

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年7月10日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655178

研究課題名（和文）リボルバー型分子を利用した新規機能創出

研究課題名（英文）Development of Functional Materials Based on Revolver-shaped Molecules

研究代表者

西原 禎文 (NISHIHARA SADAFUMI)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00405341

研究成果の概要（和文）：

本研究では、クラウンエーテルと金属イオンからなるリボルバー型分子を用いて、固体中でのイオン移動の発現と、これに起因する物性創出を目指して研究を行った。実際、2種類のリボルバー型分子を含んだ結晶の作製に成功し、その構造を明らかにした。系内ではリチウムイオンを包接したクラウンエーテルが一次元に積層し、イオンチャンネル構造を形成していた。これらの結晶を用いた交流インピーダンス測定の結果から、系内でのリチウムイオン移動が示唆された。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this project is to develop a functional material with ion motion in the solid state by using revolver-shaped molecules which are composed of a crown-ether and a metal ion. Herein, we report crystal structures and physical properties of two salts including revolver-shaped molecules. From the crystal structures, crown-ethers are one-dimensionally stacked giving an ion channel structure and the ion conductivities are estimated from an AC impedance measurement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料，デバイス

キーワード：有機電子材料・素子

1. 研究開始当初の背景

近年、分子やイオンの動きを制御する「分子メカニクス」分野に注目が集まり、国内外で盛んに研究されている。この様な背景の中、我々はこれまでに超分子化学的手法を用いて、固体中での分子駆動空間を人為的に作製し、単結晶中での分子回転を達成した。具体的には、分子回転基（アニリン分子内のベンゼン環）の上下をクラウンエーテルで挟み込むことにより、分子回転空間の確保と自由回転を実現した (*Chem. Asian. J.*, **2**, 1083, 2007)。次展開として、本研究ではこれまでの知見を活用し、分子設計に基づいたイオン移動機構を固相内にデ

ザインし、これを活用したイオン移動の発現と新規物性出現を目指して研究を行った。

2. 研究の目的

本研究でターゲットとする「リボルバー型分子」はイオン包接環状分子と金属イオンからなるシンプルな構造を有している。イオン包接環状分子の一つであるクラウンエーテルは $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ で表される環状エーテルであり、分子の内側に位置した酸素原子で形成される負極性帯によって金属イオンやカチオン分子を取り込むことが知られている。例えば、 $n = 6$ のクラウンエーテル ([18]crown-6) とリチウ

ムイオン (Li^+) を組み合わせたととき、クラウンエーテル内の幾つかの酸素原子とリチウムイオンは静電相互作用によって結合する。この時、リチウムイオン半径とクラウンエーテルのキャビティーサイズが合わない為、リチウムイオンはクラウンエーテルの中心から僅かにずれた位置に存在する。当該研究では、この超分子カチオンの形体がリボルバーの形状に類似することから、この分子をリボルバー型分子と呼ぶ。リボルバー型分子に格納されたリチウムイオンはクラウンエーテルの内外で揺らぎを生じることが期待できる。そこで、本研究ではクラウンエーテル内に格納されたリチウムイオンの固体内移動の発現を目指し、これに伴う新たな物性出現を目指して研究を行った。

3. 研究の方法

リボルバー型分子を含んだ単結晶、 $\text{Li}_2([\text{18crown-6}]_3[\text{Ni(dmit)}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4)$ (**1**) (図 1a)、は LiCl_4 , $[\text{18crown-6}]$, $\text{TBA}[\text{Ni(dmit)}_2]$ ($\text{TBA} = \text{tetrabutyl ammonium}$) を溶かしたアセトニトリル溶液を室温でゆっくりと蒸発させることで得た。(1)塩の組成は単結晶 X 線構造解析から見積もられ、この時、空間群およびセルパラメーターは $P-1$, $a = 11.540(5)$, $b = 12.656(5)$, $c = 13.748(5)$ Å, $\alpha = 82.807(5)$, $\beta = 88.546(5)$, $\gamma = 69.543(1)$ deg, $V = 1866.099$ Å³ であった。一方、 $\text{Li}_2([\text{15crown-5}]_3[\text{Ni(dmit)}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ (**2**) (図 1b)、も(1)塩と同様の方法で得られており、この時、室温での空間群およびセルパラメーターは $P-1$, $a = 10.4669(16)$, $b = 12.5528(20)$, $c = 13.1175(21)$ Å, $\alpha = 84.797(5)$, $\beta = 78.339(5)$, $\gamma = 87.494(5)$ deg, $V = 1680.49$ Å³ であった。ここでカウンタアニオンとして用いた $[\text{Ni(dmit)}_2]$ は $S = 1/2$ を有する磁性分子であり、将来的にリチウムイオンの動的効果と磁性をリンクさせるために導入した。

4. 研究成果

図 2a, b に(1)塩の超分子カチオン構造を示す。結晶内でリチウムイオンを包接した2つのクラウンエーテルがイオンを包接していない1つのクラウンエーテルを挟み込むことで一つのユニットを形成していた。この中で、クラウンエーテルに包接されたリチウムイオンは当初の予測通りクラウンエーテルの中心から僅かにずれた位置に存在しており、両側から水分子で挟まれた構造を形成していた。3つのクラウンエーテルから成るユニットが b 軸方向に一次元に積層することでイオンチャンネル構造を形成していた。一方、カウンタアニオンとして用いた $[\text{Ni(dmit)}_2]$ はダイマーを形成しており、これが a b 面に積層することでシート構造を形成していた。

図 2c, d に(2)塩の超分子カチオン構造を示す。(1)塩と同様にクラウンエーテルは3つが連なって一つのユニットを形成し、その内2つにリ

チウムイオンが包接されていた。包接されたリチウムイオンはクラウンエーテルの中心に位置し、一方から水分子が包接していた。このユニットが c 軸方向に一次元に積層することで、イオンチャンネル構造を形成していた。一方、 $[\text{Ni(dmit)}_2]$ は(1)塩と同様にダイマーを形成しており、これが bc 面に配列することでシート構造を形成していた。

我々は、本系のイオンチャンネル内でのリチウムイオン伝導を調査する為に、(1), (2)塩を用いて各周波数での室温インピーダンス測定を行った。その結果、(1)塩、(2)塩共にデバイ型単一緩和モデルで再現され、そのときインピーダンスは(1)塩で 2.4×10^{-7} S \cdot cm⁻¹, (2)塩で 3.6×10^{-8} S \cdot cm⁻¹ と見積もられた。この結果から、クラウンエーテルのサイズを変更することによって、イオン伝導度を制御できる可能性が見出された。現在、この結果を裏付ける為に、固体の ⁷Li-NMR 等を用いて詳細なイオン伝導機構の解明を目指している。

我々は、(1), (2)塩内のリチウムイオンに配位した水分子の脱離温度を熱重量測定から調査した。その結果、(1)塩では 320 K から 340 K に

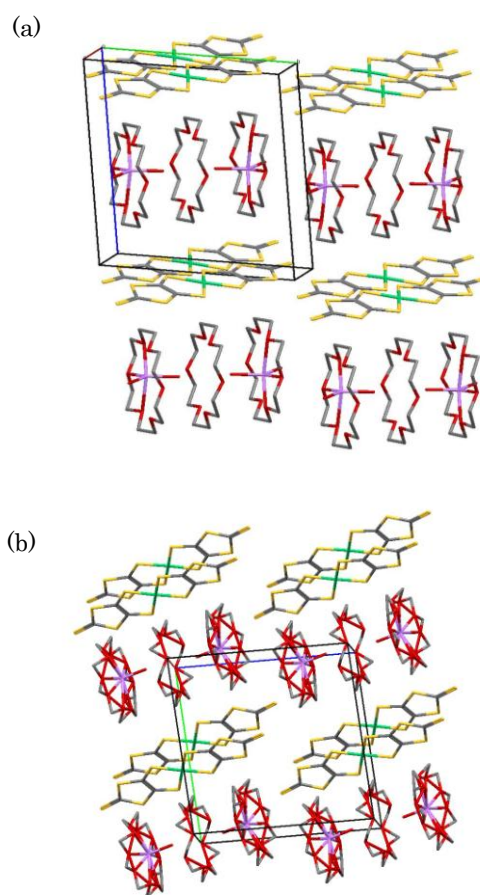


図 1. (a) $\text{Li}_2([\text{18crown-6}]_3[\text{Ni(dmit)}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4)$ (**1**), (b) $\text{Li}_2([\text{15crown-5}]_3[\text{Ni(dmit)}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ (**2**) 塩の結晶構造。

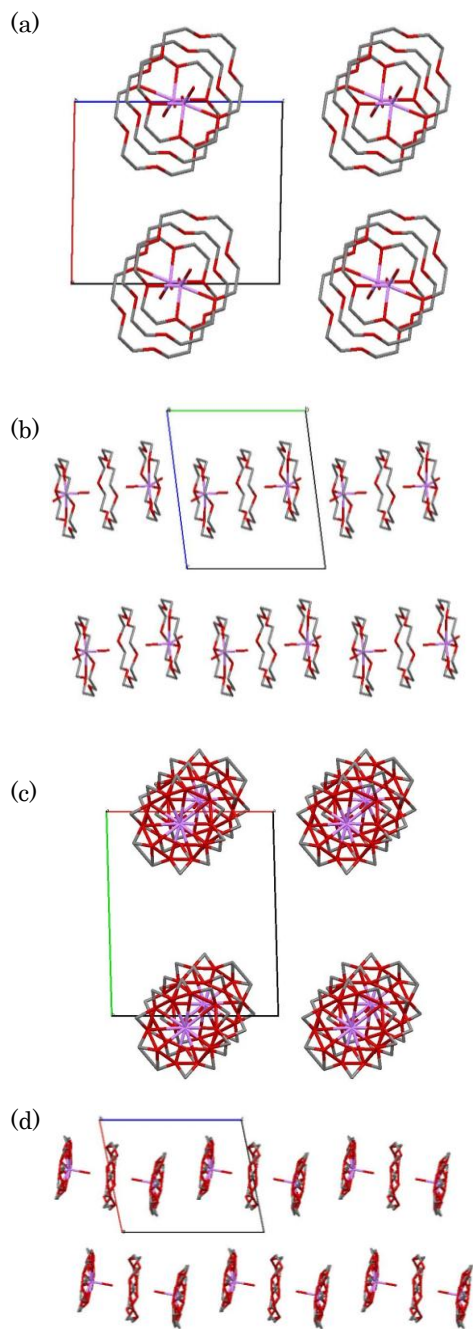


図 2. (a), (b) (1)塩の超分子カチオン構造, (c), (d) (2)塩の超分子カチオン構造.

かけて2段階の脱水が観測されたのに対し, (2)塩では 320 K から 340 K にかけて 1 段階の脱水が観測された. 今後, 脱水後のリチウムイオン伝導についても詳細に検討する予定である.

次いで, 我々は得られた塩の磁気測定を行ったところ, (1)塩では室温から低温にかけて磁化率の指数関数的な減少が観測され, 100 K 付近で $0 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ になった. この結果, 系内には強い反強磁性相互作用の存在が示唆された. 得られた磁化率曲線を $S = 1/2$ 反強磁性ダイマーモデルで再現したところ, 良い結果

が得られなかった. このことから, ダイマー内の強い反強磁性相互作用が支配的であるものの, ダイマー間にも相互作用が存在することが示唆された. 現在, 分子軌道計算などを用いて $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子間の相互作用を見積り, 磁気構造の決定を目指している. 一方, (2)塩の磁化率曲線においても(1)塩と同様の振る舞いを示したことから, 系内に強い反強磁性相互作用の存在が示唆された. しかし, (2)塩の磁化率曲線では昇温過程と降温過程で 180 K と 270 K の間で大きなヒステリシスが観測された. 昇温 DSC 測定からも, 280 K 付近にピークが観測されたことから, このヒステリシスの原因が相転移によるものと示唆された. そこで, (2)塩に関して低温と高温の構造を比較した. その結果, 低温相では高温相の倍周期を持ったセル ($P=1$, $a = 12.5311(12)$, $b = 15.0374(14)$, $c = 18.3175(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.016(1)$, $\beta = 85.153(1)$, $\gamma = 87.355(1) \text{ deg}$, $V = 3350.07 \text{ \AA}^3$) が観測された. このことから, 上記で観測された磁気ヒステリシスの原因が構造相転移に起因したものであることが明らかになった. 今後, 2相間でのイオン伝導度の相違を明らかにし, 外場によるイオン伝導スイッチング等を目指す.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- (1) “Crystal structure and magnetic properties of honeycomb-like lattice antiferromagnet p-BIP-V-2” H. Yamaguchi, S. Nagata, M. Tada, K. Iwase, T. Ono, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, T. Shimokawa, H. Nakano, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo and T. Kawakami, *Phys. Rev. B*, 2013, **87**, 125120-1-8. 査読有り DOI: 10.1103/Physrevb.87.125120
- (2) “Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet” Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov and J. Kishine, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 127202-1-5. 査読有り DOI: 10.1103/Physrevlett.108.107202
- (3) “Molecular Photoconductor with Simultaneously Photocontrollable Localized Spins” T. Naito, T. Karasudani, S. Mori, K. Ohara, K. Konishi, T. Takano, Y. Takahashi, T. Inabe, S. Nishihara and K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18656-18666. 査読有り DOI: 10.1021/Ja306260b
- (4) “Syntheses, crystal structures and physical properties of two unusual 4d-4f heterometallic coordination polymers” G.

- X. Liu, H. Zhou, X. C. Zha, C. Y. Zhang, Y. Wang, S. Nishihara and X. M. Ren, *Inorganica Chimica Acta*, 2012, **387**, 308-313. 査読有り
DOI: 10.1016/j.ica.2012.02.010
- (5) "Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Nickel(II) Coordination Polymer Based the V-Shaped Ligands" G. X. Liu, X. C. Zha, Y. Wang, S. Nishihara and X. M. Ren, *J. Inorg. Organomet. P.*, 2012, **22**, 258-263. 査読有り
DOI: 10.1007/s10904-011-9530-6
- (6) "Temperature-induced assembly of MOF polymorphs: Syntheses, structures and physical properties" G. X. Liu, H. Xu, H. Zhou, S. Nishihara and X. M. Ren, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 1856-1864. 査読有り
DOI: 10.1039/C1ce05369h
- (7) "A Coordination Polymer With a (3,4)-Connected (6(2).8(2))(6(2).8(4)) 3D Network: Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties" G. X. Liu, W. Guo, S. Nishihara and X. M. Ren, *Synth. React. Inorg. M.*, 2012, **42**, 1222-1226. 査読有り
DOI: 10.1080/15533174.2012.680092
- (8) "Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a 3d-3d Mixed Heterometallic Coordination Polymer" X. J. Kong, C. Guo, G. X. Liu, Y. Wang and S. Nishihara, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2012, **38**, 134-139. 査読有り
DOI: 10.1134/S1070328412010046
- (9) "Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes With the Ditopic Ligand 1,3-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene" R. Y. Huang, G. X. Liu, H. M. Xu, S. Nishihara and X. M. Ren, *J. Chem. Crystallogr.*, 2012, **42**, 416-422. 査読有り
DOI: 10.1007/s10870-011-0257-6
- (10) "A New Chiral Cu(II) Complex Consisting of Achiral Flexible Tripodal Ligand of Benzene-1,3,5-Triacetate Acid with Phenanthroline" G. X. Liu, X. C. Zha, Y. Wang, S. Nishihara and X. M. Ren, *J. Inorg. Organomet. Poly. Mat.*, 2011, **21**, 201-206. 査読有り
DOI: 10.1007/s10904-010
- (11) "Construction of two metal coordination polymers based on 1,4-terephthalate and 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)benzene" G. X. Liu, X. L. Xu, Y. Y. Xu, S. Nishihara and X. M. Ren, *Russ. J. Coord. Chem.*, 2011, **37**, 202-210. 査読有り
DOI: 10.1134/S1070328411020035
- (12) "Synthesis, structure and magnetic properties of a pentanuclear Cu(II) coordination polymer with 4-(imidazol-1-yl)-benzoic acid" G. X. Liu, X. F. Wang, H. Zhou and S. Nishihara, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1444-1447. 査読有り
DOI: 10.1016/j.inoche.2011.05.043
- (13) "Synthesis, Crystal Structure, Electronic Absorption and Magnetic Properties of a Novel Anion-Radical Salt Based on 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane" G. X. Liu, W. Guo, H. Yang, S. Nishihara and X. M. Ren, *J. Chem. Crystallogr.*, 2011, **41**, 1262-1267. 査読有り
DOI: 10.1007/s10870-011-0085-8
- (14) "A chiral copper(II) inverse-9-metallo-crown-3 complex: Synthesis, crystal structure, ferroelectric and magnetic properties" G. X. Liu, W. Guo, S. Nishihara and X. M. Ren, *Inorganica Chimica Acta*, 2011, **368**, 165-169. 査読有り
DOI: 10.1016/j.ica.2010.12.067
- (15) "An unusual two-dimensional 2-fold interpenetrating metal-organic framework based on tetranuclear manganese(II) clusters: Synthesis, structure and magnetic properties" G. X. Liu, X. C. Cha, X. L. Li, C. Y. Zhang, Y. Wang, S. Nishihara and X. M. Ren, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 867-872. 査読あり
DOI: 10.1016/j.inoche.2011.03.013
- [学会発表] (計 13 件)
- ① 西原禎文、今野大輔、井上克也、芥川智行、中村貴義: "超分子化学的手法を用いた低温駆動リチウム固体電解質の開発" 日本化学会第 93 春季年会. (20130323). 滋賀
- ② 加藤智佐都、西原禎文、綱島亮、帯刀陽子、井上克也: "ランタノイドイオンを内包した Preyssler 型 POM、 $K_{12}[TbP_5W_{30}O_{110}]$ の構造と物性" 日本化学会第 93 春季年会. (20130322). 滋賀
- ③ 佐古渚、西原禎文、井上克也: " $[Ca_4Cl_2(H_2O)_8(CB[6])]Cl_6 \cdot x(H_2O)$ 塩内の水分子揺らぎの観測と機能発現" 第 6 回分子科学討論会. (20120921). 東京
- ④ 今野大輔、西原禎文、秋田素子、井上克也、芥川智行、中村貴義: "イオンチャネル構造を有する $[Ni(dmit)_2]$ 塩の作製と物性", 第 6 回分子科学討論会. (20120921). 東京
- ⑤ 佐古渚、今野大輔、西原禎文、井上克

- 也: “Cucurbit[n]uril に含まれた水分子の結晶内揺らぎの発現と物性評価” 「物質・デバイス領域共同研究拠点」研究会. (20120618).北海道
- ⑥ 加藤智佐都, 西原禎文, 綱島亮, 帯刀陽子, 井上克也: “ランタノイドイオンを包接した Preyssler 型 POM の合成と機能発現” 「物質・デバイス領域共同研究拠点」研究会. (20120618). 北海道
- ⑦ 今野大輔, 西原禎文, 秋田素子, 井上克也, 芥川智行, 中村貴義: “イオンチャネル構造を有する Li_2 ($[\text{15}]$ crown-5) $_{\text{3}}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 塩の作製と物性” 日本化学会第 92 春季年会. (20120327).神奈川
- ⑧ 加藤智佐都, 西原禎文, 綱島亮, 帯刀陽子, 井上克也: “ランタノイドイオンを内包した Preyssler 型 POM、 $\text{K}_{12}[\text{GdP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$ の構造と磁気物性” 日本化学会第 92 春季年会. (20120327). 神奈川
- ⑨ 佐古渚, 西原禎文, 井上克也: “Cucurbituril を含む機能分子材料の開発” 日本化学会第 92 春季年会. (20120326).神奈川
- ⑩ Daisuke Konno, Sadafumi Nishihara, Motoko Akita, Katsuya Inoue, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura: “Observation of Magnetic and Structural Phase Transition in $\text{Li}_2([\text{15}]$ crown-5) $_{\text{3}}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ” The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices. (20111114). Awaji, Japan
- ⑪ Chisato Kato, Sadafumi Nishihara, Ryo Tsunashima, Yoko Tatewaki, Katsuya Inoue: “Crystal Structure and Magnetic Properties of A Doughnut-shaped POM Including Gadolinium(III)” The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices. (20111114). Awaji, Japan
- ⑫ Daisuke Konno, Sadafumi Nishihara, Motoko Akita, Katsuya Inoue, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura: “Crystal Structure and Physical Properties of $\text{Li}_2([\text{18}]$ crown-6) $_{\text{3}}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ Salt Having an Ion Channel” 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets. (20111112). Poznań, Poland
- ⑬ 今野大輔, 西原禎文, 秋田素子, 井上克也, 芥川智行, 中村貴義: “イオンチャネル構造を有する $\text{Li}_2([\text{18}]$ crown-6) $_{\text{3}}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 塩の電気物性評価発表者” 錯体化学会第 61

回討論会. (20110918). 岡山

[産業財産権]
○出願状況(計 1 件)

名称:有機ラジカル化合物
発明者:井上克也, 西原禎文, 谷本晃一
権利者:同上
種類:特許
番号:2013-006705
出願年月日:2013年1月17日
国内外の別:国内

[その他]
ホームページ等
<http://seeds.hiroshima-u.ac.jp/soran/e2dgdf7/a.html>

6. 研究組織
(1)研究代表者
西原 禎文 (NISHIHARA SADAFUMI)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号:00405341

(2)研究分担者
研究者番号:

(3)連携研究者
井上 克也 (INOUE KATSUYA)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号:40265731