

1P009 分子間水素結合を有するクロラニル酸およびブロマニル酸-ジアジニウム系錯体の誘電挙動と結晶構造

(東大物性研¹・JST,CREST²・東邦大理³・沼津高専⁴) 鈴木秀明^{1,2}, 木村伸也^{1,2}, 森初果^{1,2}, 持田智行³, 仁平貴明⁴

水素結合の静電的な相互作用の利用に留まらず[1]、固体内での動的な分子間プロトン移動に伴う新しい電子状態の創出を目指している。これまでに、クロラニル酸-ジアジニウム系において NQR によるプロトンダイナミクスの研究により、固体内におけるプロトン移動が示唆されている[2,3]。

今回、我々はこのクロラニル酸-ジアジニウム系周辺物質の誘電応答および格子定数の温度依存を調べることにより、図 1 に示すようなプロトン移動の運動モードを検出することを目的とした。

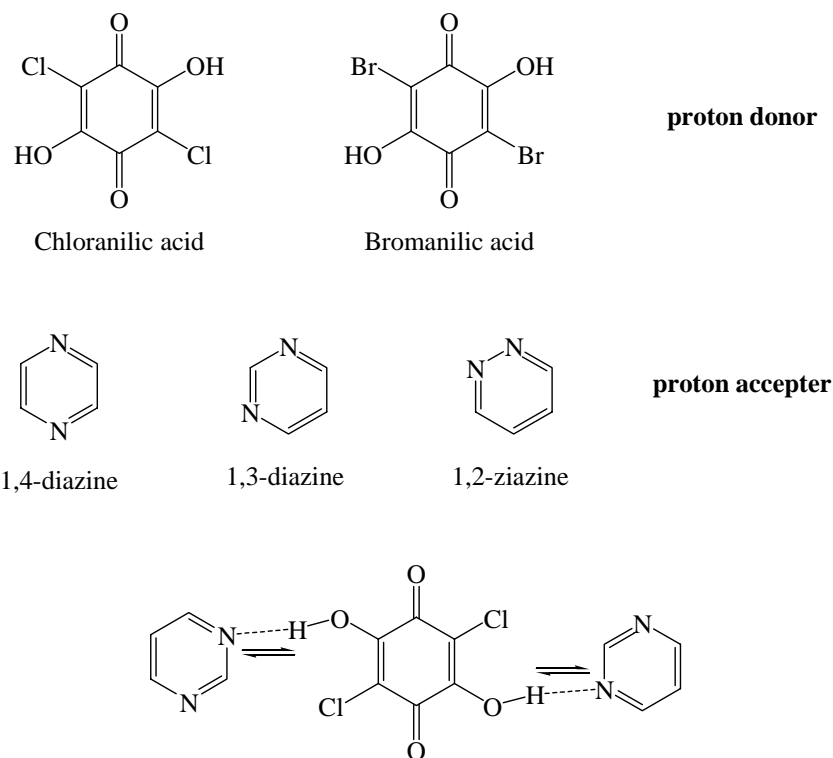


図 1 クロラニル酸-1,3-diazine 錯体の分子間プロトン移動

単結晶の作製は slow evapolate 法により行った。アセトニトリル、エタノール、THF 等の溶媒にクロラニル酸を加熱溶解した後、ジアジニウム試料を加え、冷却後 1~2 週間放置することで黒色単結晶を得た。得られた単結晶は X 線結晶構造解析により、組成比 1:2 のクロラニル酸:ジアジニウム塩であることを確認した。

この単結晶の誘電率測定を、室温から 80K まで行った。測定は金線を銀ペーストを用いてサンプルに接着して電極を作成した後、アピエゾングリースで保護し測定を行った。

図 2 に示すように、クロラニル酸-1,4-diazine 錯体では 290K 付近に大きな誘電率の変化が見られた。また、クロラニル酸-1,3-diazine 錯体では、200K 付近に肩を持つ挙動が得られた。

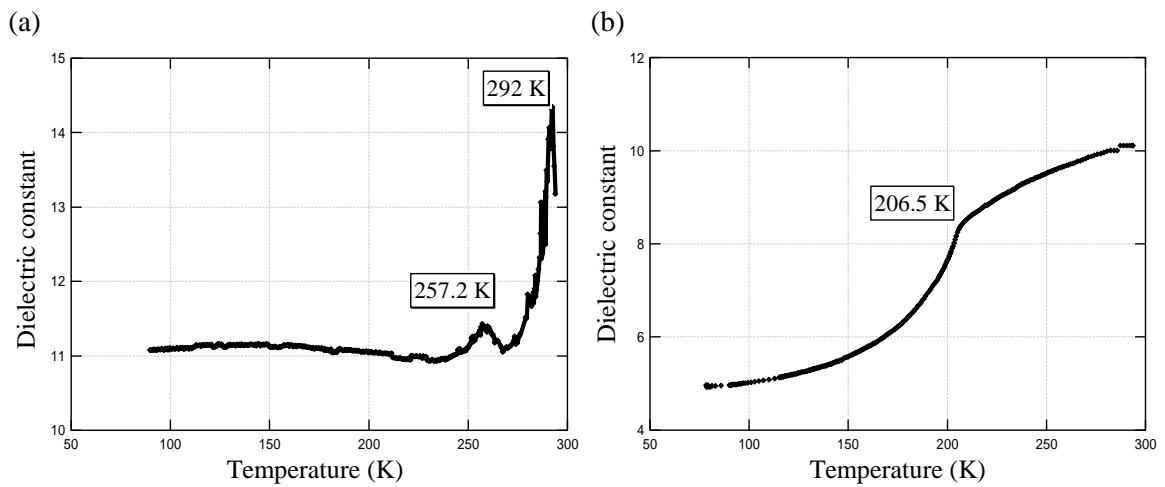


図 2 (a) クロラニル酸-1,4-diazine 錯体および、(b) クロラニル酸-1,3-diazine 錯体の誘電挙動

後者の低温 X 線測定を行ったところ、200K 付近で格子定数の温度変化に以上がみられ、格子変形に伴い誘電率が変化したと考えている。

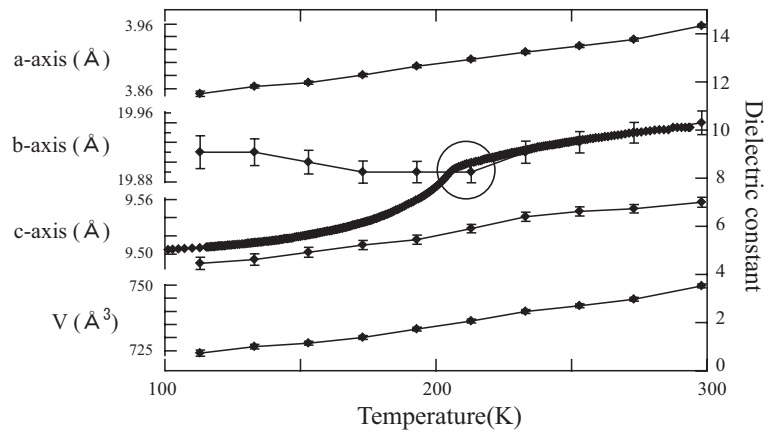


図 3 クロラニル酸-1,3-diazine 錯体の格子定数の温度変化

当日はプロマニル酸錯体等の誘電率測定、結晶構造も合わせて報告をする。

- 1) H. Suzuki et al. *Synthetic Metals*, **144**, 89-95(2004).
- 2) T. Nihei et al. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 7-14(2000)
- 3) 高橋哲史 筑波大学大学院 修士論文 (2002)