

大きな開口径を有する

新規 4 本鎖 MX-tube 錯体の構造と電子状態

(京大院理¹、JST-CREST²、JASRI/SPRING-8³)大竹研一¹・大坪主弥^{1,2}・杉本邦久³・藤原明比古³・北川宏^{1,2}**The structure and electronic state of a novel four-legged MX-tube typed Platinum complex with large-pore aperture size.**⁽¹Kyoto Univ.; ²JST-CREST; ³JASRI/SPRING-8)○Ken-ichi OTAKE,¹ Kazuya OTSUBO,^{1,2} Kuniyoshi SUGIMOTO,³
Akihiko FUJIWARA,³ Hiroshi KITAGAWA^{1,2}

【緒言】一次元ハロゲン金属錯体(MX-chain)は直線状に金属とハロゲンが並んだ骨格を有し、構成要素(金属、架橋ハロゲン、配位子、カウンターアニオン)の置換による電子状態や物性の制御が可能である。我々は、次元クロスオーバー領域における物性探索の観点から、MX-chain を拡張させた種々の 2 本鎖 MX-ladder 錯体や 4 本鎖 MX-tube 錯体を開拓し、鎖の本数に依存した新しい電子状態を見出している¹⁻³。今回、チューブ骨格の開口径の制御による新奇物性の探索を目的として、ビスピリジルベンゼン(1,4-bis(4-pyridyl)benzene, bpb)を用いた、これまでで最大の開口径(*ca.* 1.5 nm)を有する 4 本鎖 MX-tube 型白金錯体 [Pt(en)(bpb)X]₄(SO₄)₄ (en = ethylenediamine; X = Br (1), Cl (2))を新規に合成したので、その構造及び物性について報告する。

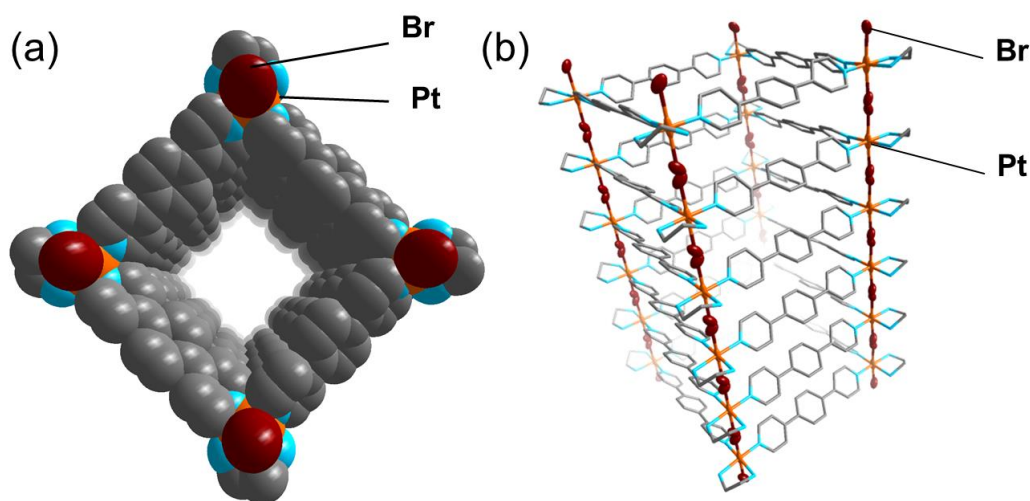


Fig. 1 新規の 4 本鎖 MX-tube 錯体[Pt(en)(bpb)X]₄(SO₄)₄ (1)の結晶構造 (100 K)

【合成】 4 本鎖 MX-tube 錯体(**1**), (**2**)の合成は以下の式のように、四角形錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpb})]_4(\text{SO}_4)_4$ をそれぞれ、塩素酸化、臭素酸化することで針状の単結晶を得た。
 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpb})]_4(\text{SO}_4)_4 + \text{X}_2 \rightarrow [\text{Pt}(\text{en})(\text{bpb})\text{X}]_4(\text{SO}_4)_4 \quad (\text{X} = \text{Br} \text{ (1)}, \text{Cl} \text{ (2)})$

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析により得られた **1** の構造を Fig. 1 に示す。4 本の MX 鎖が bpb により架橋された 4 本鎖の tube 構造を形成している。また **2** も同様の骨格を有することが単結晶構造解析により確認された。**1**、**2** は Raman スペクトルにおいて高次の倍音を伴う強い $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$ モード及び、拡散反射スペクトルにおける IVCT(原子価間電荷移動遷移)ピークを示すことから、tube を構成する 1 本の MX 鎖の電子状態は混合原子価状態($\cdots \text{Pt}^{2+} \cdots \text{Br} - \text{Pt}^{4+} - \text{Br} \cdots$)にあることが示唆された。

1、**2** は開口径約 1.5 nm に達する大きな疎水性一次元ナノ細孔を有しており、大きなヒステリシスを伴う水吸脱着挙動を示す (Fig. 2)。また **1**、**2** の疎水性ナノ細孔中で、包摂水が特徴的なクラスター構造を形成することを単結晶構造解析から明らかにした。インピーダンス測定を行ったところ、加湿によって結晶中に水分子が取り込まれるのに伴い、プロトン伝導性の大きな向上が見られた。アレニウスプロットから、活性化エネルギーは約 0.3 eV であり、プロトン伝導が Grotthus 機構で起きていることが示唆された(Fig 3)。

当日は、骨格の構造・電子状態及び、疎水性一次元ナノ細孔に起因した物性について詳細に議論する。

References

- [1] A. Kobayashi, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12066
- [2] K. Otsubo, *et al. Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 29
- [3] K. Otsubo and H. Kitagawa, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 6277.

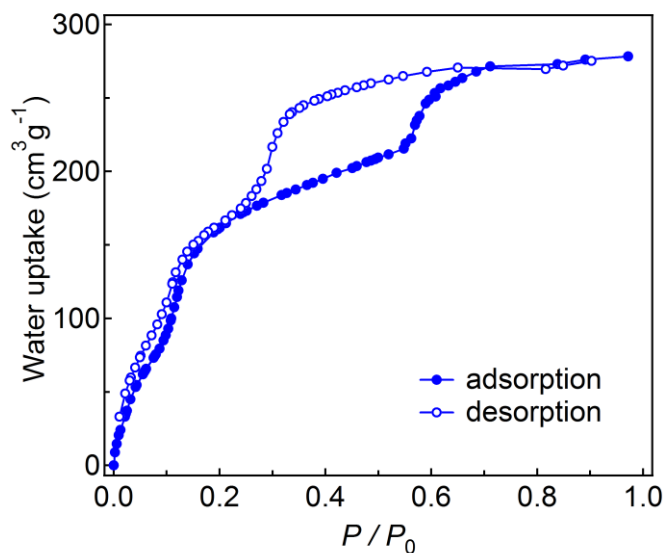


Fig. 2 **1** の水吸着・脱着組成等温曲線

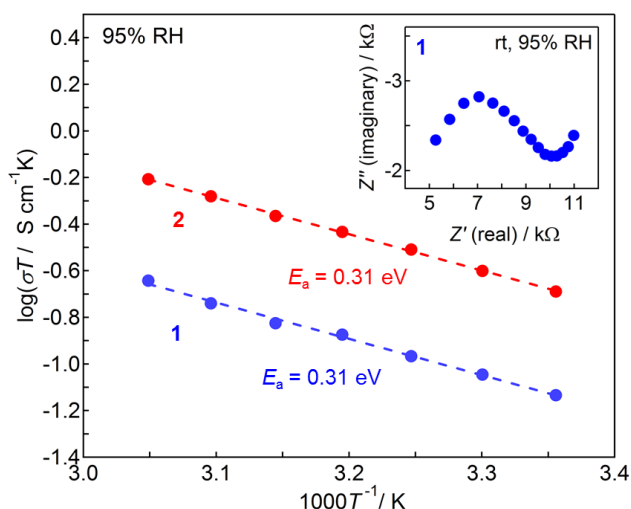


Fig. 3 **1**, **2** のプロトン伝導度の温度依存性

層間にデカメチルメタロセンを有する π -スタック型ピラードレイヤー構造集積体の磁気特性

(東北院理¹, 東北大 IMR²) ○福永大樹¹, 関根良博², 高坂 亘², 谷口耕治², 宮坂 等²

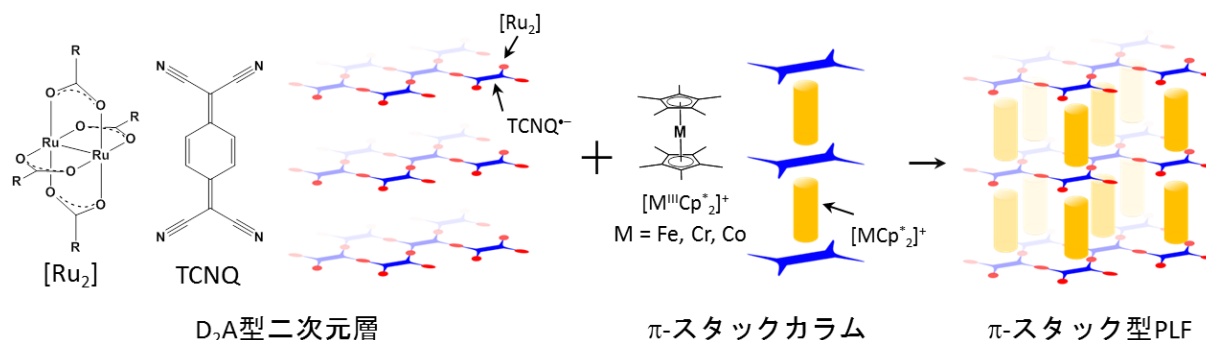
Magnetic Properties of π -stacked Pillared Layer Frameworks with Intercalated $[\text{MCp}^*_2]^+$

(Tohoku Univ.¹, IMR, Tohoku Univ.²) ○Hiroki Fukunaga¹, Yoshihiro Sekine², Wataru Kosaka²,
Kouji Taniguchi², Hitoshi Miyasaka²

【緒言】

当研究室では、paddlewheel 型 Ru 二核(II,II)錯体($[\text{Ru}_2]$)を電子ドナー(D)、TCNQ 誘導体を電子アクセプター(A)とすることで、D $\rightarrow$ A 間の電子移動を誘起した電荷移動型集積体の構築およびその磁気特性についての報告を行ってきた¹。特に D₂A 型の二次元層状集積体は、平均一電子移動した $\text{D}^{0.5+}\text{A}^-$ (又は局在状態として $\text{D}^+\text{D}^0\text{A}^- : [\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+ (S=3/2) - \text{TCNQ}^- (S=1/2) - [\text{Ru}_2^{\text{II,II}}] (S=1)$) の電子状態をとる場合、層内の $[\text{Ru}_2]$ -TCNQ⁻間の強い磁気交換相互作用 ($J \approx -70 \text{ cm}^{-1}$) を由来とするフェリ磁性的層内磁気秩序を発現する¹。このとき、二次元磁気層に垂直な方向に対して機能性を持たせることが出来れば、「二次元層の面方向」と「二次元層へ垂直な方向」の二つの成分を利用した異方的な多機能性を構築可能であると考えられる。この、「異方的に多機能性を構築する」方法の一つとしては配位格子と π -スタックの組み合わせがあり²、磁気秩序と伝導性の異方格子における制御が挙げられる。そのためには π -スタックカラムを合理的に構築する必要があり、この方法論は低次元系の磁気秩序を三次元的に制御するのにも有効であろう。そこで、Miller らが報告した $[\text{FeCp}^*_2]\text{TCNQ}$ に着目した。 $[\text{FeCp}^*_2]\text{TCNQ}$ は、TCNQ⁻と $[\text{FeCp}^*_2]^+$ が π -スタックによって交互に積層しており、TCNQ⁻と $[\text{FeCp}^*_2]^+$ 間には強磁性相互作用が働いて極低温で磁気相転移を起こすことが知られている^{3,4}。

そこで本研究では、金属錯体と TCNQ (tetracyano-*p*-quinodimethane) が成す二次元層がデカメチルメタロセニウム ($[\text{M}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ = [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ (S=1/2)$, $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ (S=3/2)$, $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+ (S=0)$; Cp* = pentamethylcyclopentadiene) を介した π -スタックによってつながれた、 π -スタック型ピラードレイヤー構造 (π -スタック型 PLF, scheme 1) の提案を行う。すなわち本研究では、 $[\text{Ru}_2]$ -TCNQ- $[\text{Ru}_2]$ が成す D₂A 型の二次元層状集積体と TCNQ⁻ $[\text{MCp}^*_2]^+$ (M = Fe ($S=1/2$), M = Cr ($S=3/2$), M = Co ($S=0$)) を組み合わせることで、D₂A 型二次元磁気層内の磁気相互作用を $[\text{MCp}^*_2]^+$ 上のスピンの三次元的に拡張した、新しい三次元磁気格子の構築を行った。また、 π -スタック型 PLF は D₂A 型二次元磁気層内 (面内方向) と二次元層に垂直な方向 (π -スタックカラム方向) の二つの異方性磁気格子が組み合わさった構造体であると考えられるため、異方的に多機能性を構築する際の一つのモデルとして捉えることが可能である。



Scheme 1. π -スタック型 PLF の構築戦略

【実験】 Paddlewheel 型 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体である $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{THF})_2]$ を溶媒に溶かし、 $[\text{MCp}^*_2]\text{TCNQ}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) 溶液との液相拡散法により π -スタック型 PLF を有する同構造の集積体 $[\text{MCp}^*_2][\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}] \cdot n(\text{solv.})$ (**1**: $\text{M} = \text{Fe}$, **2**: $\text{M} = \text{Cr}$, **3**: $\text{M} = \text{Co}$) の合成に成功した。また、Paddlewheel 型 $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体を用いて同様の合成を行うことで、**1** と同構造の集積体 $[\text{FeCp}^*_2][\{\text{Rh}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}] \cdot n(\text{solv.})$ (**1'**) を得た。

【結果と考察】 磁化率測定の結果、**1** は $T_C = 82 \text{ K}$ 、**2** は $T_C = 89 \text{ K}$ での磁気相転移を示すことが明らかとなった (Figure 1a)。D₂A 二次元層内は強い反強磁性相互作用によって結ばれているため、この磁気相転移は $[\text{MCp}^*_2]^+$ 上のスピンを通じて二次元磁気層同士が強磁性的に配列して発現したためであると考えられる。また、Figure 1a に示したように、**1** の直流磁化率は 20 K 以下の低温域において値が再び上昇するという特異的な挙動が見られたが、この挙動は磁場の強さには非依存であった。すなわちこの挙動は、スピンフリップによる反強磁性—常磁性転移によるものではなく、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+$ 固有の強いスピン-軌道相互作用により、 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]^+$ の有効磁気モーメントが見かけ上減少したことによる (Figure 1b)⁵。実際、酸化還元不活性である $[\text{Rh}_2]$ ($S = 0$) を用いた集積体である **1'** は磁気相転移を示さず、 $[\text{FeCp}^*_2]^+$ のスピン-軌道相互作用により 20 K 以下の低温域で χT の急激な減少が見られた。同様の挙動は **2** でも見られたが、 $[\text{CrCp}^*_2]^+$ は $g \approx 2$ であるため、この挙動は一軸異方的なゼロ磁場分裂パラメータ (D) の影響により、低温域で有効磁気モーメントの見かけ上の減少 $M_{[\text{CrCp}^*_2]^+} < 3 \mu_B$ が起きたためと解釈できる。

【結論】 π -スタック型 PLF の構築により、低次元磁気格子同士を組み合わせ、新しく三次元格子が構築可能であることを実験的に証明した。本手法は、異方性を有する二つの磁気格子を組み合わせ、機能性 (磁気秩序) の構築を行っており、異方性格子を利用した機能性の制御に対する一つの知見を与えるものである。

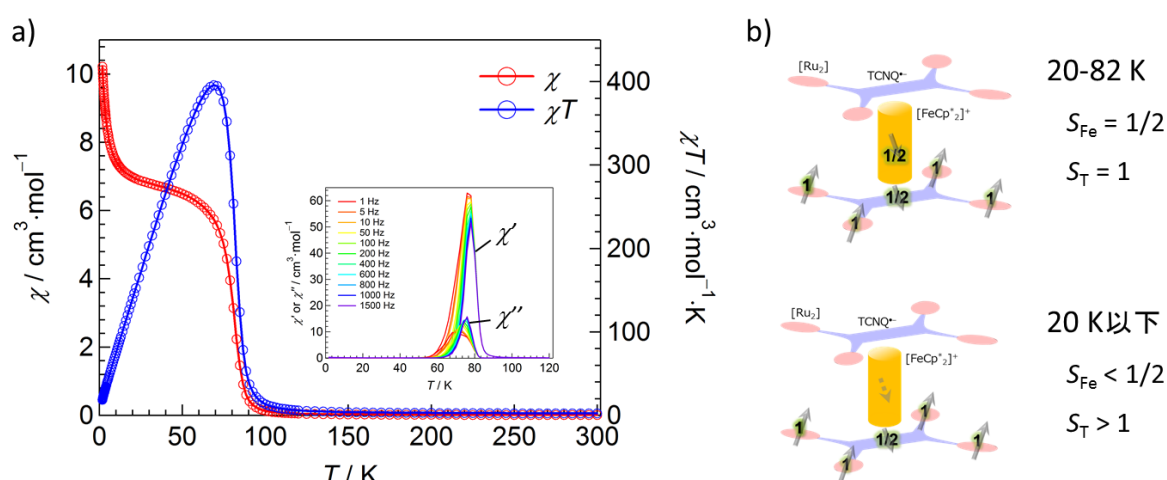


Figure 1. a) **1** の χ および χT vs T プロット。挿入図は χ' および χ'' vs T プロット。 b) 20 K を境としたスピン量変化のイメージ図。 S_{Fe} , S_{T} はそれぞれ $[\text{FeCp}^*_2]^+$ および全体のスピン量を表す。

References

- 1) H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 248.
- 2) H. Miyasaka *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9116.
- 3) J. S. Miller *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2756.
- 4) T. Okamura, K. Yamaguchi *et al.*, *J Organomet Chem.* **1998**, 569, 177.
- 5) H. Fukunaga and H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 569.

配位高分子に内包された有機カチオンの高速輸送機構の解明

(京大院・工¹, 京大 iCeMS²)

○荻原直希¹, 堀毛悟史¹, 北川 進^{1,2}

Study on fast cation transportation in coordination polymer crystals

(¹ Kyoto Univ., Grad. Eng.; ² Kyoto Univ., iCeMS)

○Naoki OGIWARA¹, Satoshi HORIKE¹, Susumu KITAGAWA^{1,2}

【序】

現在、デバイス応用されるイオン伝導体は H^+ や Li^+ 等のごく一部のイオン種に限定されているが、将来的に高度なエネルギー輸送を達成するには、有機カチオンを初めとする多種多様なイオン伝導体が求められると予期される。有機カチオンの輸送は生体内において観測され、外部刺激に応答したシグナル伝達等、人工材料では実行困難な複雑なエネルギー輸送を可能にする¹。

この要求を満たす材料群として柔粘性有機結晶 (Organic Ionic Plastic Crystal, OIPC) があり、室温、固体中にて $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高いイオン伝導性を可能としている²。しかし、OIPC は有機イオン同士の弱い静電相互により構成されるため①低い熱安定性、②相転移に伴う体積変化、③単独イオンの選択的輸送が困難という問題がある(図 1 左)。

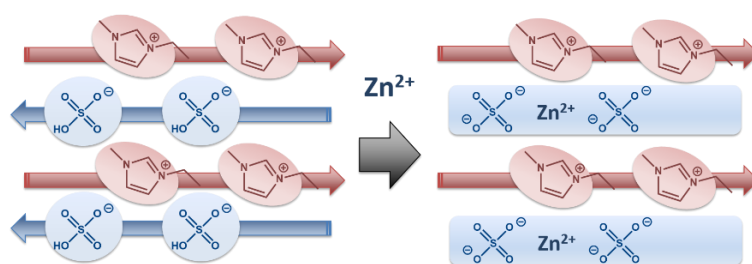


図 1. OIPC(左)及び配位高分子(右)におけるイオン輸送。

そこで本研究では OIPC に金属イオンを導入し、配位高分子鎖³を形成させ、OIPC 中のアニオンを連結することにより①高い熱安定性、②相転移ない小さな体積変化、③カチオンの選択的輸送を目指した(図 1 右)。さらに有機カチオンが配位高分子構造内部でどのように高速輸送されるか伝導機構の解明を試みた。

【実験】

有機カチオン 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI^+)を内包する既知の 3 次元構造を持つ配位高分子(EMI)[$Co(TMA)$]₂ (H_3TMA = trimesate)⁴ (**1**)を合成し、イオン伝導性を評価した。イミダゾリウム系柔粘性有機結晶[HSO_4][EMI](融点 15°C)を DMF 溶媒中で Zn^{2+} と反応させ、**1** と同様に EMI^+ を内包する配位高分子[EMI]₂[$Zn(SO_4)_2$] (**2**)の結晶を得た。**2** の X 線回折、TG/DSC、固体 NMR、誘電測定により、構造の同定、安定性、伝導特性の評価を行った。**2** と同型骨格で異なる有機カチオン $Me_2NH_2^+$ を内包する配位高分子[Me_2NH_2]₂[$Zn(SO_4)_2$] (**3**) を合成し、イオン伝導度測定を行った。

【結果と考察】

交流インピーダンス法により **1** のイオン伝導性評価したところ、 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて 10^{-8} S cm^{-1} と低い伝導性であった。これは EMI^{+} が密に配置されておらず、伝導サイトとなる欠陥生成が抑制されたためと考えられる。そこで、構

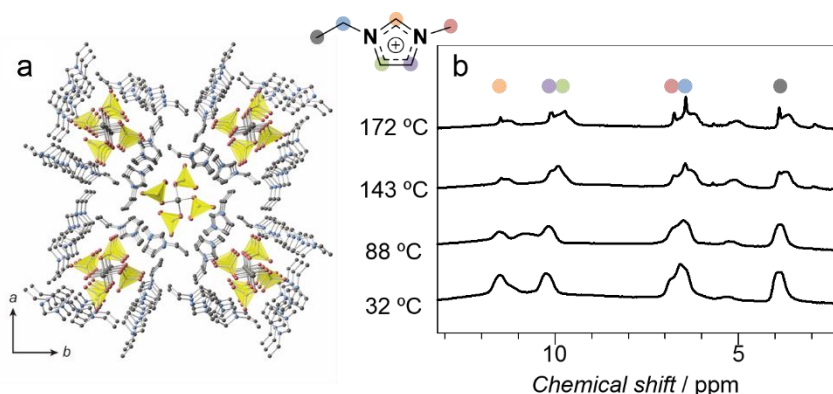


図 2 (a) c 軸から見た **2** の結晶構造、(b) ^1H MAS NMR の温度依存性。

造の次元性を下げた配位高分子設計を試みた。 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ における単結晶 X 線構造解析により、**2** は Zn^{2+} と SO_4^{2-} によるアニオン性一次元鎖構造を形成し、 EMI^{+} がその周りに密に配置された構造であった(図 2a)。また **2** は TG、DSC より $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで相転移なく安定で、交流インピーダンス測定により $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて 10^{-4} S cm^{-1} のイオン伝導性を有すると確認された。伝導機構解明のため $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ において単結晶 X 線構造解析を行ったところ、大きなディスオーダーは見られず、平均構造としての変化は確認されなかった。一方、 $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ において ^1H MAS NMR 測定したところ、ディスオーダーした EMI^{+} が観察されたことから(図 2b)、結晶中に欠陥・空孔サイトが相当量存在し、欠陥サイト近傍の一部の EMI^{+} が高い並進・回転運動性を有することによって高速伝導が発現していることが示唆された⁵。

2 と同型配位高分子骨格を有し、異なる有機カチオン $\text{Me}_2\text{NH}_2^{+}$ を内包する **3** のイオン伝導度測定を行ったところ、**2** より 2 桁以上低いイオン伝導度であった。**3** では $\text{Me}_2\text{NH}_2^{+}$ がホスト骨格と水素結合により束縛され(図 3)、欠陥・空孔サイトの生成が抑制された。これより同型のイオン伝導場において有機カチオンの形状、化学特性に応じたイオン伝導性を示すことがわかった。

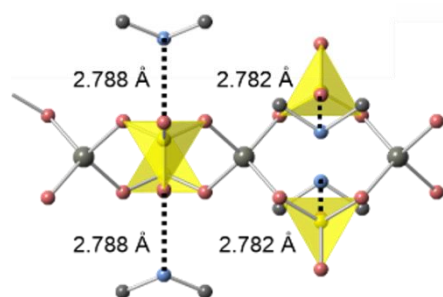


図 3 (a) c 軸から見た **3** の結晶構造。

【引用文献】

- 1) Giacomini, K. M. *et al.*, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2010**, *9*, 215.
- 2) MacFarlane, D. R.; Forsyth M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 957.
- 3) Horike, S.; Umeyama, D.; Kitagawa, S. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2376.
- 4) Lin, Z.; Morris, R. E. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10334.
- 5) Pringle, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1339.

集積型金属錯体を前駆体とした多孔性無機酸化物の合成

(北大院理¹, 北大院工²) ○平井健二¹, 磯部繁人², 佐田和己¹

A coordination cluster as a precursor for porous metal oxide

(Hokkaido Univ. Dept. Sci.¹, Hokkaido Univ. Dept. Eng.²) Kenji Hirai¹, Shigehito Isobe², Kazuki Sada¹

【序】

金属イオンと有機配位子が自己集合することによって形成される集積型金属錯体は、光物性、触媒活性、ガス吸着特性など、多様な物性を発現することから、高い注目を集めてきた。従来の集積型金属錯体の研究では、錯体構造を起源とする物性に重きが置かれてきたが、近年、集積型金属錯体を焼成することによって無機酸化物を合成する研究が精力的に行われている。集積型金属錯体に於いては、様々な金属イオンを用いることが可能であるため、多様な金属酸化物の前駆体として用いることが期待される。

無機酸化物はイオン貯蔵材や光触媒として有望な機能性材料である。特に多孔性無機酸化物は、反応基質の拡散やイオン拡散距離の短縮を可能とするため、特に高い活性を示すことが報告されている。本研究では、集積型チタン錯体を前駆体とした多孔性酸化チタンの合成を検討した。また、アミノ基を有する配位子を用いることによって、焼成時に窒素を含むガスを発生させ、多孔性窒素ドーパ酸化チタンの合成を行った。

【実験】

4-アミノ安息香酸、オルトチタン酸テトライソプロピルをアセトニトリルに溶解させ、水熱合成法によって集積型金属錯体 ($[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$) の結晶を合成した。得られたチタン錯体は480度で3時間焼成し、黄色の粉末を得た。この黄色粉末はX線回折(XRD)、X線光電子分光(XPS)、可視紫外線吸収スペクトル(UV-vis)、窒素ガス吸着測定によって同定を行った。また、温度可変XRD(VT-XRD)、示差熱-熱重量同時測定(TG-DTA)、温度可変質量分析(VT-MS)によって反応機構の解明を行った。

【結果と考察】

$[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ の結晶を空気下で焼成すると黄色の粉末が得られた。XRD測定より、黄色の粉末は TiO_2 であることが明らかとなった。XPSの結果より、この TiO_2 は微量の窒素を含有しており、 TiO_2 への窒素ドーピングによって黄色を呈していることが分かった。この窒素ドーピング TiO_2 ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) は可視光領域(410nm)に吸収帯を有しており、可視光触媒として機能する。また、窒素吸着測定ではメソ孔由来の吸脱着ヒステリシスが観測され、 $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ の焼成によってメソポーラス $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ が得られたことが明らかとなった(Fig.1)。

続いて、 $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ の焼成によってメソポーラス $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ が生成する反応機構の解明を試みた。VT-XRD 測定より、400 度以上の高温で $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ が崩壊し、 TiO_2 が生成していることが明らかとなった。また、TG-DTA により、400 度以上に於いて酸化反応による発熱ピークを観測したことから、400 度から 480 度の間で TiO_2 の生成が起こることが示唆された。DT-MS より、400 度以上で 4-aminobenzoate の分解が起こり、 CO_2 、ベンゼン、窒素原子を含有するガスが発生していることが明らかとなった。以上のことより、有機配位子の分解によるガスの発生とチタン錯体の酸化反応が同じ温度領域で起こっており、ガスが発生しながら TiO_2 が生成することによって多孔質化していると考えられる。また窒素原子を含有するガスが発生しており、このガス中に含まれる窒素原子が TiO_2 にドーピングされていると予測される (Fig.2)。

以上の結果より、有機配位子の分解によるガスの発生と錯体の酸化反応を同期させることによって、多孔性無機酸化物が生成することが明らかとなった。また、有機配位子に導入した元素を無機酸化物にドーピングすることが可能である。集積型金属錯体では金属イオンを様々に替えることが可能であるため、多様な無機酸化物の合成に適応可能だと期待される。

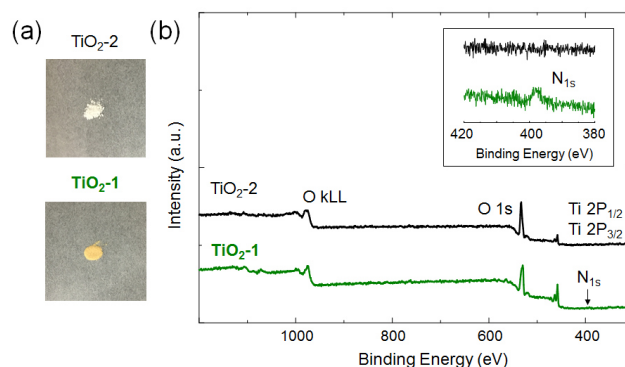


Fig. 1 (a) チタン錯体の焼成によって得られた TiO_2 , (b) XPS. TiO_2 -1: $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{4-aminobenzoate})_{12}]$ を焼成。 TiO_2 -2: $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{benzoate})_{16}]$ を焼成。アミノ基を含まないチタン錯体を焼成しても窒素はドーピングされない

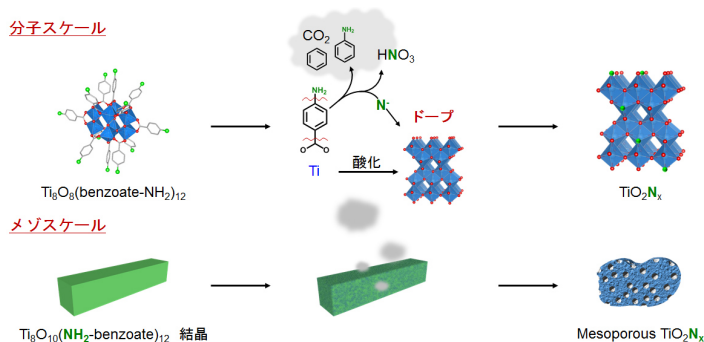


Fig. 2 メソポーラス $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ の生成機構

【序論】 有機半導体の発見に端を発する分子物性科学研究は、超伝導体や強磁性体をはじめ、極めて多彩な物質を生み出すと同時に、低次元性や電子相関に起因するさまざまな現象を世に送り出した。近年、このような分子物性科学と電気化学の結びつき強固にする二つの研究トピックスが生み出された。ひとつは、固液界面に生じる電気2重層からキャリア注入を行う電気2重層トランジスタ (EDL-FET) である。効率的なキャリア注入は、トランジスタ特性ばかりでなく、新しい超伝導相の発見にも結びついている。もうひとつの展開は有機ラジカル電池で、有機ラジカルポリマーが Li 2 次電池の正極活物質として活用され、分子性物質が電池活物質として有望であることを強く印象づけた。図 1 に固体電気化学の一般的なプロセスを示した。これを見れば明らかなように、作用電極上の電気化学活物質はレドックス反応場であると同時に、電子およびイオン輸送の場であり、さらに触媒作用や光電荷分離の場となりうる。本講演では、「界面電気2重層を利用した有機トランジスタと光電変換」ならびに「分子性2次電池の発展と電気化学分子磁性」について紹介する。

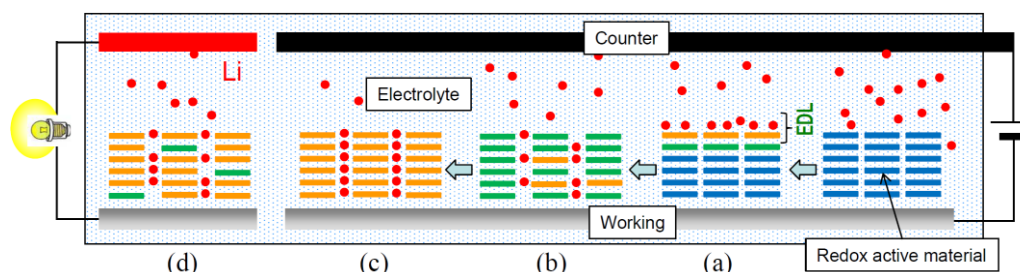


図1 固体電気化学の一般的なプロセス。(a) 電極間に弱い電位差をつけると活物質界面に電気2重層が生じる。これがつくる電場は 10^9 V/m にも達し、電気2重層トランジスタやスーパーキャパシタに応用される。(b)(c) さらに大きな電位をかけると、活物質は、対イオンの活物質への侵入を伴いながら酸化あるいは還元される。(d) レドックス活性の高い金属 Li などに対電極にすれば、自発的に活物質が還元されて電池となる。もし、結晶性が保たれたまま(a)~(d)のプロセスを繰り返すことができれば、キャリア注入やバレンス制御の方法論としてきわめて有効である。

【界面電気2重層を利用した有機トランジスタと光電変換】 図1 (a)は電気2重層からの物理的なキャリア注入を表し、(b) (c)は対イオン侵入にともなう化学ドーピングによるキャリア注入を示している。この両者の境界を見極めるため、サルフラワー ($C_{16}S_8$) と呼ばれる分子薄膜 (500 nm) の CV 曲線と、EDL-FET の伝達曲線を比較した。これらの溶媒とゲート絶縁体は同一のイオン液体である。その結果、物理的なキャリア注入を意味するトランジスタ閾値は、化学的キャリア注入を表す CV 曲線の閾値より 0.5 V 低く、両者に明確な違いがあることが分かった。さまざまなイオン液体と用いながら、サルフラワーの電気化学的酸化電位と EDL-FET のトランジス

タ閾電圧の相関を調べ、両者には正の相関があること（酸化されやすいときホール注入も容易）、またその順番はイオン液体のアニオンのルイス塩基性（アニオンのドナー性）に支配されることを突き止めた。

我々は、イオン液体中の電気2重層を利用した有機光電セルの研究も進めている。この研究の発端は、有機ラジカル BDTDA 薄膜を用いた[ITO | BDTDA | Al]セルが、巨大過渡光電流を示すことを見出したことにある。これまでの研究により、電極界面で生じる電荷分離と、薄膜内部での分極の相乗効果によって巨大過渡電流が出現するメカニズムを提出している。このモデルに従って、電荷分離層と絶縁分極層からなる2層光学セル [ITO|絶縁分極層|電荷分離層|Al] を着想し、絶縁分極層としてさまざまな誘電体を検討したところ、イオン液体などが界面での電気2重層の形成によってより巨大な過渡電流を生み出す一方、近赤外線吸収物質と有機固体誘電体を組み合わせて、赤外光の高速光電変換にも成功している。

【分子性2次電池の発展と電気化学分子磁性】 分子性物質を活物質とする2次電池開発が広がりを見せている。序論で言及した有機ラジカル電池だが、これは有機ラジカル高分子を正極とする Li 電池で、数分程度の高速充電を可能にした。しかし、分子量 150 程度のラジカル部位に電子を 1, 2 個しか収容できず、その容量はリチウムイオン電池に比べて小さい。そこで我々は、大蓄電容量と急速充放電の両立を目指して、金属クラスター錯体や金属有機構造体 (MOF) 正極活物質とする分子性2次電池を提案した。ポリオキソメタレート (POM) のひとつである $[N(C_4H_9)_4]_3[PMo_{12}O_{40}]$ を活物質とするリチウム電池では、既存のリチウムイオン電池を凌ぐ容量を得ている。電池反応機構の解明のため、operando X 線吸収スペクトル (operando XAFS) 測定を進めたところ、放電過程ですべての Mo(VI)が Mo(IV)に変化することが分かった。POM 分子は、12 個の Mo(VI)からなることを考えると、放電状態では 24 電子還元体が生じており、充放電によって $[POM]^{3-} \leftrightarrow [POM]^{27-}$ なる変化が結論された。 $[POM]^{27-}$ のような超還元化学種は、通常の溶液電気化学では得られないもので、固体電気化学によってのみ作製できる化学種である。 $[POM]^{27-}$ の構造について詳細を検討するため、EXAFS スペクトルの解析を行った。Mo-O 及び Mo-Mo の原子間距離情報を基にして $[POM]^{27-}$ の構造を推定したところ、分子中に Mo(IV)-Mo(IV)金属間の3中心結合が形成されていることが示唆された。還元によって過剰に与えられた電子が、POM 分子表面で金属間結合形成に利用され、分子を安定化するというように、電池特性を分子論的に議論できることが分かった。MOF 電池に関しても、良好な2次電池特性が既に得られているので当日議論したい。

分子クラスター電池や MOF 電池における超還元化学種の生成は、固体電気化学反応において、通常の化学合成ではつくることができない酸化還元状態を創製できる可能を意味している。当然、それらの物性についても興味を惹かれる。そこでは我々は、固体電気化学反応下での operando 磁気測定にも挑戦している。市販の SQUID 磁束計にフィットする極微小の石英製電池セルの開発し、室温での電気化学反応を制御したのち、極低温まで磁気測定する。この装置を分子磁性体や酸化物磁性体に応用したところ、電気化学ドーピングレベルに呼応した磁気特性が得られた。固体電気化学 (分子) 磁性とでも呼ぶべき研究領域の発展が期待される。

三角 π 分子ラジカルアニオンを用いた K_4 構造の構築

(名大院理¹, 名大物質国際研², JST-CREST³, 千葉大融合科学⁴)

○水野麻人¹, 珠玖良昭¹, 水津理恵^{3,4}, 松下未知雄¹, 土射津昌久¹, 阿波賀邦夫^{1,2,3}

Construction of the K_4 Structure Formed by a Triangular π Radical Anion

(Grad. Sch. of Sci.¹ & RCMS², Nagoya Univ.; JST-CREST³; Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.⁴)

○Asato Mizuno¹, Yoshiaki Shuku¹, Rie Suizu^{3,4}, Michio M. Matsushita¹, Masahisa Tsuchiizu¹, Kunio Awaga^{1,2,3}

【序】有機伝導体・磁性体の固体物性発現には、結晶構造が重要であり、これまで、カゴメ格子反強磁性や三角格子でのスピン液体等の特異な構造に依存した興味深い物性が報告されてきた。近年では、新しい幾何学構造をもつ炭素同素体 K_4 カーボンが予見され[1]、注目を集めている。この同素体(図 1)では、 sp^2 炭素がねじれながら結合することで 10 員環を形成し、3 次元構造を有する。 K_4 カーボンは、同じく 3 次元構造をもつダイヤモンド(sp^3)とは異なり、金属であることが予想されているが[2]、合成は困難であり、その物性は明らかになっていない。我々は、このような 3 次元構造を構築するため、三角形型のアクセプターキラル分子(-)-NDI- Δ (NDI:naphthalene diimide, 図 2, [3])に注目した。この分子では、3 つの NDI 部位どうしがスルースペース相互作用することにより、高い還元能(可逆な 6 電子還元)と分子全体への電子の非局在化を示す。この三角型構造を利用することで、 sp^2 炭素と同様に 3 方向に相互作用を有する 3 次元的な構造の形成が期待できる。分子間の π - π 相互作用を誘起するため、高いアクセプター性を利用してラジカルアニオンに還元し、ラジカル間の交換相互作用による 3 次元結晶構造の構築を目指した。

【実験】(-)-NDI- Δ を既報の方法に従い合成した[3]。(-)-NDI- Δ を電気分解法により還元することでラジカルアニオン結晶を作製した。得られたラジカルアニオン塩について単結晶 X 線構造解析、組成分析、磁気測定を行うとともに、その結晶構造に対してバンド計算を行った。

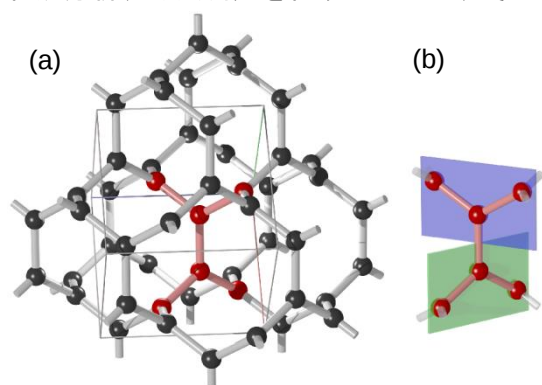


図 1 K_4 カーボンの(a)結晶構造及び(b)局所構造

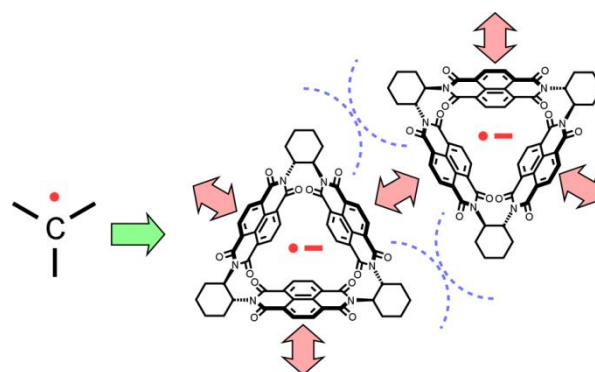


図 2 sp^2 炭素と(-)-NDI- Δ の比較

【結果と考察】各種溶媒を検討した結果、炭酸プロピレンを用いたときのみ、黒色ブロック状結晶を得ることに成功した。これらの結晶は種々の電解質($Rb \cdot ClO_4$ 、 $NH_4 \cdot ClO_4$ 、 $Me_4N \cdot ClO_4$ 、 $Bu_4N \cdot ClO_4$ 、 $MePy \cdot PF_6$ ($MePy = 1\text{-methylpyridinium}$))についてほぼ同様の格子定数を持ち、立方晶

に属していた。 $\text{Rb} \cdot \text{ClO}_4$ を電解質として得られた結晶の結晶構造を図 3(a)に示す。この構造は、空孔を SQUEEZE して解析した。 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ のラジカルアニオンからなる 3 次元ポーラス構造がみられ、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる構造は K_4 構造(sp^2 炭素一個を $(-)\text{-NDI-}\Delta$ 一分子で置換)であることが確かめられた。分子間(図 3(b))では、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ の π 平面どうしが向かい合った状態で少しねじれて相互作用しており、このたった一種類の相互作用により 3 次元構造を形成する。 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ の価数は、Rb イオンがカルボニル基の酸素原子に $(-)\text{-NDI-}\Delta : \text{Rb} = 1 : 1.4$ の比で隣接していることから、モノアニオン状態であることが示唆される。Rb 塩の詳細な組成を明らかにするため元素分析及び ICP 分析を行ったところ、数比にして $(-)\text{-NDI-}\Delta : \text{Rb} = 1 : 40$ の多量の Rb イオンの存在がみとめられた。しかし、SEM-EDX 分析から過塩素酸イオンは結晶内に存在せず、溶媒である炭酸プロピレンの電気化学的分解反応によるアニオン種の生成が強く示唆される。これら分解塩の存在が K_4 構造の構築を促進している可能性がある。Rb 塩の磁気測定では、固体 EPR 測定によりラジカル種を確認し、磁化率測定において、キュリー温度 $\Theta = -10 \text{ K}$ の反強磁性的相互作用がみられた。

$(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる K_4 構造と物性の関係を知るため、分子内及び分子間のトランスファー積分を計算し、タイトバインディングモデルによるバンド計算を行った。バンド構造及び DOS の計算結果を図 4 に示す。このバンド構造には、3 つの特徴がある。金属状態、ディラックコーン及びフラットバンドである。これらの内、金属状態及びディラックコーンは、 K_4 構造に起因するものである。二重縮退したフラットバンドは、強磁性状態発現を示唆するものであるが、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ のみにみられることから、三角形型の分子構造に起因していると考えられる。今回得られたバンド構造は、 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる K_4 構造が特異な物性発現の場になる可能性を示している。

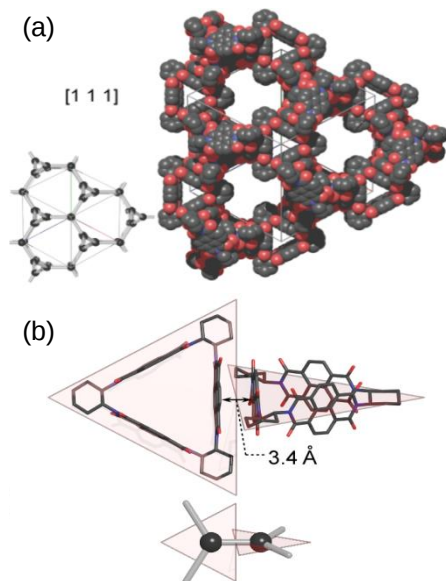


図3 炭素及び $(-)\text{-NDI-}\Delta$ がつくる K_4 構造の(a)[111]方向からみた結晶構造及び(b)分子間相互作用

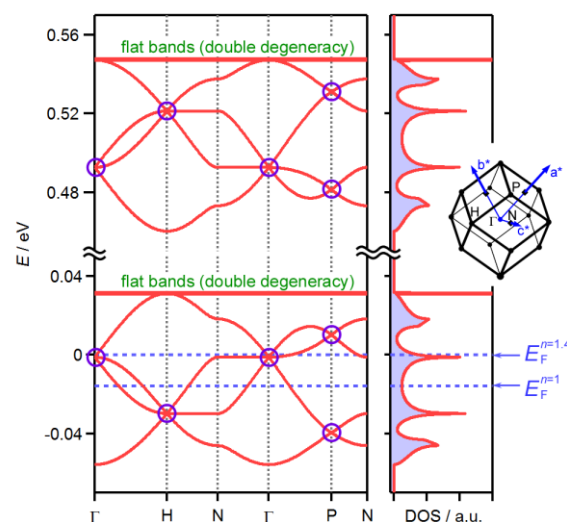


図4 $(-)\text{-NDI-}\Delta$ の K_4 構造におけるバンド構造及び density of states (DOS)、紫色の丸印はディラックコーン

-
- [1] T. Sunada, *Notices Amer. Math. Soc.* 2008, **55**, 208.
 [2] M. Itoh, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2009, **102**, 055703(1).
 [3] S. T. Schneebeli, J. F. Stoddart, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 13100.

ジラジカル分子集合系の開殻性と 三次非線形光学物性に関する理論的研究

(¹奈良高専物質化学工学、²阪大院基礎工)

○米田京平¹、福田幸太郎²、中野雅由²

Theoretical study on open-shell character and third-order nonlinear optical property for diradical molecular aggregates

(¹Department of Chemical Engineering, NITNC, ²Graduate School of Engineering Science,
Osaka University)

○Kyohei Yoneda¹, Kotaro Fukuda², Masayoshi Nakano²

【序】近年、我々は新規な非線形光学（NLO）物質として開殻分子系に着目し、その機構解明やそれに基づく新規物質設計を行ってきた。NLO 物性は将来のエレクトロニクス、フォトニクスにおける非常に重要な基礎物性の 1 つであり、高効率 NLO 物質の創製やその機構解明を目指した研究が数多くなされてきたが、従来対象とされてきた NLO 物質の殆どは閉殻分子系に基づくものであった。我々は特に一重項ジラジカル分子系に関して、i) 三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率 γ が開殻性の指標であるジラジカル因子 (y) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) 中間のジラジカル因子を持つ系が、閉殻系 ($y=0$) や完全開殻系 ($y=1$) に比べ大きな γ 値を有すること、をモデルおよび実在ジラジカル分子系に対する量子化学計算の結果に基づき明らかにした[1]。また、単純なジラジカル系だけでなく、複数のラジカル対からなるマルチラジカル系について検討したところ、中間のマルチラジカル性を持つ系においてさらに大きな γ 値の増大が期待されることが理論的に予測されている[2]。

また我々は近年、複数の開殻分子からなるクラスターや結晶が大規模な中間マルチラジカル性を有する可能性を理論・実験の両面から見出し[3]、今後の NLO 材料の設計を目指した新たな展開として、開殻分子集合系を用いた新規高効率 NLO 物質に着目している。以前の研究で我々は、開殻分子集合系の最も単純な実在系モデルの 1 つとして、単体ではモノラジカル系であるフェナレニル分子の一次元 π - π スタッキング構造体について検討した。その結果、平衡分子面間距離の領域において、共有結合的な強い分子間相互作用を示すと同時に、中間的なマルチラジカル性を示すことを明らかにし、通常の単分子マルチラジカル系と同様、 γ 値が大きく増大することを見出した [4]。

本研究ではこの発展として、系をモノラジカル分子集合系からジラジカル分子集合系へと

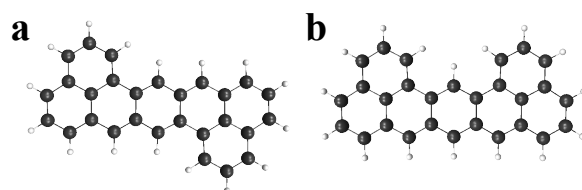


図 1. ジフェナレニル分子 a、b

拡張する。モデル系としてジフェナレニル分子の一種である分子 **a**、**b** (図 1) を用い、それぞれの 2 量体系について考える。また、その 2 量体構造については、それぞれのフェナレニル骨格同士が面間距離 3.4Å で π - π スタックした 2 種類の構造 (図 2) を考える。

【計算方法】ジラジカル因子および第二超分極率 γ の計算は、LC-UBLYP 法にて行う。ジラジカル因子を非占有自然軌道 LUNO+ i ($i=0,1,\dots$) の占有数 $n_{\text{LUNO}+i}$ と定義し、系のマルチラジカル性を複数のジラジカル因子 y_i に基づき解析する。また γ の分子長軸方向成分を、静電場下で算出された分子の全エネルギーを用いた Finite-Field (FF) 法により求めた。全ての計算において、基底関数は 6-31G*を用いた。

【結果と考察】分子 **a**、**b** およびその 2 量体それぞれの y_i 値 ($i=0,1$) および 1 分子あたりの γ 値 (γ/N) を表 1 に示す。分子 **a**、**b** はそれぞれ基底状態において一重項中間ジラジカル状態および、三重項ジラジカル状態を発現することが判明した。また分子 **a** の γ 値は分子 **b** の 3.5 倍の値を示し、中間ジラジカル性による γ の増大が見られた。2 量体の場合、全ての系において全体で基底一重項テトララジカル状態を示すことが分かった。また、2 つのフェナレニル骨格部分がスタックした系[**a-a**']および系[**b-b**']の場合、単分子あたりの γ 値は単量体に比べてともに半分程度に減少したのに対し、単一のフェナレニル骨格部分のみでスタックした系[**a-a**]および系[**b-b**]では、単量体に比べてともに約 1.4 倍の増大を示すことが判明した。当日は各 2 量体系の分子面間距離依存性を含めた詳細について報告する。

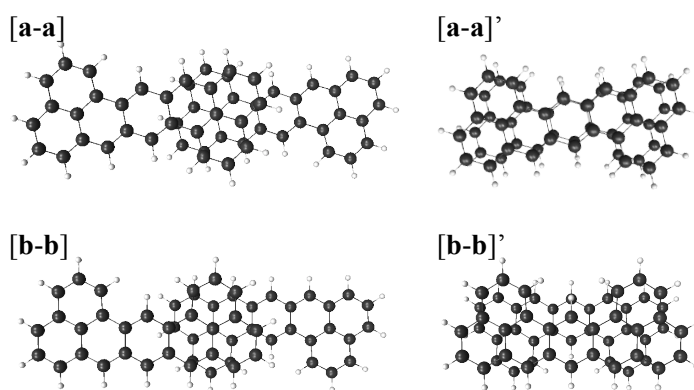


図 2. 分子 **a**、**b** からなる 2 量体

表 1. 各系のジラジカル因子 y_i と 1 分子あたりの第二超分極率 γ/N

系	y_0 [-]	y_1 [-]	γ/N [$\times 10^4$ a.u.]
a	0.4344	0.0409	86.3
b	—	—	24.7
[a-a]	0.5206	0.3658	119
[a-a ']	0.7218	0.2927	31.4
[b-b]	0.9869	0.7648	33.7
[b-b ']	0.8184	0.6689	12.1

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013); *J. Phys. Chem. Lett.* (Perspective) (2015) DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00956. [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012). [3] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005); M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [4] K. Yoneda, M. Nakano et al., *Chem.-Eur. J.* **20**, 11129 (2014).

Ab initio Calculations of Electrochemical Properties of Cathode Materials for Li- and Na-ion Batteries

(ESICB, Kyoto University, * Department of Molecular Engineering, Kyoto University**)

○ Maxim Shishkin* and Hirofumi Sato*,**

Introduction.

Development of Li- and Na-ion batteries requires an ability to accurately model electrochemical properties such as battery operating voltage. From computation viewpoint the task of accurate calculation of operating voltage is translated into the task of precise evaluation of materials total energy differences. The local DFT calculations (e.g. LDA and GGA) are capable to provide reasonably accurate total energy differences for systems such as intermetallic alloys [1]. However, for semiconducting or insulating compounds, particularly those that include *d*- or *f*-electrons, local DFT calculations often predict a rather delocalized charge distributions of these *d*- and *f*-states and henceforth inadequate energetics (e.g. oxide formation enthalpies [1]). Possible solution of this deficiency of local DFT functions might be a recourse to non-local hybrid functions, which however are also featured by a much higher computational cost as compared to local DFT. On the other hand, Hubbard corrected DFT+U method [2] offers a reasonable compromise between accuracy and computational cost, with many successful reports on significant improvement of electronic structure and energetics description as compared to conventional local DFT [1]. As the accuracy of DFT+U calculations fully depends on *U* parameters, the development of a technique, which allows evaluation of adequate *U* values without reliance on empirical fitting is highly warranted.

Theoretical framework

Hubbard correction. We have employed a rotationally invariant form of Hubbard term [2]:

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{I\sigma} \text{Tr}[n^{I\sigma}(1-n^{I\sigma})] \quad (1)$$

where $n^{I\sigma}$ is the density matrix of I^{th} ion and σ is the spin state of respective projectors.

U evaluation: linear response [3]. The projector operator on *d*-states is defined as:

$$V = \alpha \sum_{\sigma} \sum_{i=-2}^2 |d_i^{\sigma}\rangle \langle d_i^{\sigma}| \quad (2)$$

Where α is a chosen weight coefficient. By adding a projector to DFT Hamiltonian the new densities can be evaluated. *U* parameter can then be calculated as the difference between response functions for self-consistent and non-self-consistent (i.e. no Hamiltonian update upon calculations) cases, defined as:

$$U = (\chi_0^{-1} - \chi^{-1})_{ii} \quad (3)$$

where $\chi_{ij} = \frac{dn_d^j}{d\alpha_i}$ and $\chi_{0ij} = \frac{dn_{0d}^j}{d\alpha_i}$. The projector operator can be added to local DFT as well as

DFT+U functionals. Within this work we have shown that *U* parameter, evaluated as in equ. (3) can be the same as in equ. (1). Such self-consistency has been applied for evaluation of *U* parameters using VASP code.

Results

Redox potential can be evaluated as the energy difference between intercalated (LiMO_2) and deintercalated (MO_2) cathode minus the energy of a charge carrier ion (e.g. Li):

$$E_{\text{redox}} = -\frac{[G(\text{LiMO}_2) - G(\text{MO}_2) - G(\text{Li})]}{e^-} \quad (4)$$

The evaluated DFT and DFT+U redox potentials are presented on Fig. 1, allowing comparison with experimental measurements. For LiFePO_4 , LiCoO_2 and LiMnPO_4 we find a reasonable agreement with experimental values. Special case is LiNiO_2 . Here DFT+U provides an improved value of redox potential, however still substantially lower than experimentally derived. This discrepancy can be explained by hybridization of d -states of Ni with p -states of nearby oxygen ions, as attested by PDOS for Ni and O (Fig. 2) [4]. For more accurate treatment of hybridized p - and d -states, further extension of theoretical framework (e.g. DFT+U+V) should be applied [5].

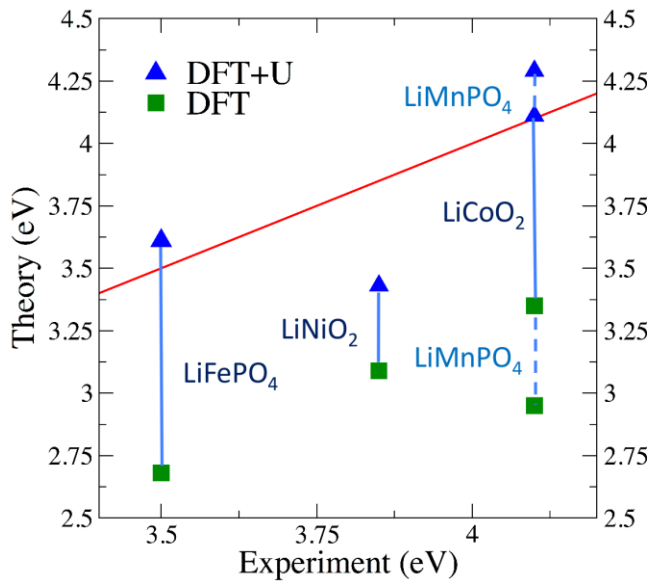


Fig.1 Comparison of DFT and DFT+U evaluated redox potentials with respective experimental values.

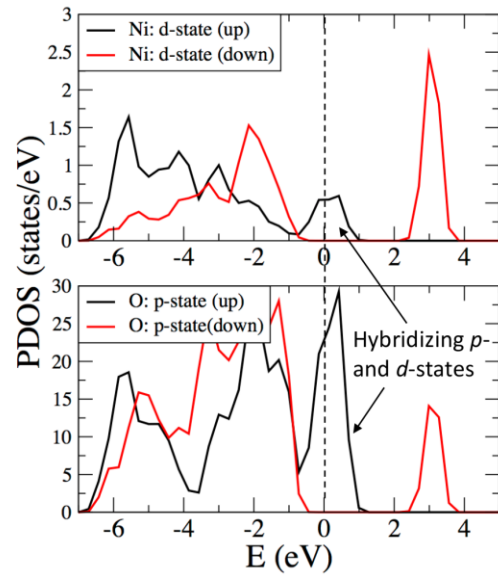


Fig.2 The PDOS of d -states of Ni and p -states of O of LiNiO_2 . Hybridized states near Fermi level (broken line) are highlighted.

Overall we find that coupled linear response/DFT+U approach is suitable for modeling of novel cathode materials, which are usually featured by the lack of available experimental data, or even materials not yet synthesized to date.

References

- [1] V. Stevanovic et al, Phys. Rev B **85**, 115104 (2012).
- [2] S. L. Dudarev et al, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [3] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).
- [4] V. I. Anisimov et al, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
- [5] V. L. Campo Jr and M. Cococcioni, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 055602 (2010).