

2P041

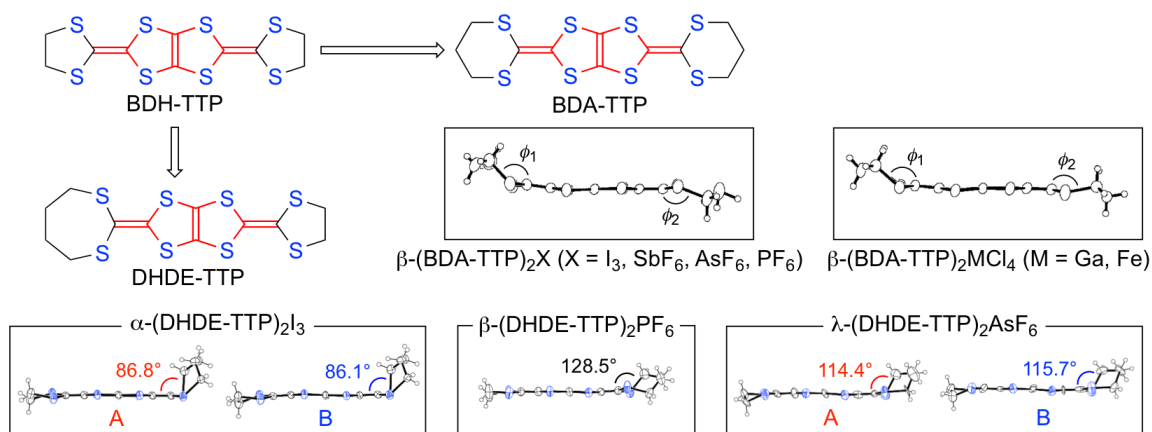
含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた 分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○西内 麗花, 角屋 智史, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Donor Molecules with a Sulfur-Containing Seven-Membered Ring

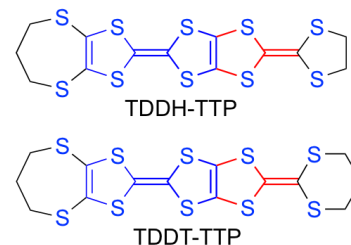
(Univ. of Hyogo) ○Reika Nishiuchi, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、金属状態を発現する BDH-TTP の外側のジチオラン環(含イオウ五員環)をジチアン環(含イオウ六員環)に拡大した BDA-TTP を用いて、常圧・圧力誘起超伝導体の開発に成功している。BDA-TTP 超伝導体 $[\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{I}_3, \text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{PF}_6, \text{GaCl}_4, \text{FeCl}_4$)では、BDA-TTP のジチアン環がとるイス型配座の多様性が電子相関制御に重要な役割を果たしている[1]。また、

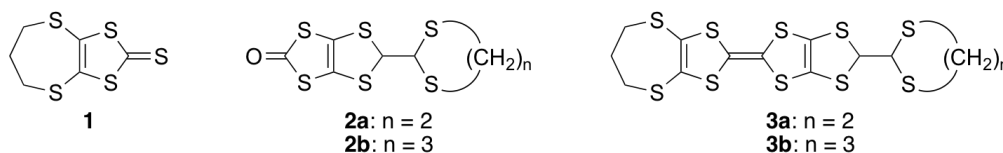


昨年の分子科学討論会では、BDH-TTP の片側のジチオラン環をジチエパン環(含イオウ七員環)に拡大した DHDE-TTP の電荷移動(CT)塩について報告した[2]。これらの CT 塩のうち、 I_3 塩 (metallic > 260 K), PF_6 塩 ($E_a = 65$ meV), AsF_6 塩 ($E_a = 53$ meV)に含まれる 2 分子あるいは 1 分子の独立した DHDE-TTP のジチエパン環は、様々な立体配座をとることを明らかにしている。

DHDE-TTP に環外(エキソ)二重結合で結合したジチエパン環では、七員環の立体配座の自由度が増すので、CT 塩における DHDE-TTP の立体配座を予測することは難しい。そこで、今回、ジチエパン環が環内(エキソ)二重結合で縮環した π 電子拡張型ドナーである TDDH-TTP と TDDT-TTP に着目し、これらの合成と CT 塩の作製・伝導度測定を行ったので発表する。



【実験と結果】TDDH-TTP と TDDT-TTP のビルディングブロックであるチオン体 **1** は、THF 中、



(Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂]と1,3-ジブロモプロパンを反応させて合成した(収率:98%)。この反応では、反応温度と反応溶液の濃度を調整することがポイントである。次いで、チオン体**1**とオキソン体**2a,b**[3](MeO)₃P-クロスカップリング反応により、TDDH-TTPとTDDT-TTPの前駆体**3a**(77%)と**3b**(58%)へ導いた。これらの前駆体をDDQで酸化してTDDH-TTP(31%)とTDDT-TTP(33%)の合成を成し遂げた。

TDDH-TTPとTDDT-TTPの酸化電位をCV法により調べた(表1)。TDDH-TTPとTDDT-TTPの第1酸化電位(E_1)は同じ値であったが、第2酸化電位(E_2)はTDDT-TTPのほうがわずかに高い値を示した。また、ジチエパン環の立体配座を確かめるために、CS₂-*n*Hexを用いてTDDT-TTPの単結晶を作製し、X線構造解析を行った。この単結晶にはCS₂が含まれていた。図1に示すように、TDDT-TTPのジチエパン環は、環外二重結合で結合したジチアン環と同様なイス型配座をとっていることがわかった。

表1. TDDH-TTPとTDDT-TTPの酸化電位^a

	E_1/V	E_2/V	E_3/V	E_4/V	$\Delta E (E_2 - E_1)/V$
TDDH-TTP	0.589	0.897	1.106	1.224	0.308
TDDT-TTP	0.589	0.923	1.204	1.320	0.334

^a V vs. SCE; 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄ in PhCN; Pt electrode; rt; scan rate 50 mV/s.

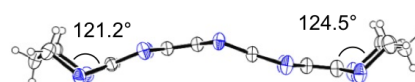


図1. TDDT-TTPの分子構造

TDDH-TTPとTDDT-TTPのCT塩を制御電流電解法で作製し、伝導度測定を行った(表2, 3)。TDDH-TTPのCT塩では、I₃塩(ペレット)、ClO₄塩(単結晶)、PF₆塩(ペレット)、AsF₆塩(ペレット)が金属的挙動を示し、TDDT-TTPのCT塩では、ClO₄塩(単結晶)とAsF₆塩(単結晶)が金属的挙動を示した。また、両者のドナーを用いて得られた半導体的CT塩の活性化エネルギー(E_a)は、いずれも小さな値($E_a = 10\text{--}39\text{ meV}$)であった。

表2. TDDH-TTP塩の伝導挙動

Anion	Solvent	$\sigma_{rt}/\text{S cm}^{-1}$
I ₃ ⁻	PhCl	19 (metallic > 220 K) ^a
AuI ₂ ⁻	PhCl	14 ($E_a = 10\text{ meV}$) ^a
BF ₄ ⁻	PhCl	6.0 ($E_a = 14\text{ meV}$) ^a
ClO ₄ ⁻	PhCl	6.0 (metallic > 180 K) ^b
PF ₆ ⁻	PhCl	9.3 (metallic > 230 K) ^a
AsF ₆ ⁻	PhCl	16 (metallic > 240 K) ^a

^aMeasured on a compressed pellet. ^bMeasured on a single crystal.

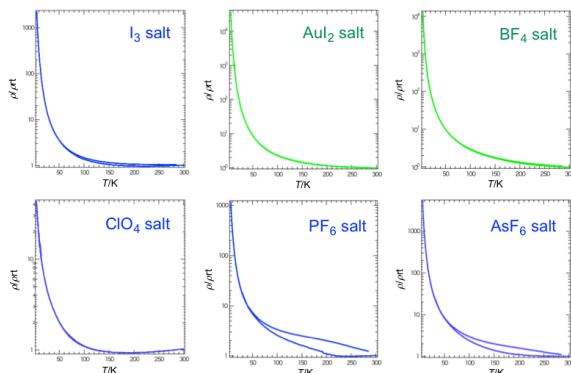
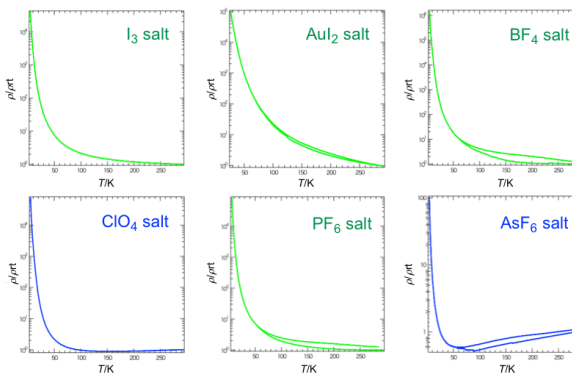


表3. TDDT-TTP塩の伝導挙動

Anion	Solvent	$\sigma_{rt}/\text{S cm}^{-1}$
I ₃ ⁻	PhCl	2.7 ($E_a = 11\text{ meV}$) ^a
AuI ₂ ⁻	PhCl	6.4×10^{-1} ($E_a = 39\text{ meV}$) ^a
BF ₄ ⁻	PhCl	9.7 ($E_a = 14\text{ meV}$) ^a
ClO ₄ ⁻	PhCl	4.6 (metallic > 150 K) ^b
PF ₆ ⁻	PhCl	3.2 ($E_a = 11\text{ meV}$) ^a
AsF ₆ ⁻	PhCl	3.3×10^{-1} (metallic > 60 K) ^b

^aMeasured on a compressed pellet. ^bMeasured on a single crystal.



【参考文献】 [1] J. Yamada, H. Akutsu, *Crystals* **2**, 812 (2012). [2]第9回分子科学討論会 2014 東京, 2P040. [3] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.* **104**, 5057 (2004).

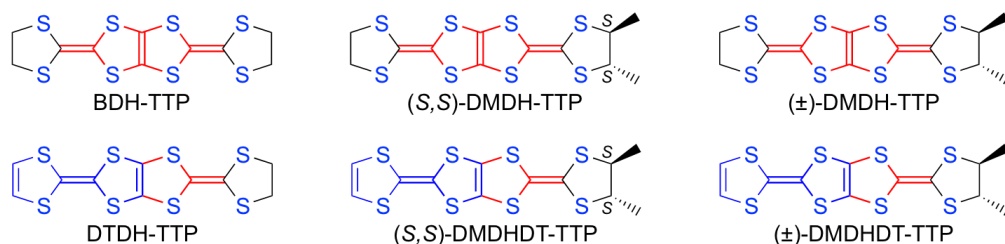
キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた
分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○五寶 勝仁, 渡辺飛路, 角屋 智史, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from
Chiral and Racemic Forms of DMDHDT-TTP

(Univ. of Hyogo) ○Katsuhito Goho, Hiroyo Watanabe, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、安定な金属状態を発現する BDH-TTP のトランス-ジメチル誘導体であるキラル体の (S,S)-DMDH-TTP とラセミ体の (±)-DMDH-TTP を用いた電荷移動 (CT) 錯体について研究しており、(S,S)体の AuI₂ 塩が 50 K 付近で金属-絶縁体転移を示し、(S,S)体と(±)体の TaF₆ 塩はともに半金属的挙動を示すことを見出している[1]。一方、BDH-TTP と同様、DTDH-TTP も様々なアニオンと低温(4.2 ~ ca. 2 K)まで安定な CT 塩を形成することを報告している[2]。今回、DTDH-TTP のトランス-ジメチル誘導体、(S,S)-DMDHDT-TTP と(±)-DMDHDT-TTP、の合成に成功し、これらの CT 塩の作製・伝導度測定・X線構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(S,S)-と(±)-DMDHDT-TTP の合成は、まず、チオン **1** とオキソソ (S,S)-**2** および(±)-**2** の (MeO)₃P-クロスカップリング反応によりジエステル (S,S)-**3** (56%) および(±)-**3** (60%) へ導き、次いで、LiBr·H₂O で処理して二つのエステル基を除去した後 ((S,S)-**4**: 61%, (±)-**4**: 62%), DDQ 酸化することにより成し遂げた ((S,S)-DMDHDT-TTP: 67%, (±)-DMDHDT-TTP: 67%)。

CV 法による (S,S)-DMDHDT-TTP と (S,S)-DMDH-TTP の酸化電位を表 1 にまとめる。(S,S)-DMDH-TTP の第 1 酸化電位 (E_1) の値と比較して、 π 電子系が拡張されている (S,S)-DMDHDT-TTP の E_1 値は低いことから、ドナー性の向上が示唆される。一方、オンサイトクーロン反発の目安となる ΔE ($E_2 - E_1$) の値には大きな違いが見られなかった。

(S,S)-DMDHDT-TTP の AuI₂ 塩, AsF₆ 塩, TaF₆ 塩の単結晶を制御電流電解法により作製した。こ

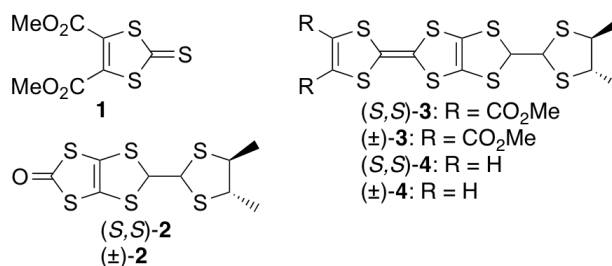


表 1. (S,S)-DMDHDT-TTP と (S,S)-DMDH-TTP の酸化電位^a

	E_1/V	E_2/V	E_3/V	E_4/V	ΔE ($E_2 - E_1$)/V
(S,S)-DMDHDT-TTP	0.51	0.77	1.21	1.40 ^b	0.26
(S,S)-DMDH-TTP	0.59	0.86	1.43		0.27

^a V vs. SCE; 0.1 M *n*-Bu₄NClO₄ in PhCN; Pt electrode; rt; scan rate 50 mV/s.

^b Irreversible wave.

これらの CT 塩の伝導度測定を行ったところ、図 1 に示すように、いずれも半導体的挙動を示した (AuI₂: $E_a = 7.2$ meV, AsF₆: $E_a = 26$ meV, TaF₆: $E_a = 34$ meV)。

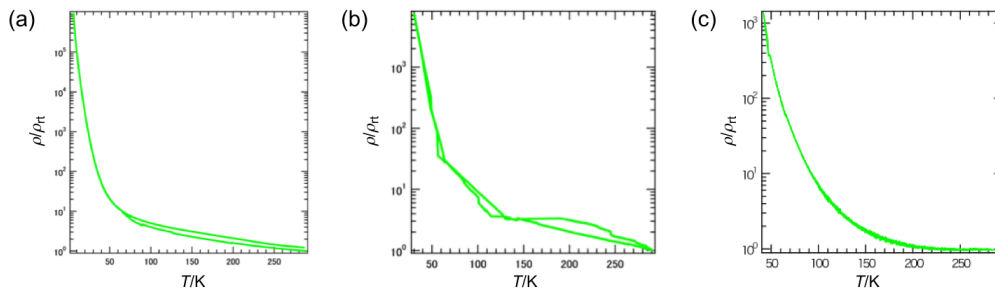


図 1. (S,S)-DMDHDT-TTPの(a) AuI₂塩, (b) AsF₆塩, (c) TaF₆塩の伝導挙動

図 2 に AuI₂ 塩の結晶構造を示す。この塩のドナーとアニオンの比は 4:1 であり、ドナー層とアニオン層が交互に配列していた。ドナー層には 4 つの独立した分子 (A, B, C, D) が存在し、それぞれが head-to-tail, head-to-head, head-to-tail, head-to-head でスタックしていた。C と D 分子の構造は A と B 分子の構造に比べて非平面的であるため、独立したドナー分子の電荷がそれぞれ異なっていることが示唆される。このような電荷不均一が原因で半導体的挙動を示したと考えられる。AsF₆ 塩と TaF₆ 塩は、ドナーとアニオンの比が 2:1 で、同型に近い構造をもっていた。図 3 に TaF₆ 塩のドナー配列・バンド構造・フェルミ面を示す。ドナー層には 2 つの独立した分子 (A, B) が存在し、A と B 分子が交互にスタックして β 型で配列していた。スタック内の重なり積分値から見積もった二量化の程度は $b2/b1 = 1.5$ であり、また、スタック間においても相互作用を示唆する重なり積分値が見積もられた。バンド構造を計算したところ、閉じたフェルミ面が導かれた。したがって、この TaF₆ 塩は、ドナー分子の二量体にスピンの孤立している二次元モット絶縁体であると思われる。AsF₆ 塩についても同様なことが言える。

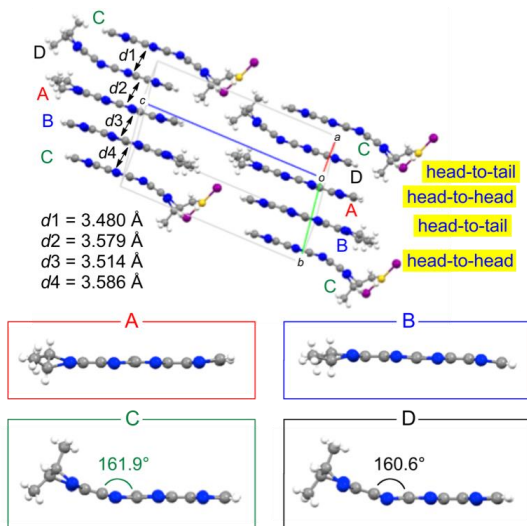


図 2. [(S,S)-DMDHDT-TTP]₄AuI₂の結晶構造

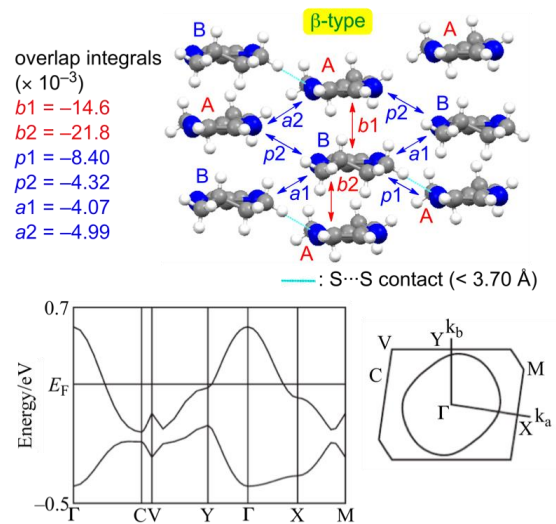


図 3. [β-(S,S)-DMDHDT-TTP]₂TaF₆のドナー配列・バンド構造・フェルミ面

(±)-DMDHDT-TTP の AuI₂ 塩, AsF₆ 塩, TaF₆ 塩の構造と伝導性については、当日報告する。

【参考文献】 [1] J. Yamada, *ISCOM 2011*, I-15 (2011). [2] J. Yamada *et al.*, *Chem. Rev.* **104**, 5057 (2004).

2P043

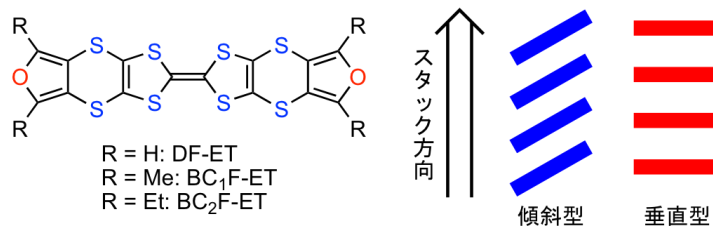
DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの 作製と特性

(兵庫県大院・物質理) ○竹井 工貴, 角屋 智史, 田島 裕之, 山田 順一

Fabrication and Characterization of Organic Field-Effect Transistors Using DF-ET and Its Alkyl-Substituted Derivatives

(Univ. of Hyogo) ○Koki Takei, Tomofumi Kadoya, Hiroyuki Tajima, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、高移動度を示す新しい有機半導体を探し出すために、ルブレンなどの芳香族炭化水素化合物や TTF 誘導体、BTBT 誘導体の重なり積分と移動度の関係を調べた。その結果、分子のスタック方向に大きな重なり積分が見積もられた一次元性の強い DF-ET (difuro- BEDT-TTF)[1] を見出した。DF-ET の結晶構造では、分子がスタック方向に対して傾いて配列しているヘリングボーン型とは異なり、分子がスタック方向に対して垂直に配列している。さらに、DF-ET の一次元性と溶解性の向上を目指して、テトラメチル体 (BC₁F-ET) とテトラエチル体 (BC₂F-ET) の合成を成し遂げ、これらの単結晶を用いた有機電界効果トランジスタの特性を調べたので発表する。



【実験と結果】図1に DF-ET の結晶構造・スタック様式・重なり積分を示す。DF-ET 分子は層を形成しており、層内では、DF-ET の二つのジチン部が折れ曲がっているにもかかわらず、 π 電子系がずれることなくスタックしていた。スタック内の重なり積分値 (b) とスタック間の最も大きな重なり積分値 (p) から異方性を見積もると、 $b/p = 4.98$ であった。層間における最も大きな重なり積分値は 0.14×10^{-3} であったので、スタック方向に相互作用が強まった一次元性が示唆される。

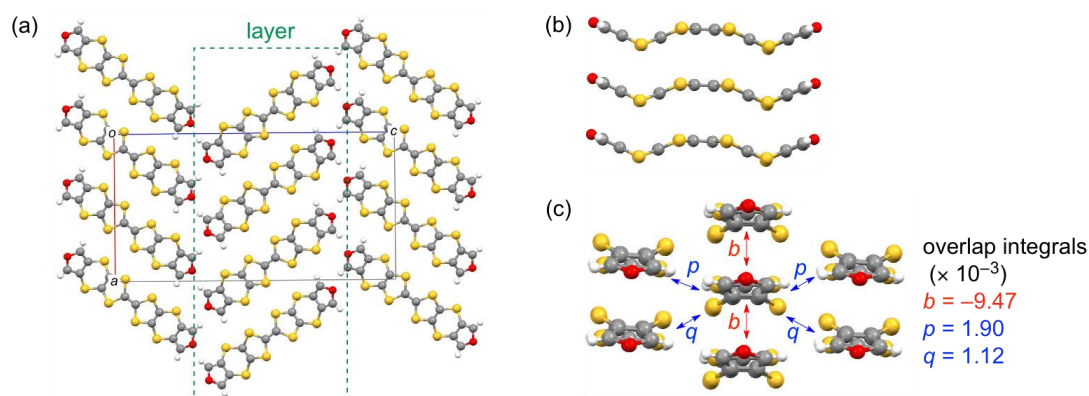
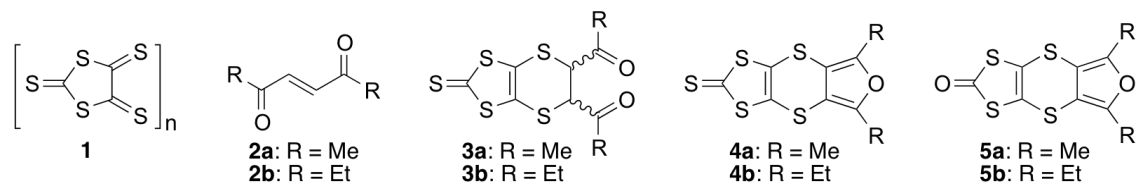


図1. DF-ETの(a)結晶構造, (b)スタック様式, (c)重なり積分

BC₁F-ET と BC₂F-ET の合成については、まず、(Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂]とヨウ素の反応で得られるオリゴマー**1**と相当するエンジオン**2a,b**をトルエン中で環流してジケトン**3a** (42%)と**3b** (66%)へ導き、次いで、酢酸中、臭化水素で処理してチオン**4a** (44%)と**4b** (46%)を得た。さらに、**4a,b**

を酢酸-THF 中で酢酸水銀と反応させてオキソソ 5a (81%)と 5b (58%)に変換し、トルエン中、(EtO)₃P-カップリング反応を用いて合成を成し遂げた(BC₁F-ET: 93%, BC₂F-ET: 69%)。



DF-ET と同様、BC₁F-ET は、その結晶構造において層を形成していた(図 2(a))。しかし、DF-ET 分子のスタック様式と比較すると、BC₁F-ET 分子はほんのわずかにずれてスタックしていた(図 2(b),(c))。層間の重なり積分の最大値は 0.072×10^{-3} であり、また、層内の異方性を見積もると $c/p = 14.2$ であったので、BC₁F-ET の一次元性は、DF-ET よりも向上していることが示唆される。

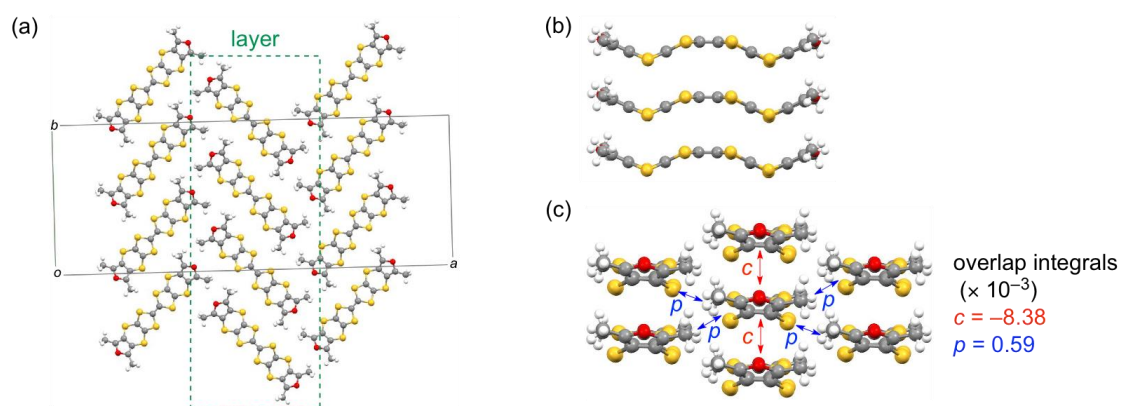


図 2. BC₁F-ETの(a)結晶構造, (b)スタック様式, (c)重なり積分

BC₂F-ET も層を形成していたが(図 3(a))、BC₂F-ET 分子は、エチル基の立体障害を避けるように、ずれてスタックしていた(図 3(b),(c))。層間の重なり積分の最大値(0.065×10^{-3})と層内の異方性($c/p = 7.13$)から、ずれたスタック様式にもかかわらず、一次元性は損なわれていないことが示唆される。

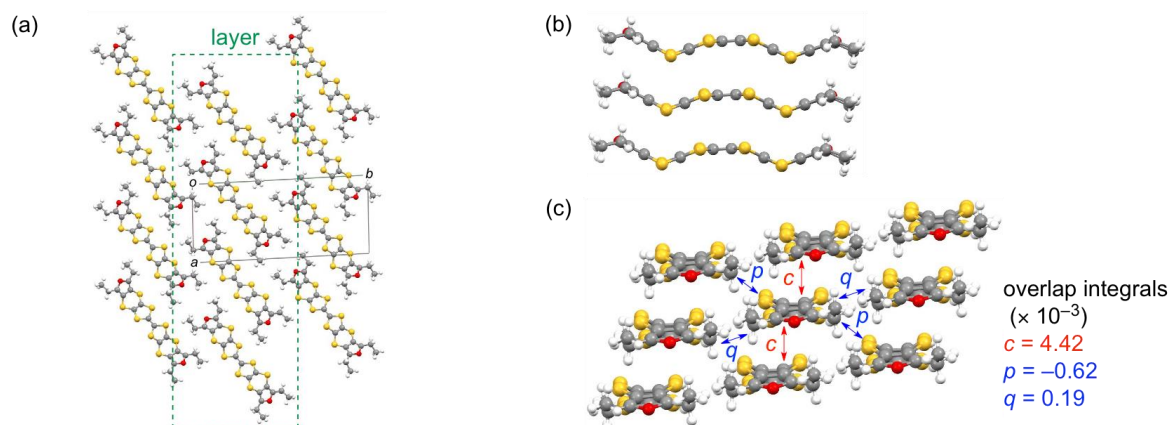


図 3. BC₂F-ETの(a)結晶構造, (b)スタック様式, (c)重なり積分

DF-ET, BC₁F-ET, BC₂F-ET の単結晶を用いて測定した移動度については、当日報告する。

【参考文献】 [1] R. Berridge *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 2822 (2004).

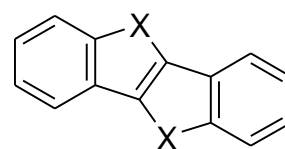
BTBT 誘導体を用いた有機伝導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○眞埜 将太郎, 小山 悠太, 角屋 智史, 山田 順一

Crystal Structures and Physical Properties of the Organic Conductors Based on BTBT Derivatives

(Univ. of Hyogo) ○Shotaro Mano, Yuta Koyama, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

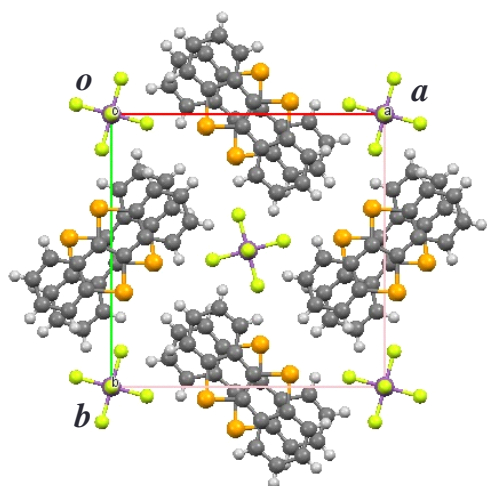
【序】 ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) 誘導体(図 1)は優れた有機トランジスタ分子として知られる一方で⁽¹⁾、電解酸化によって(BTBT)₂PF₆という高伝導な伝導体を形成する⁽²⁾。これまでに我々は、(BTBT)₂XF₆ (X = P, As, Sb, Ta)が 1.4 eV の非常に大きな一元的エネルギーバンドを形成し、熱起電力測定により有機熱伝材料としても高いパワーファクターを示すことを報告してきた⁽³⁾。BTBT の硫黄をセレンに置換したベンゾセレノベンゾセレノフェン (BSBS, 図 1) においても(BSBS)₂TaF₆ という金属的伝導体を形成する⁽⁴⁾。今回、我々は TaF₆⁻と同じ八面体アニオンである、SbF₆⁻、AsF₆⁻を用いた錯体を作成することに成功した。本研究ではアニオンサイズ(TaF₆⁻ > SbF₆⁻ > AsF₆⁻)に由来する物性の変化を評価した。



X:S = BTBT
X:Se = BSBS

図 1. BTBT,BSBS の分子構造

【実験と結果】 Hセルの陽極に BSBS を 10 mg、陰極に支持電解質として(n-Bu₄N)SbF₆を 30 mg 入れて N₂ ガスで置換した。溶媒として蒸留したジクロロメタンを用いて、0 °C 下の暗所で 4 μA の定電流を印加した。4 日で長さ 2.5 mm、幅 0.05 mm 程度の黒色針状結晶を得た。同様に AsF₆ 塩も作成した。単結晶 X 線構造解析の結果、組成比は(BSBS)₂SbF₆、(BSBS)₂AsF₆ であり先行研究の TaF₆ 塩と同型構造である。結晶構造と結晶学データを図 2、図 3 に示す。これら三つの構造を比較すると、アニオンサイズの減少に伴ってユニットセルの体積 *V* も減少している。BSBS 分子は *c* 軸方向にユニフォームスタックを形成し、互いのカラムは風車型に配列している。分子軌道計算の結果、一次元的に開いたフェルミ面が得られた⁽⁵⁾。

図 2. (BSBS)₂XF₆(X=Sb,As)の結晶構造

anion	TaF ₆	SbF ₆	AsF ₆
crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
space group	<i>P</i> -42 ₁ <i>c</i>	<i>P</i> -42 ₁ <i>c</i>	<i>P</i> -42 ₁ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	13.8553(3)	13.859(3)	13.717(3)
<i>c</i> (Å)	6.8088(2)	6.8363(17)	6.8288(17)
<i>V</i> (Å ³)	1307.08(4)	1313.0(6)	1284.9(6)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>R</i> ₁	0.0384	0.0445	0.0366
<i>R</i> _w	0.1166	0.1223	0.0978

図 3. 各錯体の結晶学データ(TaF₆ 塩は文献(2)のデータ)

4端子測定の結果、平均伝導度は室温において SbF_6 塩では 660 S/cm、 AsF_6 塩では 820 S/cm となった。先行研究の TaF_6 塩は 500 S/cm である。よって、アニオンサイズの減少に伴って僅かな圧力効果が発現し、伝導度が増加する傾向がある。抵抗率の温度依存性を図 4(a)に示す。先行研究の TaF_6 塩は室温以下で金属的挙動を示すが 90 K 付近で大きな抵抗ジャンプを起こし、低温で絶縁化する⁽²⁾。対して SbF_6 塩では 120 K 付近でヒステリシスを伴う小さな抵抗ジャンプを示し、 AsF_6 塩では 60K まで安定な金属となった。 TaF_6 塩と SbF_6 塩において、ApiezonN グリースで結晶をコーティングすると抵抗ジャンプを抑制することができる(図 4(b))。したがって抵抗率の結果から、 TaF_6^- から、 SbF_6^- 、 AsF_6^- へとアニオンサイズが変化することは、ApiezonN グリースと同等の 0.3 kbar 程度の圧力効果に相当すると考えられる。

SbF_6 塩、 AsF_6 塩の静磁化率の温度依存性を図 4(c)に示す。磁化率の大きさは異なるが、低温までならかに上昇して発散するので、基底状態は非磁性絶縁体ではないと考えられる。

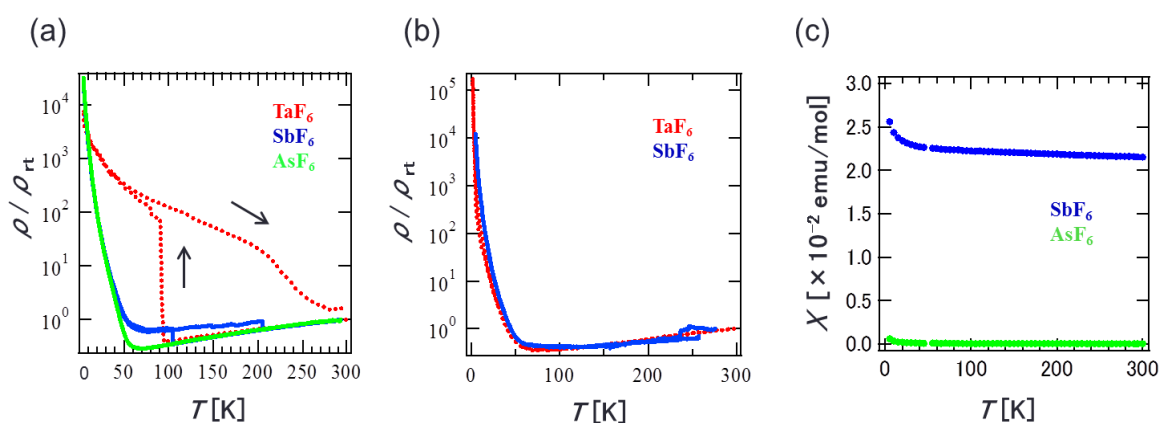


図 4. BSBS 錯体の抵抗率の温度依存性 (a)ApiezonN グリース無し (b)ApiezonN グリース有り (c)BSBS 錯体の静磁化率

2-NH₂-BTBT をドナーとする電荷移動錯体についても、アセトニトリル溶液の拡散法によって TCNQ 錯体と DMDCNQI 錯体が得られた。いずれの錯体も交互積層構造であった。

【文献】(1) T. Takimiya et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12604 (2006). (2) T. Kadoya et al. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **15**, 17818 (2013). (3) Y. Kiyota et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3920 (2016). (4) T. Higashino et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3895 (2014). (5) T. Mori et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 627 (1984).

PO-CON(R)CH₂SO₃⁻アニオンの合成、構造及び物性とその電荷移動塩の
開発 (R = C₂H₅⁻, *n*-C₃H₇⁻, CH₂=CH-CH₂⁻)

(兵庫県立大院・物質理¹, 阪大院・理²) ○伊藤 壮一,¹ 坪 広樹,² 角屋 智史,¹ 山田 順一,¹ 中
辻 慎一,¹ 中澤 康浩²

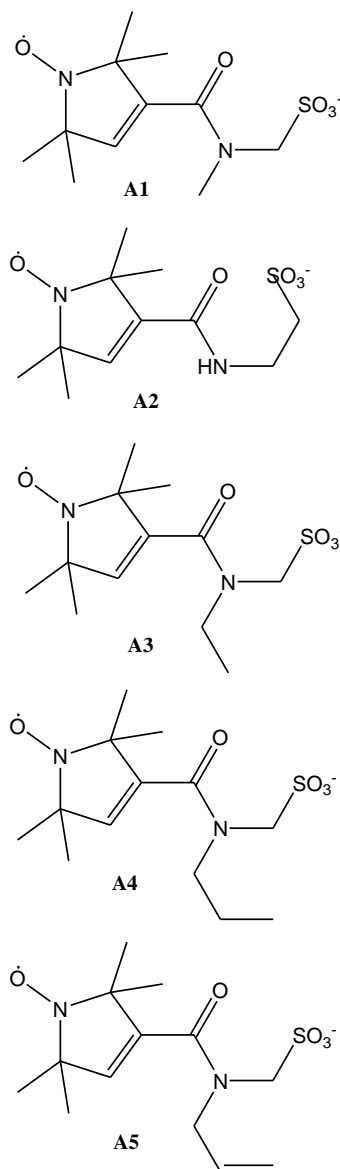
Structures and properties of PO-CON(R)CH₂SO₃⁻ anions and
preparation of their charge-transfer salts (R = C₂H₅⁻, *n*-C₃H₇⁻,
CH₂=CH-CH₂⁻)

(Graduate School of Material Science, Univ. of Hyogo¹, Graduate School of Science, Osaka
Univ.²) ○Soichi Ito,¹ Hiroki Akutsu,² Tomofumi Kadoya,¹ Jun-ichi Yamada,¹ Shin'ichi
Nakatsuji,¹ Yasuhiro Nakazawa²

【序】

私達はいままで有機伝導体の対イオンとして用いるため、安定有機ラジカル PO (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical) を構成成分とする純有機磁性アニオンを開発してきた。PO-CON(CH₃)CH₂SO₃⁻ (A1) の BEDT-TTF (ET) 塩 κ-β⁺-(ET)₂A1 (1) では、図 1 に模式的に示したようにアニオン層中でアニオンは全て同じ方向を向いて分極し、しかし、ドナー層を挟んだ隣のアニオン層の分極は逆向きであり、結晶全体に渡る分極はない。アニオン層の両側に結晶学的に独立な二種類のドナー層があり、一方のドナー層 A はアニオンのスルホ基部分のみに囲まれ、もう一方の層 B はラジカル部分のみに囲まれていた。この分極による電場により、両ドナー層で価数が異なること、すなわちドナー層への部分ドーピングが実現していることが判明した。また、PO-CONH-C₂H₄SO₃⁻ (A2) は α-(ET)₂A2 · 3H₂O (2) を与え、図 2 に模式的に示したように、アニオン層中でアニオンがすべて同じ方向を向き分極していることは 1 と同じだが、隣のアニオン層でもアニオンはほぼ同じ方向を向き、結晶全体にわたる分極が存在していた。なぜこのような分極アニオン層が発現されるのかについてはいまだ明らかになっていないが、PO ラジカルを有するアニオンからこのような塩がよく得られている。

そこで今回私達は、新しい分極アニオン層を有する有機伝導体を開発するため、A1-A2 と構造の類似した PO ラジカルを含む 3 種の安定有機ラジカルのスルホ誘導体アニオン A3-A5 を合成したので報告する。



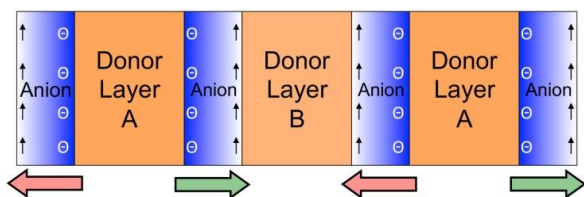


図 1 1 の結晶構造の模式図

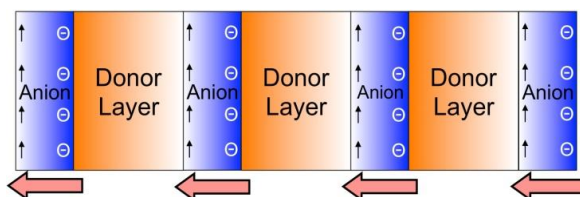


図 2 2 の結晶構造の模式図

【実験】

安定有機ラジカル PO-COOH と対応するアミノスルホン酸誘導体(CH₃CH₂NHCH₂SO₃H, CH₃CH₂CH₂NHCH₂SO₃H, CH₂=CH-CH₂NHCH₂SO₃H)を室温、ジクロロメタン中 DCC, DMAP 存在下で 7 日間攪拌することにより、**A3-A5** の 3 種類の Acidic な有機磁性アニオンを合成した。続く PPh₄Cl との塩交換によって PPh₄ 塩として黄色結晶を得た。収率はそれぞれ 13, 47, 22%であった。

【結果と考察】

3 の X 線結晶構造解析を行った。図 3a にその分子構造を示す。PPh₄**A3**, monoclinic *P2*₁, $a = 9.3010(3)$, $b = 37.9521(13)$, $c = 10.965(4)$ Å, $\beta = 93.011(7)^\circ$, $V = 3844.6(2)$ Å³, $R = 0.082$, $R_w = 0.238$ (all data)。SQUID 磁化率測定の結果は図 3b に示した。Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.378$ emu·K/mol, $\theta = -2.1$ K であった。図 3a に示した通り、スピン中心の O···O 間に 6 Å よりも短い接触があり、一次元鎖を形成していた。1 次元 Heisenberg モデルでフィットする必要があり、当日報告する。この接触のため、 θ が比較的大

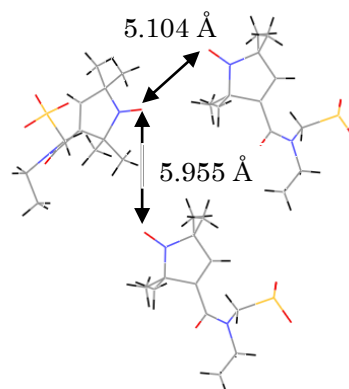


図 3a (PPh₄)**A3** 中の **A3** の分子構造

きくなった。**A4** の X 線結晶構造解析を行った。図 4 に分子構造を示す。PPh₄**A4**, triclinic *P1*, $a = 9.4769(18)$, $b = 10.758(2)$, $c = 17.336(3)$ Å, $\alpha = 89.715(6)$, $\beta = 77.542(6)$, $\gamma = 87.381(6)^\circ$, $V = 1724.0(6)$ Å³, $R = 0.075$, $R_w = 0.228$ (all data)。SQUID 磁化率測定の結果は Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.379$ emu·K/mol, $\theta = -0.04$ K であった。**A5** の

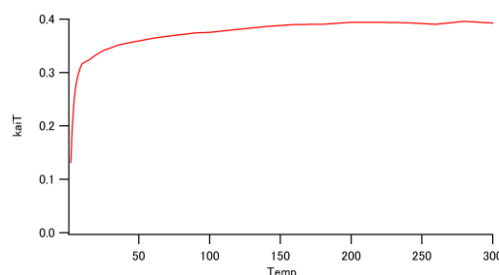


図 3b (PPh₄)**A3** の $\chi T-T$ プロット

X 線結晶構造解析を行った。図 5 に分子構造を示す。PPh₄**A5**, monoclinic *P2*₁, $a = 9.3917(3)$, $b = 37.8645(9)$, $c = 10.8987(3)$ Å, $\beta = 93.813(7)^\circ$, $V = 3867.13(17)$ Å³, $R = 0.049$, $R_w = 0.141$ (all data)。SQUID 磁化率測定の結果は Curie-Weiss 則に従い、 $C = 0.422$

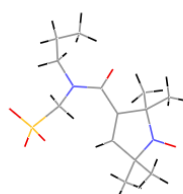


図 4 (PPh₄)**A4** 中の **A4** の分子構造

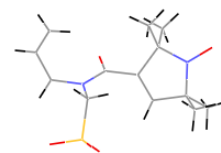


図 5 (PPh₄)**A5** 中の **A5** の分子構造

emu·K/mol, $\theta = -0.2$ K であった。(TTF)₃(BF₄)₂ との複分解および BEDT-TTF

などのドナーとの電解結晶育成の結果については当日発表する。

2P046

ナフタレンジイミドを伝導層とした多孔性配位高分子の合成と物性

(東北大)○瞿 李元、上野 健太、井口 弘章、高石 慎也、山下 正廣

Syntheses and Physical Properties of Naphthalenediimide-based Conductive Porous Coordination Polymers

(Tohoku Univ.)○Liyuan Qu, Kenta Ueno, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita

[Introduction] Porous coordination polymers (PCPs) are organic-inorganic hybrid compounds which are formed by assembly of metal ions and organic ligands. Conductive PCPs have attracted considerable attention due to their high electrical conductivities and the potential of practical applications for making porous electrodes, capacitors, sensors, etc.^[1] Naphthalenediimides (NDIs) are large π -conjugated redox-active molecules, which can be one-electron reduced to generate stable radicals because of their electron deficient characteristic.^[2] So far, a few NDI-based conductors have been reported.^[3] Because various coordinating moieties can be introduced to the imido site, NDI is promising for the ligand of conductive PCPs.

[Experiment] In this study, *N,N'*-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenediimide (NDI-py₂) was chosen as the ligand. The NDI cores were reduced by electrochemical method to form radical anions, and the pyridyl groups coordinated to metal ions to construct conductive PCPs.

[Result and Discussion] As a result, five NDI-based PCPs were synthesized and confirmed by single-crystal X-ray diffraction study. All of them contained 1D π -stacked columns of NDI cores as shown in Figure 1. UV-Vis spectroscopy was performed to confirm the existence of NDI radical anions. All PCPs had absorptions over the visible light range, so they show black color. These absorptions agree with the reported UV-Vis data of NDI radicals,^[4] indicating all of the five PCPs contain NDI radicals. Thermogravimetry measurements were carried out to study the stabilities. Three PCPs are unstable in air, while [ZnI₂(NDI-py₂)₂][Zn(OH₂)₄(NDI-py₂)]·*n*NMP·*m*H₂O (**PCP-ZnI₂·NMP**) and [CdBr_x(OH₂)_{3-x}(NDI-py₂)_{1.5}]₂·*n*DMA·*m*H₂O (**PCP-CdBr₂·DMA**) are relatively stable. The electrical conductivities of these two compounds were measured. As shown in Figure 2 (a) and (b), **PCP-ZnI₂·NMP** and **PCP-CdBr₂·DMA** are semiconductors. The Activation energy (E_a) of **PCP-ZnI₂·NMP** is 167 meV in low temperature

region and 266 meV in high temperature region. The conductivity is $1.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature. The E_a is 86.6 meV and 202 meV for **PCP-CdBr₂·DMA** at low temperature and high temperature region, respectively. The conductivity is $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature. In order to confirm the existence and stability of NDI radicals, the electron spin resonance (ESR) measurement of **PCP-ZnI₂·NMP** was carried out at room temperature. In this compound, Zn²⁺ (3d¹⁰) has no spin, thus we affirm that the signal, showing in Figure 2 (c), indicates reduced NDI radicals. The g value of the NDI radical is 2.0025, which is reasonable for general organic radicals.

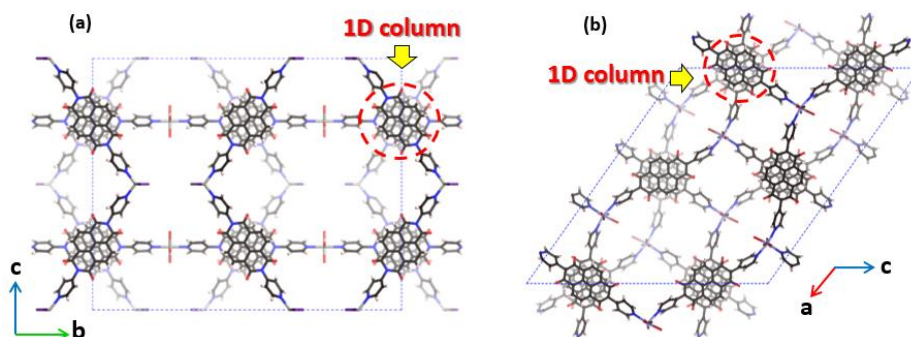


Figure 1. Crystal structure of (a) **PCP-ZnI₂·NMP** and (b) **PCP-CdBr₂·DMA**.

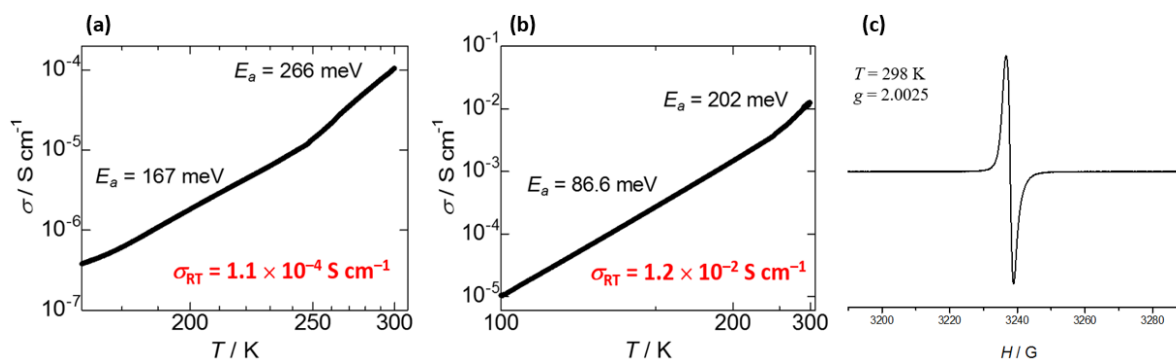


Figure 2. Conductivities of (a) **PCP-ZnI₂·NMP** and (b) **PCP-CdBr₂·DMA**; (c) ESR spectrum of **PCP-ZnI₂·NMP**.

Reference:

- [1] G. Givaja *et al.*, *Chem.Soc. Rew.*, **2012**, *41*, 115.
- [2] S. V. Bhosale *et al.*, *Chem. Soc.Rev.*, **2008**, *37*, 331.
- [3] (a) G. Heywang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 483; (b) H. Iguchi *et al.*, 第3回分子科学討論会, **2009**, 3P056; (c) K. Awaga *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7612.
- [4] S. Guha *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 13679.

2P047

チアジアゾールジオキシド部位を有するジチオレン配位子を用いた 遷移金属錯体の合成、構造、物性

(名大 VBL・名大院理) ○珠玖良昭、阿波賀邦夫

Syntheses, crystal structures and physical properties of dithiolene ligand with thiadiazole dioxide moiety

(VBL & Department of Chemistry, Nagoya Univ.) ○Yoshiaki Shuku, Kunio Awaga

【序】 分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、低次元的な物性、超伝導や強磁性など様々な特性が見出されてきた。ラジカル化合物は、不対電子がキャリアとスピン両方の性質を持つことから注目を集めている。この中で、 $\text{TCNE}^{\cdot-}$ 、 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ といったラジカルアニオンの塩および遷移金属錯体の多くが、多次元的なネットワーク構造を有し、特に TCNE は室温で強磁性体となる $\text{V}\cdot\text{TCNE}$ [1]をはじめ多くの磁気秩序を示すラジカルアニオン錯体が報告されており、配位能を有するラジカルアニオン化合物が分子磁性体を構築するうえで有用なビルディングブロックであることを示している。我々は1,2,5-チアジアゾール 1,1-ジオキシド骨格が強い電気吸引性を有することから電子アクセプター性分子の骨格として着目し、現在までに、この骨格を有するフェナントロリン誘導体が良好な電子アクセプターとなり安定なラジカルアニオン種を生成することを報告してきた [2]。今回、1,2,5-チアジアゾール 1,1-ジオキシド骨格を有するジチオレン化合物 (tdasO_2 、図 1) を配位子として用い、その遷移金属錯体の合成を行った。本発表では、 tdasO_2 錯体の構造と物性について報告する。

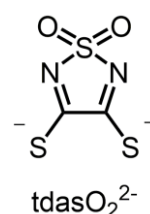
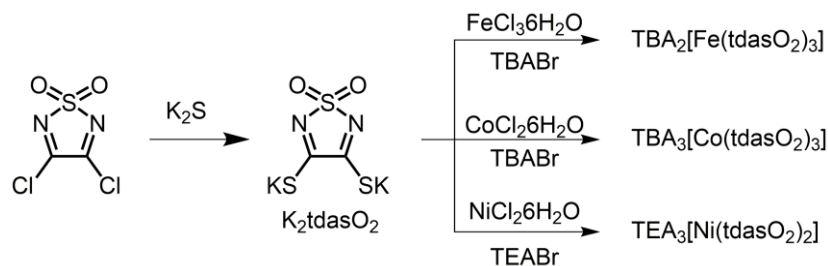


図 1 tdasO_2 の
分子構造

【配位子、錯体の合成】 文献の方法に従い合成した 3,4-dichloro-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide [3] と硫化カリウムとの反応によって配位子 tdasO_2 のカリウム塩を合成し、生成物と遷移金属塩および臭化テトラアルキルアンモニウムと反応させることで濃赤色のニッケル錯体、濃緑色の鉄錯体、黄色のコバルト錯体を得た。(スキーム 1)。また、鉄およびコバルト錯体はアセトニトリル溶液へのジエチルエーテルの気相拡散法により、ニッケル錯体は水・メタノール溶液から濃縮法により単結晶作成を行った。



【結晶構造、物性】上記の方法により得られたニッケル錯体の濃赤色板状結晶、鉄錯体の濃緑色角柱結晶およびコバルト錯体の暗黄色角柱上結晶の単結晶構造解析を行ったところ、それぞれ-2 価の平面四配位ビス錯体 $\text{TEA}_2[\text{Ni}(\text{tdasO}_2)_2]$ および-3 価の六配位トリス錯体 $\text{TBA}_3[\text{Fe}(\text{tdasO}_2)_3]$ 、 $\text{TBA}_3[\text{Co}(\text{tdasO}_2)_3]$ であることが分かった (図 2)。

次に、1 mM の各錯体の CV 測定を、0.1 M TBAClO_4 のアセトニトリル溶液中で行った。その結果を図 3 に示す。コバルト、ニッケル錯体においては-2.1 V ~ -1.4 V (vs Fc/Fc^+) の掃引範囲で、二つの可逆な配位子由来の酸化還元波が見られた。鉄錯体においては配位子由来の一つの可逆な酸化還元波および一つの不可逆な酸化還元波にくわえ鉄由来の酸化還元波が見られた。ジチオレン錯体において-2 価の配位子がさらに還元される例は少なく [4]、チアジアゾールジオキシド部位の非常に強い電子アクセプター性を反映している。

現在これらジチオレン錯体の結晶において各種物性測定も進めており、当日はこれら構造と物性について詳細に報告する。

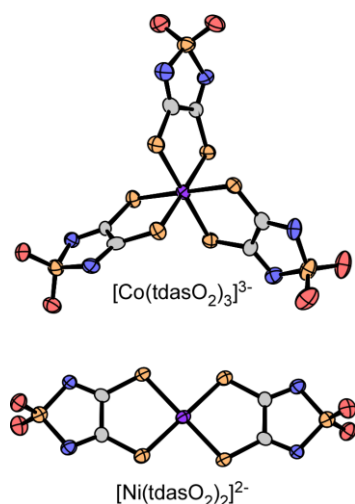


図 2 $[\text{Co}(\text{tdasO}_2)_3]^{3-}$ および $[\text{Ni}(\text{tdasO}_2)_2]^{2-}$ の分子構造

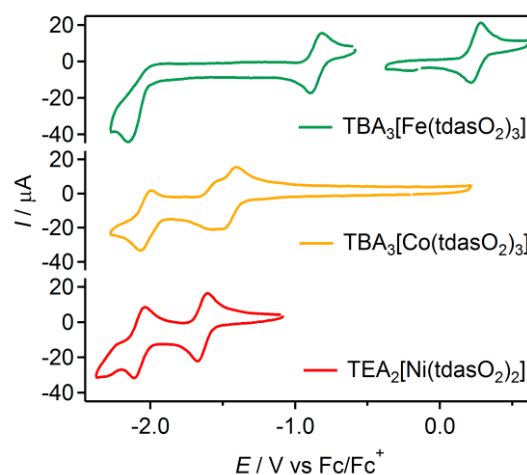


図 3 $\text{TBA}_3[\text{Fe}(\text{tdasO}_2)_3]$ 、 $\text{TBA}_3[\text{Co}(\text{tdasO}_2)_3]$ および $\text{TEA}_2[\text{Ni}(\text{tdasO}_2)_2]$ の CV

[1] J. M. Manriquez, G. T. Tee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **252**, 1415-1417 (1993).

[2] a) Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **50**, 11859-11861 (2011). b) Y. Shuku, R. Suizu, A. Domingo, C. J. Calzado, V. Robert, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **52**, 9921-9930 (2013). c) Y. Shuku, K. Awaga, *Molecules*, **19**, 609-640 (2014).

[3] R. Y. Wen, A. P. Komin, R. W. Street, M. Carmack, *J. Org. Chem.*, **40**, 2743-2748 (1975).

[4] W. B. Heuer, W. H. Pearson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3507-3513 (1996)

超分子カチオン構造[Ph(NH₃)][18]crown-6)を利用した[Ni(dmit)₂] スピンラダーへのキャリアドーピング

(広島大院理¹、広島大 IAMR²、広島大キラル物性拠点³、東北大多元研⁴、北大電子研⁵)
 ○町田亮¹、西原禎文^{1,2,3}、國塩和久¹、Kseniya Maryunina^{1,3}、井上克也^{1,2,3}、芥川智行⁴、中村貴義⁵

Carrier doping in [Ni(dmit)₂] spin ladder by using
supramolecular cation structure [Ph(NH₃)][18]crown-6)

(¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ., ² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ., ³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ., ⁴ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., ⁵ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.)

○Ryo Machida¹, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}, Kazuhisa Kunishio¹, Kseniya Maryunina^{1,3},
 Katsuya Inoue^{1,2,3}, Tomoyuki Akutagawa⁴, Takayoshi Nakamura⁵

【序】

近年、一次元反強磁性鎖を偶数本並べることで構成される $S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性スピンラダーの磁気的性質が、高温超伝導の母体と類似していることが指摘され、さらには、キャリアドーピングによる超伝導相の出現も理論的に予測されている(Fig.1)。実際、二本鎖の無機物スピンラダー、 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.86}$ において、極低温・高圧条件下で超伝導転移が報告されている^{[1][2]}。しかし、分子性のスピンラダーにおいてはその報告例が少なく、キャリアドーピングすら達成されていない。

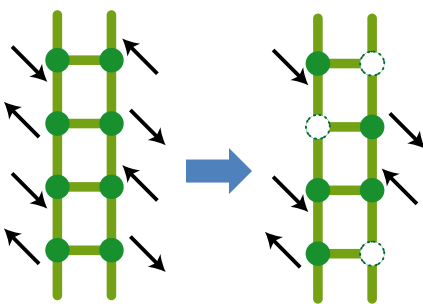


Fig.1 スピンラダー化合物への
キャリアドーピングの模式図

このような背景の中、本研究室ではこれまでに、[Ni(dmit)₂]⁻分子($S = 1/2$)を用いた二本鎖分子性スピンラダー、[Ph(NH₃)][18]crown-6[Ni(dmit)₂]^{[3][4]}について報告している^{[3][4]}。しかし、前述のように分子性スピンラダーへのキャリアドーピングは注目を集めながら未だ実現されていない。その原因として、分子性結晶へのキャリアドーピングの難しさがあげられる。一般的にキャリアドーピングは価数の異なる分子やイオンを導入することで行われる。しかし、結晶化エネルギーの小さな分子性物質において、形状の異なる分子・イオンの導入は結晶構造を大幅に変化させる要因となり、結晶構造を保ちながらのドーピングは極めて困難である。今回この問題を解決するため、超分子カチオン {[Ph(NH₃)][18]crown-6}⁺を利用してキャリアドーピングを行った。

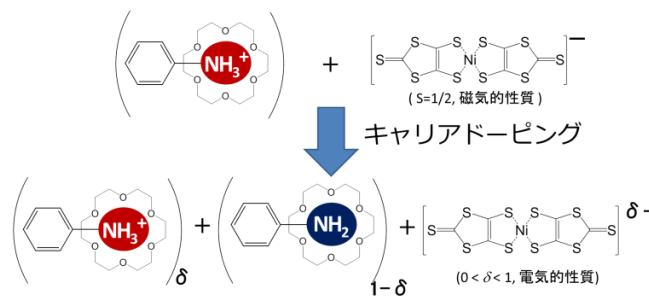


Fig.2 超分子構造を利用したキャリアドーピング

具体的には [Ph(NH₃)][18]crown-6) [Ni(dmit)₂] 塩に、超分子カチオン

{[Ph(NH₃)]([18]crown-6)}⁺と同形で、かつ中性の超分子ユニット{[Ph(NH₂)]([18]crown-6)}をドーパントとして導入することでキャリアドーピングを試みた。(Fig.2)

【実験】

結晶作製は、拡散法を用いて行った。この際、原料である Ph(NH₃)・BF₄、([18]crown-6)、TBA・[Ni(dmit)₂]に加え、ホールとしてはたらく Ph(NH₂)を混入した。さらに、[Ni(dmit)₂]⁻の酸化剤として K₃[Fe(CN)₆]、または、ヨウ素液(iodine solution)などを少量加えて結晶を調整した。暗所で一週間程度放置し、単結晶を得た。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析から、各酸化剤を用いて得られた結晶が母体結晶と同形であることが確認された。得られた結晶の IR 測定の結果、[Ni(dmit)₂]の酸化状態に敏感な C=C、C=S 結合に帰属されたピークのシフトが観測されたことから、ホールの注入を確認した。直流比抵抗測定の結果より、ヨウ素液を混入させた結晶の比抵抗値は、母体結晶と比べて室温で 7 桁程度減少し、K₃[Fe(CN)₆]を用いた場合においても比抵抗値が 6 桁程度減少した(Fig.3)。また、比抵抗の温度依存性測定から、得られた試料は全て高温で半導体的挙動を示した。アレニウスプロットから母体結晶の活性化エネルギーは 324 meV(200 K~300 K)であるのに対し、ヨウ素液、K₃[Fe(CN)₆]を用いた結晶はそれぞれ 51.7 meV (50 K~300 K)、26.9 meV (50 K~300 K)と見積もられた。中でも、ヨウ素液を用いた結晶においては、150 K 付近において半導体的な挙動から外れる異常が観測された。以上のことから、本研究では、超分子カチオン構造を利用した分子性スピンラダーへのキャリアドーピングに成功した。当日は、その他の酸化剤を用いた物性測定結果についても詳細に報告する。

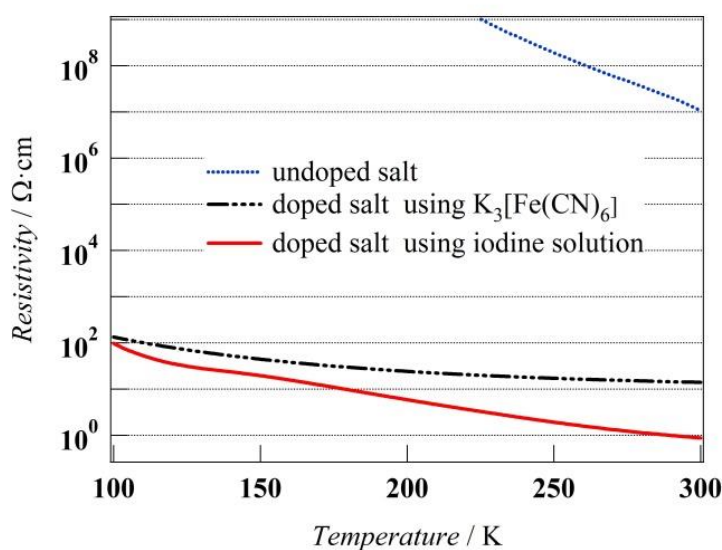


Fig.3 母体結晶とキャリアドーピングされた結晶の比抵抗温度依存測定結果

【参考文献】

- [1] M.Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K.Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn., 65, 2764 (1996).
- [2] G. Blumberg, P. Littlewood, A. Gozar, B. S. Dennis, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Science, 297, 5581, 584 (2002).
- [3] S. Nishihara, et al., Chem. Commun., 408 (2002).
- [4] S. Nishihara, et al., J. Solid State Chem., 168, 661 (2002).

Cu(II)-CO₃系分子性スピラダーの磁気希釈と物性評価(広島大院・理¹, 広島大 IAMR², 広島大キラル物性拠点³)○西田 一輝¹・張 笑¹・中野 佑紀¹・Maryunina Kseniya^{1,3}・井上 克也^{1,2,3}・
西原 禎文^{1,2,3}Physical properties of magnetically diluted Cu(II)-CO₃ spin ladder
(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Institute for Advanced Materials
Research, Hiroshima Univ.², Center for Chiral Science, Hiroshima Univ.³)○Kazuki Nishida¹, Xiao Zhang¹, Yuki Nakano¹, Kseniya Maryunina^{1,3},
Katsuya Inoue^{1,2,3}, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

【緒言】

ハイゼンベルグ反強磁性スピラダーは、一次元反強磁性鎖を複数本並べることで形成される低次元磁性体の一種である。中でも偶数鎖スピラダーは高温超伝導体の母体と類似の物性を示し、キャリアドーピングによる超伝導相の出現も理論的に指摘されている。そのため、偶数鎖スピラダーの物性を明らかにすることは、高温超伝導の発現機構を解明するための有用な手段と考えられている。

低次元磁性体の基底状態を調査する手法の一つに磁気希釈がある。例えば、偶数鎖スピラダーへの磁気希釈では、SrCu₂O₃に非磁性のZn²⁺をドープした系がある。偶数鎖スピラダーの基底状態はスピン液体相であると考えられているが、SrCu₂O₃に非磁性のZn²⁺を1%以上ドープした場合に長距離の反強磁性秩序を示すことが報告されている^[1]。

図1に本研究で開発した分子性スピラダー化合物、Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆を示す。この化合物は、2つのCu²⁺と1つのCO₃²⁻が交互に配列することにより形成されたラダー構造を有している。また、ラダー間にはClO₄⁻が存在していることから、磁氣的に孤立したスピラダーであると期待される。実際、本系の磁化率曲線は孤立したスピラダーモデルによってよく再現され、その時、磁気交換相互作用は桁方向で-364 K、脚方向で-27.4 Kと見積もられている^[2]。本研究では、この化合物に非磁性イオンであり、Cu²⁺とほぼ同じイオン半径をもつZn²⁺を混入することで磁気希釈を試みた。また、結晶内のZn²⁺の濃度を変化させ、得られた結晶の磁気物性について調査した。

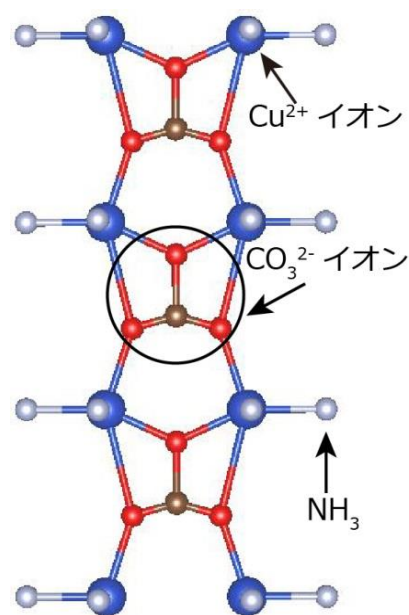


図1. Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆のラダー構造

【実験】

母体の $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ の単結晶は $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を 20% アンモニア水に溶かし、溶液中にメタノール蒸気を拡散させることで得ることができる。そこで、磁気希釈は結晶作製時に $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えることによって行った。また、 Zn^{2+} のドーピング量は溶液中の Zn^{2+} のモル分率を変えることによって調整した。各 Zn^{2+} 濃度の溶液から得られた結晶の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定した。磁気希釈前後のそれぞれの試料について、IR スペクトル測定、ESR 測定、および磁気測定を行った。

【結果と考察】

Zn^{2+} を混入して作製した結晶の構造を図 2 に示す。本測定の結果、ドーピングの前後において晶系、空間群は変化しておらず、格子定数も大きな変化は見られなかった。次に、SQUID 磁束計を用いて、磁気希釈前の試料と Zn^{2+} をドーピングした試料について磁化率の温度依存測定を行った。図 3 に Zn^{2+} のモル分率 $x = 0.091$ の溶液から得られた試料と磁気希釈前の試料について、5000 Oe の磁場を用いて測定した結果を示す。ドーピング後の試料の高温領域における磁化率の減少は、非磁性イオンのドーピングによる全スピン数の減少に由来していると考えられる。一方、低温領域におけるキュリー成分の増加は、 Zn^{2+} の混入によってスピニングレットが破壊されたことに起因していると考えられる。これらの結果より、分子性スピングラダーに Zn^{2+} がドーピングされたことが示唆された。

当日は、これらの詳細な結果に加え、異なるモル分率の溶液から得られた試料の磁気物性もあわせて報告する。

【参考文献】

- [1] M. Azuma *et al.*, *Phys. Rev.*, **B55**, R8658(1997)
- [2] X. Zhang, S. Nishihara *et al.*, *Dalton Trans.*, **43**, 12974 (2014)

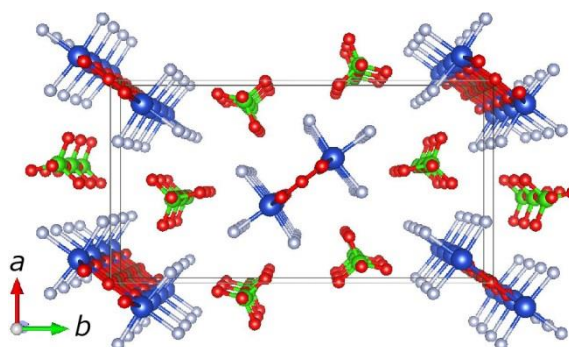


図 2. Zn^{2+} ドープ後結晶 ($x=0.091$) の c 軸投影図

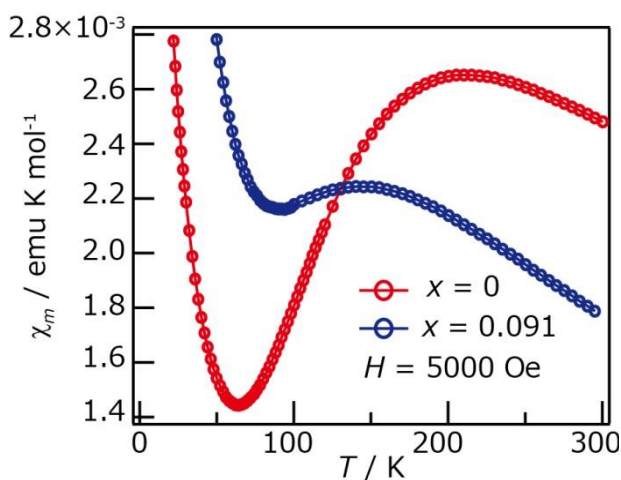


図 3. 磁気希釈前後のサンプルに対する磁化率の温度依存性測定結果

2P050

異種金属結合を有するロジウム-パラジウム-白金一次元鎖錯体の構造と物性
(岐阜大工)○伊藤大輝, 植村一広, 海老原昌弘

Structures and properties of heterometallic one-dimensional chain complexes
containing rhodium, palladium, and platinum atoms

(Faculty of Engineering, Gifu Univ.)○Daiki Ito, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara

【緒言】2種類の金属錯体のz方向のHOMO-LUMO相互作用を利用した異種金属一次元鎖錯体は、その組み合わせにより、巧みに一次元鎖の電子構造を制御できる特徴を持つ^{1,2)}。例えば、 σ^* 軌道(d_z^2 軌道)にHOMOを有する白金四核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_2]_2\text{X}_4$ ($\text{piam} =$ pivalamidate)と、LUMOを有するロジウム複核錯体を混合すると、 $-\text{Rh}_2-\text{Pt}_4-$ の一次元鎖が生成し、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}$

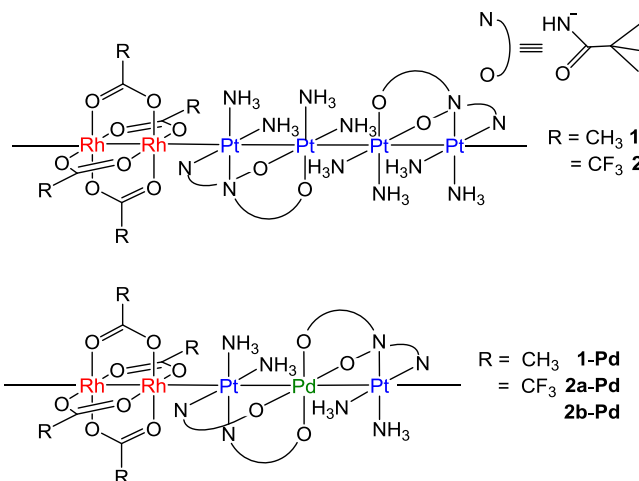


図1. 本研究が目的とする一次元鎖錯体

$\{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_2\}_n(\text{PF}_6)_{4n} \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

と、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_2\}_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{4n} \cdot 2n\text{EtOH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**2**)が得られている¹⁾。 **1**

と **2** の電子構造は、いずれもz方向に σ 性のバンドを形成し、価電子帯と伝導体の間に、Rh₂の π^* 軌道が挿入しており、Rh₂部位に電子吸引基を有する **2** のほうが、**1** に比べてバンドギャップが小さいことがわかっている。本研究では、白金四核錯体の代わりに、パラジウムを加えた異種金属錯体を用い、 σ 性軌道のエネルギー準位を上昇させてみた(図1)。2種類の金属錯体の軌道レベルをそろえることで、より小さなバンドギャップの実現を狙った。

【実験】 既報を参考に、*cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{piam})_2]$ を合成した。MeOH/H₂O混合溶液中、これとNa₂[PdCl₄]とNaPF₆を2:1:5で混合すると、緑白色粉末の $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4](\text{PF}_6)_2$ (**PtPdPt**)が析出した。**PtPdPt**をTHFで再結晶し、単結晶を得た。次に、**PtPdPt**と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ をMeOH中で混合して、緑色光沢を呈する赤色粉末の $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{piam})_4\}_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**1-Pd**)を得た。単結晶は、ゆっくり混合して得た。さらに、**PtPdPt**と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ を、溶媒中で混合することで、H₂Oからは青色粉末の **2a-Pd** を、Me₂COからは紫色粉末の **2b-Pd** を得た。**2a-Pd**と**2b-Pd**は**1-Pd**と同様に、金属光沢を有していた。

【結果と考察】

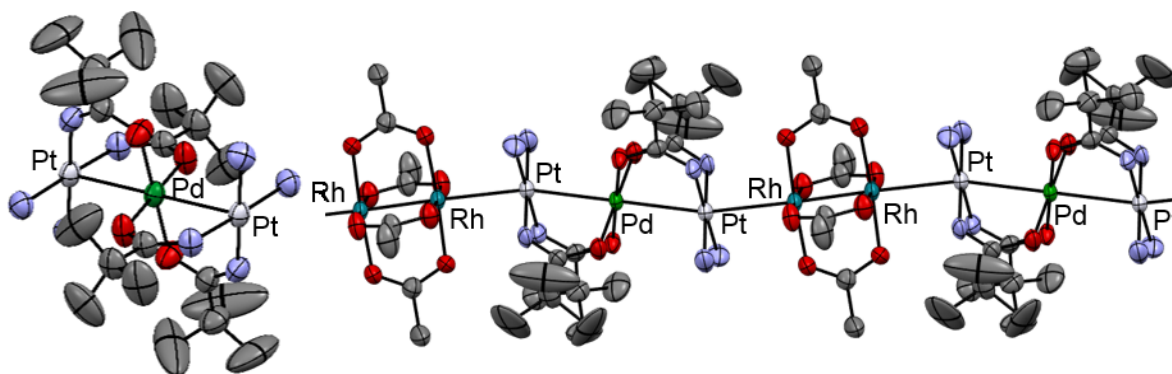


図 2. PtPdPt(左)と 1-Pd(右)の構造

単結晶 X 線構造解析の結果，**PtPdPt** は，Pt-Pd-Pt の金属の並びを有する三核錯体であった(図 2 左). Pt-Pd 間距離は 2.8499(6) Å であった. 組成と XPS の結果から，酸化数は Pt^{II}-Pd^{II}-Pt^{II} と考えられる. THF 中での **PtPdPt** のサイクリックボルタンメトリーの結果，165 mV (vs Fc/Fc⁺) に可逆な酸化還元波がみられ，比較的低い電位で 1 電子酸化可能であることがわかった. 一方，**1-Pd** は，-Rh-Rh-Pt-Pd-Pt- と規則的に並んだ，一次元鎖錯体であった(図 2 右). Rh-Pt 間は 2.755(1) Å の非架橋金属結合を形成し，Pt-Pd 間距離は 2.7679(7) Å で，**PtPdPt** より短かった. 組成と XPS の結果から，酸化数は -Rh^{II}-Rh^{II}-Pt^{II}-Pd^{II}-Pt^{II}- であると考えられる.

1, 2, 1-Pd, 2a-Pd, 2b-Pd の拡散反射スペクトルの結果を図 3 に示す. いずれも， σ 性のバンド間の遷移に相当する E_1 , Rh₂ の π^* 軌道から伝導体への遷移の E_2 と E_3 が見られた²⁾. **1** と **2** に比べ，**1-Pd, 2a-Pd, 2b-Pd** の E_1 は大きく低エネルギーシフトしており，バンドギャップが小さくなっていることがわかった.

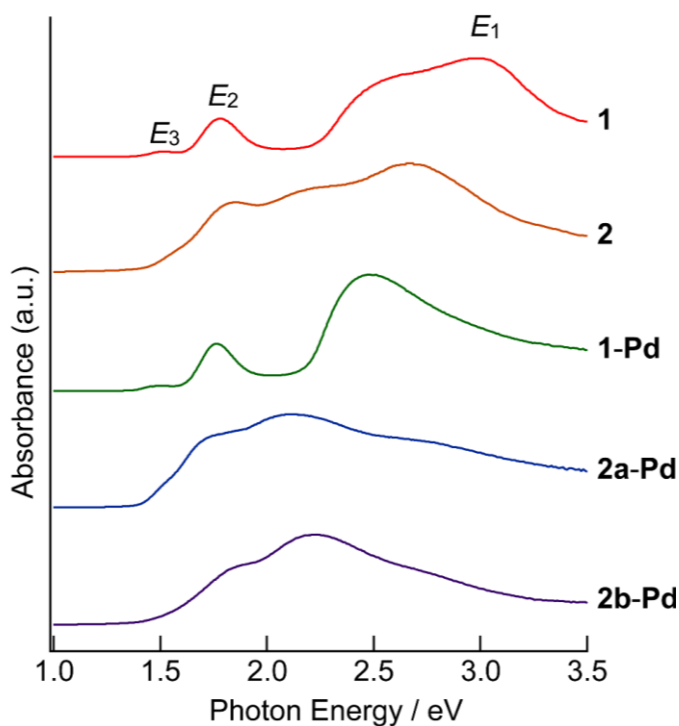


図 3. **1, 2, 1-Pd, 2a-Pd, 2b-Pd** の拡散反射スペクトル

- 1) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7919-7921
- 2) K. Uemura, M. Ebihara, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 5535-5550

2P051

サンドイッチ型 Ru 錯体系イオン液体の相挙動： アニオンおよび置換基の効果

(神戸大院理*) ○富永拓海*, 持田智行*

Phase Transitions in Ionic Liquids of Ruthenium Sandwich Complexes: Effects of Anions and Substituents on Their Phase Behavior

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University*)

Takumi Tominaga*, Tomoyuki Mochida*

1. 序論

近年、機能性イオン液体の研究が盛んに行われている。当研究室では、サンドイッチ型錯体をカチオンとする金属錯体系イオン液体の開発を進めてきた¹⁾。これらは多彩な物性や反応性を示す。一方、サンドイッチ型錯体は一般的に、高温で柔粘性結晶相に相転移することが知られている²⁾。柔粘性イオン結晶は高いイオン伝導度を示すことから、最近注目されている。このように、サンドイッチ型錯体はイオン液体および柔粘性結晶の双方を与えるが、その生成条件は明らかにされていない。本研究ではこの点を解明するため、置換基およびアニオンの異なる一連のサンドイッチ型ルテニウム錯体([Ru(Cp)(C₆H₅R)][X], Fig. 1)を合成し、その相挙動を検討した。これらの塩のうち、[C0][PF₆]の相挙動および結晶構造は既知である³⁾。

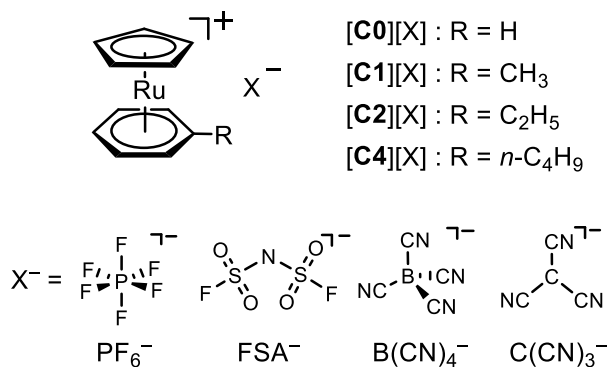


Fig. 1. Structural formula of [Ru(Cp)(C₆H₅R)][X] investigated in this study.

2. 実験

PF₆塩は、[Ru(Cp)(NCCH₃)₃][PF₆]と対応するアレーン配位子の反応によって合成した⁴⁾。他の塩は、PF₆塩のアニオン交換によって得られた。相挙動を DSC 測定によって検討した。固体の塩に関しては結晶構造解析を行い、分子構造と相挙動の相関を検討した。

3. 結果と考察

塩の相図を Fig. 2 に示した。[C0][X]および[C1][X]は、アニオンが C(CN)₃⁻の場合を除き、いずれも室温または高温で柔粘性結晶相を示した。これらの塩を加熱すると、融解せずに分解した。

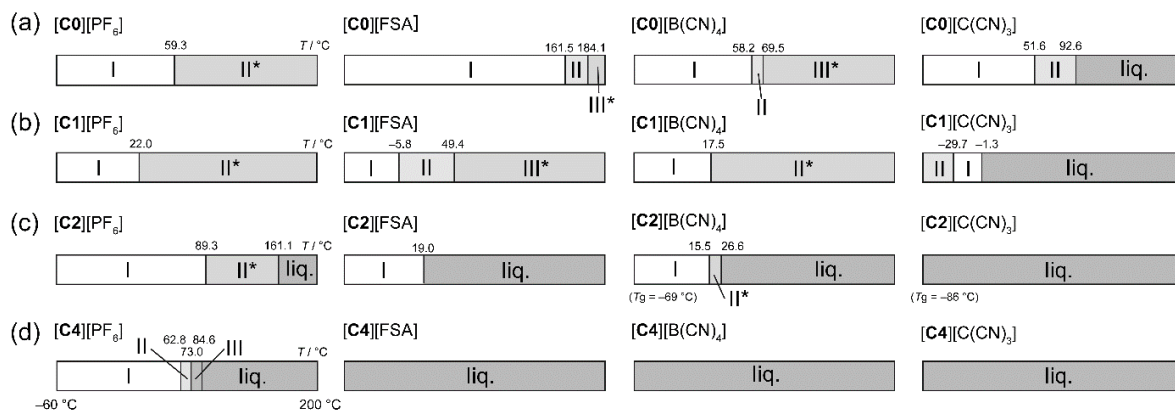


Fig. 2. Phase sequences of (a) $[C_0]X$, (b) $[C_1]X$, (c) $[C_2]X$, and (d) $[C_4]X$ ($X = PF_6^-, B(CN)_4^-, FSA^-$). Plastic phases are indicated by an asterisk.

このうち $[C_1][X]$ は、 $[C_0][X]$ よりも低温で柔粘性結晶相へ相転移した。室温で柔粘性結晶相を示した $[C_1][PF_6]$ および $[C_1][FSA]$ は、いずれもCsCl型構造を持つことが粉末X線回折からわかった。これらはイオン結晶における半径比則とほぼ一致している。一方、 $[C_2][X]$ および $[C_4][X]$ は、ほとんどがイオン液体となった。特に後者は、 PF_6 塩以外は低温でも結晶化せず、ガラス転移のみを示した。これらの結果から、カチオンの置換基に関して、メチル基とエチル基の間に柔粘性結晶とイオン液体の境界があることが判明した。

$C(CN)_3$ 塩は他の塩に比べて特に低融点であり、置換基に運動自由度がない場合でもイオン液体化した。 $[C_0][C(CN)_3]$ についてX線構造解析を行った結果、結晶中ではカチオンとアニオンがそれぞれ独立に積層した分離積層構造を形成していることがわかった (**Fig. 3**)。こうした分子配列ではカチオン-アニオン間のクーロン相互作用が小さいため、塩が低融点化したと考えられる。他のアニオンを有する塩では、カチオンとアニオンが交互配列した構造が形成されていた。

以上のように、サンドイッチ型錯体の分子構造と相挙動の間に、明確な相関を見出すことができた。

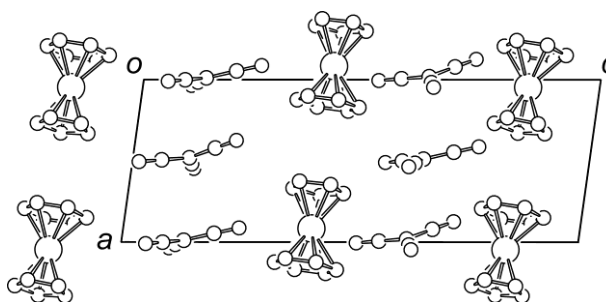


Fig. 3. Packing diagram of $[C_0][C(CN)_3]$.

文献

- 1) T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6795.
- 2) T. Mochida, Y. Funasako, M. Ishida, S. Saruta, T. Kosone, T. Kitazawa, *Chem. Eur. J.*, in press.
- 3) F. Grepioni, G. Cojazzi, D. Braga, E. Marseglia, L. Scaccianocce, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 553.
- 4) A. Komurasaki, Y. Funasako, T. Mochida, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7595–7605.

2P052

DMRG-CASCI法によるメタロセン-TCNE,TCNQ錯体の磁氣的相互作用の解析
(阪大院理¹・理研AICS²・分子研³・MaxPlanck Institute⁴・広島市大院⁵・筑大院⁶)

川上 貴資^{1,2}・佐野 慎亮¹・小泉 健一³・Sandeep Sharma⁴・齋藤 徹⁵・
庄司 光男⁶・山田 悟²・鷹野 優⁵・山中 秀介¹・奥村 光隆¹・中嶋 隆人²・山口 兆^{1,2}

Ab initio computations of effective exchange integrals
for metallocene-TCNE,TCNQ complex : extention to DMRG-CASCI method
(Osaka Univ.; RIKEN AICS; IMS; MaxPlanck Institute;
Hiroshima City Univ.; Tsukuba Univ.)

Takashi Kawakami, Shinsuke Sano, Kenichi Koizumi, Sandeep Sharma, Toru Saito,
Mitsuo Shoji, Satoru Yamada, Yu Takano, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura,
Takahito Nakajima, Kizashi Yamaguchi

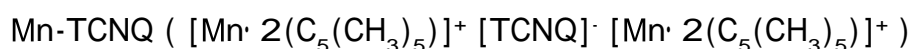
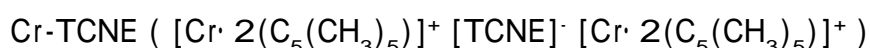
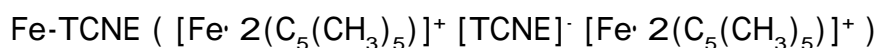
【序】 Steven R. White により提唱された DMRG 法は、まず物性物理の分野でスピン格子の物性解明に適用され、厳密対角化や MonteCarlo 法と共に多大な寄与をしてきた。近年になり、Garnet Chan や Reiher らにより独立に分子軌道法にも展開され、Garnet Chan グループの T. Yanai, Y. Kurashige, Sandeep Sharma, N. Nakatani らの精力的な研究により実装されるに至り、興味深い結果が多く報告されている。特に Sandeep Sharma が公開しているプログラムコード「Block」は、その有用性を評価す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、電子相関が磁氣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 Gaussian09 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、今回はJ値に絞って詳しく調べた。

解析を行った系は、磁性的に非常に興味深い幾種類かの金属イオンを含んだ「metallocene-TCNE,TCNQ錯体」である。J. S. MillerとO. Khanらによる先行研究では、これらの系での磁性的相互作用は、McConnell modelによって解析できると報告されている。そこで、本研究では、次の3種類の錯体(図1)を取り扱うことで、磁気的物性に関して詳細な解析を行し、その検証を行った。



我々が用いるbroken-symmetry(BS)法は、高度に相関している電子が、興味深い磁性現象を生成することを示す。このようなBS hybrid-DFT法は、磁性現象を計算する時にたいへん強力な手法ではあるが、post-HFであるCAS-based法での電子相関の議論も、磁性の本質を理解する上で欠くことができない。そこで、今回のDMRG-CAS CI法が最適であり、これらを活用した。

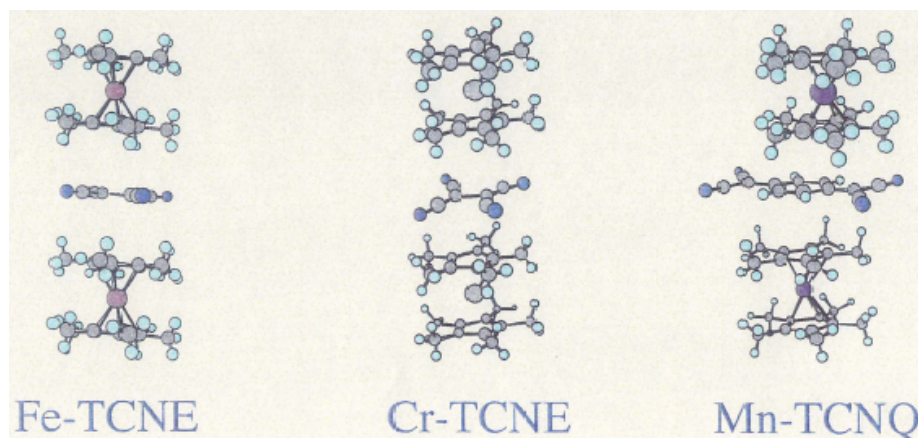


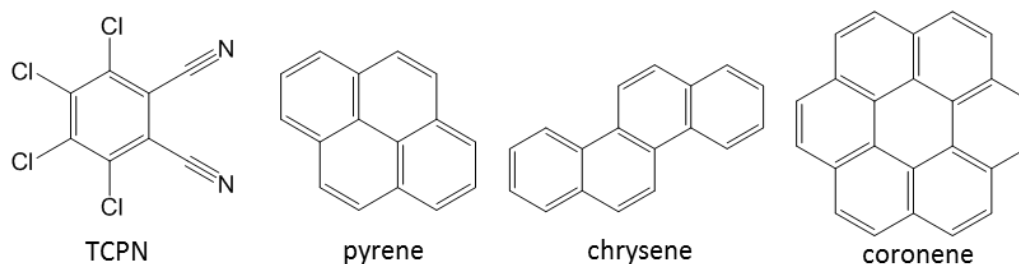
図1 3種類のmetallocene-TCNE,TCNQ complex

電荷移動錯体結晶中における極性分子の回転運動と誘電的性質

(北大院・総化¹, 北大院・理²)○米山奈帆¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}Molecular motion and dielectric property of polar molecules
in charge-transfer crystals(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,
Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)○Naho Yoneyama¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiko Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】 電荷移動(CT)錯体とは電子供与体(ドナー)と電子受容体(アクセプター)からなる分子間化合物である。π共役系有機分子で構成される CT 錯体結晶は構造や物性について多くの研究が行われている。その中でも平面構造をもつ分子を用いた交互積層型の CT 錯体結晶中では分子が面内回転運動を行う例がいくつか知られている。私たちはこれまでにアクセプター分子として極性分子を用いて CT 結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析および誘電率測定を行うことにより、極性分子が面内回転運動を行い、結晶が誘電応答を示すことを明らかにしてきた。本研究では円盤状に近い極性分子であるテトラクロロフタロニトリル(TCPN)を多くのドナー分子と組み合わせて作製した CT 結晶について検討した。

【実験】 ドナー分子として pyrene, chrysene, coronene を用いて TCPN と溶媒中で錯形成させた場合、蒸発法により pyrene-TCPN, chrysene-TCPN, coronene-TCPN が得られた。それぞれの結晶について X 線結晶構造解析, DSC 測定, 誘電率測定を行った。



【結果と考察】 作製したいずれの結晶も交互積層型の構造をとり、結晶中の分子には構造の乱れが観測された。DSC 測定の結果、pyrene-TCPN は 220 K 付近に相転移が見られ、相転移前後で結晶構造が変化した。相転移点より上の高温相(空間群 $P2_1/n$)では pyrene と TCPN の両分子は結晶学的な対称心上に存在した (図 1-i)。また両分子に構造の乱れが観測された。TCPN の 2 つのシアノ基は 60° ずつ回転した異なる 6 つの配向が存在し、pyrene 分子は約 33° 向きの異なる 2 つの配向をとることが分かった。一方、低温相では構造変化に伴って結晶のドメインが 2 つになり、双晶となることが分かった。両分子は対称心上にはないものの空間群は $P-1$ となった。どちらの分子も配向の乱れは消失し、格子内に独立 2 分子が存在する構造とな

った。同一積層カラム内に存在する TCPN は同じ方向を向いているが、別のカラムに存在する TCPN が 180° 反転した配向をとることで結晶全体としての極性は打ち消されていた(図 1-ii)。同様の結晶構造の変化が 300 K 付近で構造相転移の起こる chrysene-TCPN についても観測された。

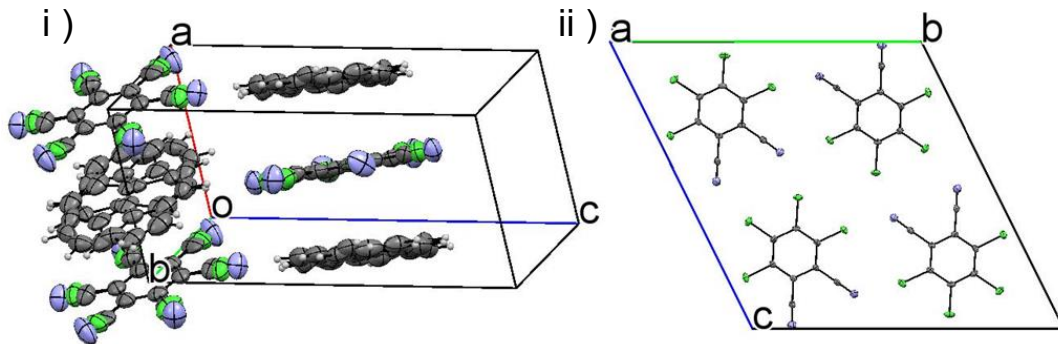


図 1 i) pyrene-TCPN の結晶構造 (300 K) ii) pyrene-TCPN の a 軸投影図 (100 K)

また、coronene-TCPN は 100 K、300 K のいずれの温度においても極性空間群 $P2_1$ となり、TCPN 分子の 2 つのシアノ基が 60° 回転した 2 つの配向をとり、結晶全体として b 軸方向に極性を持つことが X 線結晶構造解析により明らかとなった。coronene 分子は 300 K において 3 つの配向を、100 K において 2 つの配向をとることが分かった。融点以下の温度では相転移は確認できなかった。

さらに作製した各単結晶について積層軸に垂直な方向に交流電場を印加し誘電率の温度変化を測定したところ、それぞれの結晶で極性分子 TCPN の運動に由来する誘電応答が観測された。特に pyrene-TCPN は相転移点前後で誘電率が急激に変化する誘電異常が観測された(図 2)。これは、低温相では TCPN に配向の乱れが無く誘電応答が生じないが、高温相では TCPN の面内回転による配向分極の変化が起こるためである。

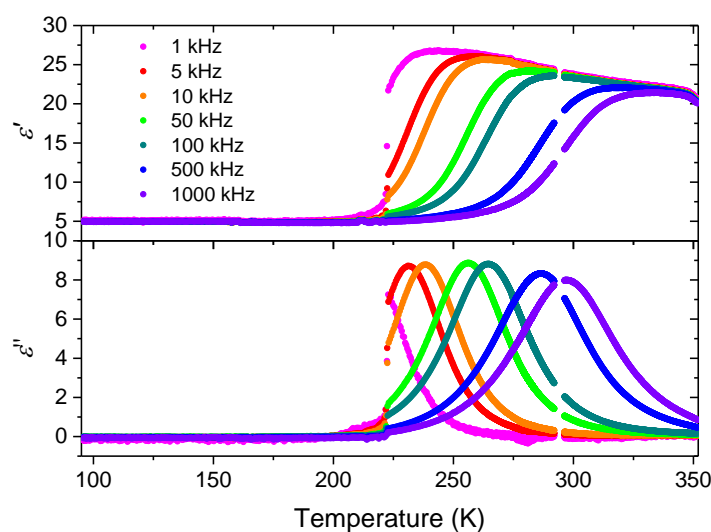


図 2 pyrene-TCPN の誘電率の温度変化

(1-naphtylamminium⁺)(dibenzo[18]crown-6)

超分子カチオンの結晶内分子運動による構造相転移

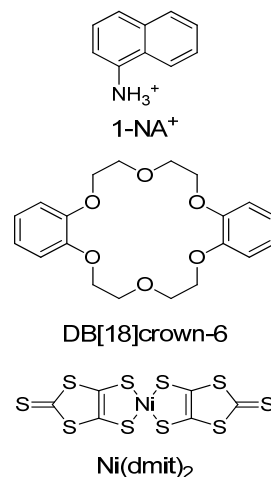
(北大電子研¹・北大院環境科学²・東北大多元研³) ○久保和也^{1,2}・巖寅男^{1,2}・
野呂真一郎^{1,2}・芥川智行³・中村貴義^{1,2}

Structural phase transition through molecular motion of
(1-naphtylamminium⁺)(dibenzo[18]crown-6) supramolecular cation in the solid state
(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University¹; Graduate School of
Environmental Science, Hokkaido University²; Institute of Multidisciplinary Research for
Advanced Materials, Tohoku University³) KUBO, Kazuya^{1,2}; Yan, Yin-Nan¹; NORO,
Shin-ichiro^{1,2}; AKUTAGAWA, Tomoyuki³; NAKAMURA, Takayoshi^{1,2}

【背景】有機アンモニウムカチオンとクラウンエーテル誘導体は、水素結合を介した超分子カチオンを形成し、結晶内で回転や振り子運動など、様々な分子運動を実現することができる。このような分子運動として、我々は、(*m*-FAni⁺)(DB[18]crown-6) (*m*-FAni⁺ = *m*-fluoroanilinium, DB[18]crown-6 = dibenzo[18]crown-6) 超分子ローター構造の結晶内における flip-flop 運動による、秩序-無秩序型の分子性強誘電体の開発に成功している[1]。しかしながら、結晶内における分子回転運動は、回転分子周りの立体障害に大きく影響されるため、実際に結晶内での分子回転を実現するには困難を伴う。一方、結晶内での振り子運動は、分子回転運動に比べ立体障害の影響を受けにくく、実現はより容易である[2]。本研究では、1-naphtylamminium⁺ (1-NA⁺)と DB[18]crown-6 からなる超分子カチオンと Ni(dmit)₂ (dmit²⁻ = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) からなる結晶 (1-NA⁺)(DB[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (**1**)を合成し、単結晶 X 線構造解析と誘電率測定の結果を基に、結晶内振り子運動の詳細について検討したので報告する。

【合成】 (1-NA⁺)(BF₄)と DB[18]crown-6 を H 型セルの片側に、もう一方に (Bu₄N)[Ni(dmit)₂]を加えてアセトニトリルに溶解させ、1 週間、室温で静置することにより黒色針状の結晶 **1** を得た。結晶 **1** の組成は、単結晶 X 線構造解析と元素分析により決定した。

【結果】 図 1 に 300 K における *a* 軸方向から見た結晶 **1** の構造を示す。*ac* 面に平行な方向に、1-NA⁺と DB[18]crown-6 からなるカチオン層と [Ni(dmit)₂]からなるアニオン層が形成され、カチオン層とアニオン層が *b* 軸方向に交互に積層した構造を構築していた。カチオン層内では、1-NA⁺のアミノ基と DB[18]crown-6 の酸素原子間の水素結合を介し、超分子カチオン(1-NA⁺)(DB[18]crown-6)が形成されていた。この超分子カチ



オンが、 a 軸方向に一次元的なカラム構造を形成していた。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ アニオン分子は、 1-NA^+ 分子を分子面の両側から挟み込むように配列していた。結晶 **1** の 300 K における晶系と空間群はそれぞれ、*monoclinic*, $P2_1/m$ であった (表 1)。結晶 **1** の単結晶 X 線構造解析を 100 K で行ったところ、空間群が $P2_1$ となり対称性の低下が見られた。超分子カチオン部位の構造を検討したところ、300 K では 1-NA^+ 分子の分子面内に鏡映面が存在する。しかし、100 K では、 1-NA^+ と DB[18]crown-6 に傾きが生じることにより鏡映面が消失することが分かった (図 2)。超分子カチオン部位における温度因子の大きさと向きも考慮すると、この結晶内では、 1-NA^+ 分子の分子面外方向に対する振り子運動が示唆された。単結晶 X 線構造解析を 300 K から 100 K まで 20 K おきに行ったところ、この構造は 180 K から 220 K にかけて徐々に変化し、二次相転移であることが示唆された。

結晶 **1** の誘電率を、各軸方向に 300 K から 20 K の範囲において、交流電場の周波数を 1, 10, 100, 1000 kHz で測定したところ、各軸方向の誘電率の実部と虚部において、 1-NA^+ 分子の面外振り子運動に起因すると考えられる周波数に依存する誘電応答がみられた。磁化率の温度変化測定では、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の $S = 1/2$ スピンに起因するキュリーワイス的な挙動が見られた。

【参考文献】 [1] T. Akutagawa *et al.*, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 342. [2] T. Akutagawa *et al.*, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 520.

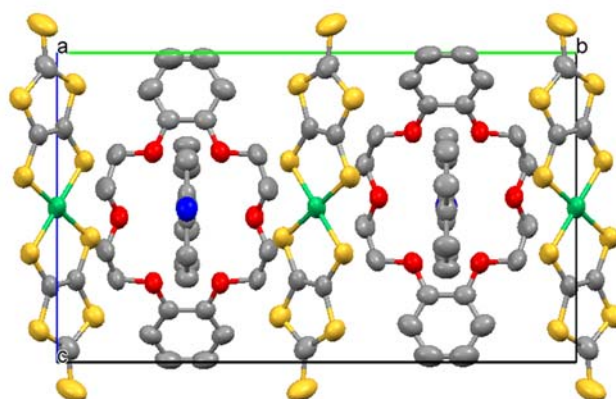


図 1 a 軸方向から見た結晶 **1** の構造。

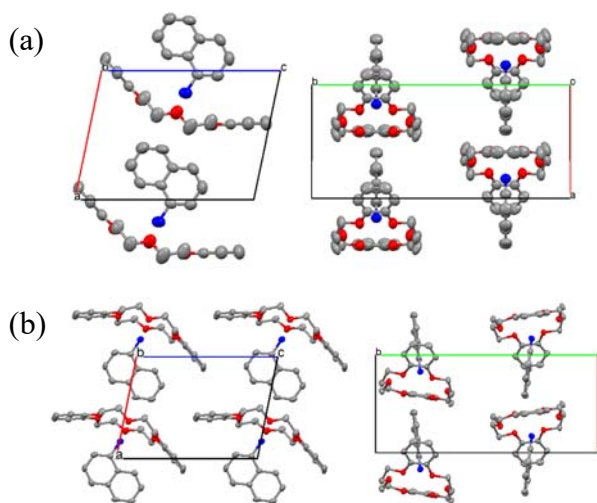


図 2 (a) 300 K および (b) 100 K における結晶 **1** 超分子カチオン構造。

表 1 結晶 **1** の構造パラメータ

Chemical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{NNiO}_6\text{S}_{10}$	
Formula weight	955.95	
Temperature / K	300	100
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/m$	$P2_1$
$a / \text{\AA}$	8.8274(11)	8.7352(10)
$b / \text{\AA}$	19.7846(19)	19.5930(17)
$c / \text{\AA}$	12.0539(11)	11.8860(11)
$\beta / ^\circ$	101.854(2)	101.338(4)
$V / \text{\AA}^3$	2060.3(4)	1994.6(3)
Z	2	2
$R (I > 2\sigma(I))$	0.0492	0.0448
wR (all data)	0.1551	0.1122
GOF	1.081	1.017
Flack		0.476(7)

Dy(III)イオンを内包した Preyssler 型 polyoxometalate による 誘電ヒステリシスの観測

(広島大院・理¹, 広島大 IAMR², 広島大キラル物性拠点³, 山口大院・理工⁴)
 ○丸山 莉央¹, 加藤 智佐都¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, 井上 克也^{1,2,3}, 綱島 亮⁴,
 西原 禎文^{1,2,3}

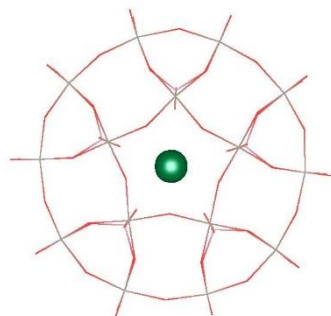
Observation of P-E hysteresis in Preyssler-type polyoxometalate including Dy(III) ion

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Institute for Advanced Materials
 Research, Hiroshima Univ.², Center for Chiral Science, Hiroshima Univ.³,
 Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ.⁴)
 ○Rio Maruyama¹, Chisato Kato¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, Katsuya Inoue^{1,2,3},
 Ryo Tsunashima⁴, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

【緒言】

マルチフェロイクスとは、強磁性・強誘電性・強弾性といった強的性質を2つ以上有しており、それぞれ間に交差相関をもつ物質群を指す。一般的に、これら強的物性は長距離秩序を伴うバルクな物性であり、例えば強磁性体では、磁気交換相互作用によってスピンの整列することで大きな自発磁化を発現する。一方、強磁性体を極限まで小さくすると、磁気異方性が熱エネルギーによって乱されるために常磁性体のような振る舞いを示す。このため、強磁性体には微小化の限界が存在する。この問題を解決する物質として1993年に単分子磁石が報告された^[1]。単分子磁石は一軸性の磁気モーメントを有し、2つの磁気状態間にエネルギー障壁が存在する。従って、ブロッキング温度より十分低い温度でスピンは凍結し、磁場によって磁化の反転が可能となる。当研究グループではこの単分子磁石のエネルギー構造に着目し、単分子で誘電ヒステリシスを示す物質開発を目指してきた。実際、Preyssler 型 polyoxometalates (POMs) に内包された Tb(III)イオンが POM 分子の内部空間を移動することで、長

Top view



Side view

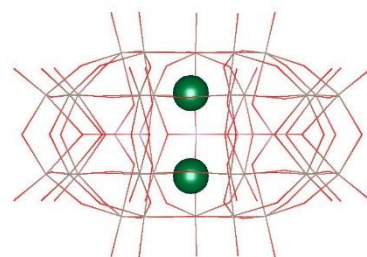


Fig. 1 POM 分子の構造。

距離秩序を伴わずに誘電ヒステリシスを示すことを見出した。一方で、Dy(III)イオンを内包した POM 分子は単分子磁石として振舞うことが報告されている^[2]。

そこで本研究では、Dy(III)イオンを内包した POM 分子についてその誘電特性を評価し、単分子で磁気・誘電ヒステリシスを共に発現する単分子マルチフェロイクスの開発を試みた。

【実験】

Dy(III)イオンを内包した POM 分子はすでに報告されている方法に従って合成し^[3]、単結晶 X 線構造解析により同定した。得られた試料について、低温 IR スペクトル測定、磁気測定、誘電率測定、温度・電場に対する分極測定を行い、物性を評価した。

【結果と考察】

Fig. 2 に Dy(III)イオンを内包した POM 分子の比誘電率(虚部)の温度依存性測定結果を示す。340 K 以下で明確な強誘電転移は見られなかったものの、200 K 以上の温度領域で周波数分散が観測された。この周波数分散は Tb(III)イオンを内包した系でも観測されており、発現温度領域もほぼ一致していることから、Dy(III)イオンが POM 分子の内部空間を移動しているものと示唆された。ここで、ピーク温度とその周波数からアレニウスプロットを作成すると、活性化エネルギーは

0.437 eV、10 Hz としたときのブロッキング温度は 203 K と見積もられた(Fig. 2 inset)。次に、電場に対する分極測定を行った。室温では誘電ヒステリシスが観測されたのに対し、温度低下に伴ってヒステリシスが小さくなり、自発分極の減少も観測された。以上の結果、Dy(III)イオンを内包した POM 分子が単分子で誘電ヒステリシスを示すことが示唆された。

当日はこれらの詳細な結果に加えて、他の測定結果も加えて単分子マルチフェロイクスについて議論する。

【参考文献】

- [1] R. Sessoli *et. al. Nature.*, 365, 141-143 (1993).
- [2] S. Cardona-Serra *et. al. J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14982-14990 (2012).
- [3] I. Creaser *et. al. Inorg. Chem.*, 32, 1573-1578 (1993).

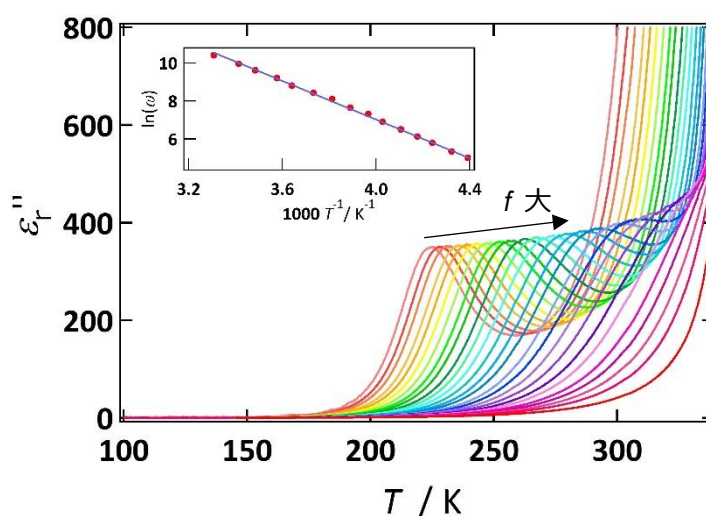


Fig. 2 Dy(III)イオンを内包した POM 分子の比誘電率(虚部)の温度依存測定結果。inset:アレニウスプロット。

エラグ酸溶液への光照射によるクロミズムの発現とその反応メカニズム

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

○徳富 尚志¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Chromism and Reaction Mechanism of Ellagic Acid Solution by Photo Irradiation.

(Graduate School of Engineering, Tohoku University¹, Institute of Multidisciplinary

Research for Advanced Materials, Tohoku University²)

○Hisashi Tokutomi¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 π 共役系分子であるエラグ酸は、主にラズベリーを始めとするベリー類に多く含まれるポリフェノール類で、抗酸化作用や抗癌性の作用を持つことが知られ (Figure 1)、抗癌剤としての研究が古くから活発になされている。機能性 π 電子材料の観点では、単結晶 X 線構造解析の結果から、 π スタック相互作用と水素結合相互作用が共存する興味深い分子系であると期待されるが、生理活性以外の基礎物性に関する知見はこれまで殆ど報告例が無い^[1]。本研究では、エラグ酸の THF 溶液が示す光反応についての検討を行った。光照射に伴うエラグ酸分子の構造変化に關与する官能基の同定から、光照射前後の分子構造に關する評価を行い、その反応メカニズムに關する考察を行った。

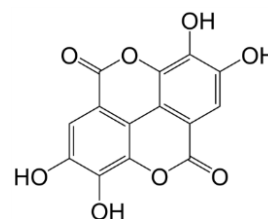


Figure 1. エラグ酸。

【実験】エラグ酸の THF 溶液の光照射時間に対する吸収スペクトル変化を評価した。濃度 250 μM のエラグ酸の THF 溶液を調整し、365 nm の紫外光を照射した。吸収スペクトルは、光照射したエラグ酸溶液を 30 分毎にサンプリングし、希釈する事で測定を行った。原料のエラグ酸および光照射後のサンプルの ¹H NMR 測定は、NMR チューブに直接光照射を行う事で測定した。

【結果・考察】エラグ酸の THF 溶液に光照射すると、溶液の色が無色透明から黄色へと変化し、それに対応した吸収スペクトルの変化が観測された (Figure 2)。光照射に伴い、エラグ酸の極大吸収波長である 367 nm のピークが減少し、新たに 403 nm に吸収極大を有するピークが出現した。

また、このスペクトル変化は 373 nm に等吸収点を有しており、光照射による化学平衡を伴う構造変化の存在が示唆される。新たに出現するピークはレッドシフトしている事から、HOMO-LUMO ギャップの減少が示唆される。403 nm のピーク強度を時間に対してプロットすると、およそ 300 分でその吸収強度が飽和する事がわかった。

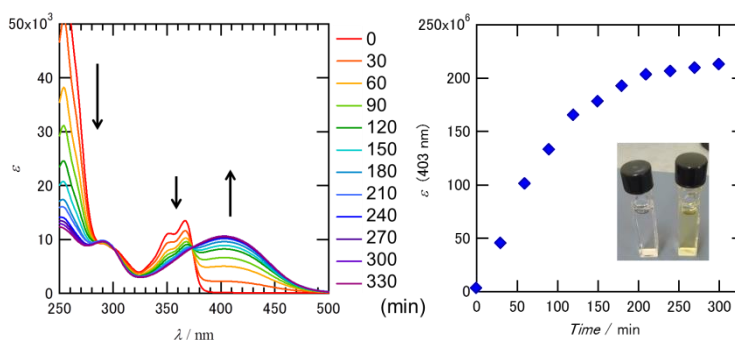
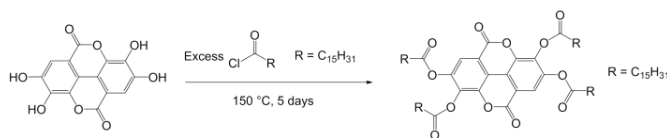


Figure 2. 光照射時間に伴う UV-vis スペクトル変化(左)および 403 nm のピーク強度の計時変化(右)。

構造変化に関与する官能基を同定するために、エラグ酸末端の水酸基を全てエステル化した誘導体を既報に従って収率75%で合成した (Scheme)^[2]。分子構造は、



Scheme. エラグ酸エステル体の合成。

¹H NMR および元素分析により同定した。エステル誘導体の THF 溶液に対する光照射前後の吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。エラグ酸のエステル体は、光照射前後で吸収スペクトルに変化が現れなかったことから、エラグ酸の光照射による構造変化はエラグ酸分子末端の水酸基が関与していることが明らかとなった。光照射後のエラグ酸の ¹H NMR 測定を行った結果を Fig. 4 に示す。青いスペクトルが原料、赤いスペクトルが光照射後のスペクトルに対応している。光照射前では、7.4 ppm 付近に芳香族プロトンに由来するピークが出現し、光照射後では 7.2 および 7.5 ppm に分裂した。また、9.0 および 10.3 ppm 付近の水酸基に由来するピークは、光照射により 9.3 および 9.5 ppm へとシフトした。¹H NMR から、光照射により 2 つの水素原子が酸化されてキノン構造を形成し、且つ対称性が低下した分子構造の形成が示唆された。

以上の結果を元に、光照射による反応メカニズムについて考察した。エラグ酸は、キノン-ヒドロキノン対と同様な電子-プロトン移動過程を伴う状態変化が予想される (Figure 5)。キノン-ヒドロキノン対の場合、2 電子-2 プロトン移動過程による相互変換が可能であるが、エラグ酸の場合 4 電子-4 プロトン移動過程を伴う構造変化が予想される。また、中間状態には非常に複雑なラジカル種が存在すると予想される。¹H NMR スペクトルの結果から、光酸化反応に於ける 2 電子-2 プロトンが関与するキノン構造の形成が示唆される。反応後の分子構造について、更に詳しい評価結果を報告予定である。

【参考文献】

- [1] Wang, Hong, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4442.
 [2] J. Billard, et al. *J. Phys. France*, **1989**, 50, 539.

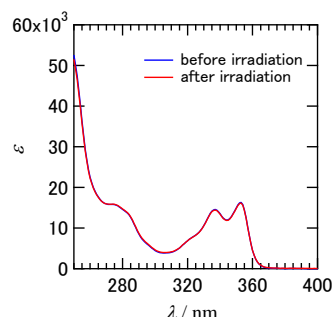


Figure 3. エラグ酸エステル体における光照射前後の UV-vis スペクトル。

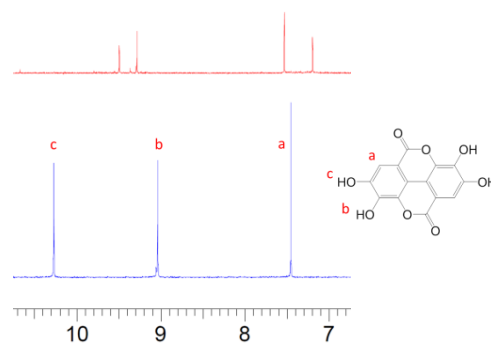


Figure 4. エラグ酸の光照射前(下)、光照射後(上)の ¹H NMR スペクトル。

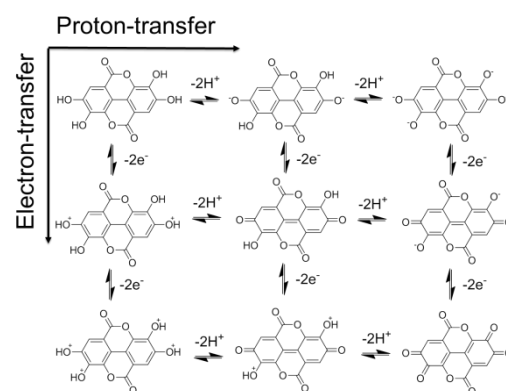


Figure 5. エラグ酸の酸化反応メカニズム。

2P057

計算と実験の連携によるピリジンシリカ細孔表面に形成された 金属錯体の電子状態解析とその制御

(豊田中研)○白井 聡一・後藤 康友・前川 佳史・脇 稔・稲垣 伸二

Analysis and control of electronic state of Ru- and Re-complexes formed on surface of BPy-PMO: interplay between computation and experiments.

(TCRDL) Soichi Shirai, Yasutomo Goto, Yoshifumi Maegawa, Minoru Waki and Shinji Inagaki.

shirai[at]mosk.tytlabs.co.jp (送信時は[at]を@に変更)

【緒言】 メソ多孔有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica, PMO) は、メソサイズの細孔が規則正しく配列した多孔構造と有機基が均一かつ密に導入された細孔壁を併せ持つ多孔性材料である[1]。細孔壁に導入される有機基は、対応する前駆体より PMO を合成することにより、任意に選択できる。この特徴を活かし、最近、2,2'-ピリジン (bpy) を有機基とする PMO (BPy-PMO) が合成された (Figure 1) [2]。BPy-PMO は、細孔表面における錯形成により多彩な機能を細孔に付与可能なことから、多孔構造との組み合わせによる従来に無い機能性材料の創出が期待されている。BPy-PMO 細孔表面に形成された金属錯体は、その配位子のひとつが PMO の bpy 有機基となるため、Si-C 結合を介して細孔表面 (シリカ骨格, SiOH 基, 有機基など) から電子的影響を受ける (Figure 2)。それによる電子状態の変化を解明・制御することは、高機能化の鍵となりうる。細孔表面錯体の電子状態は、種々の置換基を導入した均一系錯体との吸収スペクトルの比較により推定しようが、そのためにはまず均一系錯体における置換基と電子状態の相関を明らかにしておく必要がある。そこで、本研究では BPy-PMO 細孔表面での形成が確認されている $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ および $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ について、bpy 配位子に置換基 X を導入した錯体 (Figure 3) の量子化学計算を行い、金属-配位子間電子移動 (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT) 遷移の吸収波長に対する X の影響を理論的に解析した。

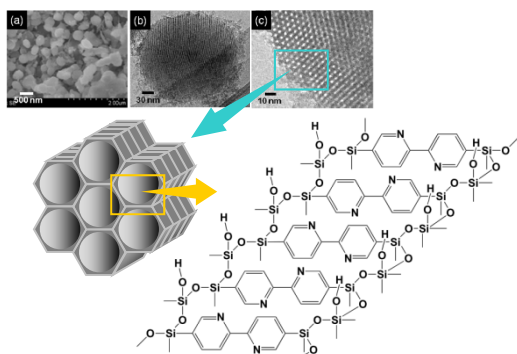


Figure 1. Schematic image of BPy-PMO.

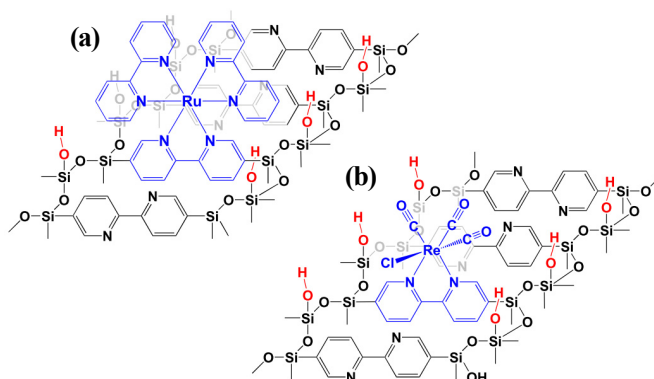


Figure 2. Schematic images of (a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and (b) $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ formed on the pore-wall of BPy-PMO.

【計算の詳細】 Figure 3 に示す錯体について、B3LYP を汎関数とする分子構造を最適化後、TDDFT を用いて励起状態を計算した。TDDFT の汎関数として、 $[\text{Ru}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (以下 **RU**) では B3LYP、 $\text{Re}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (以下 **RE**) では CAM-B3LYP を用いた。また、基底関数系として Ru および Re には def2-TZVPP、それ以外の原子

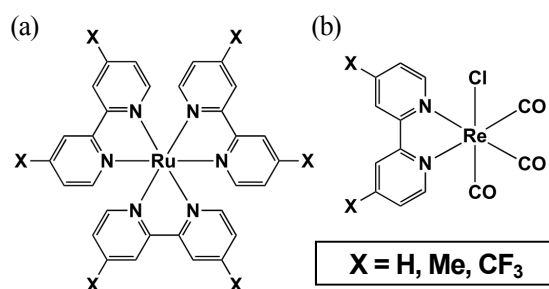


Figure 3. Calculated complexes: (a) $[\text{Ru}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})_3]^{2+}$ (**RU**) and (b) $\text{Re}(4,4'\text{-X}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ (**RE**).

に def2-SVP を用いた。励起状態の計算では、分極連続体モデル (PCM) を用い、溶媒 (アセトニトリル) の影響を考慮した。全ての計算は汎用プログラム Gaussian09 を用いて行った。

【結果および考察】 RU では S_7 および S_8 、RE では S_2 が比較的高い振動子強度を有することから、これらが実験スペクトルの最も長波長側に現れる吸収帯に対応すると考えられる (Table 1)。RU では $X=Me$, CF_3 とも $X=H$ より長波長化しているのに対し、RE では $X=Me$ の場合に短波長化している。すなわち、 X の MLCT 吸収波長に対する影響は錯体によって異なった。これらの状態の主配置を解析した結果、RU の S_7 , S_8 には HOMO を除く HOMO-2 から LUMO+2、RE の S_2 には HOMO-1 および LUMO の関与が示唆された。これらの占有軌道は Ru もしくは Re 上、空軌道は $4,4'$ - X_2bpy 上に分布している (Figure 4)。よって、RU の S_7 , S_8 、RE の S_2 は MLCT 励起状態と解釈できる。分子軌道の準位を解析した結果、RU ($X=Me$, CF_3) および RE ($X=CF_3$) では、占有軌道の (相対的な) 上昇もしくは空軌道の低下によって占有軌道と空軌道とのギャップが $X=H$ より縮小するのにに対し、RE ($X=Me$) では空軌道の上昇が支配的となり、ギャップが拡大している (Table 2)。これらのギャップの変化は、吸収波長の計算値とよく対応する。以上より、2 種類の錯体について、 X が MLCT 遷移の吸収波長に与える影響と、その機構を予測できた。現在、 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ の 1 つの bpy にのみ X を導入した $[Ru(X_2bpy)(bpy)_2]^{2+}$ の計算も進めている。また、計算結果と実験との対応から、BPy-PMO 細孔表面金属錯体の電子的性質を制御する方法についても検討を進めており、当日はこれらを合わせて発表する。

【謝辞】 本研究は ACT-C (JST) の支援を受けて実施した。

【参考文献】 [1] (a) Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611. (b) Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *Nature* **2002**, 416, 304.
[2] Waki, M.; Maegawa, Y.; Hara, K.; Goto, Y.; Shirai, S.; Yamada, Y.; Mizoshita, N.; Tani, T.; Chun, W. J.; Muratsugu, S.; Tada, M.; Fukuoka, A.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4003.

Table 1. Calculated absorption wavelength in nm of RU and RE. Calculated oscillator strengths are in parentheses. Solvent effect of acetonitrile was involved utilizing PCM.

Excited State	X=H	X=Me	X=CF ₃
RU S_1	494.6 (0.002)	505.3 (0.002)	502.6 (0.003)
S_2	491.9 (0.000)	501.3 (0.000)	501.8 (0.000)
S_3	491.8 (0.000)	501.2 (0.000)	501.7 (0.000)
S_4	459.0 (0.000)	469.3 (0.000)	465.0 (0.001)
S_5	456.2 (0.017)	467.6 (0.023)	460.4 (0.016)
S_6	456.2 (0.017)	467.5 (0.022)	460.3 (0.016)
S_7	434.9 (0.125)	446.0 (0.145)	438.1 (0.148)
S_8	434.9 (0.125)	446.0 (0.145)	438.0 (0.148)
RE S_1	381.9 (0.004)	373.2 (0.005)	437.5 (0.005)
S_2	365.2 (0.093)	358.5 (0.106)	411.8 (0.104)

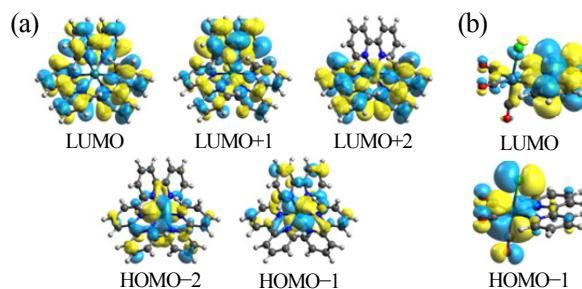


Figure 4. Calculated molecular orbitals of (a) RU and (b) RE ($X=H$ species are employed as examples).

Table 2. Calculated molecular orbital energy levels of RU and RE. The values are in eV.

orbital	X=H	X=Me	X=CF ₃
RU LUMO+2	-2.68	-2.55 (+0.13)	-3.23 (-0.55)
LUMO+1	-2.68	-2.55 (+0.13)	-3.23 (-0.55)
LUMO	-2.81	-2.68 (+0.13)	-3.36 (-0.55)
HOMO-1	-6.32	-6.10 (+0.22)	-6.84 (-0.52)
HOMO-2	-6.32	-6.10 (+0.22)	-6.85 (-0.53)
RE LUMO	-1.45	-1.37 (+0.08)	-1.98 (-0.53)
HOMO-1	-7.30	-7.26 (+0.04)	-7.41 (-0.11)

IV-SFG 法を用いたイオン液体／電解質水溶液界面構造の 電解質濃度依存性に関する研究

(東工大・物質理工¹・京大院・工²) ○大橋光浩¹、岩橋崇¹、西直哉²、大内幸雄¹

IV-SFG studies on electrolyte concentration dependence of the interface structure of ionic liquid/electrolyte aqueous solution

(Tokyo Tech.¹・Kyoto Univ.²)○M. Ohashi¹, T. Iwahashi¹, N. Nish², Y. Ouchi¹

【研究背景】

イオン液体は常温で液体相を示す塩の総称であり、従来の分子液体には見られない興味深い性質を示す。例えばカチオン・アニオンを適切に選択することにより、様々な分子液体と液体／液体界面を形成することが知られており、液液抽出や二相系触媒、ナノ粒子合成の反応場構築に向けた活発な応用研究が進められている。垣内らはこれらイオン液体の液体／液体界面研究に関連して早くからイオン液体／電解質水溶液界面の電気二重層の熱力学手考察に取り組み¹⁾、1-methyl-3-methylimidazolium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide([C₈mim][PFSA]) (図 1)と[C₈mim]Cl 電解質水溶液との界面において、Cl⁻の界面過剰量の電解質濃度依存性が界面張力の変化として現れることを示した。この結果は当該界面での電気二重層構造の変化を示唆しているが、この系に存在するほかの化学種の変化については不明のままであり、微視的な構造を考察するまでには至っていない。

本研究では赤外可視和周波発生振動分光法(IV-SFG)を用いて[C₈mim][PFSA]／[C₈mim]Cl 電解質水溶液の界面構造の[C₈mim]Cl 電解質濃度依存性を調べた。また Gouy-Chapman-Stern(GCS)モデルを当該界面に援用して計算を行い、実験結果との比較を行った。

【実験】

IV-SFG 法は可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{IR})を界面に入射した際に発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を観測する手法であり、観測される和周波光の強度は次式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2, \quad A_q \propto N_s \langle \beta_q \rangle$$

ここで χ_{NR} 、 ω_q 、 Γ_q はそれぞれ非線形感受率の非共鳴項、 q 番目の基準振動数、減衰定数であり、 A_q 、 N_s 、 $\langle \beta_q \rangle$ は振幅強度、界面数密度、超分極率の配向平均を表す。イオン液体/水溶液界面の IV-SFG 測定用光学系セットアップは文献 2 と同様である。本研究では予め調整した[C₈mim]Cl 水溶液を外部から注入し、液体セル内の水溶液濃度を 0、0.001、0.01、0.1、0.5 M と変化させた際の IV-SFG スペクトル変化を評価した。

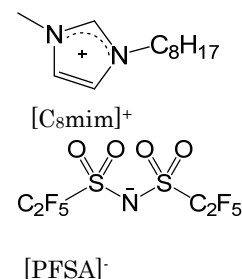


図 1 [C₈mim] [PFSA] の構造

【結果と考察】

前回³⁾の発表では、IV-SFGの実験結果から求めた電解質濃度増加に伴う[PFSA]⁻の界面数密度 N_{PFSA} 減少と、垣内らが求めた Cl^- の界面過剰量 $\Gamma_{\text{Cl}}^{\text{W}}$ 増加の電解質濃度依存性の間に以下の関係を見出した。

$$dN_{\text{PFSA}} = k_{\text{exp}} d\Gamma_{\text{Cl}}^{\text{W}} \quad (1)$$

ここで k_{exp} は概ね一定であり値は-0.77と求まるが、これは水溶液側の Cl^- の界面過剰量の単位量の増加に対して[PFSA]⁻が0.77減少するという描像に対応する。

続いて界面構造への理解を深めるため、水溶液側にGCS電気二重層モデル、イオン液体側にOldhamモデル⁴⁾を用いた理論解析を行った。結果を図2に示す。まず、 Cl^- の界面への特異吸着を考慮しない条件では、文献1に比べて Cl^- 界面過剰量が非常に小さく見積もられた。実験結果と理論計算の差を補正するため、図2に示すとおり、 Cl^- の特異吸着を導入した。イオン液体のバルク中においてイミダゾリウム系カチオンと Cl^- が特異的な配置関係を好んでとるという第一原理計算結果を考えると(図3)⁵⁾、 $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ と Cl^- 間の相互作用によって Cl^- が界面に特異的に吸着している可能性も十分考えられる。

次に計算で求めた Cl^- 界面過剰量と[PFSA]⁻界面数密度の増減の比 $dN_{\text{PFSA}}/d\Gamma_{\text{Cl}}^{\text{W}} = k_{\text{calc}}$ を実験結果と比較した(図4)。測定濃度範囲すべてにおいて $|k_{\text{calc}}| < |k_{\text{exp}}|$ となった。すなわち今回の計算に用いたモデルでは界面特異吸着を導入しても界面における[PFSA]⁻の減少を上手く記述できないことが示された。

一連の実験結果と計算結果の差異は今回用いたOldhamモデルにおけるイオン液体の非圧縮性という仮定に起因すると考えられ、イオン液体/電解質水溶液界面を記述するためにはイオン液体の圧縮性を考慮してモデル立てを行う必要があることが示唆された。

【参考文献】

1. T. Kakiuchi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**(2004)4445
2. T. Iwahashi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010)12943
3. M. Ohashi *et al.* 2015年分子科学討論会 2P058
4. K.B. Oldham *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **613**(2008), 131
5. Mario G. Del Popolo *et at.* *J. Phys. Chem. B*, **109**(2005), 5895

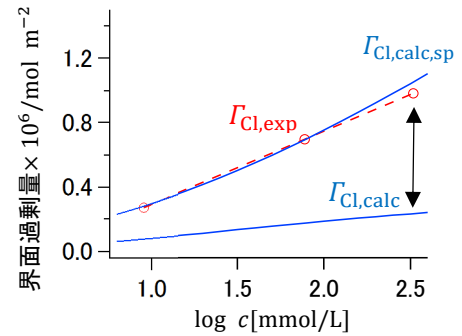


図2 界面過剰量の実験値と計算値の比較

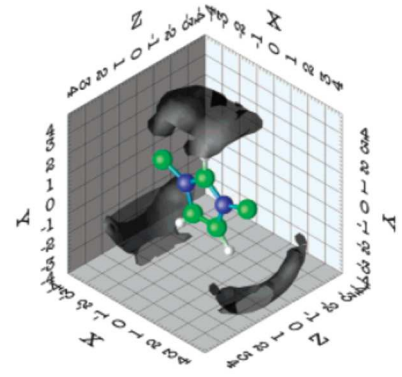


図3 イミダゾール環-Cl間の特異的な空間分布⁵⁾

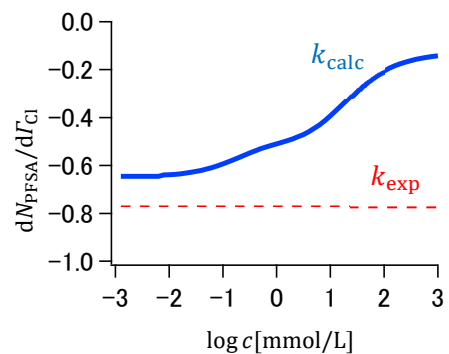


図4 界面におけるイオン種の増減の実験および計算による比較

2P059

IV-SFG 法を用いたイオン液体/Pt 電極界面構造の Li⁺添加効果に関する研究(II)

(東工大・物質理工¹, 関西大・生命化学工², 上海大学・化学系³)

○三輪 祐次郎¹, 岩橋 崇¹, 酒井 康成¹, 山縣 雅紀², 石川 正司², 周 尉³, 大内 幸雄¹

Li⁺ Addition Effect on Ionic Liquid/Pt Electrode Interfacial Structure (II)

(Tokyo Tech.¹, Kansai Univ.², Shanghai Univ.³)

○Yujiro Miwa¹, Takashi Iwahashi¹, Yasunari Sakai¹, Masaki Yamagata², Masashi Ishikawa²,

Wei Zhou³, Yukio Ouchi¹

[序]

イオン液体は常温で液体相を示す塩であり、広い電気化学窓、難燃性、難揮発性など従来の分子液体にはない特徴を数多く有していることから、リチウムイオン電池等への応用が期待されている¹⁾。

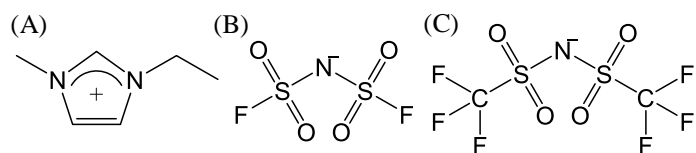


Fig.1 (A)[C₂mim]⁺, (B)[FSA]⁻, (C)[TFSA]⁻の構造式

電気化学反応は電解液/電極界面で起こるため、界面構造の理解は更なるデバイス開発のために不可欠であるといえる。そのため我々は表面・界面選択的な赤外-可視和周波発生振動分光法(IV-SFG 法)を用いて、イオン液体/Pt 電極界面の Li⁺添加効果について検討してきた。前回²⁾はリチウムイオン電池の電解液として特に期待されている 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide([C₂mim][FSA];Fig.1)を用い、[FSA]⁻の電極表面からの脱離が Li⁺との相互作用によって抑制されることを報告した。今回は[C₂mim][FSA]とは異なる電気化学的挙動が報告されているイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₂mim][TFSA];Fig.1)を用いて³⁾IV-SFG 測定を行った。

[理論]

IV-SFG 法は、赤外光(ω_{IR})と可視光(ω_{vis})を照射して発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を測定する手法である。この現象は二次の非線形光学過程であるため、和周波光は反転対称性を欠く表面・界面からのみ生じる。その際、Fig. 2 に示すように赤外光のエネルギーが分子の振動励起のエネルギーと一致したときのみ、和周波光の共鳴増大がみられる。

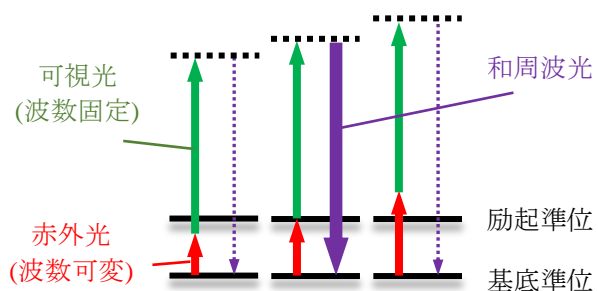


Fig. 2 IV-SFG 法のエネルギーダイアグラム

したがって入射赤外光の波数を掃引しながら和周波光を測定することで、バルク相に左右されない界面選択的な振動スペクトルを得ることができる。和周波光の強度は二次の非線形感受率の非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} からなる以下の式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |\chi_{\text{NR}}e^{i\Delta\theta} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}}e^{i\Delta\theta} + \sum_q \frac{\chi_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで χ_q 、 ω_q 、 Γ_q 、は q 番目の基準振動モードの実効非線形感受率、共鳴周波数、減衰定数、 $\Delta\theta$ は非共鳴項と共鳴項との位相差である。

[実験]

電解液には[C₂mim][TFSA]単体と、[C₂mim][TFSA]に Li[TFSA]を濃度 0.45 M 添加した電解液を用意した。作用電極・対電極は Pt、参照電極は Ag/AgCF₃SO₃を用いた。IV-SFG 測定は電極電位を一定に保ち、定常状態になったことを確認した後に行った。

[結果と考察]

Fig.3 に[C₂mim][TFSA]/Pt におけるリニアスイープボルタンメトリー(LSV)とサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果を示す。LSV (Fig.3A)から Li⁺塩添加により還元電流の立ち上がる電

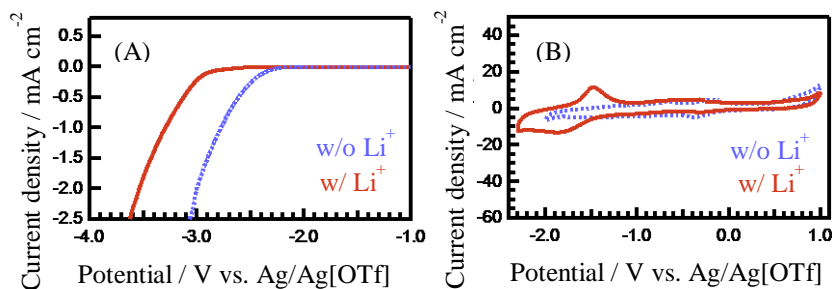


Fig.3 [C₂mim][FSA]/Pt の(A)LSV, (B)CV

位が負電位側にシフトしており、イオン液体の還元分解反応が妨げられていることが確認された。一方、Li⁺塩を添加した系では電気化学窓内の CV (Fig.3B)において、負電位側にリチウムによる UPD (under potential deposition)と考えられる酸化還元対が観測された⁴⁾。

Fig. 4 に[C₂mim][TFSA]/Pt 電極界面の IV-SFG スペクトルを示す。1140、1220、1250 cm⁻¹付近のピークはそれぞれ[TFSA]⁻の SO₂対称伸縮振動(SO₂-ss)、CF₃反対称伸縮振動(CF₃-as)、CF₃対称伸縮振動(CF₃-ss)に帰属された。Li⁺なしの場合(A)、電位を負に掃引するにつれて SO₂-ss のピーク強度が減少した。これは電極表面の[TFSA]⁻の数密度減少・配向変化が原因と考えられる。一方、CF₃-as のピーク強度は負電位側で増加し、電気化学窓を超えた -3.0 V でもピークが存在し続けた。これは拡散層に存在する[TFSA]⁻由来であると考えられる⁵⁾。Li⁺ありの場合(B)、-2.0 V でも SO₂-ss のピーク強度が減少しなかった。これは Li⁺との相互作用による[TFSA]⁻の電極表面からの脱離抑制を示唆する。この結果は[C₂mim][FSA]/Pt の場合と類似しており、Pt 電極表面において[FSA]⁻と[TFSA]⁻で同様の吸着構造をとると解釈される。一方、GC 電極において[FSA]⁻と[TFSA]⁻では異なる電極表面構造が指摘されており³⁾、Li⁺添加系での電極界面構造には電極依存性が強く存在することが分かった。

[参考文献]

1. H. Sakaebe, *et al.*, *Electrochem. Comm.*, **5**, 594, (2003).
2. Y. Miwa, *et al.*, 2015 年分子科学討論会 2P059
3. M. Yamagata, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **110**, 181, (2013).
4. W. Rahmat *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 12293, (2009).
5. W. Zhou, *et al.*, *Electrochem. Comm.*, **12**, 672 (2010).

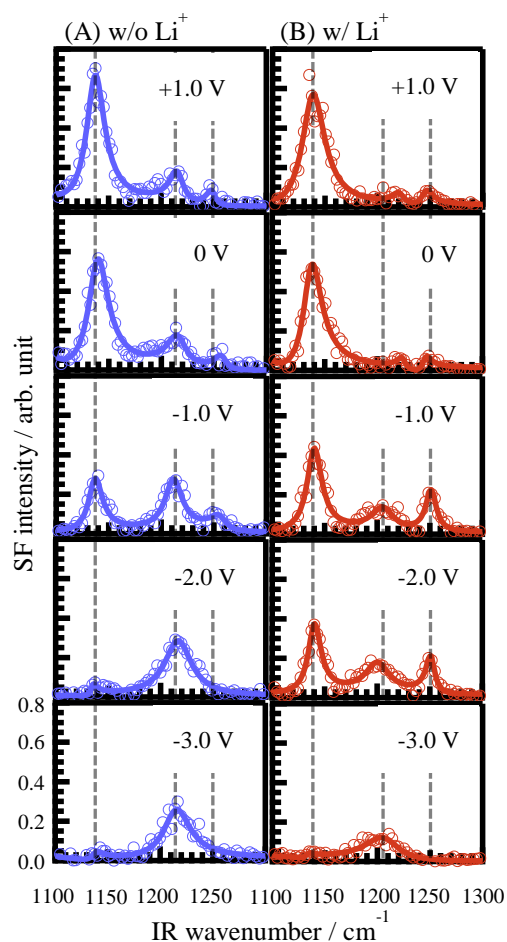


Fig.4 [C₂mim][TFSA]の IV-SFG スペクトル

2P060

アルカリ原子インターカレーションによるグラフェンプラズモン励起機構

(京大院理¹、Institut za fiziku²、Institut Ruđer Bošković³) ○田中 駿介¹、渡邊 一也¹、
Marin Petrović²、Marko Kralj²、Predrag Lazić³、杉本 敏樹¹、松本 吉泰¹

Mechanism of plasmon excitation in alkali-intercalated graphene

(Kyoto Univ.¹、Institut za fiziku²、Institut Ruđer Bošković³) ○S. Tanaka¹、K. Watanabe¹、
M. Petrović²、M. Kralj²、P. Lazić³、T. Sugimoto¹、Y. Matsumoto¹

【序】

近年、グラフェン(Gr)の高い光吸収効率等の光学特性が注目を集めており、Grを太陽電池の電極等の可視光を利用したデバイスの材料として用いる研究も盛んに行われている。特に、Gr中の電子の集団運動励起に対応するGrプラズモン励起は電磁波をGrに閉じ込めることができ、周辺の原子・分子の光学応答の増大につながることを期待されている。しかし、これまで光照射によるGrプラズモンの観測は遠赤外~中赤外の比較的エネルギーの低い領域に限られていた。可視光領域でGrプラズモン励起を行うためには、Grに1.0 eV以上の電子供与をする必要がある。しかし、このような強い電子供与は一般に用いられる電界効果を利用した方法では難しく、Grプラズモンの可視光領域での励起は未だに観測されていない。

このような問題を解決する方法としてアルカリ原子曝露が挙げられる。Cs原子やLi原子を遷移金属上のGrに曝露すると、それらの原子はGrと金属の間に侵入し、これに伴いアルカリ原子からグラフェンに電子移動がおこり、1.0 eV以上の電子供与を引き起こすことが知られている[1]。そこで、アルカリ原子曝露により強く電子供与されたGrにおいてGrプラズモン励起が観測されるのか興味を持った。試料として遷移金属上のGrのモデル系として盛んに研究が行われているIr(111)上のGrを選び、Cs原子をIr(111)上のGrに曝露することで可視光領域に共鳴吸収帯が現れることを観測し、これまで報告してきた[1]。今回は、その光学応答の起源を明らかにするため新たにLi原子を曝露し、さらに入射角度依存性について測定を行った。

【実験】

実験は超高真空中($< 4 \times 10^{-8}$ Pa)で行い、Grの作製は既報のIr(111)単結晶表面にエチレンを用いた化学気相成長法を用いた[2]。Gr層の形成は低速電子線回折(LEED)のモアレパターンにより確認した。この表面に室温でCs原子とLi原子をそれぞれ曝露した。図1に光学測定系の模式図を示す。ハロゲンランプを用いた定常光反射スペクトル(1.8 ~ 2.6 eV)測定をアルカリ原子曝露と同時に行い、アルカリ原子がIr基板とGrの間に侵入することに伴う反射スペクトル変化を観測した。

【結果と考察】

定常状態反射率変化の測定結果からCs原子とLi原子それぞれの曝露に伴い1.8 ~ 2.3 eV

領域に吸収帯が観測され、その吸収帯は両アルカリ原子の曝露時間の増加につれて高エネルギー側にシフトしながら線幅が狭くなることが分かった。Cs 原子曝露の場合において、その吸収強度は非常に強く、約 20 %近い吸収が観測された。アルカリ原子に依らず、ほとんど同じエネルギー領域に吸収帯が観測されたことから、このような特異な応答を与える要因は Gr の光学応答であると考えている。特に、その吸収強度の強さと約 0.1 eV の狭い線幅という特徴から Gr プラズモンポラリトンであると考えている[3]。

Gr プラズモンが励起されるためにはアルカリ原子による電子供与に加えて、光とプラズモンの運動量不整合が補償される必要がある。Ir(111)上の Gr については Ir と Gr の格子不整合に起因する周期的な構造変調(モアレ構造)が存在することが分かっており[2]、このモアレ構造が二次元回折格子として働くことで運動量整合を満たしているという可能性を考えた。そこで、周期的に光学伝導度に変調された Gr が存在する界面での電磁波の境界条件を解くことで[4]、Gr プラズモンの共鳴条件とスペクトル形状のシミュレーションを行い、共鳴吸収帯の形状を再現することができた。

さらに、Cs 原子曝露に伴う反射率変化スペクトルの入射角度依存性を測定したところ、入射角度を大きくするほどその吸収帯の強度が大きくなることが分かった。通常の Gr プラズモン励起は Gr シートに平行な電場が電荷の粗密波を誘起するのに対して、アルカリ原子がインタカレートされた Gr では Gr シートに垂直な電場が Gr 面内に電荷の粗密波を誘起していることを示唆している。このことから次のような励起機構を考えた。モアレ構造が存在することで電場の基板垂直成分によって Gr 中に誘起される電荷はモアレ構造の周期性を持った電荷の粗密波とみなすことができ、この粗密波が Gr プラズモンの固有振動と共鳴するとその光学応答が増大するというものである。

これらの結果に加えて、超短パルス光を用いた時間分解反射率測定も行い、この吸収帯の時間領域での光学応答とそれに続く表面フォノンによる共鳴吸収帯の変調を観測した。当日はその結果も加えて我々が発見したアルカリ原子がインタカレートされた Ir(111)上の Gr の特異的な光学応答について議論する。

【参考文献】

- [1] 田中駿介ら, 第 9 回分子科学討論会 1C02
- [2] M. Petrovic, *et al.*, *Nature Communications*, **4**, 2772, (2013).
- [3] F. J. G. D. Abajo, *et al.*, *ACS Photonics*, **1**, 135, (2014).
- [4] Bludov, *et al.*, *Int. J. Mod. Phys. B*, **27**, 1341001 (2013).

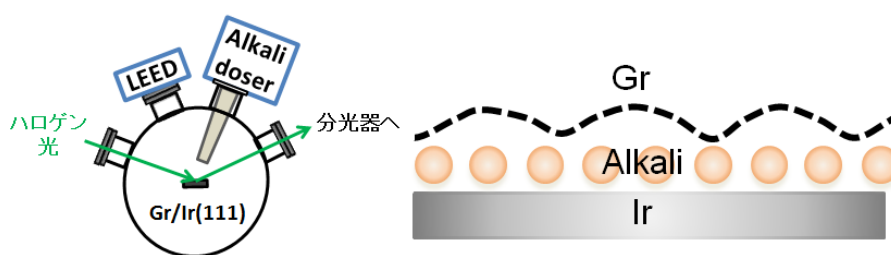


図 1 光学測定系と実験試料の模式図