験】

焼結回数による物性変化を調べるため、 Al_2TiO_5 は Al_2O_3 と TiO_2 をエタノール中で湿式混合し、得られた粉末を加圧成形し直径 20 mm、厚さ 1.5 mm 程度のペレット状にし、 1500°C で 5 時間焼結し合成した (試料: AT1)。また、合成した Al_2TiO_5 をエタノール中で粉砕し、加圧成形後、 1500°C で 5 時間焼結し二回焼結の試料とした。(試料: AT2)。試料の同定を X 線回折測定 (MiniFlex II, Rigaku Co., Ltd.) で行い、得られた情報から見かけ密度を算出した。窒素吸着法による比表面積の測定 (BELSORP-mini, BEL Co., Ltd.)、および、ビッカース硬さ試験による機械強度の測定 (AVK-A Hardness Tester, AKASHI, Co., Ltd) を行ない、物性評価を行なった。

また、粒度による変化を調べるため、合成した Al_2TiO_5 (AT1) をエタノール中で粉砕した。この粉砕時間を 10 分の試料(試料: AT2-10m)と 60 分の試料(試料: AT2-60m)を調製し、粒度分布を測定(SALAD3000S, SIMADZU Co., Ltd.)した。この試料粉末を加圧形成し直径 20 mm、厚さ 2.0 mm 程度のペレット状にし 1500°C で 5 時間焼結した。この試料の同定を X 線回折測定 (MiniFlex II, Rigaku Co., Ltd.) で行い、得られた情報から見かけ密度を算出した。

【結果・考察】

合成した試料の焼結密度は AT1 が 59.6% で AT2 は 51.7% であり、合成回数を二回にすることで密度は減少した。Fig. 1 は AT1、AT2 の窒素吸着測定の吸着等温線を、Fig. 2 は AT1、AT2 の BET プロットを示す。吸着等温線の結果から本物質は 50 nm 以上の細孔を持つことがわかる。また、

Fig. 2 の BET 法による解析から AT1 は $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、AT2 は $13.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積であることが分かった。この比表面積の変化は二回焼結による焼結性の低下と符合している。Fig. 3 は機械強度とガラスの添加量の関係を示す。AT1 が 0.121 GPa であったのに対して AT2 は強度が足りずビッカース硬さ試験では強度が測定できなかった。これは AT2 の強度が GPa オーダー以下であることを示している。つまり、焼結回数を増やすと Al_2TiO_5 の焼結性は低下することが見出された。

Fig. 4 は AT2-10m と AT2-60m の焼結前の粒度分布を示す。Fig. 4 から AT2-10m より AT2-60m の方が粒度が細かいことがわかる。また、焼結密度は AT2-10m が 53.5% で AT2-60m が 61.1% であり、粒度を細かくすることで二回焼結の試料でも強度を改善できることが見出せた。また、焼結回数による焼結性の変化の原因の一つが粒度の差であると考えられる。これらの結果より、焼結回数による焼結性の変化の原因説明、機械強度の改善には更なる検討が必要である。

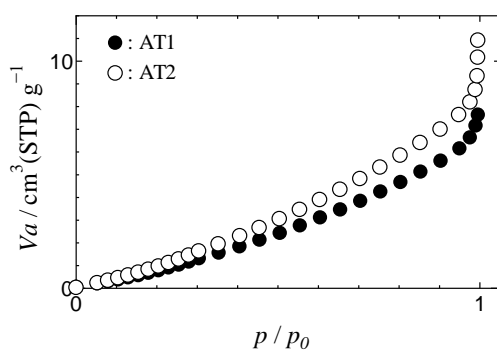


Fig. 1. Adsorption isotherm of AT1(●) and AT2(○).

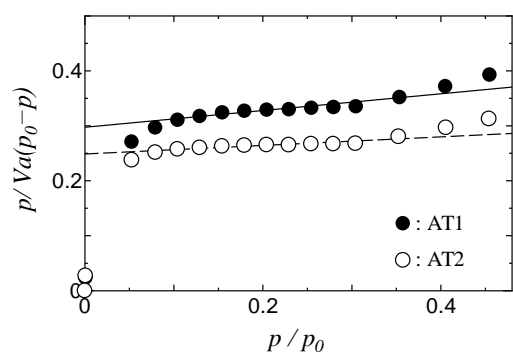


Fig. 2. BET plot of AT1(●) and AT2(○).

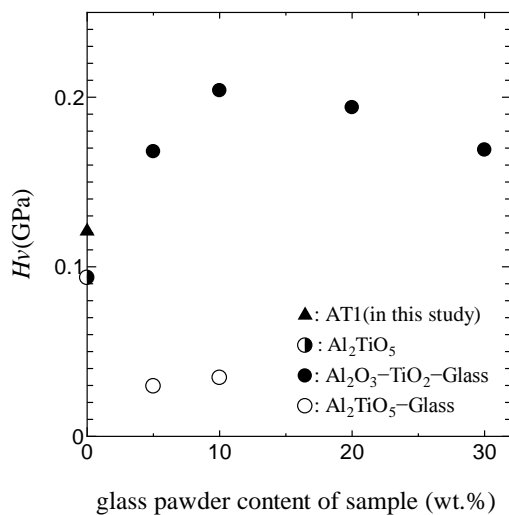


Fig. 3. Relationship between a Vickers hardness and a glass powder content of samples.

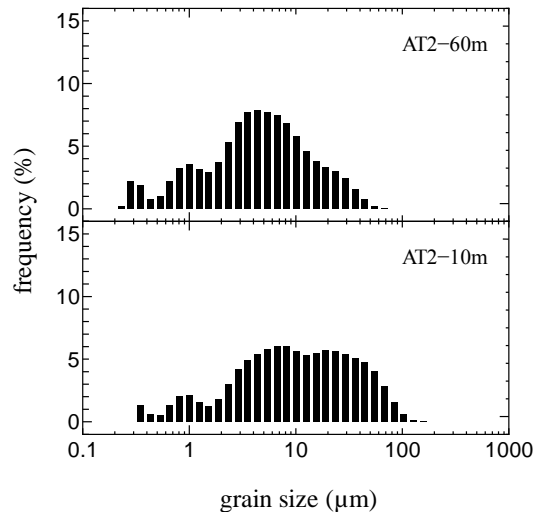


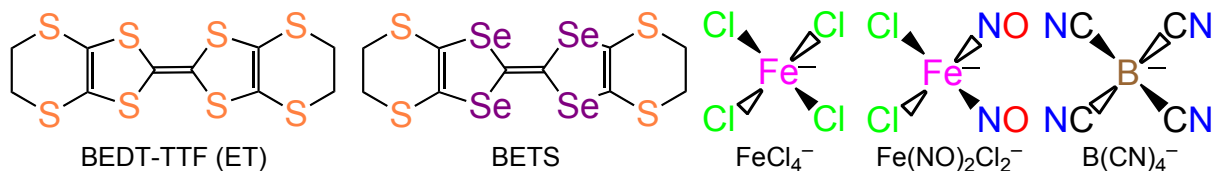
Fig. 4. Grain size distribution of AT2-10m and AT2-60m.

3P069

 κ -(BETS)₂B(CN)₄ の構造と物性(阪大院・理¹, 兵庫県立大院・物質理²) ○ 坪広樹¹, 山田順一², 中辻慎一²,
中澤康浩¹Structure and properties of κ -(BETS)₂B(CN)₄(Osaka Univ.¹, Univ. of Hyogo²) ○ Hiroki Akutsu¹, Jun-ichi Yamada², Shin'ichi Nakatsuji²,
Yasuhiro Nakazawa¹

この 20 年の間に、様々な有機磁性伝導体が作成され、常磁性金属、強磁性金属、反強磁性金属、常磁性超伝導体、反強磁性超伝導体などが開発された。これらのうちでもっとも興味深い系は、 λ -(BETS)₂FeCl₄ のシリーズである。非磁性伝導体の λ -(BETS)₂GaCl₄ が 6 K で超伝導を示すのに対して、同型の磁性伝導体 λ -(BETS)₂FeCl₄ は 8 K で金属-絶縁体(MI)転移を示すと同時に反強磁性に転移する。そこで長い間、Colossal Magnetoresistance (CMR) と同様な機構、すなわち、反強磁性的にオーダーした鉄原子の周期ポテンシャルに伝導 π 電子が引きずられて絶縁化すると考えられて来た。ところが 2009 年の東邦大学の西尾等の熱容量測定がこの仮説をひっくり返した。伝導 π 電子は反強磁性に転移しているものの、鉄は転移温度以下でも常磁性のままであり、反強磁性に転移していないことを明らかにした。つまり、 λ -(BETS)₂FeCl₄ の MI 転移の機構は CMR では説明できないことになる。「なぜ磁性金属の時だけ絶縁化するのか？」研究は振り出しに戻ったとも言える。

物理では様々な研究がなされているが、今のところこの疑問を解決するような実験成果は出ていない。一方、化学では研究は完全にストップしているのが現状である。そこで、化学的なアプローチでこの疑問を解決しようという研究を、ひょうご科学技術協会からの 2013 年度学術研究助成によりスタートさせた。具体的には、FeCl₄⁻ ($s = 5/2$) とはスピン数の異なる Fe(NO)₂Cl₂⁻ ($s = 3/2$) の tetraphenylphosphonium 塩を作成し、BETS と電解し、 λ -(BETS)₂Fe(NO)₂Cl₂ を得ることが目的であった。PPh₄[Fe(NO)₂Cl₂] は得ることが出来たが、Fe(NO)₂Cl₂⁻ がとても不安定で、BETS との電解がうまく行かなかった。本ポスターでは PPh₄[Fe(NO)₂Cl₂] について報告する。また、昨年のも分子科学討論会において、 κ -(BEDT-TTF)₂B(CN)₄ が報告された[1]。そこで我々は、 κ -(BETS)₂B(CN)₄ および λ -(BETS)₂B(CN)₄ の電解結晶作成を試みたが、今のところ κ -(BETS)₂B(CN)₄ のみを得られている。構造と物性について報告する。

**PPh₄[Fe(NO)₂Cl₂]**

PPh₄[Fe(NO)₂Cl₂] は文献[2, 3]に従って、(NH₄)₂[Fe₄S₃(NO)₃] から合成した[4]。FAB⁻ Mass スペクトルにて、Fe(NO)₂Cl₂⁻ の分子量 $m/z = 186$ を確認した。X 線結晶構造解析を行った。図 1 に分子構造を示す。PPh₄[Fe(NO)₂Cl₂] は AsPh₄[Fe(NO)Cl₃] と同型であっ

た[3]。-Cl4 と -N1O1 はオーダーしているが、それ以外はディスオーダーしていて、-NO と -Cl が同じ位置に半分ずつ存在している。-N1O1 は直線的であった。一方、ディスオーダーしている -NO については、 $\text{Fe-N-O} = 180^\circ$, $\text{Fe-N} = 1.69 \text{ \AA}$, $\text{N-O} = 1.12 \text{ \AA}$ の制限をかけて精密化したため、配座の議論は出来なかった。磁化率の測定を行ったところ、Curie-Weiss 則に従い、 $C = 1.633 \text{ emu}\cdot\text{K/mol}$ 、 $\theta = -2.3 \text{ K}$ であった。 C の値は、 3.000 ($s = 4/2$) や 1.000 ($s = 2/2$) よりも 1.875 ($s = 3/2$) に近いことから、Fe はハイスピンの d^7 であることが分り、つまり Fe(I) であった。しかし、 $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ は不安定で、有機溶媒中では徐々に $\text{PPh}_4[\text{FeCl}_4]$ に変化した。BETS との電解では電荷移動塩を与えなかった。また、TTF 塩を得るため、 $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ の黒茶色のアセトニトリル溶液と $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ の暗赤色のアセトニトリル溶液を混合すると、溶液はすぐに薄い黄色になった。 $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ によって TTF^+ が TTF^0 へ還元されたのではと考えている。

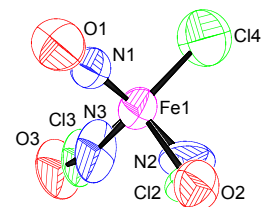


図 1 $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ 中の $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2^-$ の分子構造

$\kappa\text{-(BETS)}_2\text{B}(\text{CN})_4$

$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{B}(\text{CN})_4$ [1] の電解法と同様に、1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ($\text{HMIM}[\text{B}(\text{CN})_4]$) と BETS との電解により、板状晶が得られた。X 線構造解析の結果、 $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{B}(\text{CN})_4$ であった。 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{B}(\text{CN})_4$ は今のところ得られていない。結晶構造とドナー配列を図 2 に示す。今のところ小さな結晶しか得られていないため、伝導度測定にはモンゴメリ法、つまり、電流端子 2 つを結晶の表に、電圧端子 2 つを裏に貼って測定した。結果を図 3 に示す。室温から 250 K ぐらいまで、抵抗は緩やかに減少するが、その後ジャンプがあり、その後は 50 K ぐらいまで緩やかに、その後はやや急激に減少する。250 K でのジャンプにはヒステリシスがある。予備的な SQUID 測定の結果、1.8 K までは超伝導転移を示さなかった。詳細は当日報告する。本研究は、公益財団法人ひょうご科学技術協会の学術研究助成により行われた。

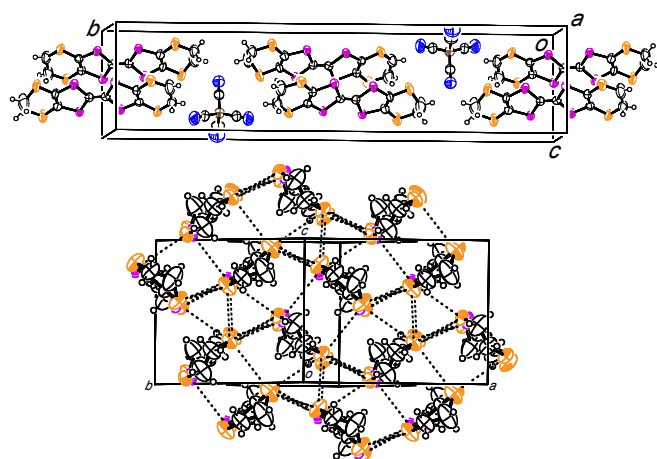


図 2 $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{B}(\text{CN})_4$ の結晶構造(左)とドナー配列

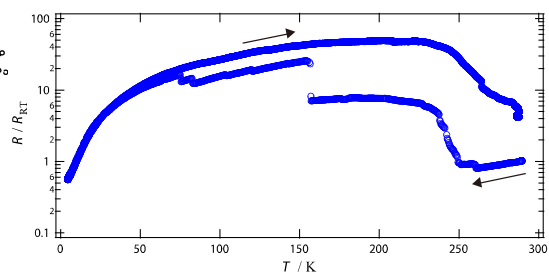


図 3 $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{B}(\text{CN})_4$ の電気抵抗率の温度依存性

- [1] 吉田幸大, 伊東裕, 前里光彦, 清水康弘, 平松孝章, 齋藤軍治, 分子科学討論会 (2013) 3P046.
- [2] W. Beck, R. Grenz, F. Götzfried, E. Vilsmaier, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 3184-3187.
- [3] L. L. Martin, G. D. Fallon, B. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2004**, *60*, i37-i39.

[4] P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* **86** (1997) 1973.

ジシアノ鉄(III)テトラベンゾポルフィリンからなる分子性導電体の作製

(熊本大院自然*, 大阪大院理**, 東北大多元研***)

○西美樹*, 松田真生*, 池田光雄**, 花咲徳亮**, 星野哲久***, 芥川智行***

Fabrication of a molecular conductor composed of dicyano iron(III) tetrabenzoporphyrin

(Kumamoto Univ.*, Osaka Univ.***, Tohoku Univ.***)

○Miki Nishi*, Masaki Matsuda*, Mitsuo Ikeda**, Noriaki Hanasaki**, Norihisa Hoshino***, and Tomoyuki Akutagawa***

【緒言】フタロシアニン (Pc) は大きな π 共役系をもつ環状配位子であり様々な金属と錯体を形成することができる。熱的・化学的に安定であり、可視光領域に強い吸収帯をもつことが知られている。この平面構造を有するフタロシアニンに伝導性を持たせつつ、中心に 3d 磁性金属イオンを導入することで結晶構造によらない π -d 相互作用を引き起こすことが可能となる。B. M. Hoffman らによって $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pc})$ を用いた分子性導電体¹⁾が作製されているが、これはカラム状に

積層した 1 次元の分子配列をもつため、d-d 間の相互作用が支配的となってしまう。一方で、金属フタロシアニンの axial 位に配位子を導入すれば Pc 錯体はずれた積層構造をとることになり、d-d 間の相互作用は必然的に弱まる。これまでに、中心金属に Fe^{3+} ($S=1/2$)、その axial 位に CN 基を導入した $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 分子ユニットからなる導電体において、結晶構造によらない強い π -d 相互作用とそれに起因する単一分子では世界最大となる巨大負磁気抵抗効果の発現 (Fig. 1) を報告している²⁾。この巨大磁気抵抗効果の発現には大きな分子内 π -d 相互作用が関与していることは明らかであるが、磁性イオンである鉄の導入が電荷不均化状態をより強め、それが磁場により融解することも深く関与していることが近年の実験・理論研究の両面から示唆されている。さら

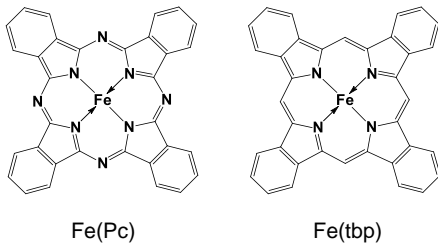
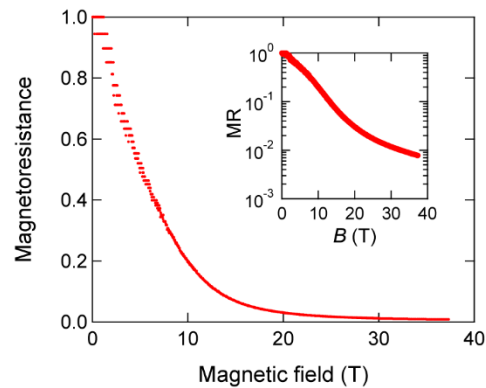


Fig. 2 Fe(Pc)と Fe(tbp)の分子構造

Fig. 1 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂の巨大負磁気抵抗効果

に、 $\text{Fe}(\text{Pc})$ の axial 位の CN 基を Br 基、Cl 基に置換することで巨大負磁気抵抗効果に変調されることが報告されている³⁾。

本研究では、環状配位子を tbp (テトラベンゾポルフィリン) とし (Fig. 2)、分子内 π -d 相互作用及び分子間相互作用の変調をもたらす新奇物性の発現を目指した分子性導電体の作製を試みた。Pc の 4 つのメソ位の N を CH に置換した tbp と Pc の大きな違いは酸

化電位が異なることであり、 π 軌道からなる HOMO のエネルギー準位の変化が予想される。こうしたわずかな分子修飾によって π -d 相互作用の制御が可能となれば、これを起因とする電気・磁気物性や磁気抵抗効果の劇的な変化、例えばより高温における巨大負磁気抵抗効果の発現、もしくは負磁気抵抗効果の消失ということが期待できる。

【実験】 α -ニトロソ- β -ナフトールを原料に作製した Fe(tbp) と KCN をエタノール中で還流させ、TPP⁺ (tetraphenylphosphonium) へのカチオン交換後、脱水アセトニトリルを溶媒に約 5 日間、電解酸化を行なうと紫色の針状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析により目的物の同定を行なった。電気抵抗測定は金線、金ペーストを用い、四端子法により行なった。

【結果と考察】Fe(tbp)へのシアノ化、TPP へのカチオン交換をさせた単純塩 (TPP₂[Fe^{II}(tbp)(CN)₂] or TPP[Fe^{III}(tbp)(CN)₂]) の電解結晶成長により紫色の針状結晶を得、単結晶 X 線構造解析の結果 (Fig. 3)、TPP[Fe^{III}(tbp)(CN)₂]₂ の導電体作製に成功していることが確認できた。空間群は $P4_2/n$ で、 c 軸に沿った 1 次元の regular stack 構造を形成していた。この構造は 3/4-filled の HOMO バンドを持つ TPP[Fe^{III}(Pc)(CN)₂]₂ と同形であるが、拡張 Hückel 法を用いて算出した HOMO の重なり積分は 7.7×10^{-3} と、Pc 錯体の値⁴⁾ に比べて 11%減少し

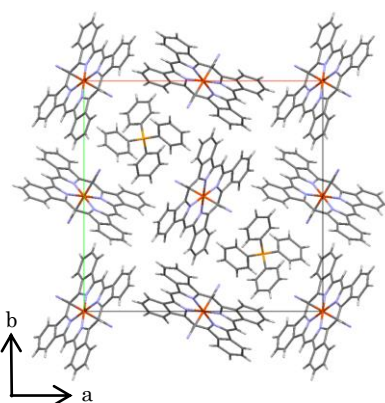


Fig. 3 TPP[Fe(tbp)(CN)₂]₂ の結晶構造

ていた。また、Pc 錯体では axial 配位子の結合角 \angle Fe-C-N が 174.9° であるのに対し、tbp 錯体では \angle Fe-C-N が 178.1° とより直線的であった。これらの変化はコバルト錯体でも見られており、Pc から tbp への環状配位子のわずかな分子構造の変化が重なり積分の減少と分子配列の変調を引き起こしていることが分かる。全温度領域で熱活性型の伝導挙動をとり、 c 軸に沿った室温での比抵抗値は $6.3 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 、活性化エネルギーは 0.026 eV と、Pc 錯体 ($\rho = 1.9 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 、 $E_a = 0.021 \text{ eV}$) より共に大きい値を示した。コバルト錯体でも Pc から tbp へ環状配位子を変化させることで電気抵抗、活性化エネルギーの増加が観測されており、 π -d 相互作用に寄与した物性の変化ではないことが示唆される。しかし、磁気抵抗の予備測定の結果、Pc 塩よりは低温であるが、巨大負磁気抵抗効果の発現を観測している。

- 1) B. M. Hoffman, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1115 (1987).
- 2) N. Hanasaki, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 033703 (2006).
- 3) D. E. C. Yu, et al., *J. Mater. Chem.* **19**, 718 (2009).
- 4) M. Matsuda, et al., *J. Mater. Chem.* **10**, 631 (2000).