

**京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書**

2020年 4月 27日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 理 学 研 究 科 化 学 専 攻

職 名 教 授

氏 名 矢 持 秀 起

助 成 の 種 類	<b>令和元年度 ・ 研究活動推進助成</b>		
申請時の科研費 研究課題名	分子性結晶の電荷分布の制御と新規電子相転移の開拓		
上記以外で助成金を 充当した 研究内容	熱電機能に対する構造乱れの効果 強力な還元剤を用いた新規陰イオンラジカル塩の開拓 ダイヤモンド格子を持つ弱強磁性体の研究		
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 阪市大 理学研究科・准教授・吉野 治一, ロシア科学アカデミー 化学物理研究所・研究統括(Head Scientist Researcher)・Dmitri V. Konarev, 京大 理学研究科・名誉教授・齋藤 軍治, 同准教授・大塚 晃弘, 同助教・中野 義明		
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) A. Otsuka, Y. Shimizu, G. Saito, M. Maesato, A. Kiswandhi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, H. Yamochi, M. Tsuchiizu, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , <b>93</b> (2), 260-272 (2020), 等 成果の概要末尾”出版論文”参照		
成果の概要	<b>研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)</b>		
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円	
	使用した助成金額	1,000,000 円	
	返納すべき助成金額	0 円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額
		消耗品	328,828
		役務(機器修理費)	277,460
		役務(元素分析依頼測定)	13,000
		旅費	121,160
その他(学会参加登録費)		20,150	
	今後の使用見込(主に消耗品) (余白1行)	239,402	
当財団の助成に ついて	御助成により1年間の研究経費を支えていただけたことに感謝しております。実質的に運営交付金のみでは卒業研究のための経費さえ賄いきれない異常な現状において、貴財団の御援助は教育と研究を使命とする大学における経済的な最後の砦であると感じております。また、今回は新型コロナウイルスの蔓延による年度末期の学会・研究集会の中止とそれに伴う出張の急遽取りやめにより、見込みの余剰金が発生してしまいました。このことについても、年度を超えて使用することをお許しいただけたことを感謝しております。おおらかなご対応をいただけたことにより、今後の教育研究に対して経費のみならず研究者としての心意気もご援助いただいたと感じております。		

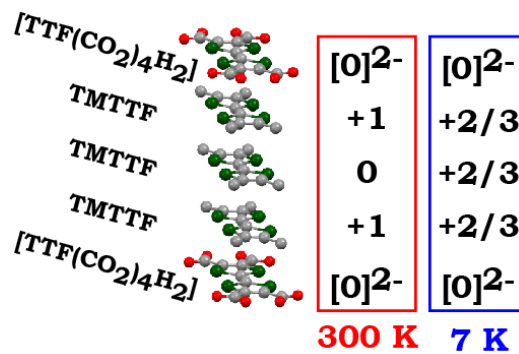
御援助いただいた助成金は、成果報告書にも列挙した下記4項目の課題を研究するために使用させていただきました。2) - 4)については、共同研究者による経費負担もあり、発表論文の中では、それらと併記する形で貴財団からの御援助に対する謝辞を記させていただきました。

今後も1)の課題を主務としながら、2) - 4)の内容に対応する研究を含め、幅広く電子物性を示す物質の開拓と解析に邁進したいと考えております。

### 1) 分子性結晶の電荷分布の制御と新規電子相転移の開拓

科研費申請段階より、陰イオン部位を持つ電子供与体(ドナー分子)を第1の成分とし、これとは別の化学種であるドナー分子を第2の成分とする錯体を作製することにより、電荷秩序状態を持つ物質を得ることを検討していた。 $[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]^{2-}$ とTMTTFを第1, 2の成分とする錯体、 $(\text{TMTTF})_3[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ の結晶に含まれるTTF核(右下にまとめた化学構造式中で黄色地で示した部分)に着目すると、図1にまとめた様に、室温では(0, +1, 0, +1)の価数分布を持つ電荷秩序状態にあったものが100 K以下では(0, +2/3, +2/3, +2/3)と示される部分的に電荷が均一化した状態にあると推定されていた。従来は振動分光と磁性の測定からこの変化の様相を追跡していたが、本研究では分子内の結合長を検討し各分子上での電荷の温度変化を明らかにした。

さらに陰イオン部位の数が少ない[EDO-TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H]を第1の成分分子として、TMTTF、およびOMTTFを第2の成分とした錯体を作製した。これらは何れも[EDO-TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H]に対して第2の成分分子が同数組込まれ、TTF核について第1の成分が0価、第2の成分が+1価となった1:1の組成を持つ電荷秩序物質であった。組成比は同じであったが、分子の充填様式に際立った差異があり、陰イオン部位を持つ分子を第1の成分分子として多様な構造を持つ電荷秩序物質を作製し得ることを明らかにした。



(図1)  $(\text{TMTTF})_3[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ 中での電荷の分布。(左) 結晶構造。単位格子1周期に加え、もう1分子の $[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ を描いてある。(中央) 室温での電荷分布状態。 $[\text{TTF}(\text{CO}_2)_4\text{H}_2]$ のTTF核部分の電荷は[ ]内に、分子全体としての電荷は[ ]の右肩に記した。(右) 7 Kでの電荷分布。

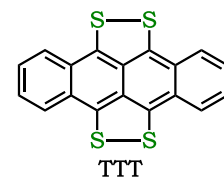
さらに陰イオン部位の数が少ない[EDO-TTF

(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H]を第1の成分分子として、TMTTF、およびOMTTFを第2の成分とした錯体を作製した。これらは何れも[EDO-TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H]に対して第2の成分分子が同数組込まれ、TTF核について第1の成分が0価、第2の成分が+1価となった1:1の組成を持つ電荷秩序物質であった。組成比は同じであったが、分子の充填様式に際立った差異があり、陰イオン部位を持つ分子を第1の成分分子として多様な構造を持つ電荷秩序物質を作製し得ることを明らかにした。

### 2) 熱電機能に対する構造乱れの効果 (出版論文1)

廃熱を用いた発電の原理となる熱電機能は、社会的な要請を含め興味を持たれている。熱を電力に変換する効率を示す熱電性能指数( $zT$ )は、電気伝導度( $\sigma$ )、Seebeck係数( $S$ )、熱伝導度( $\kappa$ )によって決定され、 $zT = \sigma S^2 / \kappa$ と定義されている。一般に、構造に乱れの大きな物質では電気伝導も熱伝導も抑制され、 $\sigma$ と $\kappa$ の何れもが小さくなる。本研究では、 $(\text{TTT})_2(\text{I}_{3-8})$ を研究対象として結晶構造の乱れと熱電性能の相関を検討した。

$(\text{TTT})_2(\text{I}_{3-8})$ は、ドナー分子であるTTTと $\text{I}_3$ 陰イオンが整数比とはならない割合で組み込まれた結晶性物質である。このため、X-線回折実験を行うとTTTの格子周期に対応する強い反射と共に、これとはずれた位置に $\text{I}_3$ の格子周期に対応する反射が弱く観測される。本研究では、 $\text{I}_3$ の格子に対応するX-線反射の強度を構造的な乱れの大きさの指標として用いた。X-線回折実



験で乱れの大きさを評価した3個の結晶について、それぞれの $\sigma$ ,  $S$ ,  $\kappa$ を測定し、 $zT$ の比較を行った。その結果、乱れの大きな結晶が大きな $zT$ を示すことが判った。その主な原因は $\sigma$ の違いによるものであった。上述の通り、一般には結晶構造の乱れが大きいと $\sigma$ が抑制されるが、 $(TTT)_2(I_{3-8})$ では逆の傾向が見られた。このような結晶構造の乱れが増えたときに導電性を増す物質は、熱電材料開拓について新たな方向性を与えると考えられた。

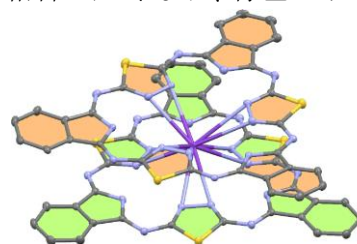
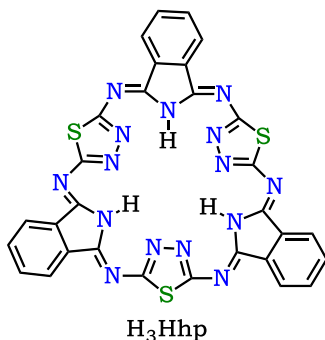
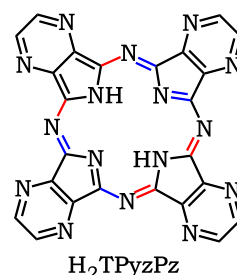
### 3) 強力な還元剤を用いた新規陰イオンラジカル塩の開拓 (出版論文2-4)

本報告書の1), 2), 並びに後述の4)では、正の電荷を帯びた有機分子が導電性などの電子物性を担う陽イオンラジカル塩について報告している。これらよりも大きな $\pi$ 共役系を持つポルフィリンやフタロシアニンなどの大環状化合物やそれらの中心に金属イオンを導入した誘導体(metallomacrocycles)でも、 $\pi$ 共役系を酸化し正の電荷を帯びさせた状態で電子物性を発現させる研究が数多くなされてきた。本研究では、新たな電子物性を示す物質の開拓を目指して、グラファイトインターカレーション化合物や芳香族炭化水素のラジカル陰イオンなどの強力な還元剤を用いることにより、 $\pi$ 共役系が負の電荷を帯びた大環状化合物を組込んだ錯体を作製した。

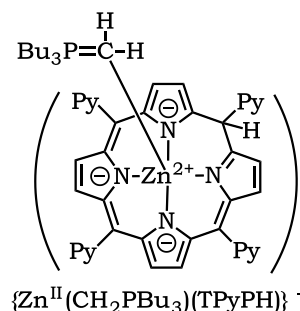
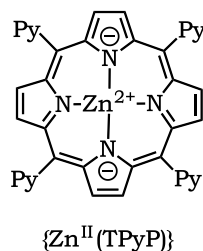
Tetrapyrazinoporphyrazine ( $H_2TPyzPz$ )をカリウムグラファイト( $KC_8$ )で還元した。この時、後者は有機溶媒に不溶であり、[2.2.2]クリプタンドを添加することによりカリウムを溶液中に取出し、グラファイトの持っていた電子を $H_2TPyzPz$ に与えることを試みた。添加する[2.2.2]クリプタンドの量を変えることによって $H_2TPyzPz$ が-1価(ラジカル陰イオン状態)と-2価に帯電した状態で組込まれた錯体をそれぞれに作り分けることが出来た。この段階的な還元による電子スペクトルの変化を追跡し、また、結晶構造解析により分子内結合長の変化を検討することが出来た(0価 $\rightarrow$ -1価 $\rightarrow$ -2価への還元に伴い化学構造式中に赤色で示した結合が短くなり、青色で示した結合が長くなって行った)。

[2.2.2]クリプタンドと $KC_8$ を用いて $H_3Hhp$ を1電子還元したところ、2分子の $H_3Hhp$ が1個のカリウムイオンを挟んだ2階建構造の陰イオン(図2)を含む錯体が得られた。錯体の組成と磁性測定の結果などから、この2階建イオンは全体として-2価の電荷を帯びかつ不対電子を持ち、 $\{(K)(H_3Hhp)_2\}^{2-}$ と示される荷電状態を持つことが判った。この2階建イオン中でふたつの $H_3Hhp$ は-1.5価づつの等しい電荷を持つことが判った。

金属ポルフィリン誘導体のひとつtetra-(4-pyridyl)porphyrin ( $Zn^{II}TPyP$ )をトリブチルメチルホスホニウムイオン( $Bu_3MeP^+$ )の存在下、セシウムアントラセン[ $Cs(C_{14}H_{10})$ ]で還元すると、 $Bu_3MeP^+$ のメチルC-Hが開裂してイリドの形でZnに配位し、同時にポルフィリンのメソ位に水素が付加した $\{Zn^{II}(CH_2PBU_3)(TPyPH)\}^-$ 陰イオンが生成した。これはmetallomacrocycleと中性 $Bu_3P=CH_2$ イリドが配位した初めての化合物である。

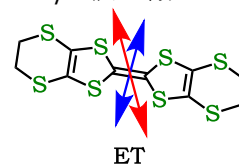


(図2) 錯体結晶中での $\{(K)(H_3Hhp)_2\}^{2-}$ の構造。上下の層の $H_3Hhp$ 分子の環部分をそれぞれ橙色と緑色に塗った。



### 4) ダイヤモンド格子を持つ弱強磁性体の研究 (出版論文5)

ETは数多くの有機超伝導体を与えてきたドナー分子であり、+1/2から+2/3価の陽イオンラジカルとして、分子面に垂直な方向と分子短軸方向(それぞれ、化学構造式中の赤と青の矢印の方向)にET分子同士が並んだ2次元的な伝導層を構築することが多い。本研究では、このドナー分子としては例外的な価数と結晶構造を持つ錯体(ET)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub>を研究対象とした。この錯体中で、ETは+1価の電荷を持ち、分子面内方向(分子の短軸と長軸に沿った方向)は銀と青酸イオンが連結したポリマー状陰イオンに囲まれている。この結晶構造と室温で半導体的な挙動を示すこと、並びにEPRスペクトルの温度変化の様子は既に報告されていたが、低温での電子状態は正確には把握されていなかった。本研究では結晶構造の再検討、静磁化率やNMRを含めた磁性の検討、ならびに理論計算の結果から、低温での本錯体の電子状態が弱強磁性状態であることを明らかにした。



(ET)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub>の結晶中で3次元的な分子間相互作用を持つ形でET分子が配置していることは知られていたが、これが歪んだダイヤモンド格子を形成していることはあまり意識されていなかった。本研究ではダイヤモンド格子の各格子点にあるET分子それぞれがひとつづつの不対電子(スピン)を持つ点に着目した(図3)。分子間の軌道重なり(分子間相互作用)に比べて電子間の静電反発が大きいため、本錯体の様に整数の電荷を持つETからなる錯体中では分子間の電子移動が制限され、金属的な導電挙動は見られない。また、一般に隣接するスピン間には反強磁性的な相互作用が働く。一方で、理論計算によれば、ダイヤモンド格子において元の格子点上のスピンと第1近接格子点上のスピンとの相互作用(J)に比べて元の格子点と第2近接の格子点の間でのスピン間相互作用(J')が比較的大きくその比(J'/J)が1/8倍以上となった場合は、最近接スピン間に反強磁性的な相互作用が働いても系全体としての反強磁性状態への秩序化が起きず、低温においてもスピン配置が秩序化しないスピン液体となる可能性がある。そこで(ET)Ag<sub>4</sub>(CN)<sub>5</sub>の磁性の温度変化を詳細に検討したところ、残念ながらJ'/Jが小さくスピンの反強磁性的な秩序化は起きてしまったが、102 K以下では結晶格子

(図3) 論文賞を受賞した論文が掲載された雑誌の表紙。挿絵の内上段の2コマが錯体結晶中でETがダイヤモンド格子を形成している様子を示している。下段右側の図は、結晶中でET分子が銀と青酸イオンが作るポリマー陰イオンに囲まれている状態を図示している。

からJ'/Jが小さくスピンの反強磁性的な秩序化は起きてしまったが、102 K以下では結晶格子

のわずかな歪みが起き、その結果、スピンの配向方向にわずかな傾きが生じることにより弱強磁性状態となっていることが判った。この結果は、以前に報告されていたEPRの測定からのみでは理解しきれなかった本物質の特異な電子物性の本質を明らかにした。

この研究成果は出版論文のリストにある通り日本化学会欧文誌に発表したけど、この報告に対して論文賞(2020年2月 BCSJ賞)が与えられた。

出版論文 (標題, 著者, 雑誌名, 巻(号), ページもしくは論文番号 (出版年) DOI)

1. Disorder-Enhanced Dimensionless Thermoelectric Figure of Merit  $zT$  of Non-stoichiometric Organic Conductor  $(TTT)_2I_{3+\delta}$  ( $\delta \leq 0.1$ )  
H. Yoshino, A. Hasegawa, N. Kuroda, M. Ishikawa, R. Tanaka, M. Kozaki, Y. Nakano, A. Otsuka, H. Yamochi  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, **88**(10), 104708/1-7 (2019) DOI: 10.7566/JPSJ.88.104708
2. Molecular structures, and optical and magnetic properties of free-base tetrapyrizinoporphyrazine in various reduction states  
D.V. Konarev, M.A. Faraonov, A.V. Kuzmin, N.G. Osipov, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R.N. Lyubovskaya  
*New J. Chem.*, **43**(48), 19214-19222 (2019) DOI: 10.1039/c9nj04775a
3. Double-Decker Paramagnetic  $\{[K](H_3Hhp)_2\}^{2-}$  Radical Dianions Comprising Two [30]Trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-Dodecaazahexaphyrins and a Potassium Ion  
D. V. Konarev, S.S. Khasanov, M.K. Islyaikin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya, . N. Ivanov, O. I. Koifman, Y. A. Zhabanov  
*Chem. Asian J.*, **15**(1), 61-65 (2020) DOI: 10.1002/asia.201901518
4. Cleavage of the C–H Bond in  $Bu_3MeP^+$  by Zinc Porphyrin Dianions: Formation of  $\{Zn^{II}(CH_2PBU_3)(TPyPH)\}^-$  Containing Zn-C(ylide) Bond and the  $(TPyPH)^3-$  Macrocycle Showing Strong NIR Absorption  
D.V. Konarev, A.V. Kuzmin, S.S. Khasanov, A.F. Shestakov, A.L. Litvinov, P.A. Sobov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R.N. Lyubovskaya  
*Inorg. Chem.*, **59**(2), 1169-1175 (2020) DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02808
5. Canting Antiferromagnetic Spin-Order ( $T_N = 102$  K) in a Monomer Mott Insulator  $(ET)Ag_4(CN)_5$  with a Diamond Spin-Lattice  
A. Otsuka, Y. Shimizu, G. Saito, M. Maesato, A. Kiswandhi, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, H. Yamochi, M. Tsuchiizu, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**(2), 260-272 (2020) DOI: 10.1246/bcsj.20190279