

(日大文理・筑波大化*)○鈴木浩一・樋山美智子・藤森裕基・浅地哲夫・石丸臣一*・池田龍一*

【序論】 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Fe}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の組成をもつ層状ペロブスカイト型化合物は、有機イオンから成る有機層と MX_4^{2-} の作る無機層とが交互に積層した結晶構造をもっている。そのため、これらの化合物は、構造の二次元性に由来する電子物性を示し、非線形光学材料などとして注目されている。中でも特にプロピルアンモニウム塩 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ の中には、不整合 (IC) 相を含む構造相転移系列を示すものがあり、IC 相での構造変調が物性に及ぼす効果にも興味をもたれており、我々は ^1H 、 ^2H および ^{13}C NMR による $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ の陽イオンダイナミクスについて研究を行なった[1]。また、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ は脂質二分子膜のモデル化合物として[2]、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ では様々な部分を重水素化した試料を用いて[3]、磁気共鳴法により陽イオンダイナミクスが詳細に研究されている。本研究では、アルキル鎖の長さの違いによる効果を偶奇効果に捕われずに調べるため、プロピルアンモニウム塩に引き続いて、炭素数が奇数であるペンチルアンモニウム塩 $(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ (以下、PeACC) を合成し、示差熱分析 (DTA)、粉末 X 線回折、 ^1H および ^2H 固体広幅 NMR、 ^{13}C 固体高分解能 NMR 測定を行ない、室温相での構造と各相における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 PeACC は、化学量論比の $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{Cl}$ と CdCl_2 および少量の HCl を含む約 80°C の水溶液を室温まで徐冷することにより得られた。重水素化試料 $(n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ND}_3)_2\text{CdCl}_4$ (PeACC-*d*) は、得られた PeACC を重水から 3 回再結晶することにより得られた。得られた試料の粉末 X 線回折は RIGAKU 製 RINT2100S を用いて室温にて、DTA 測定は当研究室製の DTA 装置を用いて 90 K から 373 K の温度範囲で、 ^1H NMR 測定は Bruker 社製 SXP-100 NMR 分光

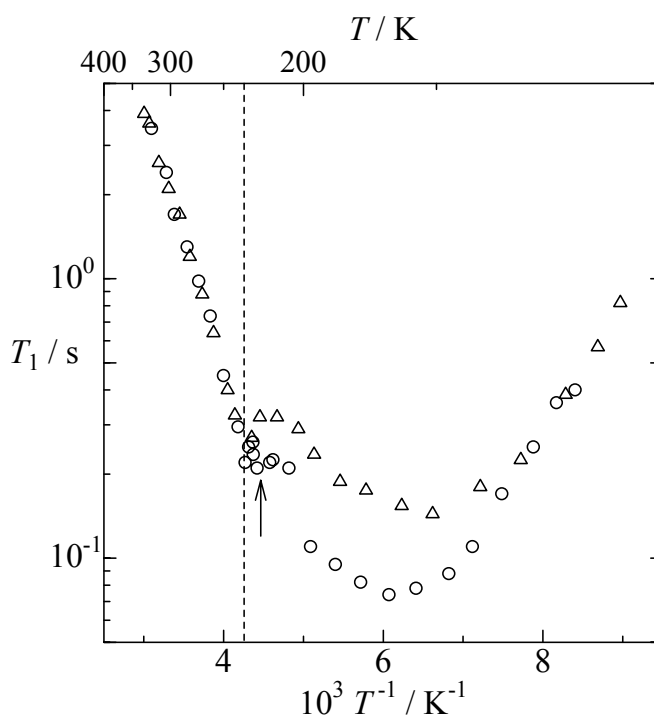


図 1. PeACC (○) および PeACC-*d* (△) の ^1H NMR T_1 の温度変化。測定周波数 52.8 MHz

器を用いて PeACC については 119 K から 323 K、PeACC-*d* については 112 K から 333 K の温度範囲で、 ^2H NMR 測定は Bruker 社製 MSL-300 NMR システムおよび Thamway 社製 PROT3100MR NMR 分光器を用いて 180 K から 313 K の温度範囲で、 ^{13}C MAS NMR 測定は JEOL 社製 EX-270 NMR 分光器を用いて室温で行なった。

【結果・考察】 DTA 測定により、PeACC では 224 K および 235 K でそれぞれ二次および一次転移と考えられるような熱異常が観測されたが、PeACC- d_3 では 234 K における一次転移のような熱異常し

か観測されなかった。PeACC における室温の粉末 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、格子定数を求めることができた。PeACC における ^{13}C MAS NMR スペクトル測定により、一種類の陽イオンに帰属される 5 本のシャープな共鳴線のみが観測された。この結果は、類似化合物との比較から、室温相での結晶構造では陽イオンが一種類と考えられることに一致する。 ^1H NMR T_1 の温度変化(図 1)から、低温相での緩和は $-\text{CH}_3$ 基および $-\text{NH}_3^+$ 基の再配向運動によるものと考えられる。一次転移(破線)直下の温度領域では、さらに別の運動による緩和時間の減少が観測された。室温相での緩和も、この運動によるものと考えられる。また、矢印で示した二次転移付近で PeACC の ^1H NMR T_1 にわずかな異常が観測された。PeACC-*d* の ^2H NMR スペクトル(図 2)からも、核四極結合定数(e^2Qq/h)の大きさから、低温相で $-\text{NH}_3^+$ 基の再配向が、室温相でさらに激しい再配向運動が起きていることが確かめられた。

【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る。

[1] K. Suzuki, H. Fujimori, T. Asaji, S. Ishimaru and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **57a**, 451 (2002).

[2] R. Kind *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2118 (1979).

[3] H. Zhang, N. P. Kulshrestha, S. E. Woehler and R. J. Wittebort, *J. Chem. Phys.*, **105**, 2891 (1996).

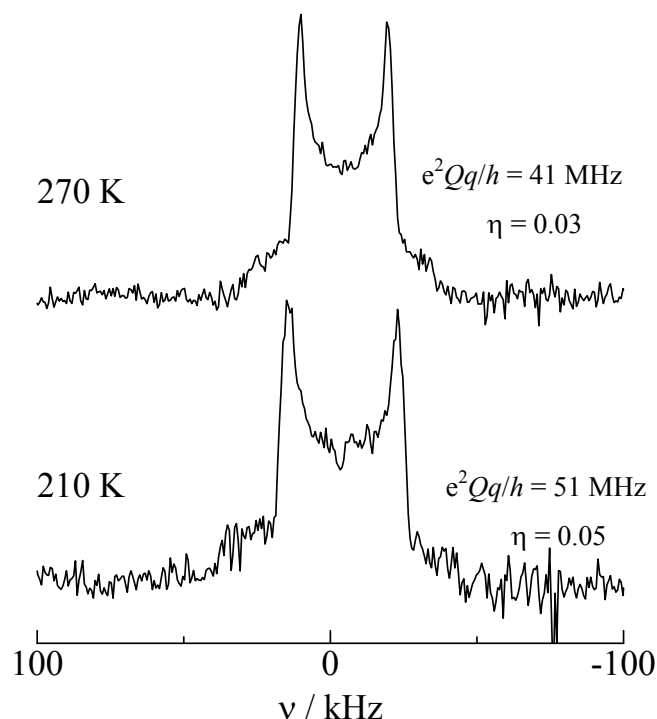


図 2. PeACC-*d* の ^2H NMR スペクトル