

2P121 ^1H NMR による層状ペロブスカイト型化合物 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Hg}, \text{Pb}$) の陽イオンダイナミクスの研究

(東大物性研¹・日大自然研²・日大文理³・岡山大理⁴・広島大院理⁵・筑波大院数理⁶・物材機構⁷) 鈴木浩一^{1,2}, 齋藤秀晃³, 坂本優子³, 浅地哲夫³, 石田祐之⁴, 大木寛⁵, 石丸臣一⁶, 池田龍一⁷, 山室 修¹

【序論】 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Fe}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) という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-} のつくる無機層とが交互に積層した結晶構造をもっており、その構造の二次元性に由来する電子物性や非線形光学効果などが注目されている。特に陽イオンがプロピルアンモニウムイオンである $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ の中には、不整合相を含む構造相転移系列を示すものがあり、学術的にも興味を持たれている。我々は ^1H 、 ^2H および ^{13}C NMR を用いて、IC 相を含む広い温度範囲において $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ の陽イオンダイナミクスについて研究を行なった[1]。そこで我々は、プロピルアンモニウム鎖の末端のメチル基を塩素で置き換えたクロロエチルアンモニウムイオン (CEA^+) を用いた新規層状ペロブスカイト型化合物 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ を合成し、 ^{35}Cl NQR 測定により低温相での陽イオンダイナミクス[2]、 ^1H および ^2H NMR 測定により低温相および高温相での陽イオンダイナミクスに関する研究を行ない[3]、それぞれ前々回および前回の分子構造総合討論会で報告した。さらに水銀化合物 $(\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_4$ (以下 CEAHC) についても、 ^{35}Cl NQR 測定により低温相での陽イオンダイナミクスに関する研究結果を日本化学会第 83 春季年会で報告した[4]。

本研究では、有機層を形成するイオンとして CEA^+ を用いた新規層状ペロブスカイト型水銀および鉛化合物 $(\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Hg}, \text{Pb}$) を合成し、塩素置換による、構造、相転移、陽イオンダイナミクスの変化を明らかにする目的で、粉末 X 線回折、示差熱分析 (DTA)、示差走査熱量測定 (DSC) および ^1H NMR スピン-格子緩和時間 (T_1) 測定を行なった。

【実験】 $(\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_4$ (以下 CEAHC) の多結晶試料は、化学量論比の $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{Cl}$ と HgCl_2 を含む濃塩酸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。 $(\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ (以下 CEAPC) の多結晶試料は、 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{Cl}$ と PbCl_2 を 5 : 1 で含む濃塩酸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 を用いて室温にて、DTA 測定は日本大学浅地研究室製の DTA 装置を用いて 100 K から 400 K の温度範囲で、DSC 測定は Perkin Elmer 社製 Pyris 1 を用いて 120 K から 370 K の温度範囲で行なった。 ^1H NMR 測定は、Bruker 社製 SXP-100 パルス NMR 分光器を用いて、 CEAHC については Larmor 周波数 52.9 MHz にて 113 K から 334 K の温度範囲で、 CEAPC については Larmor 周波数 53.1 MHz にて 116 K から 340 K の温度範囲で行なった。

【結果・考察】 室温での粉末 X 線回折では、両化合物とも層状構造に特有な回折パターンを示した。また昇温過程での DTA 測定により、CEAHC については 275 K で、CEAPC については 202 K、299 K および 330 K で熱異常が観測されたが、いずれも正常-不整合-整合相転移に対応するような逐次相転移系列は観測されなかった。昇温過程での DSC 測定でも、CEAHC については 271 K で、CEAPC については 196 K、293 K および 328 K で熱異常が観測され、いずれも若干低い転移温度を示したものの DTA の結果とよく一致しており、さらに各転移の転移エンタルピーを求めた。上図に

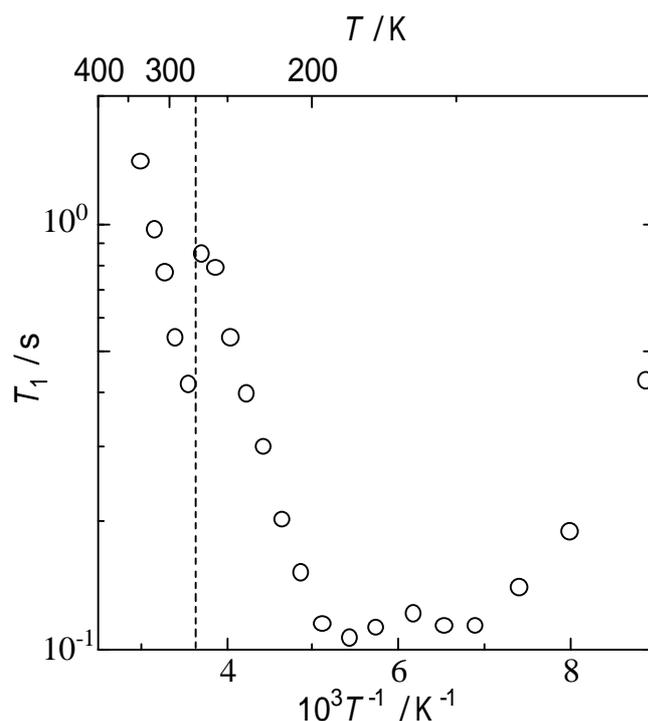


図. CEAHC における ^1H NMR T_1 の温度依存性

示した CEAHC における ^1H NMR T_1 の温度変化測定からは、低温相で $-\text{NH}_3^+$ 基の再配向に加えて、さらに別の再配向運動が起こっていることが明らかになった。これはクロロメチル基の最配向運動であると考えられる。CEAPC についても、 $-\text{NH}_3^+$ 基の再配向運動は最低温相からすでに起きていることが ^1H T_1 の温度変化から明らかになった。CEAPC では、クロロメチル基の再配向運動は、半分の陽イオンについては最低温相から、残り半分のイオンではその高温側の室温層からと、二段階に起こっていると考えられる。CEAPC についても、液体窒素温度での ^{35}Cl 超再生 NQR 測定から、陽イオンの塩素と考えられる信号が一本検出され、現在検討を行なっているところである。

【謝辞】 本研究は、日本板硝子材料工学助成会研究助成、三菱化学研究奨励基金研究助成、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] 鈴木浩一・坂本優子・浅地哲夫, 分子構造総合討論会, 1P091 (2002).
- [3] 鈴木浩一・坂本優子・浅地哲夫・石丸臣一・池田龍一・大木寛, 分子構造総合討論会 1Pa139 (2003).
- [4] 鈴木浩一・坂本優子・斉藤秀晃・浅地哲夫, 日本化学会第 83 春季年会 2PA-021 (2003).