

(日大文理) 鈴木浩一・○坂本優子・浅地哲夫

【序論】アルキルアンモニウム RNH_3^+ を陽イオンとし、 $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$ という組成を持つ層状ペロブスカイト型化合物は、有機層と無機層とが交互に積層した結晶構造を持っており、構造化学や磁気化学の立場から多くの研究が行なわれている。我々のグループも、これまでに陽イオンに 4-Chloroanilinium ($4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$) をもつ層状ペロブスカイト型化合物 $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ 、 $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ および $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ の構造および磁気転移に関する研究を行なっている[1]。さらに我々は、この $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$ を陽イオンとしてもつ Cd 塩が、塩酸あるいは臭化水素酸の濃度の違いにより、組成の異なる化合物を生成することを見出したので報告を行なう。濃塩酸あるいは濃臭化水素水溶液から結晶化したものは、 $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{CdCl}_5$ (以下、CA3CC と略記する) あるいは $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)_3\text{CdBr}_5$ (CA3CB) であることが、石川により報告されているが[2]、希塩酸あるいは希臭化水素水溶液からは、層状ペロブスカイト型化合物と考えられる $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ (CA2CC) あるいは $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CdBr}_4$ (CA2CB) が得られた。本研究では、これらの化合物の ^{35}Cl NQR 測定により、結晶構造と陽イオンダイナミクスについての知見を得ることを試みた。

【実験】多結晶試料 CA2CC および CA3CC は、それぞれ $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$ と CdCl_2 をモル比 2:1 で含む水溶液および濃 HCl 水溶液から溶媒をゆっくり蒸発させることにより得られた。粉末 X 線回折は RIGAKU 製 RINT2100S を用いていずれの化合物についても室温にて、DTA 測定は当研究室製の DTA 装置を用いて CA2CC については 90 K から 374 K の温度範囲で、CA3CC については

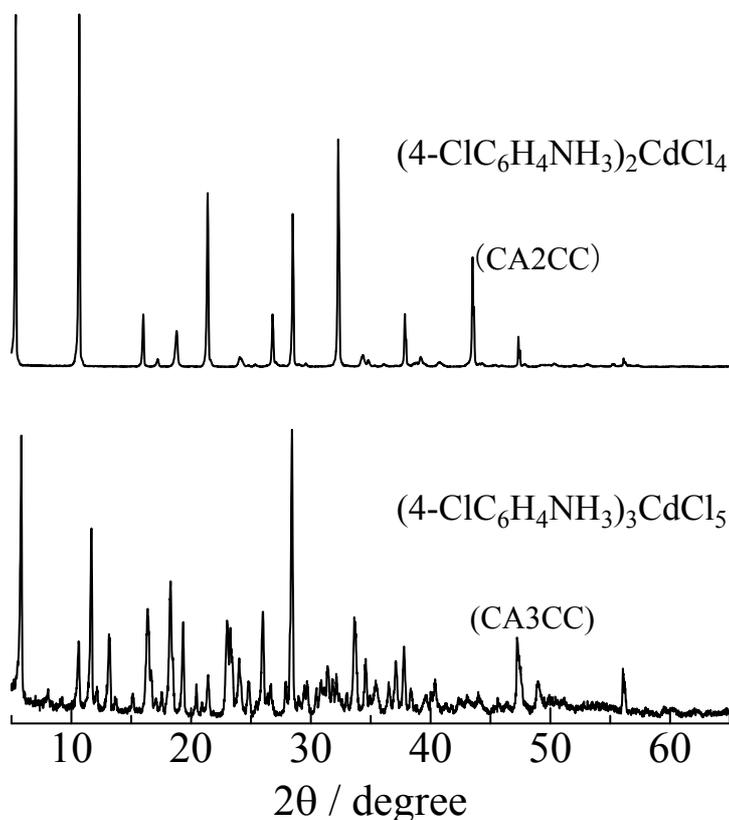


図 1. CA2CC および CA3CC の粉末 X 線回折パターン

100 Kから300 Kの温度範囲で、 ^{35}Cl NQR 測定は当研究室製の NQR 分光器を用いてCA2CCについては4 Kから300 Kの温度範囲で、CA3CCについては77 Kから300 Kの温度範囲で行なった。CA2CB およびCA3CBについても同様に合成し、同様の測定を行なった。

【結果・考察】CA2CCの粉末X線回折パターンは、層状構造に特有な回折パターンを示したが、CA3CCについてはそれと明らかに異なる結果が得られた(図1)。昇温方向でのDTA測定からは、いずれの化合物も、測定した温度範囲で熱異常が観測されなかった。 ^{35}Cl NQR 測定からは、CA2CCでは1本の共鳴線が、CA3CCでは3本の共鳴線が観測された(図2)。粉末X線回折および ^{35}Cl NQR 測定から、CA3CCが単なるCA2CCと4-ClC₆H₄NH₃Clとの混合物でないことが明らかになった。また、 ^{35}Cl NQR スピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化は、いずれの共鳴線についても、格子振動の寄与のみで解釈することができた。発表ではさらにCA2CB およびCA3CBの測定結果も踏まえて、これらの化合物の構造と陽イオンダイナミクスについて考察する。

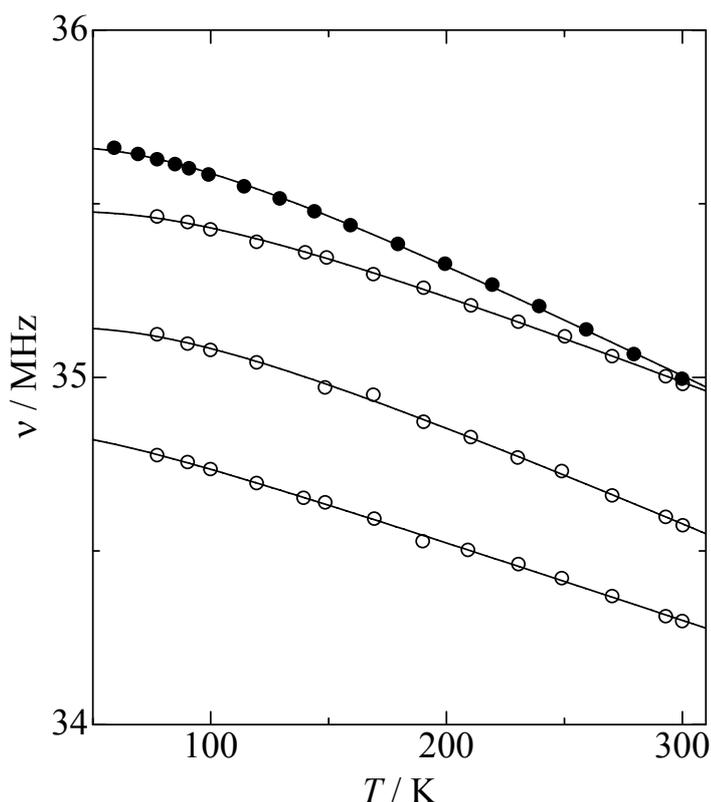


図2. CA2CC(●)およびCA3CC(○)の ^{35}Cl NQR 周波数の温度変化

【謝辞】本研究は、平成15年度日本板硝子材料工学助成会研究助成、日本大学文理学部自然科学研究所共同研究、日本大学ハイテク・リサーチ・センタープロジェクトおよび日本大学学術研究助成金(奨励研究)に基づいて行なわれたものであり、ここに感謝の意を表す。

- [1] J. Ishikawa, T. Asaji and D. Nakamura, *J. Magn. Reson.*, **51**, 95 (1983).
 [2] 石川純, 修士論文, 名古屋大学 (1982).