セバシン酸イミダゾリウム結晶におけるプロトン伝導性のヒステリシス (金沢大学大学院,自然科学研究科) 〇山岸諒,大橋竜太郎,井田朋智,水野元博

> Hysteresis of proton conductivity in imidazolium sebacate crystal (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.) O 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



Fig.1 セバシン酸イミダゾリウム結晶の結晶構造^[2]

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セバシン酸分子とイミダ ゾール分子を3:2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、各種測定によ りセバシン酸イミダゾリウム結晶のプロトン伝導性と、分子運動や構造の変化との関係を考察す ることを目的とした。

【実験】

セバシン酸イミダゾリウムはセバシン酸とイミダゾールを、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、セバシ ン酸分子とイミダゾール分子が 3:2 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。

DSC 測定には RigakuThermo Plus EVO DSC8230、電気伝導率測定には Toyo Corporation TY4100-300 抵抗測定システム、固体 ¹³C CP/MAS NMR 測定には BRUKER AVANCE 200 分光器を用いて行った。

【結果・考察】

<u>DSC</u> 測定

Fig.3 に昇温時の 1:1 試料の DSC 測定結果を示す。 326K と 348K に熱異常が観測された。326K 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 348K の熱異常は融解によるものである。 3:2 試料では、融解による熱異常のみが観測された。



電気伝導率測定

Fig.4 に 1:1 試料の電気伝導率の温度依存性を示 す。室温からの昇温過程では、DSC 測定において 熱異常が観測された 326K 付近で電気伝導率が急 激に増大し、高温相で 10⁴ S/cm 以上の伝導率を示 した。この電気伝導率の大幅な上昇は固相間相転 移と関係していると考えられる。また、降温過程 では電気伝導率が減少するも変化は小さく、室温 に至っても約 10⁴ S/cm の伝導率を維持していた。

3:2 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。



¹³C NMR 測定

Fig.5 に 3:2 試料と 1:1 試料の ¹³C CP/MAS NMR 測定の結果を示す。室温における 1:1 試料のス ペクトル(b)は 3:2 試料のスペクトル(a)と比べて各ピークが細かく分裂した。よって 1:1 試料の分 子構造は、原子が安定位置からずれた準安定構造が複数存在していると考えられる。また 1:1 試料を固相間相転移後の 339K で測定した結果(c)は、ピークの分裂が減少し室温における 3:2 試料の線形(a)に近くなった。したがって 1:1 試料の分子構造は、固相間相転移により複数の準安定構造から単一の安定構造へ変化するものと考えられる。イミダゾール分子によるピークのみ強度が低下したのは、温度上昇によりイミダゾールの分子運動が激しくなったことで、磁化の増強に用いた交差分極が十分に機能しなかったためであると考えられる。339K で測定後の 1:1 試料を室温で測定した結果(d)では、イミダゾールによるピークの強度が回復し、3:2 試料とほぼ同様の線形となった。したがって温度上昇によるこの分子構造の変化は不可逆的であり、電気伝導率測定において確認された電気伝導率の不可逆的な変化に関係していると考えられる。



【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.

⁶⁷Zn NMR による In-doped ZnO の解析

(金沢大学·院·自然) ○大橋 竜太郎、佐藤 渉、水野 元博

(物質·材料研究機構) 大木 忍、出口 健三、丹所 正孝、清水 禎

Analysis of In-dped ZnO by 67Zn NMR

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

ORyutaro Ohashi, Wataru Sato, Motohiro Mizuno.

(National Institute for Materials Science) Shinobu Ohki, Kenzo Deguchi, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu.

【序】

酸化亜鉛(ZnO)は、ウルツ鉱型の結晶構造(Fig. 1)を持つ 絶縁体であるが、カチオンをドープすることで透明伝導 性をもつ内因性の n 型半導体として機能する。現在透明 電極材料として広く用いられているスズをドープした酸 化インジウム(ITO)はレアメタルであるインジウムを多 量に必要とすることから、ITO の代替物質として液晶デ ィスプレイ等の様々な分野での応用が期待されている。 ZnO は不純物の存在で電気伝導性が大きく変わるため、 不純物の種類・量・導入条件を検討することで、物性を 制御することが可能となる。不純物として用いられるカ



Fig. 1: ZnO の結晶構造[1]

チオンの1つであるインジウムについて、佐藤らにより TDPAC 法を用いた先行研究が進めら れており、スピネル型のクラスターが形成されていることが示唆されている。[2] このクラスタ 一形成はインジウムをドープするための焼成により起こっていると考えられるため、インジウム が酸化亜鉛にドープしていく過程を推測するためには、焼成によって酸化亜鉛がどのように変化 するかを知る必要がある。佐藤らによるX線回折による解析[3]では ZnO と IZO とで同じ結果が 得られた。このため、焼成やインジウムドープによる影響はX線では解析できない、部分的な構 造、あるいは構造の不均一性に対する影響だと考えられる。そこで本研究では、焼成やインジウ ムドープによる影響を調べるため、非晶質等の不均一な構造を持つ試料でも観測を行える固体 NMR を用いて、焼成回数の異なる ZnO および 1at. % In-doped ZnO の ⁶⁷Zn の解析を行った。 【実験】

1 at.% In-doped ZnO (1%-IZO) の粉末試料を 18.8T (¹H 801 MHz, ⁶⁷Zn 50.1 MHz)の磁場 で JNM-ECA NMR 分光器、JEOL 3.2mm MAS スピナーを用いて自作した NMR プローブ により、20 kHz の試料回転下でシングルパルス測定を行った。In-doped ZnO は佐藤らの方 法[3]に従って作成した。焼成した ZnO は、In-doped ZnO の1回目の焼成と2回目の焼成と 同じ条件で焼成を行った。

【結果と考察】

純度 99.999%の ZnO, 1273 K で 3 時間、1 回焼成した ZnO, 1273 K で 3 時間、1373 K で

2時間の2回焼成した ZnO, 1 at. % In-doped ZnO (焼成条件は2回焼成 ZnO と同じ)の 67Zn NMR スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2 のように、ZnO の焼成回数が増えると、235 ppm 付近の線形が高磁場(低 ppm)側にはみ出してきているが、焼成回数が線形に与える 大きな影響は見られなかった。一方、1 at. % In-doped ZnO では、ドープ率が低いにも関わ らず、線形がかなり広幅化した。この広幅化は構造の不均一性によるものではないかと考え、 ⁶⁷Zn NMR の線形を支配していると考えられる四極子相互作用の変数、四極子相互作用定数 (Cq)と電場勾配の非対称性(η)の2変数を、相関なく正規分布していると仮定した線形シミ ュレーションによる線形解析を行った。線形解析の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 のように、 比較的元の ZnO に近い四極子相互作用を持つサイト、及びかなり異なる相互作用を持ち、分 布も前者よりも広いサイト、の2つのサイトを仮定することで実測と計算スペクトルが良く 一致した。以上のことから、インジウムのドープにより、亜鉛の持つ電場勾配が2つの分布 を持っていることが考えられる。X線回折ではZnO と In-doped ZnO に変化が見られなった ことから、この分布は格子欠陥が増えたためか、インジウムの電荷が試料全体の電場勾配に 影響を与えているか、どちらかの理由ではないかと考えている。



Fig. 2: ZnO 及び 1 at. % In-doped ZnO の ⁶⁷Zn NMR スペクトル。測定間隔 4 秒、積算回数 ZnO 純度 99.999 % は 4800 回、他は 12,000 回で測 定を行った。



Fig. 3: 1 at. % In-doped ZnO の実測と計算による
 ⁶⁷Zn NMR スペクトル。計算スペクトルは、四極子相
 互作用定数 (C_Q)、電場勾配の非対称性 (η) をガウ
 ス関数で分布しているとした。

【参考文献】

 K. Kihara, et al., Canadian Mineralogist, 1985, 23, 647.

- [2] W. Sato, et al., Phys. Rev. B, 2014, 90, 235204.
- [3] W. Sato, et al., Phys. Rev. B, 2008, 78, 045319.

A₂ Mn[Mn(CN)₆](A=Cs,Rb,K)の磁気特性における圧力の影響 (阪大院理¹,ユタ大²) 〇杉本匡隆¹, 圷広樹¹, 中澤康浩¹, Joel S. Miller² The effect of the pressure of the magnetic properties of A₂Mn[Mn(CN)₆](A=Cs,Rb,K) (Graduate School of Science, Osaka Univ.¹, Department of chemistry, Utah Univ²) 〇M. Sugimoto¹, H. Akutsu¹, Y. Nakazawa¹, Joel S. Miller²

1.序論

分子性磁性体は、磁気モーメントをもつ有機ラジカルや開殻金属イオンを含む金属錯体 からなり、同種分子から構成されても分子構造や配列の相違によって多様な磁気的振る舞 いを示すとともに、圧力や外場への敏感な応答性をもつことが知られている。分子性磁性体 として広く研究されている物質群の一つである、プルシアンブルー型錯体は

 $X_lA_m[B_n(CN)_6] \cdot aH_2O(X: アルカリイオン種、A,B: 遷移金属種)という組成から構成される。 一般的に面心立方構造を持つ錯体であり、遷移金属イオン種の種類や組成比、アルカリイオン種を変えることによってバラエティーに富んだ組み合わせを作ることが可能である。 このプルシアンブルー型錯体の一つとしてA_2Mn[Mn(CN)_6](A=Cs,Rb,K)が最近、ユタ大のグループで開発され広く研究されている。アルカリイオン種を変えることによって、サイズ効果により金属架橋のフレームを保持したまま、立方晶構造が系統的に歪み、その結果として磁気状態が変化する。 イオン半径の大きいCs_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6](Cs塩) Cの場合は歪がなく面心立方構造をとるが、Rb_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6](Rb塩)とK_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6](K塩) になるに従い歪が大きくなり、Mn-Mn間の距離が近づく。フェリ磁性転移温度は交流磁化率の結果からCs塩では22 K, Rb塩では34 K, K塩では38 KとMn-Mn距離に応じてFerri磁性への転移温度が上昇する。^[1] この三つの物質の低温での熱容量測定も行われており、イオン種を変える$

本研究は、歪と構造変位に敏感なこのプルシアンブルー型錯体A₂Mn[Mn(CN)₆] (A=Cs, Rb, K)に対して、圧力印加下での磁気的な測定を行い、化学的圧力と物理的圧力の整合性に関する議論を行った。

2.実験

実験には Quantum Design 社 SQUID 磁束計で使用可能な静水圧圧力セルを用いた。Cu-Be 製のピストンシリンダー内部にテフロンの試料セルを入れ、最大で1GPa までの静水圧を加えることが可能である。圧力媒体としてダフニーオイル 7373 を入

れ密封し、常温での加圧後、SQUID 磁束計にとりつけた。冷却による圧力抜けがあ るため、低温で鉛の超伝導転移温度を測定することによって圧力較正を行っている。 粉末状の試料を測定するため,アルゴン雰囲気下にて約1mgのペレットを作製し、 計量後、少量のエポキシで周囲を固めた後、セルに封入した。このセルを用いて、磁 場条件下(0.01mT)で,8Kから80Kの温度範囲で静水圧を常圧から1.0GPaまでか けて測定を行った。

3.結果および考察

K塩の磁化測定の結果を図1に示す。図には磁場中冷却、ゼロ磁場冷却でのデータ を示している。磁気転移の形成に伴う内部磁場の発生が磁場中冷却のカーブから見て とれる。常圧下でのデータは先の文献値や熱容量の転移温度とほぼ一致している。し かしながら、圧力の印加とともに磁気転移温度が大きく上昇することが見出された。 ゼロ磁場冷却のカーブのピークも若干ブロード化しながらも上昇しており、圧力の印 加とともに歪の増加と、磁気的な相互作用の増大が起こっていることが理解できる。 この結果は、アルカリイオンのサイズによって示された化学圧力の変化と矛盾なく理 解できる。K, Rb, Cs塩の転移温度の圧力依存性を図2に示す。Rb, Cs塩でも加圧と ともにフェリ磁性転移温度は系統的に上昇する。Cs塩で7.3 K GPa⁻¹、Rb塩で11.8 K GPa⁻¹、K塩で21.3 K GPa⁻¹の値を観測した。アルカリイオン種が小さくなるほど、 構造的な変容の余地が大きくなる、極めて大きな圧力依存性を示すことがわかった。 これらの値は、ほかの報告されているプルシアンブルー型錯体の圧力依存性と比較す ると極めて大きな値であり、この物質系が歪にセンシティブな極めて特徴的なプルシ アンブルー型錯体であることがわかる。当日は各試料の圧力下磁化率測定の結果を詳 細に報告し、議論する予定である。



^[1] J.-H. Her, et.al : *Inorg. Chem.* 49, 1524(2010)

[2] Y. Kawamoto, et.al : J. Phys.: Condens. Matter 26, 016001(2014)

MgM2X8(M=AI, Ga; X=CI, Br)の合成とその構造およびマグネシウムイオン伝導

(静岡大院、日大*) 〇冨田 靖正·永田 彩香·森下 誠·小林 健吉郎·山田 康治*

Synthesis, crystal structure and Mg ionic conductivity of MgM_2X_8 (M = Al, Ga; X = Cl, Br)

(Shizuoka Univ., Nihon Univ*.) ○Yasumasa Tomita, Ayaka Nagata, Makoto Morishita, Kenkichiro Kobayashi, Koji Yamada*

【序】リチウムイオン二次電池は、高容量・高出力・優れたサイクル特性などの特長 から、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器の小型バッテリーや電気自動車用 の大型バッテリーなどに幅広く用いられている。しかし、電解質に発火の可能性があ ることやリチウム資源が偏在していることなど、安全性や供給面で課題があり、ポス トリチウムイオン二次電池の研究が行われている。マグネシウムイオン二次電池は、 電荷担体のマグネシウムが資源的に豊富であり、負極に金属マグネシウムを使用でき る可能性があることから、ポストリチウムイオン二次電池の一つとして期待されてい る。一方、二次電池の大型化を考えた場合、安全性の向上は不可欠であり、マグネシ ウムイオン二次電池においても、現在のリチウムイオン二次電池と同様に、全固体二 次電池の開発の必要性が生じてくるものと予想される。これまでに我々が報告した MgAl₂X₈(X=Cl, Br)は、マグネシウムイオン伝導性を示す固体であり、その伝導度は、 X の組成によって変化する。最も伝導性の高い化合物(MgAl₂Br₆Cl₂)では、400 K に て 1.3×10⁻⁶ S/cm の値を示すことが明らかとなっている。この値はマグネシウムイオ ン伝導体としては非常に高い値であるが、全固体二次電池の電解質として応用するに は不十分であり、イオン伝導性の向上が望まれる。MgAl₂X₈では、陰イオンであるAlX₈ のサイズが大きくなった場合にイオン伝導性の向上が確認されており、同様に、中心 金属の Al を Ga 置換することによってイオン伝導性の向上が期待できる。そこで、 本研究では、マグネシウムイオン二次電池の全固体化を志向し、MgAl₂X₈(X=Cl, Br) の Al を Ga で置換した化合物の合成を試み、新たな化合物の確認とその結晶構造お よびマグネシウムイオン伝導性との関連について評価した。

【実験】 試料は、MgX₂, AlX₃, GaX₃を原料として用い、それぞれ所定の化学量論比で 量りとり、混合後、試験管に封管し、300~350℃、24h の条件で溶融・反応させるこ とによって合成した。原料・生成物ともに吸湿性であるため、試料はすべて、グロー ブボックスおよび手製のセルを用いて、アルゴン雰囲気下で取り扱った。得られた試 料は、粉末 X 線回折、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー等に より評価し、結晶構造は粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析により得た。

【結果と考察】Fig. 1 に合成した MgGa₂Cl_{8-x}Br_x (x=0-7)化合物の室温 における XRD パターンを示す。x=0の パターンでは、原料のピークはほとんど なく、過去に報告のある MgAl₂Cl₈のパ ターンと同様であり、Rietveld 解析の結 果、同じ結晶構造であることが分かっ $t_{x=1,2}$ or y = 1,2 or y0と比較して、xの増加とともに回折ピ ークが低角側にシフトしていることが 観測された。Clから Brの置換により結 晶格子が大きくなったことに対応して いる。x = 7 については、回折ピークの 数が大きく増加したが、原料のピークと は一致しておらず、x=0などと比較し て対称性が低くなったためと考えられ る。この化合物においては、結晶構造解 析を行ったものの、良い結果を得られ ておらず、新たな結晶相の存在を示す に至っていない。

合成した $MgGa_2Cl_{8-x}Br_x (x=0-2)$ の 交流 伝 導度 の 温度 依存性を、 $MgAl_2Cl_8$ と比較して、Fig. 2 に示す。 Al から Ga に置換した場合、数 10 倍 の伝導度の向上が観測された。一方、 Cl を Br で置換した化合物において は、330-360 Kの温度範囲で x = 1, 2の試料の伝導度が同程度の値を示し たが、高温では、x = 2の組成が、最 も伝導度が高く、室温付近で 5×10⁻⁷ S/cm、400 K において、10⁻⁴ S/cm 付 近の値を得た。通常、格子体積が大き くなると伝導度も大きくなる傾向が あるが、x = 1, 2 の化合物においても、 GaX4 アニオンの大きさおよび、Mg-



Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of MgGa₂Cl_{8-x}Br_x.



Fig. 2. Temperature dependence of AC conductivity for MgM₂Cl_{8-x}Br_x

Cl 結合長が増加することにより伝導度が増加したと考えられる。

大きなゼロ磁場分裂定数をもつ混合原子価レニウム(III,IV)2核錯体の単結晶 ESR スペクトルと電子構造:分子主軸座標系における単結晶 ESR 解析と量子化学計算

(阪市大院理¹・東京理科大院理²)〇山根健史¹、中川朋樹¹、巽俊輔¹、佐藤和信¹、 杉崎研司¹、神崎祐貴¹、豊田和男¹、塩見大輔¹、吉澤真²、田所誠²、工位武治¹

Electronic structures of rhenium (III,IV) binuclear complexes in mixed-valence states as studied by single-crystal ESR spectroscopy in the principal axis system and quantum chemical calculations

(Osaka City University¹, Tokyo University of Science²) oTakeshi Yamane¹, Tomoki Nakagawa¹, Shunsuke Tatsumi¹, Kazunobu Sato¹, Kenji Sugisaki¹, Yuki Kanzaki¹, Kazuo Toyota¹, Daisuke Shiomi¹, Makoto Yoshizawa², Makoto Tadokoro², and Takeji Takui¹

【序】単結晶 ESR 法は、電子スピン系の磁気的テンソルを決定し、電子構造を解明 する有効な測定手法である。分子の主軸座標系でスペクトルの角度依存性を測定する ことにより、テンソルの非対角成分の寄与を抑制できるために主値を精度よく決める ことができる。この方法を大きなゼロ磁場分裂定数をもつ混合原子価レニウム (III,IV) 二核錯体 1[1]に適用し、主軸座標系における ESR スペクトルの角度依存性 を観測した。この錯体はビイミダゾール配位子間の水素結合を介してプロトン-電子 の共同移動現象が見られることから、その電子状 態について興味が持たれている[2]。ESR スペクト ルのシミュレーションによって得られた磁気的 X パラメータを量子化学計算の結果と比較し、錯体 X の電子状態について考察した。

【実験】ESR スペクトルの測定は、マイクロ波輻射場を静磁場に対して垂直あるいは 平行方向に照射することが可能なデュアルモード共振器を装着した Bruker BioSpin 社 製 ESP300/350(X-band CW-ESR 分光器)を用いて、ヘリウム温度で行った。温度制 御には、Oxford 社製 ESR910 ヘリウム移送式温度コントローラーを用い、単結晶 ESR スペクトルの角度依存性は単軸ゴニオメーターを用いて行った。ESR スペクトルの解 析には、MATLAB のツールボックスである EasySpin(Ver. 5.0.2)[3]を利用して、磁気 的パラメータを決定した。量子化学計算のプログラムはORCA(Ver. 3.0.0)[4]を用いた。 【結果と考察】量子化学計算の結果を参照し て、微細構造テンソルのx主軸は中心金属か らビイミダゾレート配位子の方向、z主軸は リン配位子の方向、そしてy主軸はz軸およ びx軸の両方に垂直な方向と定義した。分子 の主軸周りの角度依存性を測定するために、 X線構造解析の結果を参考にして、それぞ れの軸について傾斜を付けた石英ウェッジ



図1 **1-Br** の単結晶 ESR スペクトル の角度依存性

を設計し、ゴニオメータを用いてそれらを回転させることによって角度依存性を観測 した。図1にz軸に関して回転させた角度依存スペクトルを示す。静磁場の方向は、 0度ではx軸に、90度ではy軸に平行である。主軸方向における微細・超微細構造ス ペクトルは以前に測定したランダム配向 ESR スペクトルのピークに対応する共鳴磁 場に表れた。これは量子化学計算の結果に基づいて決定した主軸の方向が妥当である ことを示す。ヘリウム温度での ESR スペクトルには、レニウム金属の核スピン *I*=5/2 に由来する6本の超微細結合分裂が二種類観測され、極低温において磁気的に非等価 な金属中心を持つ2つのレニウム錯体の重ね合わせであることを示した。コンピュー タによるスペクトルシミュレーションを用いて、ESR スペクトルの角度依存性から*g* テンソル、超微細構造テンソル、微細構造テンソルなどの磁気的テンソルの主値を決 定することができた。当日は、ESR スペクトルのシミュレーションによって得られた 磁気的パラメータを量子化学計算の結果と比較し、錯体の電子状態について議論する。 またスピンハミルトニアンの微細構造項を非摂動項に、それ以外の電子-ゼーマン相 互作用を含む項を摂動項に取ったゼーマン摂動[5]によるスペクトルの帰属も試みた ので、EasySpin によるシミュレーションとの比較検討を行う。

【参考文献】

- [1] 山根 他, 第8回分子科学討論会要旨集, 2014, 3D05.
- [2] M. Tadokoro, T. Inoue, S. Tamaki, E. Fujii, K. Isogai, H. Nakazawa, S. Takeda, K. Isobe, N. Koga, A. Ichimura, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5938–5942.
- [3] S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson. 2006, 178, 42-45.
- [4] F. Neese, Wiley Interdiscip. Rev.: Compt. Mol. Sci. 2012, 2, 73–78.
- [5] T. Nishio, S. Yokoyama, K. Sato, D. Shiomi, A.S. Ichimura, W.C. Lin, D. Dolphin, C.A. McDowell, T. Takui, Synth. Met. 2001, 121, 1820–1821.

Redox Active Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Novel Cathode Active Materials for Lithium Batteries

Zhongyue Zhang^a, Hirofumi Yoshikawa^a, Kunio Awaga^{a,b}

^aResearch Center for Materials Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-0815, Japan ^bJST CREST, Japan zhang.zhongyue@i.mbox.nagoya-u.ac.jp

ABSTRACT

The development of new materials for the energy storage purpose has been the mainstream research topic for the scientists in the last decade. In this vein, the active materials for lithium batteries and Li-ion batteries are of interest as they are portable energy storage devices with relatively large energy density, long life cycle and low environment impact. With the preliminary research, people have realized that besides the capacity and conductivity, the porosity and surface area of the materials are also critical factors which may significantly affect the operation speed and cycle stability of the battery. Such discovery suggested the potential of porous metal-organic frameworks (MOFs) of being elegant cathode active materials for lithium batteries. As crystalline materials, the outstanding structural stability of MOFs leads to a low risk of decomposition and explosion, which makes the MOFs favorable for the battery application.

The known examples of MOF-based battery materials suffered from a low capacity issue that arises from the redox innocent ligands of these MOFs. A facile strategy to increase the total electron uptake capacity of the MOFs is to introduce redox active functional groups to the ligands. With this principle, our group synthesized two new metal-organic frameworks with 2,7-anthraquinone dicarboxylic acid (2,7-AQDC) and 2,6-anthraquinone dicarboxylic acid (2,6-AQDC), namely $\{Cu(2,7-AQDC)(DMF)\}_{\infty}$ and $\{Mn_7(2,7-AQDC)_6(2,6-AQDC)(DMA)_6\}_{\infty}$. These MOFs exhibited redox activities on both metal clusters and anthraquinone ligands, which is evidenced by in situ XANES measurement. The Cu-MOF possessed an initial capacity of 147mAh/g, but the capacity rapidly decreased within 20 cycles and stabilized at ~105mAh/g. The low efficiency of Cu-MOF may resulted by the insufficient Li-ion extraction during the charge process due to the poor conductivity and Li-ion diffusion rate in the Cu-MOF.^[1] Meanwhile, the Mn-MOF exhibited an initial capacity of 205mAh/g, which is significantly higher than the commercialized materials, such as LiCoO₂ and LiFePO₄ (~160mAh/g). The 50 cycle battery performance test indicated the Mn-MOF exhibited unprecedented recyclability while only ~5% capacity loss was observed within 50 cycles. With in situ PXRD examination and solid state ¹⁹F-NMR result, we realized that a new mechanism for cathode active materials was illustrated in the case of Mn-MOF, in which the anions of electrolyte was intercalated into the framework during the charge process accompanied with Li-extraction. This mechanism reduced the ion intercalation number of MOF-materials and therefore increased the battery efficiency.

REFERENCES

[1] Zhang, Z.; Yoshikawa, H.; Awaga, K., J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 16112.

金属水素化物を用いた配位高分子の合成と評価

(京大院工¹, 京大 iCeMS²)〇門田健太郎¹, 堀毛悟史¹, 北川 進^{1,2}

Synthesis and characterization of coordination polymers from metal hydrides

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.; ²iCeMS, Kyoto Univ.) OKentaro Kadota¹, Satoshi Horike¹, Susumu Kitagawa^{1, 2}

【緒言】

高い熱的、化学的安定性を持つ結晶性材料の多くは、安定な単位構造の集積によ り構築されている。例えばゼオライトは安定な四面体型Si-O、Al-O構造から形成 され、空隙率の高い結晶構造が安定化されている。一方で、エネルギー的に不安定 な単位構造から高い空隙率を持つ結晶性材料を組み上げる試みは、基礎学問的に興 味深いがほとんど検討されていない。金属イオンと有機架橋配位子から自己集積的 に組みあがる多孔性配位高分子 PCP においても、より強固で安定な配位構造を PCP 骨格中に組み込むことが検討されてきた。不安定な配位構造から高い空隙率を 有する集積構造を形成することは錯体化学的に興味深いだけでなく、特異な配位構 造に由来する触媒能や吸着特性の発現も期待される。特に Mg²⁺-N 四面体配位構造 から構築される錯体は分子性化合物を含め稀であり、かさ高い置換基を導入して初 めて単離することができる。本研究では金属水素化物の高い反応性を利用し、エネ ルギー的に不安定な Mg²⁺-N 四面体配位構造を骨格中に内包する PCP の合成と評価 を目的とした。

【実験と評価】

Mg(BH₄)₂と 2-methylimidazole (HMIm)のアセトニトリル溶液を用いアルゴン雰 囲気下の水熱合成により Mg(MIm)₂(1) を合成した(Fig.1)。アルゴン雰囲気下の粉



Fig.1 特異な正四面体 Mg2+-N 配位構造を持つ1の合成スキーム

末X線回折により1は、よく知ら れている PCP である Zn(MIm)₂ (2) と同じ結晶構造を持つことが 分かった(Fig.2)。2の結晶構造は Zn²⁺イオンにイミダゾールアニオ ンの窒素原子が正四面体型に配位 している。即ち、1は非常に稀な Mg²⁺⁻N 四面体配位構造を持つこ とが示された。四配位 Mg2+イオ ンのイオン半径は四配位 Zn²⁺イオ ンより小さいにも関わらず、1は **2**より 0.3 Å 大きい格子定数を持 つことが粉末 X 線回折から示さ れた。1 における Mg²⁺⁻N の結 合エネルギーを DFT 計算から 算出しところ、Zn²⁺⁻Nのそれと 比べ 138 kJ mol⁻¹も小さいこと が分かった。一般的な配位結合 はそのエネルギーが100~300 kJ mol⁻¹であることから、1は 非常に小さい結合エネルギーで 構築されていることが示され た。金属水素化物を用いること で全ての副生成物が気体として 系外に放出され、PCP 構造形成 に平衡が偏ったことが理由と考



Fig.3 1,2 の N₂ガス吸着特性(77 K)

えられる。また、不安定な Mg²⁺-N 正四面体型構造は PCP 構造形成による安定化を 受けており、小さな結合エネルギーで高い空隙率を有する結晶構造を実現してい る。DSC 測定から 200 ℃まで結晶構造の変化はなく安定であり、さらに 1 の 77 K における窒素ガス吸着測定から 2 と比べて大幅な吸着量、表面積の上昇が見られ た。(Fig.3) 1 は非常に小さい結合エネルギーで構築されているにも関わらず、PCP として十分な熱安定性、多孔性を示した。

1) Horike, Kadota, Kitagawa *et al.*, *Dalton Trans.*, 2015, DOI:10.1039/C5DT01183C

ニッケル二核錯体を構成要素とする新規 MX-chain 錯体の合成 と構造および電子物性

(京大院理¹、JST-CREST²、JASRI/SPring-8³) ○橋口良太¹・大坪主弥^{1,2}・杉本邦久³・藤原明比古³・北川宏^{1,2}

Syntheses, structures and electronic properties of the MX-chain composed of nickel dinuclear complex

(¹Kyoto Univ.; ²JST-CREST; ³JASRI/SPring-8) ORyota HASHIGUCHI,¹ Kazuya OTSUBO,^{1,2} Kunihisa SUGIMOTO,³ Akihiko FUJIWARA,³ Hiroshi KITAGAWA^{1,2}

【緒言】擬一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体(MX-chain)は、配位子等の構成要素を置換することにより、その構造、電子状態を系統的に制御できることが知られている。 特に金属種としてニッケルを用いた場合には、大きなオンサイト・クーロン反発エネ ルギーにより Mott-Hubbard 状態となって反強磁性一次元鎖を形成し、巨大三次非 線形光学活性、spin-Peierls 転移などの興味深い物性を示す。今回我々は、一次元鎖

内のニッケルを有機配位子で2つずつ連結することにより、構造及び電子状態の制御を行うことを目的とした。二 核ニッケル錯体を鋳型とする新規のMX-chain 錯体の合 成に成功したので、その構造、電子状態および磁性につい て報告する。

【実験】MX-chain 錯体の合成は以下の反応式に従い行った。

 $(Ni^{II}_{2}L)Cl_{4} + Br_{2} + HBF_{4} \rightarrow (Ni^{III}_{2}Br_{2}L)(BF_{4})_{4}$

(L : 1,4-bis((1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane-6-yl) -methyl)benzene)

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析により得られた 100 Kにおける(Ni^{III}₂Br₂L)(BF₄)₄の結晶構造を Fig. 1 に示す。 単結晶 X 線構造解析の結果、ニッケルと臭素からなる一 次元共有結合鎖が a 軸方向に形成されており、一次元鎖内 のニッケルが有機配位子により 2 つずつ対となって連結 された構造をしていることが明らかとなった。

また、単結晶合成時の温度、濃度等の条件を変えること Fig. 1(Ni^{III}2Br2L)(BF4)4の



Fig. 1(Ni^{III}2Br2L)(BF4)4の 結晶構造

により、ブロック状(Phase I, Fig. 2(a))と針状(Phase II, Fig. 2(b))の2種類の単結晶を得た。 単結晶 X 線構造解析の結果、 Phase I は Fig. 2(a)に示す斜方 晶系(Orthorhombic $Pmc2_1$, a = 11.421(6), b = 16.226(8), c =11.809(6) Å, V= 2184.41 Å³)に 属していたのに対し、 Phase II は Fig. 2(b)に示す斜方晶系 (Orthorhombic Pbam, a =20.420(2), b = 20.428(2), c =11.4161(12) Å, V = 4762.11 Å³) に属しており、この MX-chain 錯体については2種類の結晶多 型が存在することが明らかとな った。

Phase II について、単結晶試 料を用いた室温における Raman スペクトル(He-Ne 632 nm)を Fig. 3 に示す。一次元鎖 に平行にレーザーを入射した場 合には高次の倍音を伴う強い共 鳴 Raman スペクトルが得られ、 この結果は Phase II がニッケル を用いた MX-chain においては 珍しい、電荷密度波(…Ni^{II}…Br –Ni^{IV}–Br…Ni^{II}…Br–Ni^{IV}– Br…)状態となっている^[1]こと を示唆している。当日は構造、 電子状態及び磁性について詳細 に報告する予定である。

[Reference]

 M. Yamashita, et al. Inorg. Chim. Acta, 87, L5 (1984).



Fig. 2 Phase I(a)と Phase II(b)の結晶と結晶構造



Fig. 3 Phase II の Raman スペクトル

有機・無機ペロブスカイト型化合物(C₆H₅C₂H₄NH₃)₂FeCl₄の

構造相転移と磁気物性

(広島大院・理1,広島大院・先端2)

中山 祐輝¹, 韓 晶¹, Kseniya Maryunina¹, 西原 禎文¹, 鈴木 孝至², 井上克也¹

Structural phase transition and magnetic properties in organic-inorganic perovskite like compound (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂FeCl₄ (Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima Univ.²) OYuki Nakayama¹, Jing Han¹, Kseniya Maryunina¹, Nishihara Sadafumi¹, Takashi Suzuki²

【序】

強弾性とは、自発的に歪みが秩序し、外からの応力によりそれらの方向を反転することの できる性質のことである。近年、複数の強秩序(強磁性、強誘電性、強弾性)を有するマルチフ ェロイック物質は、各々の強秩序が相互に関連(交差相関)し、特異な物性を示すことから盛ん

に研究が行われている。中でも強誘電性と強磁性を有するマル チフェロイクスについては、デバイスへの応用性の期待から盛 んに研究が行われているが、強弾性と強磁性を有するマルチフ ェロイクスについては、あまり報告例がなく、新たな交差相関 物性の発現が期待される。

当研究室では、金属イオンとハロゲンからなる二次元シート の間に有機アンモニウムイオンが挟まれた構造を持つ有機-無 機 ペロブスカイト型化合物の研究を行っており、 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2FeCl_4(n=1,2)$ は、室温下で強弾性、100K付近 でそれぞれ、反強磁性、弱強磁性を示すことが知られている。 また、n=2の化合物では、強誘電的な挙動も観測されている。

しかし、n=1,2の化合物は吸湿性が強く、潮解性であるため、 取り扱いにくく、測定に支障がある。そこで、本研究では、吸 湿性のない化合物の合成を目指し、2-Phenylethylamineを用 いた化合物合成を行った。

【実験】

窒素雰囲気下において 2-Phenylethylamine・HCl と FeCl₄・4H₂O を 2:1 の割合で加熱したエタノールに溶解させ、 冷暗所に放置することで、潮解性のない淡黄色の透明板状結晶



図 1 (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂FeCl₄ の結晶構造(295 K)

を得た。得られた結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析、示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察、 磁気測定により物性評価を行った。

【結果と考察】

295 K において単結晶 X 線構造解析を行った結果、空間 群は *Pbca* であり、Fe(II)イオンと CI^- イオンから成る二次 元シートの間に 2-Phenylethyl ammonium が挟まれた層 状構造を取っていることがわかった(図 1)。

次に、相転移の有無を調べるため、示差走査熱測定を行ったところ、345 K と 432 K にヒステリシスを伴う熱量変化が観測され、構造相転移およびそれに伴う強秩序相転移の可能性が示唆された。

そこで、強弾性を有するかどうかを調べるため、偏光顕 微鏡観察を行ったところ、加熱前の結晶(図 2)では、ドメ イン構造は観測されないが、一度 432 K以上に加熱した結 晶(図 3)では、ドメイン構造が生成することがわかった。 また、345 Kから 432 Kにおいては、応力印加によってド メイン構造が生じることが観測され、強弾性を有している ことが明らかとなった。これより、432 K の熱量変化は、 晶系の変化を伴う強弾性相転移に起因するものであると 考えられる。

次に磁気測定を行った結果、98 K で反強磁性転移を示す 弱強磁性的特徴を示した。これは、Fe(II)イオンと Cl イ

オンから成る八面体の歪みにより、スピン間 の反転対称が破れ、DM 相互作用が働いたた めであると考えられる。また、単結晶による 磁化の磁場依存測定では、c 軸垂直方向に磁 場を印加した際に磁気ヒステリシスが観測 された(図 4)。これより、反強磁性的に配列 したスピンは DM 相互作用により、ab 平面 内で傾斜していると考えられる。

当日はこれらの詳細、について詳しく述べ るとともに、強弾性と弱強磁性の関係につい ても議論する予定である。 0.5 mm

図2 偏光顕微鏡画像(加熱前)



図 3 偏光顕微鏡画像(445 K 加熱後)



図4 磁化の磁場依存測定

【参考文献】

[1] T. Suzuki et al., J. Phys. Soc. Jpn., 1983, 52, 1669-1675

[2] Jing Han et al., inorg. chem., 2014, 53, 2068–2075

[3] Jing Han et al., inorg. chem., 2015, 54, 2866-2874

軸配位型金属ポルフィリンを用いた分子性導体の作製 (北大院総化¹,北大院理²,JST-CREST³)○黒川 雅詩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}

Molecular conductors composed of axially substituted metalloporphyrin (Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST, Japan³) OKUROKAWA, Masashi¹; HASEGAWA, Hiroyuki^{2,3}; TAKAHASHI, Yukihiro^{1,2}; HARADA, Jun^{1,2}; INABE, Tamotsu^{1,2,3}

【序】軸配位型金属フタロシアニン (Pc) 導電体は,軸 配位子の立体反発のために π 共役部が部分的に重なっ た結晶構造をとる。また,伝導 π 電子と局在 d スピン間 の π -d 相互作用が生じ,一次元系部分酸化塩 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP=tetraphenylphosphonium)

(Fig. 1)では巨大負磁気抵抗効果という特異な磁気輸送特性を示すことが報告されている[1]。巨大負磁気抵抗効果発現の一因として、電荷不均化の関与が指摘されており、これは分子間の相互作用が小さいために、伝導を担うπ電子間の電子相関効果が強く現れることによって生じると考えられている。



Fig. 1. TPP [FePc(CN)₂] 2 の結晶構造[2]

本研究では、巨大負磁気抵抗効果発現のメカニズム解明のため、Pcの代わりに π 共 役系の小さなポルフィリンを用いた軸配位型分子を設計することで、電子相関がより 強く働く系の作製を目指す。我々はポルフィリン系配位子として 5,10,15,20-テトラ メチルポルフィリン (tmp)を選択した。そして中心金属を非磁性の Co^{III} とした [Co(tmp)(CN)₂]⁻ (Fig. 2) を合成し、電解結晶成長することによって新規ポルフィリ ン系導体の開発を行うことを目指した。

【実験】目的分子をナトリウム塩 Na[Co(tmp)(CN)₂]として合成した後,複分解反応により有機カチオンとの1対1の塩を合成した。これを,恒温条件下,定電流で電解結晶成長することで,目的分子の開殻化,結晶化を行った。得られた結晶の単結晶 X 線構造解析を行い結晶構造,および組成を明らかにした。また,比抵抗の温度依存性を2端子法によりを測定した。



Fig. 2. [Co(tmp)(CN)2]の分子構造

【結果・考察】TPP・I との複分解反応によって1対1塩 TPP[Co(tmp)(CN)₂]を単結 晶として得た。これをアセトン溶媒中で電解することで、カチオンや溶媒分子を含ま ない中性ラジカル結晶 Co(tmp)(CN)₂が得られた。また、アセトニトリル中での電解 により溶媒分子を含む中性ラジカル結晶 Co(tmp)(CN)₂· CH₃CN (Fig. 3)が得られた。 この結晶の中では tmp 環はサドル型となっており、 $\pi - \pi$ 相互作用は弱く 2 次元的 なネットワークとなっていることが重なり積分の計算より明らかになった。両結晶共、 室温での比抵抗は 10⁶ Q· cm 程度であり、温度依存性は半導体的挙動を示した (Fig. 4)。また、アレニウスプロットから求められた活性化エネルギーは約 0.3 eV だった。室温比抵抗、活性化エネルギーは Pc 系中性ラジカルと比較して大きな値で あり、電子相関が強く働いていることが示唆される。



Fig. 3. [Co(tmp)(CN)₂] · CH₃CN の結晶構造

Na[Co(tmp)(CN)₂] と TMP · Br (TMP = tetramethylphosphonium) との複分 解反応により,溶媒分子を含んだ1対1塩 TMP[Co(tmp)(CN)₂]EtOH が得られた。これを アセトン中で電解することで,光沢のある黒色 板状結晶(Fig. 5)が成長した。この結晶は室 温で10⁵ Ω · cm 程度の比抵抗を示していること から,目的分子は酸化されていると考えられ





Fig. 5. TMP 塩電解生成物

る。また予備的な構造解析により、この結晶にはカチオン分子 TMP+が含まれている ことが示唆されている。

これらの構造および物性の詳細について、当日報告する予定である。

References

[1] N. Hanasaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000)

[2] M. Matsuda et al., J. Mater. Chem., 10, 631 (2000)

フタロシアニン分子構造をもつ二核錯体[Mn(Ⅲ)(Pc)(CN)]2Oの合成と物性

(大阪大院理*, 熊本大院自然**)○池田 光雄*, 村川 寛*, 松田 真生**, 花咲 徳亮*

Synthesis and physical properties of the phthalocyanine dinuclear complex [Mn(III)(Pc)(CN)]₂O

(Osaka Univ.*, Kumamoto Univ.**) OMitsuo Ikeda*, Hiroshi Murakawa*, Masaki Matsuda**, and Noriaki Hanasaki*

【序】フタロシアニン (Pc) は遷移金属をは じめとした様々な元素と安定な錯体を形成 することができる、大きな π 共役系環状配位 子である。我々は金属フタロシアニン (Pc) の中心金属にさらに CN 基などを導入した、 軸配位型金属フタロシアニンの導電性結晶 について物性測定を中心に研究を行なって いる。この系の代表的な導電性結晶に TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP=tetraphenylphosphon-

ium) があり、伝導π電子と中心金属 Fe^{II}の 3d 電子スピン (*S* = 1/2) のπ-d 相互作用に より、巨大負磁気抵抗効果 (Fig. 1) を示すこ とが知られている[1][2]。この負の磁気抵抗



Fig. 1. TPP[Fe(Pc)(CN)₂]2の巨大負磁気抵抗効果と分子構造

効果は分子内相互作用により発現するため、軸配位子の異なる TPP[Fe(Pc)(L)₂]₂ (L= Cl and Br) [3] や結晶構造の異なる Fe(Pc)(CN)₂分子導電体[4]でも発現することが知られている。

本研究では、中心金属を変えた軸配位型金属フタロシアニンの導電体を作製することで、d電 子スピンの違いが π-d 相互作用へ与える効果について検討し、負の磁気抵抗効果の詳細なメカニ ズムの解明を目的とした。そこでまず、我々は周期表上で Fe と隣り合う元素である Mn を中心金 属とした軸配位型 Mn(Pc)の導電性結晶の作製を試みた。

【実験】市販されている Mn(Pc)と KCN をエタノール中で撹拌しジシアノ化し、さらに TPPBr と カチオン交換した後、アセトニトリルを溶媒にして電解結晶成長を行なった。得られた結晶につ いて、単結晶 X 線構造解析、SEM/EDS 元素分析、磁化および電気抵抗測定を行なった。電気抵 抗測定は金線、金ペーストを用いて二端子法にて行なった。 【結果と考察】TPP 塩を原料に電解酸化により得られた結晶は Mn(Pc)(CN)が酸素を介してつなが った[Mn(Pc)(CN)]₂O (Fig. 2.(a)) という分子のみでできており、単一分子結晶であることがわかっ た (Fig. 2.(b))。 (b)

室温での電気抵抗率は $\rho \approx 10^2 \Omega \cdot cm$ と少し高いながらも導電性があることか ら、フタロシアニン分子が酸化された中 性ラジカル結晶であると考えられる。電 気抵抗率は測定温度領域で熱活性型の振 る舞いをし、c軸方向に垂直な面での電 気抵抗から見積もられる活性化エネルギ ーは 0.064 eV であった (Fig. 3)。また、c



Fig. 2. 得られた結晶の分子構造 (a) と結晶構造 (b)

軸に沿った方向の電気抵抗は c 軸に垂直な面の電気抵抗とほとんど同じ挙動を示した。軸配位型 金属フタロシアニン分子は伝導 π 電子と中心金属の 3d 電子スピンの間の強い π -d 相互作用が期待 される系であるが、得られた結晶では 9T までの磁場の印加に対して電気抵抗は数%程度しか変 化しなかった。

磁化の温度依存性 (Fig. 4) からg=2を仮定した場合には1分子当たり $S \approx 1$ となる。しかし、 χT の値は室温まで有限の傾きを持っており、室温付近での χT の値は $S \approx 1$ を仮定した場合よりも大きな値となることがわかった。

現在、この磁化の振る舞いについてより詳しく調べるために、ESR 測定を行なっている。ESR の予備測定では、室温でπ電子に由来すると思われるシャープなシグナルと Mn のd電子に由来 する思われるブロードなシグナルを観測し、さらに液体窒素温度ではシャープなシグナルが弱く なることを観測した。

当日の発表ではこの結晶の合成過程および電解酸化で得られた結晶の物性について報告する予 定である。





Fig. 4. [Mn(Pc)(CN)]₂Oの磁化率 χ と χT (inset)

References

[1]M. Matsuda *et al., J. Mater. Chem.* **10**, 631 (2000).
[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. Phys. Chem. Solids.* **65**, 749 (2004).

金属ポルフィリン錯体(tetramethylporphyrinato)cobalt(II)の磁気物性

 (北大院・総化¹,北大院・理², JST-CREST³, Imperial College London⁴)
 ○松野 更紗¹,黒川 雅詩¹,高橋 幸裕^{1,2},長谷川 裕之^{2,3}, 原田 潤^{1,2},稲辺 保^{1,2,3}, Hsiang-Han Tseng⁴, Sandrine Heutz⁴

Magnetic properties of (tetramethylporphyrinato)cobalt(II) (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University¹, Faculty of Science, Hokkaido University², JST-CREST³, Dept. Mater. and London Cent. Nano., Imperial College London⁴) •Sarasa Matsuno¹, Masashi Kurokawa¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2,3} Hsiang-Han Tseng⁴, Sandrine Heutz⁴

【序論】

一般的に中心に金属原子が配位した平面環 状構造を持つフタロシアニン(Pc)系分子の結晶 は、1次元的な分子積層カラムを有する結晶構 造を持つ.Pc配位子の中心部に磁性金属イオン を含む場合、カラム内で隣接する分子同士の相 対配置により様々な磁性が発現する事が知ら れている.たとえば CoPc 分子はα型、β型の2 種類の多形を持ち、α-CoPc は反強磁性体、 β-CoPc は常磁性体であることが知られている [1].Pc分子類縁体であるポルフィリン系化合物 も中心に金属を配位させることが可能であり、 磁性金属イオンを配位させることでフタロシ アニン同様の興味深い磁性が期待できる.本研 究では、磁気特性が明らかにされていない





(tetramethylporphyrinato)cobalt(II) (Co(tmp)) (図 1 図 1 Co(tmp)の分子構造その結晶構造 左上)を合成し、様々な集合状態における磁気特性を観察し、CoPc 分子の磁気特性 との比較を行った. 【実験・議論】

図 1 下に Co(tmp)の結晶構造を示した. 平面 表1 CoPc と Co(tmp)の d と Ø Co(tmp)もフタロシアニン系分子と同様に結晶内で1 次元カラムを形成していることが明らかになった. CoPc の結晶構造と比較すると、Co(tmp)ではコバル ト間距離 d は長く,カラム軸に対する分子の傾きで

	d	ϕ
α-CoPc	3.754(3) Å	65.8 °
β-CoPc	4.763(5) Å	42.9 °
Co(tmp)	5.4379 Å	36.5 °

あるスライディングアングル*ϕ*は小さいことが分かった(表 1). また Co(tmp)の粉末 試料の磁化率の温度依存性を図2に示した.図2-insetのχT-Tプロットからも示唆さ れるように本物質は、高温領域でキュリー常磁性、低温領域で強磁性的な相互作用を 示すことが分かった.ここで Co(tmp)の磁化率の温度依存性をキュリー-ワイスの式で fitting を行ったところ,そのキュリー定数は 0.61 となり, S=1/2 の Co^{2+} イオンの典型 的なキュリー定数:0.50 に近い値となった. またワイス温度は+2.92 K と見積もられ, この結果から Co(tmp)は、非常に小さい強磁性的な交換相互作用を持つ物質であるこ とが示唆された. ここで2KにおけるCo(tmp)の磁化とブリルアン関数を比較しとこ ろ(図3), Co(tmp)の磁化率の磁場依存性は S=2~7/2 の領域にあり,一次元鎖内にお いて平均 4~7 分子のユニットでスピンが平行な状態になっていることが示唆される. CoPc が反強磁性体または常磁性体であるのに対して、Co(tmp)は強磁性的相互作用を 有することが明らかになった.

講演では, α-およびβ-CoPcの結晶構造とCo(tmp)の結晶構造を比較することで, 強 磁性的な相互作用を示したメカニズムについて議論する.



[1] M. Serri et al., Nat. Commun. 5, 3079 (2014)

リチウムフタロシアニンラジカルの誘電特性・ガス吸着特性

(熊本大院自然*, 東北大多元研**)

西美樹*,松田真生*,高橋仁徳**,星野哲久**,武田貴志**,芥川智行**

Dielectric and Gas Adsorption Properties of the Lithium Phthalocyanine Radicals

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

<u>Miki Nishi</u>*, Masaki Matsuda*, Kiyonori Takahashi**, Norihisa Hoshino**, Takashi Takeda**, and Tomoyuki Akutagawa**

【序】広い π 共役系を有するフタロシアニン類似体は様々な金属と錯体を形成することで、多様な 電気・磁気・光学特性を示す。中でも、フタロシアニン環が一電子酸化されたリチウムフタロシ アニンラジカル (Li+Pc⁻) (Fig. 1 (a)) は、大気中でも安定なラジカル種であり、Monoclinic 構造 の α 、 β -form および Tetragonal 構造の x-form の 3 つの多形を有することが知られている。Fig.

1 (b)に示すように、いずれも LiPc が一次 元のカラム状にスタックした構造を形成し ているが、それぞれの積層様式は異なって いる。また、xform はカラム間に酸素分子 を取り込める大きさのチャネルが存在し (Fig. 1 (c))、酸素の有無によって Pc ラジカ ル間の磁気的相互作用が強磁性的から反強 磁性的に変化することが報告されている ^{II]}。本研究では、Mott 絶縁体であるα、β および xLiPc ラジカル塩中の Li+イオンの 運動に起因した誘電応答と xform が構築 するチャネルへのガス吸着特性の評価を行 うことを目的とした。



Fig. 1 LiPc の分子構造 (a)、 α 、 β および x form の 積層様式 (b)、x LiPc の c 軸から見た結晶構造 (c).

【実験】 α LiPc および xLiPc は既報を参考に合成した^{[1],[2]}。 α LiPc は元素分析、粉末 X 線回折、 IR 測定、 xLiPc は単結晶 X 線構造解析により目的物が作製できていることを確認した。得られ たLiPc ペレットの 1k-1M Hz の周波数領域での交流インピーダンスを真空下で測定し、誘電応 答の評価を行った。 【結果と考察】 α LiPc ペレットの 150-450 K における誘電率の温度依存性を Fig. 2 (a)に示す。 200 K 付近から温度の増加と共に誘電率の増加と周波数依存性が見られた。そこで、横軸を Z、 縦軸を Z"とし、各温度における Cole-Cole プロットをしてみると (Fig. 2 (b))、およそ 230 K 以 上でのみ誘電緩和の存在を示唆する疑半円形を示したことから、 α LiPc は高温領域で分極が生じ ており、この分極が電場に応答していると考えられる。誘電率の増加が測定周波数を高くすると 減少する結果は、分極反転が電場の時間変化に追随できなくなることとも矛盾しない。したがっ て、 α LiPc 中の Li+イオンは、低温では Pc 環の中心に局在化しているが、230 K 以上の高温領域 では Pc の中心にある広い空間内で動的になり、電場印加により双極子モーメントの変化が誘起 され、誘電緩和現象を示したと考えられる。さらに x LiPc ペレットの誘電率測定では、200 K 付 近から温度の増加と共に誘電率の増加と周波数依存性が観測された。Cole-Cole プロットからも、 およそ 200 K 以上で疑半円形の軌跡が出現したことから、 α LiPc と同様に x LiPc でも Li+イオ ンの動的性質による分極が存在すると考えられる。開設構造を有する Li₂Pc の交流インピーダン ス測定から、イオン伝導と電子伝導の 2 つの伝導過程が報告されている^[3]。当日は、 α LiPc およ び x LiPc の単結晶や β LiPc の誘電応答、さらに、x LiPc のガス吸着特性に関する議論も合わせ て報告する予定である。



Fig. 2 α-LiPc ペレットの誘電率の温度依存性 (a) と Cole-Cole プロット (b).

《参考文献》

[1] M. Brinkmann, P. Turek, and J.-J. André, J. Mater. Chem., 1998, 8, 675.

[2] M. A. Petit, T. Thamia, and R. Even, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1059.

[3] N. Munichandraiah, K. Sakthivel, and L. G. Scanlon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8, E45.

分子内に近接して配置されたニトロキシド部位を有する ビラジカル化合物の構造と磁性 (電通大情報理工)○小泉直樹、石田尚行

Structure and magnetic properties of bisnitroxide compounds where the radical centers are located close to each other

(The University of Electro-Communications) ONaoki Koizumi, Takayuki Ishida

【序論】

これまでの研究により、ビスニトロキシド化合物群の中から、分子間でニトロキシドのN原子 とO原子とが極度に近接して二量化し、実質的に反磁性相を発現する化合物を見出している(図 1)¹。ニトロキシド同士を結晶工学的設計により分子間で近接させることも可能であったが、本 研究では、分子内で必然的に近い位置に配置される分子設計を採用した。分子内で2つのニトロ キシドが可逆的に常磁性-反磁性構造変化を示すならば、熱や光という外的刺激により磁性や光学 性能をスイッチする可能性がある。この目標のために、ニトロキシド間距離の制御が重要である。 そこで、スペーサーとしてキサンテンの4,5-位置換を検討し、その2箇所にフェニル *t*-ブチルニ トロキシドを導入した化合物の合成を行った (スキーム 1)。

図1. ビスニトロキシド反磁性相の構造式

【合成】

ジブロモキサンテンを出発物とし、リチウム試薬を経由した常法により、キサンテンのビスボ ロン酸エステルを得た。一方で、1,3-および1,4-ジブロモベンゼンにリチウム試薬を経由した常法 により t-ブチルヒドロキシルアミンを導入した²。鈴木カップリングより、キサンテンにフェニル t-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。このヒドロキシルアミンを Ag₂O により酸化して、目的 とする1及び2を得た。



【結果と考察】

化合物 1 の単結晶 X 線構造解析を 100 K で行った (図 2)。分子内のニトロキシド間距離を求 めたところ、5.789(6) Å (N1…O2) と 5.075(6) Å (N2…O1) であった。また、O1…O2 距離は 5.259(6) Å であった。これらは N…O と O…O の van der Waals 半径³の和それぞれ 3.07 と 3.04 Å よりも長 い。従って、100 K において常磁性が示唆されるが、さらにこの距離は、固体中でニトロキシド 同士が近接する固相転移を起こすには遠すぎると考えられる。

化合物 1 及び 2 について、磁化率の温度変化を測定した(図 3)。1、2 の $\chi_m T$ 値は 300 K にお いてそれぞれ 0.784、0.765 cm³ K mol⁻¹ となった。この値は、ラジカル ($S = 1/2, g = 2; \chi_m T = 0.375$ cm³ K mol⁻¹) の 2 個分の寄与と一致した。低温領域では磁化率の減少が見られた。これはニトロキシ ド間の反強磁性的相互作用によるものと考えられる。弱い相互作用があるものの、最低温まで常 磁性として振る舞うことがわかった。これらの結果より、どちらの化合物も、分子内のニトロキ シドは反磁性化するような構造転移は起さないと結論される。



【まとめ】

キサンテンをスペーサーとする2種のビスニトロキシド化合物1,2の合成を行った。1の構造 解析より、100Kにおいて分子内のニトロキシドは近接していないことが分かった。1および2 の磁化率測定より、分子内の2つのラジカルの存在と低温における弱いラジカル間反強磁性的相 互作用が観測された。

安定コンフォメーションは必ずしも結晶構造解析された構造とは一致しないことが分子軌道計 算から示唆されている。キサンテンをスペーサーとする1,2の反磁性化については、溶液中では 構造変化できる余地がまだあるかもしれない。また、今後は、2つのニトロキシドがより近接し やすい、より短いスペーサー(ナフタレンの1,8-位など)の利用などを検討する。

【参考文献】

(1) T. Konno, H. Kudo, T. Ishida, J. Mater. Chem. C, 2015, 3, 7813.

- (2) Y. Liao, C. Xie, P. M. Lahti, R. T. Weber, JJ. Jiang, D. P. Barr. J. Org. Chem. 1999, 64, 5176.
- (3) A. Bondi, J. Phys. Chem. 1964, 68, 441.

ベンゾトリアジニルニトロキシルヘテロビラジカルの合成と性質 (慶應大理工) 〇髙橋 佑典、三浦 洋平、吉岡 直樹

Synthesis and properties of benzotriazinyl-nitroxyl heterobiradical

(Keio Univ.) oYusuke Takahashi, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

窒素中心ラジカルであるベンゾトリアジニ 【緒言】 ルラジカルは不対電子が共役系に非局在化することで 安定化するとともに、特異な電子状態を有することが 特徴である(Scheme 1)。当研究室では、このベンゾトリ アジニルラジカルの化学修飾法ならびに構造-磁性相 関について議論してきた[1,2]。分子磁性体を構築する 上で、複数のスピン中心を有する誘導体はその構成要 素として期待されており、特に分子内の磁気カップリ ングに関する検討は数多くなされてきた。しかし、そ の誘導体の大半はスピン中心を π 共役系で架橋した骨 格であり、sp³炭素を用いて架橋した誘導体に関する報 告例は少ない。また、ベンゾトリアジニル骨格に新た にスピン中心を導入した例はない。そこで、本発表で は、ニトロキシドを導入したヘテロスピン型ベンゾト リアジニルビラジカルを合成し、その物理化学的性質 の評価を行った(Scheme 2)。



Scheme 1. The molecular structure of benzotriazinyl radical (left) and its SOMO at UB3LYP/6-31G(d) (right).



Scheme 2. The molecular structure of benzotriazinyl-nitroxyl biradical.

【合成】 既報[3]を参考に無水フタル酸より5工程でニトロキシドラジカル3へと誘導した。その後、Scheme3に従って合成を行い、ビラジカル1,2を得た。



Scheme 3. Synthetic route of 1 and 2.

【結晶構造解析】 1の単結晶を CH₂Cl₂/n-hexane 混合溶媒 にて溶媒蒸発法により得た。ニトロキシド部位はイソインド リン環とほぼ同一平面上に位置しているものの、アミドラゾ ニル部位はわずかに歪んでおり、フェニル基はアミドラゾニ ル環に対してそれぞれ 62.4°, 12.1°ねじれていた(Figure 1)。ま た、3 位フェニル基とアミドラゾニル部位が π-π 相互作用す ることで一次元カラム構造を形成していた(Figure 2)。 (a) (b)



Figure 1. The ORTEP drawing of 1.



Figure 2. (a) The b axis projection of crystal packing for 1. (b) Overlap between the molecular skeleton in the column. Methyl groups are omitted for clarity.

【**固体磁気特性】** 1 の単結晶を用いて磁気測定を行った。 室温で $\chi_m T$ 値は 7.15 emu K mol⁻¹であり、孤立した 2 つの不対 電子による理論値($\chi_m T = 0.756$ emu K mol⁻¹)よりも小さいこと から、分子内のスピン中心間で反強磁性的相互作用がはたら いていることが示唆された。温度低下に伴い χ_m 値は 75 K で 極大をとり、14 K でほぼゼロとなったのち、わずかに上昇し た。極低温域での挙動はモノラジカルによるものであると考 察した。また、 $\chi_m T$ 値は温度低下に伴い減少し、20 K でほぼ ゼロとなった。Bleaney-Bowers 2 スピンモデル (eqn. 1)[4]を用 いてフィッティングすると、その磁気的相互作用は J/k_B =-126 K, θ = 13.6 K と見積もられた(Figure 3)。構造-磁性相関や 計算化学的評価、および分光学的性質に関しては、当日詳細 な議論を行う。



Figure 3. Temperature dependence of χ_m and $\chi_m T$ for **1**. The solid line represents the best fit to the Bleaney-Bowers dimer model.

$$\chi_{\rm m} = \frac{2N_{\rm A}g^2 \mu_{\rm B}^2}{k_{\rm B}} \frac{1}{T - \theta} \frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{J}{k_{\rm B}T}\right)}$$
(1)

[References]

- [1] Y. Takahashi, Y. Miura, N. Yoshioka, Chem. Lett. 2014, 43, 1236.
- [2] Y. Takahashi, Y. Miura, N. Yoshioka, New J. Chem. 2015, 39, 4783.
- [3] S. R. A. Marque et al. Bioconjugate Chem. 2013, 24, 1110.
- [4] B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. R. Soc. London 1952, A214, 451.

ポリペプチドα-ヘリックスに沿ってらせん配列したニトロキシドラジカルの 剪断応力誘起スピン多重項転移

(東京工芸大)〇比江島俊浩・狩野航平・板澤省吾・金子純平

Shear-Stress Induced Spin-Multiplicity Transition in Nitroxide Radical

Spirally arranged along polypeptide α -helix

(Tokyo Polytech. Univ.) OToshihiro Hiejima, Kohei Karino, Shogo Itazawa Junpei Kaneko

[緒言] 近年、巨大な電気磁気効果や磁気不斉二色性など、マルチフェロイクスと呼ばれるらせん磁性 に内因的な起源を有する物理現象に注目が集まっている。我々はポリグルタメート主鎖のヘリックス

構造の剛直性がコレステリック・ライオトロピック液晶相を発現させる だけでなく、側鎖置換基の化学構造を選択することによって強誘電的な 特性を出現させることに着目した。もし有機ラジカル種をポリグルタメ ート主鎖のヘリックス軸に沿ってらせん状に配列させることができれ ば、側鎖の磁気的特性と主鎖の電気的・力学的特性を単一ポリマー鎖内

で共役させることが可能になるかもしれない。本研究では、化学的・熱



Fig.1 Chemical Structure of PTPXLG, X=A (R=-NH-), X=O (R=-O-)

的に安定な有機ラジカルTEMPOをエステル結合とアミド結合を介して側鎖に導入したポリグルタメ ート(PTPOLG)とポリグルタミン(PTPALG)を合成し、ESR測定とSQUID測定から低温下における各ポリ グルタミン酸誘導体の磁気的特性について検討を行った(図1参照)。

[実験] 協和発酵(株)から提供された重合度約 700 のポリ(γ-メチル L-グルタメート)を出発原料にポリ グルタミン酸を合成し、4・ヒドロキシ TEMPO と 4-アミノ TEMPO との脱水エステル化及びアミド化 反応によって目的の PTPOLG と PTPALG を合成した[1]。液晶相の観察は、OLYMPUS 社製 BX50 偏 光]顕微鏡を用いた。円偏光二色性(CD)測定は、日本分光製 J-820 円二色分散計を用いた。ESR 及びモ ル磁化率測定は、それぞれ分子科学研究所の Bruker E500 と MPMS-XL7 を用いて行った。ESR 測定の マイクロ波強度は、310-380 mT の磁場中では 0.02002 mW(40dB)を用い、半磁場中(110-200 mT)におけ る二量子遷移シグナルの計測では 15.89 mW (11 dB)を用いて測定を行った。また DPPH を基準物質に ESR シグナル強度から求めた PTPOLG と PTPALG の TEMPO ラジカルの導入率は、それぞれ約 40%と 90%と見積もられた。

[結果と考察] PTPOLG と PTPALG 溶液の CD スペクトルは、いずれも 215 nm 近傍に非常に強いダ

ブレットの負のコットン効果が観測された。これらの結果は、 PTPOLG と PTAPLG の主鎖骨格が右巻きα-ヘリックス構造に形成し ていることを示している。一方、450 nm 近傍にブロードな正の CD バ ンドが観測された。この波長域は、ニトロキシド(N-O・) ラジカルの π-π*遷移の吸収帯と非常によく一致している。本来アキラルな TEMPO に誘起 CD バンドが観測されたことから、側鎖末端 N-O・ラ ジカルが主鎖のヘリックス軸に沿ってらせん状に配列していることを 示している。PTPALG を 7.5wt%以上の濃度でテトラクロロエタン



Fig.2 Photograph of cholesteric lyotropic liquid crystalline phase of PTPALG in TCE at $120^\circ\!C$

(TCE)に溶解させると、コレステリック・ライオトロピック液晶相に特有の指紋状の光学組織を示したのに対して、PTPOLGでは10mol%まで液晶相を発現させることはなかった(図2参照)。そこで本研

究では、液晶状態にある 10wt%PTPALG/TCE 溶液に剪断応力を印加して配向膜を形成した。

剪断応力を印加した配向 PTPALG の ESR シグナル(g 値)の温度依存性を図 2 に示す。ここで磁 場(H)と剪断応力を印加した向き(Sh)が平行なときと垂直 に配置したときをそれぞれ H//Sh と HLSh と表す。また液 晶状態から溶媒を溜去した PTPALG と無配向 PTPOLG の g 値の温度依存性も併せてプロットした。無配向試料の PTPALG と PTPOLG の g 値は、温度を下げてもほぼ一定 の値を示しているのに対して、配向制御した PTPALG で は約10K近傍に極大と極小のカスプが観測された。これら の結果は明らかに PTPALG の側鎖末端に位置する N-O・ のコンホメーションが約 10 K を境にして大きく変化した ことを示している。一方、ESR シグナル強度(*I*ESR)の温度依



Fig.2 Plots of g-value vs T of PTPALG and PTPOLG solid.

存性を見ると、PTPOLG が 4-200 K の温度域でほぼ Curie-Weiss 則に従う常磁性的な振る舞いを示す のに対して、PTPALGの Lesn は約 6.0 K で極大(カスプ)を迎えた後に急激にその強度を減少させた。

さらに PTPALG の配向度を増加させると、カスプを示す温度 (Tc) は高温側へのシフトを示している(図3参照)。 I_{ESR} -Tプロットの結果は、反強磁性秩序の出現を予見させるが、 SQUID 測定の静磁化率(χm)の温度依存性は 2-300K の温度 範囲で Curie-Weiss 的な常磁性な振る舞いを示した。

我々は、PTPALG の IESR-Tプロットに観測されたカスプの 存在と三重項状態の出現の関連を検証するため、半磁場中 (110-200 mT)における二量子遷移による ESR シグナルの計 測を行った、その結果を図4に示す。PTPALG は約10Kで 170 mT (g=4.015)に単一の弱いシグナルが観測され始め、温



Fig.3 Plots of IESR vs T of PTPALG and PTPOLG solid.

度の低下に伴ってその強度(Ido)を増加させた。本来禁制遷移である |Δm |=2 のシグナル(g=4.015)が観 測されたことから、PTPALG が約 10 K 以下で二重項(S=1/2)状態から三重項(S=1)状態へ転移している ことを示している。Bleaney-Bowers モデル(S-T モデル)をもとに I_{dq} -T プロットをシミュレーション すると、スピン間に働く交換相互作用エネルギー(J)は、J/k_B=-4Kの値を示した。

$$I_{dq} = \frac{Ng^{2}\mu^{2}}{k_{B}T} \frac{2}{3 + \exp(-\frac{2J}{k_{B}T})}$$

この値は、高温側の ESR シグナルの温度依存性から求め たキュリーワイス温度(θ = -6.8K)と良い相関関係にあるこ とを示している。一方、PTPALG 溶液の ESR 測定を行っ たところ、 I_{ESR} -Tプロットはほぼ Curie 則に従う常磁性的 なふるまいを示した。これらの結果から、低温下に観測さ れた PTPALG の三重項状態は、ポリマー鎖内というより はむしろ隣接するポリマー鎖間のスピン・スピン相互作用 に起因しているものと考えられる。



Fig.4 Plots of I_{dq} vs T of PTPALG.

[1] T. Hiejima and J. Kaneko, Macromolecules, 2013, 46, 1713-1722.

ニトロニルニトロキシドラジカルを導入したサリチリデンアニリン およびそのニトリドクロム(V)錯体の構造と磁気特性 (慶應大理工) 〇中込森,三浦洋平,吉岡直樹

Magneto-Structural Correlation in Salicylidene-4-(nitronyl nitroxide)aniline and Its Chromium(V) Nitride Complex

(Keio Univ) OShin Nakagome, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

【緒言】V=OおよびCr=Nユニットを含むシッフ塩基錯体は、 エカトリアル位に位置するシッフ塩基配位子の構造に依存し て、アキシアル配位を経由して多量化することが知られてい る^[1,2]。一次元鎖構造を形成するCr(V)N錯体はこれまで四座キ レート配位錯体のみ報告されているが、当研究室では、4位に ハロゲンを置換したサリチリデンアニリンを配位子とする二 座配位Cr(V)N錯体が、同様の多量体構造をとることを見出し た^[3](Figure 1)。

本研究では、分子間・分子内でのスピン相互作用を期待し、ハ ロゲン同様電子吸引性のニトロニルニトロキシドラジカルを配 位子に導入した Cr(V)N 錯体 1(Scheme 1)を合成した。この配位子 および錯体の構造と磁気特性について検討した。



Figure 1 Crystal packing of bidentate Cr(V)N complex.



Scheme 1

【実験】**Scheme 2** に従い **1**, **2** を合成した。既報^[4]の、窒素原 子移動反応を利用して Cr=N ユニットを導入し、**1** を合成した。



Scheme 2

【結果と考察】 X線構造解析より1は多量体を形成せず、 モノマー構造をとっていた(Figure 2)。NONO 配位平面から Cr の浮き上がり距離は0.497 Åであり(Figure 3)、連鎖形成 する Cr(V)N 錯体(= 0.400 Å)よりも長く、単核構造(= 0.490 Å)をとる Cr(V)N 錯体と近かった。また、ニトロニル ニトロキシドのテトラメチル部位水素が、負の大きなスピ ン密度を有するアキシアル窒素と接近しているため、分子 間反強磁性的相互作用が予想される。一方、2 はニトロニル ニトロキシドの NO 部位が、テトラメチル部位水素と接近 しているため(Figure 4)、分子間で強磁性的なスピン整列が 予測される。

SQUID 磁気測定より、1 では反強磁性的相互作用が存在 することが示された(Figure 5)。このことから、分子内にお ける金属-ラジカル間スピン相互作用が支配的であること が示唆された。また DFT 計算(ULSDA/6-311G** for Cr and 6-31G* for other atoms)からも、二重項状態の方が安定であ り、分子内の反強磁性的に相互作用が示唆された。一方、2 では分子間で強磁性的相互作用を発現していることが示さ れた。このことは、分子の接近から予測される結果と一致 した。

【結論】

・ニトロニルニトロキシドを導入した二座配位シッフ塩基 Cr(V)N 錯体 1 を合成した。

·X線構造解析より、1はモノマー構造をとっていた。

・SQUID 磁気測定の結果、1 は反強磁性的相互作用が支配的であったが、2 では分子間の強磁性的相互作用が示唆された。

【参考文献】

[1] (a) M.Mathew, et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 3197 (1970). (b)
M.Tsuchimoto, N. Yoshioka, Chem. Phys. Lett., 297, 115 (1998).
[2] M.Tsuchimoto, N. Yoshioka, S. Ohba, Eur. J. Inorg. Chem., 1045 (2001).

[3]中込 他, 第25回基礎有機化学討論会, 2P060 (2014年9月, 仙台)

[4] B. Torben, J. Bendix, Inorg. Chem, 42, 7609 (2003).



Figure 2. Crystal packing of 1



Figure 3. Crystal structure of 1



Figure 4. Crystal structure of 2



dependence of $\chi_{\rm m}T$ (\circ) and $\chi_{\rm m}^{-1}$ (\triangle) for **1** under the applied field of 5000 Oe (1.8 – 300 K)

固体高分解能⁷⁷Se MAS-NMR 法による

[Fe(phen)₂(NCSe)₂]のスピン状態の相互変換速度の研究

(北大・院総合化学¹,北大・院理²)
 ○青木 太佑¹,丸田 悟朗²,武田 定²

Interconversion of spin state of [Fe(phen)₂(NCSe)₂] studied by solid-state high-resolution ⁷⁷Se MAS-NMR

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ. ¹ Faculty of Science, Hokkaido Univ. ²) OTaisuke Aoki ¹, Goro Maruta ², Sadamu Takeda ²

【序】鉄やコバルトなどの一部の遷移金属を中心とする錯体は、 熱や光、圧力によってスピン状態が変化する。これをスピンクロ スオーバー(SCO)という。SCO錯体には、大きく分けてabrupt 型とgradual型の二種類が存在する。典型的なgradual型は結晶内 の高スピン(HS)錯体と低スピン(LS)錯体の熱平衡として説明 できるのに対して、典型的なabrupt型は結晶構造の明確な一次相 転移を伴うHS錯体とLS錯体の間の変化である。また、これまでの 研究から、abrupt型はHS錯体とLS錯体の相互変換速度が遅く、 gradual型は速いと言われている⁽¹⁾。二価鉄を中心金属とする [Fe(phen)₂(NCSe)₂](図1)は、明確な一次相転移を起こすことが





わかっており⁽²⁾、比較的急峻に有効磁気モーメントが変化する(図2)ことから、abrupt型のSCO 錯体であると考えられる。本研究では、相転移温度近傍でのHS錯体とLS錯体の相互変換速度を 見積もることを目的とし、[Fe(phen)₂(NCSe)₂]について⁷⁷Se MAS-NMR測定を行った。



(1) M. Nihei, et. al., Coord. Chem. Rev., (2007), 251, 2606-2621.

(2) M. Sorai and S. Seki, J. Phys. Chem. Solids., (1974), 35, 555-570.

1P038

【実験】[Fe(phen)₂(NCSe)₂]を文献(3)に従って合成した。その後、合成した[Fe(phen)₂(NCSe)₂] が 234 K で SCO 相転移を起こすことを DSC 測定によって確認した(図 3)。⁷⁷Se MAS-NMR ス ペクトルは、205 K~303 K の温度範囲で、シングルパルス法により測定した(共鳴周波数 57.3 MHz、試料回転速度 8 kHz~9 kHz)。

【結果】図4に77Se MAS·NMR スペクトルを示す。図4(i)ではスピニングサイドバンドがはっきりと現れている。上向きのピークと下向きのピークが交互に現れているのは、アコースティックリンギングを避けるために、FID の取り込み開始を試料回転速度の半周期分遅らせているためである。また、図4(i)と(vi)では、異なる位置にピークが現れている。図2より、相転移温度より高温側の(i)で現れているピークは HS 錯体の、低温側の(vi)で現れているピークは LS 錯体のものと帰属した。次に、HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度について以下のように考察した。HS 錯体と LS 錯体のピークのシフト差ムに対して相互変換速度が十分に遅いと、HS 錯体 LS 錯体をれぞれに由来するピークがシャープに現れる(図5①)。相互変換速度が速くなるにつれそれぞれのピークはブロードになり(図52③)、やがて融合して一つのブロードなピークになる(図54))。さらに速くなると融合した一つのピークは段々シャープになり(図55)、ついには HS 錯体と LS 錯体が時間平均化されたピークがシャープに現れる(図56)。実測した図4(iv)ではピークが見えていない。これは、ピークが非常にブロードであり(図54の状態に相当)、ノイズに紛れてしまっているためと考えている。235 K における相互変換速度は、HS 錯体と LS 錯体のピークのシフト差(約1600 ppm)から約10⁵ s⁻¹に相当する。

【考察】 abrupt 型と gradual 型の中間的な SCO 錯体である [Fe(tzpy)₂(NCSe)₂]について今回と 同様の測定を行った結果、HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度は 1×10⁴ s⁻¹~5×10⁴ s⁻¹であった⁽⁴⁾。 abrupt 型錯体は相互変換速度が遅く、gradual 型錯体は速いと言われていたため、abrupt 型錯体 である [Fe(phen)₂(NCSe)₂]の相互変換速度は [Fe(tzpy)₂(NCSe)₂]よりも遅い値になると予想して いた。しかし実際には速い値であったため、協同性以外にも HS 錯体と LS 錯体の相互変換速度 に関わる要因が存在していると考えている。



(3) W. A. Baker Jr. and H. M. Bobonich, Inorg. Chem., (1964), 3, 1184-1188.

(4) 青木 太佑, 丸田 悟朗, 武田 定, 分子科学討論会 2015, 4P050.

DMRG-CAS法による有機スピン系および金属錯体の磁気的相互作用の解析 (阪大院理・筑大院・広島市大院) 川上 貴資・齋藤 徹・庄司 光男・木下 啓二・ 鷹野 優・山中 秀介・奥村 光隆・山口 兆

Theoretical investigation of magnetic interaction in organic spin systems and metal complex

by the DMRG-CAS method (Osaka Univ.; Tsukuba Univ,; Hiroshima City Univ.) Takashi Kawakami, Toru Saito, Mitsuo Shoji, Keiji Kinoshita, Yu Takano, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura, Kizashi Yamaguchi

【序】 Steven R. White により提唱された DMRG 法は、まず物性物理の分野でスピン 格子の物性解明に適用され、厳密対角化や MonteCarlo 法と共に多大な寄与をしてき た。近年になり、Garmet Chan や Reiher らにより独立に分子軌道法にも展開され、 Garmet Chan グループの T. Yanai, Y. Kurashige, Sandeep Sharma, N. Nakatani ら の精力的な研究により実装されるに至り、興味深い結果が多く報告されている。特に Sandeep Sharma が公開しているプログラムコード「Block」は、その有用性を評価 するために非常に有効であり、本研究ではこれを活用した。

我々が従来より研究している有機ラジカル系や金属錯体系でのスピン物性では、電 子相関が磁気的相互作用に大きな影響を与えるため、高度な電子相関手法の実行が必 要であるが、従来は系のサイズの増加と共に実行が不能となっていた。しかしDMRG 法は、例えばDMRG-CAS法などでその限界を打破する可能性を秘めている。とはいえ、 初期軌道や精度の問題などを多く含んでいることが既に指摘されており、その評価が 不可欠である。そこで、本研究では詳細な解析を行った。

【計算】 我々の計算では、有機や金属錯体から構成される分子磁性体の実在系やその モデル系に関して、その分子構造を情報として入力することで、スピン状態の解析や 予測を行う。最初に行うべきは、第一近似として必要な電子状態を設計することであ り、その目的のためGaussianO9を活用した。従来からの我々の研究により、UB3LYP 法などの非制限Hybrid-DFT法は、スピン分極などの取り込みが適度であり、優れてい ることが分かっている。ただし、磁性金属種によってはその適用が不可能であること も分かっている。今回の目的は、DMRG-CAS法の吟味であるため、次にこれらの分子 軌道をCAS法(CASCI, CASSCF)へ展開するための手段に関して、吟味した。最も簡単 でよく用いられているのは、RO-DFT 等からなる単参照行列式の利用であるが、今回 は磁性をターゲットにしているため、これは適用が困難である。そこで、U-DFT法の 解に自然軌道解析を適用(UNO)し、その結果を活用する。その 軌道成分または両ス ピン成分が候補となり、今回は後者を採用した。DMRG法は、その手法の原理に起因 して、局在化した軌道への適用が精度や収束速度の点で有利と言われている。そこで、 さらにLocalize NOとした。CAS法の実行に関しては、先に紹介したBlockを用いた。 このプログラム内部での数々の優秀な点は、Sandeep Sharmaの説明文や報文に説明 されている。最終的、その出力結果を解析することで、有効交換積分値(J)の算出が可 能となる。他にも、ゼロ磁場分裂定数(D,E)などの他の磁性パラメータの算出も興味深いが、今回はJ値に絞って詳しく調べた。

解析を行った系は、以下の2つであり、

(Case 1) 安定有機ラジカルからなる有機磁性体

(Case 2) 酸素架橋による2核金属錯体

これらは、図に示してある。

Case 1 では、特に分子内での磁気的相互作用に着目して、最も典型的な、cisbismethylene・trans-trans-trimethylene・m-phenylene-bis-methyleneなどを例示 した。これらを解析することで、特に 軌道電子と 電子から形成される分子間磁気 的相互作用を高精度に解析できる。これらではスピン分極の寄与が最重要であるが、 post-HFやhybrid-DFT法では、その手法に依存するため、その効果を正確に見積もる ことは困難であった。そこでDMRG-CAS法が効果的であり、特に、VEC(Valence Electron Counting)法を提案し、それぞれ CAS(10e, 10o)・CAS(15e, 15o)・CAS (38e, 38o)を採用することで正確な計算を実行した。

Case 2では、O原子で架橋したMn^{IV}()原子間の磁気的相互作用を解析することが出来る、Mn(IV)₂O₂(NHCHCO₂)₄を採用した。これ系は、実験値が報告されており、-87 cm⁻¹(AntiFerro)である。我々の以前の報文のとおり、従来のHF, post-HF, DFT手法では、その数値の算出において困難であり、定性的(Ferro, AntiFerro)にも困難であった。その中では、UB3LYP法では-124cm⁻¹を再現していた。この系に関して、Case 1と同様にDMRG-CAS法を適用すると、負のJ値を再現することすらできなかった。その一因は、超共役相互作用の取り込みが不足しているためである。そこで、配位子(L)の寄与を効果的に除き、磁性に寄与するMn-O2-Mnサイトを効果的に考慮する新しい指標(localizability)を提案し、それでのDMRG-CAS法を実行することで、負の値を再現することができた。



Mn(IV)₂O₂(NHCHCO₂)₄

オキソニウムイオンを含む電荷移動鉄錯体のベイポクロミズムと プロトン伝導性 (立教大理¹, 立教大未来分子研セ²) 〇田中李叶子^{1,2}, 森本正和^{1,2} 松下信之^{1,2}

Vapochromism and proton conductivity on a charge-transfer salt of a ferrate with oxonium ion

(Dept. Chem.¹, Research Center for Smart Molecules², Rikkyo Univ.) ○Rikako Tanaka^{1,2}, Masakazu Morimoto^{1,2}, Nobuyuki Matsushita^{1,2}

【序論】

これまでにビビリジン骨格を有する有機アクセプター分子とヘキサシアニド鉄(II) 錯体(電子ドナー)からなる電荷移動(CT)塩における、分子間 CT 相互作用に基づく物 性について調べてきた。その中でジヒドロビビリジニウム(H2bpy²⁺)をアクセプター とした塩が、酸蒸気によって二段階 3 色(茶・橙・白)のベイポクロミズムを示すことを 発見し、3 つの相のうち、これまで茶色相と白色相について単結晶 X 線構造解析より その組成、結晶構造を明らかにした¹⁾。今回、組成と結晶構造が明らかでなかった橙 色相の単結晶 X 線構造解析、磁気測定を行った。その結果、組成、構造的に孤立・遊 離したプロトンが化合物中に含まれることが示唆された。孤立・遊離したプロトンが 伝導キャリアとなることが期待できるので、加えてプロトン伝導性についても検討す るために交流インピーダンス測定を行った。これまでに報告されているプロトン伝導 体の伝導キャリアの多くは、結晶水やオキソニウムイオン、或いはイミダゾールなど の水素原子が結合した分子である。もし孤立・遊離したプロトンが存在し、それが伝 導キャリアとなれば、従来のプロトン伝導体とは異なる伝導挙動が期待できる。

【実験】

4,4'-ビビリジン希硫酸溶液とヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム塩の水溶液を混合し てベイポクロミック電荷移動塩(H₂bpy)(H₃O)₂[Fe(CN)₆] (茶色相)を合成し、これを塩 酸蒸気にさらして橙色相を得た。この橙色相の単結晶 X 線構造解析、SQUID による 磁化率測定(印加磁場 5,000 Oe、温度範囲 2~300 K)、交流インピーダンス測定を行っ た。交流インピーダンス測定は橙色相を錠剤成形して電極に金ペーストを用い、周波 数範囲 1 Hz~1 MHz、温度範囲 220~320 K で行った。 【結果·考察】

・橙色相の組成,結晶構造と磁性

茶色相を塩酸蒸気にさらすと橙色相に 変化し、更にさらし続けると白色相に変 化する。白色相を水、メタノール、エタ ノールいずれかの溶媒蒸気にさらすと、 橙色相を経由して茶色相に戻る。橙色相 の単結晶 X 線構造解析より明らかとな った結晶中の構成化学種から考えられ る組成は、(H₂bpy)(H₃O)₄[Fe(CN)₆]₂ で ある。茶色相と比べると、ドナー:アクセプ



Fig.1 橙色相の c 軸投影図

ター比が異なっている。結晶構造を Fig.1 に示す。鉄錯体からなるドナーシートと H_2bpy^{2+} からなるアクセプターシートが a 軸方向に交互に積層していた。この組成から電荷を計算すると、鉄錯体の酸化数は3価であると考えざるを得なかった。しかし、SQUIDによる磁化率測定の結果、橙色相は反磁性であることが分かった。すなわち、鉄錯体は d^6 の低スピンであることを示しており、鉄錯体の酸化数は2価であると結論付けられる。以上より、一化学式当り「+2」分の正電荷の化学種が足りないことになる。これらの結果の解釈の一つとして、X線では認識することの出来ないプロトン(H⁺)が対カチオンとして化合物中に存在すると考えられる。その場合の組成は $H_2(H_2bpy)(H_3O)_4[Fe^{II}(CN)_6]_2$ と表される。

・橙色相の交流インピーダンス測定

220~320 Kにおいて測定した交流イ ンピーダンスより得られた Nyquist プ ロットを Fig.2 に示す。320 Kにおけ る伝導率は、 σ = 1.03 × 10⁻⁹ S cm⁻¹で あった。アレニウス・プロットをとると、 295 K 付近を境に高温側と低温側の温 度領域で傾きが異なることが分かった。 活性化エネルギーは 295~ 320 K の高 温領域で 0.084 eV、250~ 280 K の低 温領域で 0.63 eV だった。



1) 田中李叶子, 松下信之, 第 8 回分子科学討 論会, 2P071

Fig.2 橙色相の 220~ 320 K にお ける Nyquist プロット