

# 自然科学系プロジェクト報告書

サブプロジェクト名称

「多重極限環境下の物性研究」

# 1 総括表

## 1-1 組織

氏名		部門
代表	藤山亮治	理学部門/応用化学
分担	加藤治一	理学部門/物理科学
	北川健太郎	理学部門/物理科学
	藤代 史	理学部門/物理科学
	金野大助	理学部門/応用化学
	永野高志	理学部門/応用化学
	中野啓二	理学部門/海洋生命・分子工学

## 1-2 研究経費

総額 1,463 千円（うち年度計画実施経費 1,133 千円）

## 1-3 活動総表

事項		件数等	金額（千円）	
研究 活動	学術論文	8	/	
	著書	0		
	紀要	3		
	報告書	2		
	学会発表	47		
	セミナー・講演 会・シンポジウ ム等の開催	4		
地域貢献		10	SPP 事業（世話人・講師）・SSH 事業・出張講義・学会編集委員等	
外部資金		/	科研費	19,200 <del>千円</del>
			共同研究	
			受託研究	
			奨学寄付金	329 <del>千円</del>
			その他	
			合計	19,529 <del>千円</del>
特許等		登録 0、申請 0		
その他特記事項		「高知大学強相関電子研究会」開催		

## 2 研究概要

### 2-1 研究目的

本プロジェクトでは、「物性」をキーワードに、新物質の開発ならびに物質における未解明の物理的性質（物性）の本質を探ることを主要な研究の目的としている。試料作成をはじめ、低温・強磁場・高圧のいわゆる多重極限環境下で諸物性の測定を行い、さらに物理学的な視点と化学的な視点から理論的分析を行なうという、分野融合な面が本サブプロジェクト研究の特徴である。そのためにこれまで、物性物理学，物性化学，計算化学，天然物化学，触媒化学，ハドロン物性論などの専門知識をもつ研究者を幅広く集めてプロジェクトのもと大きくりに束ね、メンバーの交流や新陳代謝を積極的に行ってきた。第3クール初めにあたる26年度は組織再編を取り入れた上で、次のような3本の柱のもと、分野横断的な視点を保ちつつ現在各研究者が最大限興味を持って進めている課題について各々研究を行った：(1) 物理と化学の協力による良質試料の育成および触媒・環境による反応速度の改善（加藤・北川・島内・藤代・永野・中野）(2) 高知大学方式極低温冷凍機などを持ちいた物性測定（加藤・北川・島内・藤代）(3) 理論計算および計算機シミュレーションによる反応と物性（藤山・金野）。

### 2-2 研究成果

プロジェクトを構成するメンバー内では研究協力を頻繁に行ないながら研究成果をあげてきている。研究内容とその成果の詳細は各メンバーからの報告に譲る。発表論文数、学会発表数についてはプロジェクト参加人数が減ったため昨年度までの絶対数に比してやや減少しているものの、総合的に勘案して、昨年度に引き続き活発な研究活動を行っていると言えるであろう。本年度得られた研究成果は、2015年2月27日13時30分から16時00分まで高知大学理学部2号館5階共通セミナー室1において行われた『「多重極限環境下の物性研究」成果報告会』において報告されている。なお、成果報告会への参加者は20名であった。

### 2-3 特筆すべき事項

研究活動は分野融合・分野横断の視点を持ちつつ第1・第2クールから引き続き発展させている。科研費について計2件、19,200千円（直接経費）、奨学寄附金について1件、329千円の外部資金を獲得した。また、グループのメンバーは各人別個の研究課題を与えつつ9名（H26年度）に至る大学院生を指導しており、その数は教育活動とともに本サブプロジェクトの研究活動の活発さを表している。北川は、本プロジェクトに関係の深い主題で5月19・20日に「高知大学強相関電子物性研究会」を主催し、多くの先端研究者の参加を得た。

## 環状芳香族化合物の置換基効果について

● 藤山 亮治 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

縮合多環炭化水素の置換基効果については、置換基の電子的効果を誘起効果と共鳴効果を1つの置換基数 $\sigma$ で表す Hammett 式(1)では相関されず、誘起効果と共鳴効果を分離した LSFE 式(2)が最も良い相関を与える。

$$\log(K_V/K_H) = \rho \sigma \quad (1)$$

$$\log(K_V/K_H) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-} \quad (2)$$

しかしながら、多環炭化水素については、置換基効果の解析に必要な置換体の合成上の問題などから、系統的また広範な置換基効果の研究は困難である。その点、計算による構造最適化による置換体の計算はイオン種を含め、容易に実行可能である。また計算化学による置換基効果解析は、反応系と生成系で原子数、電子数等が同じアイソデスミック反応を用いて実験結果と同等以上成果を達成している。

以上の点から昨年までに、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、4個のベンゼン環から成るテトラセン、テトラフェン、クリセン、トリフェニレンなどのカチオンと各位置での置換基との相互作用を LSFE 式によって解析した。すべての縮合多環炭化水素の各置換位置で、LSFE 式によるプロットはよい相関線(相関係数 0.95 以上)を与えることを明らかにし、解析結果の解釈に焦点を当てた研究を続けている。今回は環状のコロネン、ケクレン骨格での置換基効果を調べた。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

これまでに計算した縮合多環炭化水素骨格に直接結合した炭素カチオン、酸素アニオンに対する置換基効果は立体障害が小さい位置ですべて

LSFE 式により良い相関が得られた。それらの結果は炭素カチオンに対して、次のようにまとめられる。(1)縮合多環炭化水素化合物に対して、 $\sigma_i$ ,  $\sigma_{\pi^+}$ ,  $\sigma_{\pi^-}$ の置換定数を用いた LSFE 式( $\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$ )で良い相関関係を与えた。(2)カチオン中心を持つ環の置換体(3および4置換体)の反応定数 $\rho_i$ 値は縮合環が増えるほど絶対値が小さくなる、すなわち置換基の効果が小さくなる。(3)カチオン中心を持つ環の置換体(3および4置換体)の反応定数 $\rho_i$ 値は他の縮合環置換体の値より大きい。しかしながら、反応中心から遠い置換位置の $\rho_i$ 値が必ずしも小さな値にはならない。(4) $\rho_{\pi^+}$ 値は同じ環の置換では共鳴可能な位置での絶対値が大きい、縮合環の数が増えると $\rho_{\pi^-}$ との差が小さくなる。(5)アセン系の縮合化合物では $\rho_{\pi^+}$ 値は置換基の位置が反応中心から離れると小さくなるが、特定の位置で大きな $\rho$ 値を示す。(6) $\rho_{\pi^-}$ 値は置換位置による変動が小さい。一方、酸素アニオンに対しては、 $\rho_{\pi^+}$ 値、 $\rho_{\pi^-}$ 値の挙動が $\rho_{\pi^+}$ 値、 $\rho_{\pi^-}$ 値を逆転させた結果となる。しかしながら、縮合した形によって、反応中心と置換基の距離とは未関係に、 $\rho_{\pi^+}$ 値、 $\rho_{\pi^-}$ 値は変化する。

このような変化を調べる一環として、対称性のよい環状芳香族化合物の置換基効果に着手した。コロネン誘導体の結果を表1に示した。当初、反応中心を持つベンゼン環の隣接ベンゼン4位、5位での置換基の結果と反応中心から最も離れた10位、11位の結果が同じような $\rho$ 値を示したことから、この原因が環形の特徴ではないかと考え、置換基が導入できる位置での値を求めた。表1のように、反応中心が置換基と共鳴できる位置と共鳴できない位置で異なる値を示しているが、必ずしも同じとは言いがたい数値となっている。そのため、より環を大きくしたケクレン誘導体につい

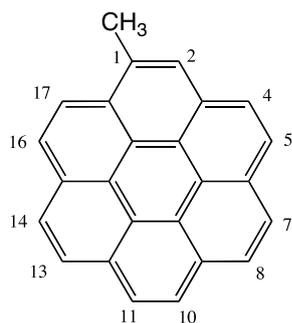


Table 1. コロネン誘導体におけるヒドリド移動のアイソデスミック反応エネルギーに対するLSFE解析結果

position	$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	CC <sup>a)</sup>
4(B)	-9.98 ± 2.97	-13.83 ± 2.43	-9.85 ± 4.24	0.981
5(B)	-10.89 ± 2.73	-8.39 ± 2.23	-11.78 ± 3.89	0.980
7(C)	-10.23 ± 2.05	-6.76 ± 1.67	-10.35 ± 2.92	0.985
8(C)	-9.52 ± 3.53	-21.09 ± 2.88	-15.03 ± 5.03	0.985
10(C)	-8.87 ± 2.71	-11.82 ± 2.21	-10.96 ± 3.86	0.981
11(C)	-9.32 ± 2.23	-7.18 ± 1.82	-10.13 ± 3.18	0.982
13(C)	-9.14 ± 2.39	-7.45 ± 1.95	-10.81 ± 3.40	0.980
14(C)	-9.49 ± 1.89	-16.44 ± 1.54	-8.11 ± 2.69	0.993
16(B)	-9.90 ± 2.89	-16.13 ± 2.35	-12.06 ± 4.11	0.986
17(B)	-8.64 ± 3.79	-11.73 ± 3.09	-8.52 ± 5.39	0.959

a) CC: Correlation coefficient

Table 2. ケクレン誘導体におけるヒドリド移動のアイソデミック反応のエネルギーに対するLSFE解析結果

position	$-\rho_i$	$-\rho_p^+$	$-\rho_p^-$	CC <sup>a)</sup>
6(C)	-6.40 ± 2.52	-3.94 ± 2.06	-4.77 ± 3.59	0.936
7(C)	-7.26 ± 2.00	-7.18 ± 1.63	-8.89 ± 2.85	0.981
9(D)	-6.09 ± 1.56	-4.25 ± 1.25	-8.22 ± 2.23	0.978
11(E)	-5.64 ± 1.21	-3.95 ± 0.99	-5.40 ± 1.73	0.983
12(E)	-6.61 ± 0.76	-17.08 ± 0.62	-6.79 ± 1.09	0.999
14(F)	-6.20 ± 1.93	-4.60 ± 1.54	-4.87 ± 2.77	0.958
16(G)	-5.15 ± 2.05	-9.12 ± 1.67	-2.04 ± 2.92	0.967
17(G)	-4.28 ± 1.92	-3.11 ± 1.57	-6.72 ± 2.74	0.952
21(E)	-4.48 ± 1.45	-4.59 ± 1.19	-5.28 ± 2.07	0.974
22(E)	-4.82 ± 1.27	-4.51 ± 1.04	-4.15 ± 1.81	0.978
24(D)	-4.67 ± 1.44	-4.18 ± 1.15	-5.45 ± 2.06	0.970
26(C)	-5.24 ± 2.09	-8.33 ± 1.71	-8.50 ± 2.98	0.977
27(C)	-4.36 ± 1.70	-2.51 ± 1.39	-3.56 ± 2.42	0.938

a) CC:Correlation coefficient

て、各置換位置での効果を調べた(表2)。まず、目立つ特徴は3つの $\rho$ 値が小さくなっている。これは縮合したベンゼン環の数が増え、電子の非局在化の範囲が広がったためである。コロネン誘導体でみられた反応中心と置換基が共鳴できる位置とできない位置での $\rho$ 値の大きさと類似性は無くなっている。また反応中心がカチオンであるにもかかわらず、 $\rho_{\pi^-}$ 値が12位と16位以外の2つの除き $\rho_{\pi^+}$ 値より大きい。さらに興味あることに、反応中心と置換基が共鳴できない7位での $\rho_{\pi^+}$ 、 $\rho_{\pi^-}$ 値が図に示した構造で鏡像の位置関係にある26位での結果と同じような値となっている。しかも、この26位は7位と異なり反応中心と置換基が共鳴できる位置である。一方で、反応中心と1位炭素との結合方向の延長にある位置、コロネン誘導体では8位、ケクレン誘導体では12位、で $\rho_{\pi^+}$ 、 $\rho_{\pi^-}$ 値が大きくなっている。

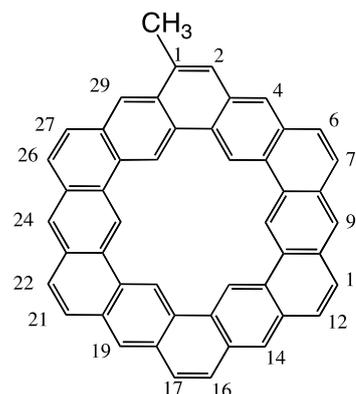
これまでの結果と今回の結果を合わせて考えると、ベンゼンの縮合様式によって置換基の電子効果は様々な変化を呈していると考えられる一方で、LSFE解析がどの縮合化合物でどの置換位置でもよい相関が得られるのは $\pi$ 電子の動きや移動とともに共鳴効果が比例するような微妙な作用が存在するように推定される。

### (2) 問題点等

今回の結果は、誘起効果、電子供与共鳴効果、電子求引共鳴効果が独立した作用ではないと推定されるので、異なる化合物間の $\rho$ 値の大きさによる解析には注意が必要であり、LSFE式の解析結果である $\rho$ ( $\rho_i$ 、 $\rho_{\pi^+}$ 、 $\rho_{\pi^-}$ )値の解釈に必要な状況をさらに明らかにしなければならない。

## 3. 今後の展望

有機化合物の構造と反応を考察する上で、有機電子論的理解は簡便で有用である。しかしながら、その適用範囲を明確にしておくことで、より精度の高い考察との使い分けが必要である。今回の結果を踏まえると平面の縮合芳香族化合物において手は反応中心、置換基、骨格との相互作用を総合



的に考えた関係則の考察が必要であろう。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

### (2) 紀要

### (3) 報告書

### (4) 学会発表

○藤山亮治, 田村真一, ”置換基効果解析による置換基の電子効果の伝達に関する研究”, 日本コンピュータ化学会 2014 春季年会(東京), 5月29-30日。

○山下祐貴, 田村真一, 神原里枝, 山下多郎, 藤山亮治 ”置換基効果によるテトラセン、ピレン骨格の電子効果伝達の研究”, 高知化学会研究会(高知), 8月30日。

○藤山亮治・松崎理, ”コロネン骨格での置換基効果の計算化学的研究”, 第25回基礎有機化学討論会(仙台), 9月7-9日。

### (5) セミナー等の開催

### (6) 地域貢献活動

SPP(高校生対象)「高校生のためのおもしろ科学講座」, 実施主担当者等の世話係。

### (7) 外部資金

「受託研究」  
「奨学寄付金」

### (8) その他

## トンネル構造を有する低次元酸化物の合成

● 加藤 治一（自然科学系 理学部門）

### 1. 研究目的

$A_xM_8O_{16}$  ( $A$ :非磁性元素、 $M$ :遷移金属元素) の組成式をもつホランダイト形酸化物は図1のような結晶構造をもつ。この化合物のなによりの特徴は、遷移金属元素  $M$  および酸素で構成される骨格構造に一次元的な空間（トンネル）が生じ、そこに比較的小さなゲストイオン  $A$  が入ることである。これを反映してゲストイオン  $A$  は大きな組成不定比性（組成式あたり  $0 < x < 2$ ）を持つ可能性があり、またそれに連動して骨格構造を形成する  $M$  が混合原子価状態になりえる。本課題の大きな目標は、トンネル内に様々なイオンを外挿し、またその不定比性を自在に制御することを通じて、 $M$  の価数すなわち物性を規定する 3d 電子の数を操り、ともすれば従来まで知られていなかった新規な秩序や量子相を見いだすことにある。

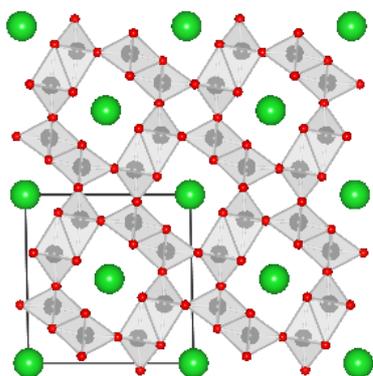


図1 ホランダイト型結晶構造

さしあたり、室温で安定して得られやすいマンガニ酸化物  $A_xMn_8O_{16}$  を研究の対象としている。任意のイオンを、その量を制御しながら外挿するために、本研究ではトンネル内にゲストイオンが入っておらず骨格構造のみになった化合物 ( $\alpha$ - $MnO_2$  と名付けられている) を中間化合物として一旦作成し、そこに後から低温での固相反応を通じてゲストイオンを導入するという方法を採用した。昨年度まで、この方法により  $K^+, Na^+, Ca^{2+}$  などのイオンが広い組成範囲にわたって外挿することが示された[1]。特に  $Ca^{2+}$  が入った  $Ca_xMn_8O_{16}$  はこれまで合成の報告が（筆者の知る限り）ない、新規な化合物である。 $K^+, Na^+$  に関しても、従来まで知られている以上の組成範囲のも

のが得られている。ただし、中間化合物  $\alpha$ - $MnO_2$  には一定の不純物が含まれていることが EDS, TG-DTA 実験などによって示されており、トンネル内に実際に入っているゲストイオン量を正確に見積もるには至っていない。

本年度は上記の方法を踏襲した上でさらに発展させた。①中間化合物  $\alpha$ - $MnO_2$  を純良化した上で、② $Ba^{2+}$  イオンが外挿出来ないかどうかを試みた。なお、これまで原料から直接固相反応法を通じた経路によれば、 $Ba^{2+}$  は  $1 < x < 1.5$  の限られた組成範囲でのみホランダイト相のトンネル内に入りうるということが報告されている[2,3]。本研究により組成範囲の更なる拡充を目指した。

[1]加藤治一, H25 年度学系プロジェクト「物性」報告書 [2] H. Ohsato, et al., 窯業協会誌 94 (1986) [3]武田章生 高知大学修士論文(2013)

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

$\alpha$ - $MnO_2$  の合成は、これまで Muraoka らの研究報告[4]に準じて硫酸アンモニア溶液中における wet method によりまず  $(NH_4)_xMn_8O_{16}$  を作成し、それを  $\sim 400^\circ C$  付近で加熱して  $NH_4^+$  イオンをトンネル内から追い出すことによって行っていた。昨年度の段階では得られた試料に硫酸が付着すること、またトンネル内に  $NH_4^+$  イオンが残留する可能性が指摘されたため次のような改良を行った；(a)硫酸を含む溶液中から  $(NH_4)_xMn_8O_{16}$  を分離する際、蒸留水による洗浄・濾過を複数回行う (b)  $NH_4^+$  イオンを追い出す加熱の際に、アンモニアイオンおよび付着した硫酸分子が再び試料に戻らないように真空ポンプで減圧しながら行う。これらにより、良質の  $\alpha$ - $MnO_2$  を得た。実際、得られた  $\alpha$ - $MnO_2$  を高温空气中で還元処理を行い TG-DTA 装置によって重量変化を測定したところ、期待される重量減少値 ( $\sim 9.2\%$  : この値は  $\alpha$ - $MnO_2 \rightarrow MnO_{1.5}$  なる変化に伴う) に近い結果を示した。なお、昨年度までの“汚い”  $\alpha$ - $MnO_2$  に対して同様の測定を行ったところ 10.67%の重量減少が観測され、重量比 1.5%程度の不純物が含まれていた。

得られた良質の  $\alpha$ - $MnO_2$  とバリウム ( $Ba^{2+}$ ) 硝酸塩を 8:x の比で定量し、混合する。(この時の x 量を「仕込み量」と呼ぶ。) 混合物を  $400^\circ C$  で焼

成して得られた試料について X 線回折測定により相同定を行った。x<0.5 なる仕込み量の試料については、ホランダイト相に対応する回折線の概形はほぼ保たれている一方、原料である硝酸塩の痕跡は消えていた。硝酸塩が分解してバリウムイオンがホランダイト相のトンネル内に外挿されたものと解釈している。x=0.75, 1.0 の試料については回折図形に硝酸塩およびバリウム炭酸塩 BaCO<sub>3</sub> 相の痕跡がわずかながら見られる。長時間反応を行わせると、炭酸塩の量はあまり変化がない一方、硝酸塩の方は減る傾向にある。仕込み量が一定量 (x~0.75) を超えると、硝酸塩が分解してトンネル内に Ba イオンが外挿されるのには相応の反応時間が必要になることを伺わせる。

ホランダイト相の回折線は正方晶で指数付けすることができる。回折線の位置から決定された格子定数を図 2 に示す。仕込み量が増加するとともに a 軸の大きさが変化している。特に x≤0.75 においてはその変化が仕込み量と直線的な関係にある、いわゆる Vegard 則に従う。このことは、この組成に至る近辺までは Ba<sup>2+</sup>イオンがホランダイト相に確かに挿入されたことを証拠づける。原料からの直接固相反応を使った経路では得られなかった組成領域であることを強調しておこう。なお、x~1.0 については Vegard 則からやや外れているが、これは試料に硝酸塩・炭酸塩が残留しており、実際にトンネル内にあるバリウムイオン量が仕込み量からずれていることに起因していると考えられる。

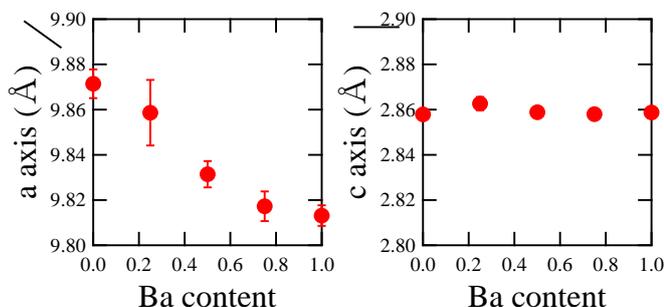


図 2 Ba<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> の格子定数  
(横軸は仕込み量)

## (2) 問題点等

トンネル内Ba<sup>2+</sup>イオンの実際の量が、仕込み量と同じかどうかは他の実験でも確かめられる。例えばRietveld法などを使ってX線回折図形より原子位置を精密決定し含まれているカチオン量を見積もる、EDSによる元素分析を行う、Mnの価数とゲストイオン量は連動するので、前者を見積もって間接的な方法でゲストイオン量を決定するなどの方法が考えられる。更なる検証が必要である。

昨年度まで行ってきた K<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,Ca<sup>2+</sup>の導入につ

いては、トンネル内イオン量の正確な定量は未だなされていないである。改良された方法をふまえ、良質の試料をつくることでこちらも達成したい。

[4] Y. Muraoka, et al., J. Sol. Sta. Chem., 144 (1999) 136

## 3. 今後の展望

トンネル内のイオン量はMnの価数 (d電子数) を変える。トンネル内のイオン種・イオン量を変化させたときの物性の変化を通常環境下・極限環境下においてマクロ測定・NMR等のマイクロ測定を通じて決定していくことで、d電子数に対する物性の変化を系統的に追求することができるであろう。遷移金属元素の在する骨格構造はフラストレーションを内包する一次元鎖の集まりと見なせるので、本結果は低次元化合物の物性物理研究に貢献できるものと考えている。

また、本研究で採用した戦略は、マンガン酸化物のみならず、同型の酸化物にも適用できるかもしれない。ホランダイト型のバナジウム酸化物・クロム酸化物は興味深い物性を示すとして現在盛んに研究が行われ始めている。しかし、それらはゲストイオンの種類あるいは組成範囲が一定に限られており、また高温高压などの限られた環境でしか試料合成ができていない。本研究の結果を援用すれば、様々なイオンを、不定比性をしっかり制御して系統的に導入した試料を物性測定に供することが期待される。

## 4. 業績リスト

(1) 学術論文 該当無し

(2) 紀要 該当無し

(3) 報告書

○高知大学リサーチマガジン Vol. 10 掲載予定

(4) 学会発表

○「ホランダイト型マンガン酸化物の低温合成と物性測定 II」 加藤治一, 影山航大, 西岡孝, 松村政博 日本物理学会第70回年次大会、早稲田大学早稲田キャンパス (ポスター発表)

○「トンネル構造を有する低次元酸化物の合成」加藤治一 高知大学強相関電子物性研究会、高知大学 (口頭発表)

○他に国内学会で共同発表者として4件

(5) セミナー等の開催 該当無し

(6) 地域貢献活動

○小津高校 スーパーサイエンスハイスクール事業 平成26年度「SSH物理体験ゼミ」講師

○香川県立三木高校進路ガイダンス 出張講義

(7) 外部資金

「平成26年度科学研究費補助金」 該当無し

「共同研究」 該当無し

「受託研究」 該当無し

「奨学寄付金」 該当無し

(8) その他

## 「物性」サブプロジェクト

### 超高圧・極低温・強磁場&バルク・NMR 測定システムの構築と希土類新化合物群の開発

● 北川 健太郎 (自然科学系理学部門)

#### 1. 研究目的

核磁気共鳴 (NMR) 法は、磁性と超伝導を両方微視的に測定できることから遷移金属化合物の低温物性研究に盛んに用いられてきた。NMR に圧力による物性制御を組み合わることにより、高温超伝導体などの磁性・超伝導研究を精密に行うことが出来る。我々はこれまでに 10 GPa(万気圧)級の実践的な超高圧下 NMR 技術を初めて開発することに成功し、鉄系高温超伝導体を研究してきた。本研究では、より高圧力(13 GPa)、より低温 (<1 K) と横磁場超伝導マグネットの複合極限環境を構築し、このような環境での初の NMR 測定を可能とする。また、超高圧下での物性測定が殆ど未開拓の分野として、Yb 化合物に着目し、新物質開発も同時に行うこととした。

#### 2. 研究結果

##### (1) 成果

昨年度に引き続き超高圧技術の改良(高圧化、簡単化)を行うこと、強相関電子系化合物等に対し先端の超高圧 NMR 実験を行うことを目指した。超高圧技術は昨年度の 13GPa までから、17GPa まで圧力印加領域を延ばすことが出来た。実際、東京大学物性研究所上床研究室によって本装置を用いて非従来型の量子臨界現象の報告が成されている(論文 1)。この報告では、価数クロスオーバーおよび価数の不安定性に起因する 1 次のメタ磁性転移の発見がなされている。

ランタノイド希土類化合物は局在性と遍歴性の競合や価数揺動により様々な基底状態をとる。また、比較的圧力に敏感で基底状態を制御可能であることも魅力の一つである。特に Ce 化合物では、反強磁性 2 次相転移が丁度絶対零度に抑えられる点である量子臨界点近傍にこれまで非常に多数の非従来型超伝導が発見されてきている。しかしながら、Ce<sup>3+</sup> (4f<sup>1</sup>) の電子-ホール対応である Yb<sup>3+</sup> (4f<sup>13</sup>) 化合物系では、試料作成の難しさと Yb<sup>3+</sup>に近い価数を取ることが少ないことから、重い電子化合物のバリエーションも少なく、量子臨界性を示す物質は更に少なかった (YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> とその Ge ドープなど、Au-Al-Yb 準結晶、As ドープ YbNi<sub>4</sub>P<sub>2</sub>, YbAlB<sub>4</sub>)。重い電子に関連した超伝導体は、実に 1 例( $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>)しか報告されていない。

そのような状況で、研究代表者らはごく最近、(i)新しい結晶構造を持ち、(ii)常圧下で量子臨界性を示し(iii)これまでの量子臨界物質の中で圧倒的に大きい有効磁気モーメント (5.5  $\mu_B$ ) を持つ、極めて新奇性の高い Yb 新化合物 YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub> を発見した(投稿中の論文 1)。

##### (2) 問題点等

高知大学の無冷媒超伝導マグネットでこれまで低温 NMR 実験を行ってきた。しかし、GM 冷凍機の振動が激しいこととボア径が小さいことから Yb 系量子臨界物質などの 1K 以下の実験はほぼ不可能であり、その温度域の NQR 実験は京大で行った。抜本的な対策が必要と感じた。

#### 3. 今後の展望

今年度作成した、GM-JT 冷凍機を利用したヘリウム再凝縮装置を上手く利用すると希釈冷凍機域の極限環境実験も原理的には高知大学で可能であり期待したい。

#### 4. 業績リスト

##### (1) 学術論文

1. K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, S. Watanabe, K. Kitagawa, and Y. Uwatoko, "Pressure-Induced Valence Crossover and Novel Metamagnetic Behavior near the Antiferromagnetic Quantum Phase Transition of YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>" *Physical Review Letters* pp. **114**, 086401-1-5 (2015) Feb.
2. Kazuhiro Yamada, Kentaro Kitagawa, and Masato Takahashi "Field-swept <sup>33</sup>S NMR study of elemental sulfur" *Chemical Physics Letters* **618**, 20-23 (2015) Jan.
3. Masahiro Matsumura, Naoya Tomita, Junichirou Matsuoka, Yasuki Kishimoto, Harukazu Kato, Kentaro Kitagawa, Takashi Nishioka, Hiroshi Tanida, and Masafumi Sera,

“Ru-NQR Study for Novel Phase Transition in CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>”  
Journal of the Physical Society of Japan, **83**, 103705-1-5, (2014) Sep.

1. (投稿中) K. Kitagawa, Y. Kishimoto, M. Iwatani, T. Nishioka, M. Matsumura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, S. Maki, J-I. Yamaura, T. Hattori, and K. Ishida  
"Quantum Criticality Based on Large Ising Spins: YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub> with New 1-2-4 Structure Type"  
submitted, preprint at cond-mat/1407.8274

## (2) 紀要

1. Kentaro Kitagawa, Yuji Mezaki, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Masashi Takigawa,  
"Phase diagram and superconductivity of NaFeAs studied by single-crystal <sup>75</sup>As-NMR under pressure up to 7.3 GPa"  
Journal of the Physical Society Conference Proceedings 誌、Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013) **3**, pp. 015031-1-5, (2014) Aug.
2. Kazuyuki Matsubayashi, Toshiki Tanaka, Junichirou Suzuki, Akito Sakai, Satoru Nakatsuji, Kentaro Kitagawa, Yasunori Kubo, Yoshiya Uwatoko,  
"Heavy fermion superconductivity under pressure in the quadrupole system PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>"  
Journal of the Physical Society Conference Proceedings 誌、Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013) **3**, pp. 011077-1-5, (2014) Aug.
3. Kento Yokota, Takashi Nishioka, Kentaro Kitagawa, Harukazu Kato, and Masahiro Matsumura,  
"Magnetic Properties of New Dilute Rare Earth Compounds R<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>Al<sub>15</sub>"  
Journal of the Physical Society Conference Proceedings 誌、Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013) **3**, pp. 011051-1-6, (2014) Aug.

## (3) 報告書

## (4) 学会発表

1. 北川健太郎, 岩谷誠, 小松健良, 西岡孝, 岸本

恭来, 松村政博, 真木祥千子, 山浦淳一, 片山尚幸, 澤博, 松林和幸, 上床美也

「Yb-Co-X 新化合物の物性評価と NMR」  
日本物理学会第 69 回年次大会、  
29pCM-11、東海大学湘南キャンパス、  
2014/03/29。

2. 松林和幸, 鈴木淳一郎, 辻本真規, 酒井明人, 中辻知, 北川健太郎, 上床美也  
「反強四極子秩序を示す PrV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の高圧下における磁場-温度相図」  
日本物理学会第 69 回年次大会、  
27pBE-11、東海大学湘南キャンパス、  
2014/03/27

3. 松村政博, 松岡潤一郎, 豊島宏史, 富田直矢, 岸本恭来, 田島史郷, 加藤治一, 北川健太郎, 西岡孝, 谷田博司, 世良正文

「新奇相転移系 CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>(T=Ru,Os,Fe)の NQR」

日本物理学会第 69 回年次大会、28aPS-7、  
東海大学湘南キャンパス、2014/03/28

4. 毛利太郎, 後藤彰俊, 西岡孝, 北川健太郎, 加藤治一, 松村政博

「RT<sub>2</sub>Al<sub>8</sub>(R=希土類元素, T=Fe,Co)の磁性 II」

日本物理学会第 69 回年次大会、28aPS-8、  
東海大学湘南キャンパス、2014/03/28

5. 西岡孝, 小田雄介, 田島史郷, 北川健太郎, 加藤治一, 松村政博

「La<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> 型希土類化合物のベクトル磁化測定」

日本物理学会第 69 回年次大会、  
28aPS-84、東海大学湘南キャンパス、  
2014/03/28

6. 加藤治一, 北川健太郎, 西岡孝, 松村政博

「A サイト秩序ペロブスカイト系 A'Cu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の A' サイト置換効果」

日本物理学会第 69 回年次大会、  
28aPS-100、東海大学湘南キャンパス、  
2014/03/28

7. 富田直矢, 豊島宏史, 田島史郷, 松村政博, 加藤治一, 北川健太郎, 西岡孝, 小林理気, 谷田博司, 世良正文

「電子ドーピング新奇相転移系 Ce(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> の Al-NQR」

日本物理学会第 69 回年次大会、8aPS-30、  
中部大学春日井キャンパス、2014/9/8

8. 田島史郷, 西岡孝, 北川健太郎, 加藤治一, 松村政博

「異なる価数を持つ非磁性元素による

CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> の Ce サイトの置換」

日本物理学会第 6 9 回年次大会、8aPS-44、  
中部大学春日井キャンパス、2014/9/8

9. 北川健太郎, 岩谷誠, 西岡孝, 岸本恭来,  
松村政博, 真木祥千子, 山浦淳一, 服部  
泰佑, 石田憲二, 松林和幸, 上床美也  
「新構造を持つ Yb124 化合物のバルク測  
定・NMR から見た量子臨界性」  
日本物理学会 2 0 1 4 年秋季大会、  
8aPS-75、中部大学春日井キャンパス、  
2014/9/8
10. 岸本恭来, 北川健太郎, 岩谷誠, 西岡孝,  
松村政博, 真木祥千子, 山浦淳一, 服部  
泰佑, 石田憲二, 松林和幸, 上床美也  
「Yb124 化合物の NMR から見た量子臨  
界性」  
日本物理学会 2 0 1 4 年秋季大会、  
10aBD-10、中部大学春日井キャンパス、  
2014/9/10
11. 三好広晃, 松林和幸, 上床美也 , 北川健  
太郎、  
「10GPa 超級超高压 NMR 技術の高压  
化・大容積化 」  
第 5 5 回高压討論会, 2P21, 朱鷺メッセ  
(新潟市) , 2014/11/21

<国外>

【招待講演】

<国内>

#### (5) セミナー等の開催

平成 2 6 年 5 月 1 9 日～2 0 日

「高知大学強相関電子物性研究会」

朝倉キャンパス メディアの森 6階 メディア  
ホール

<http://www.kochi-u.ac.jp/events/2014051200010/>

参加人数：2 3 名

#### (6) 地域貢献活動

#### (7) 外部資金

「平成 26 年度科学研究費補助金」 若手研究(A)  
代表 18,500 千円 (直接経費) 3,840 千円 (間  
接経費)

「共同研究」

「受託研究」

「奨学寄付金」

#### (8) その他

イオン伝導性セラミックスの合成と物性に関する研究

● 島内 理恵 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

3次元編目型の結晶構造において、300~900℃の高温がもたらす固体中の「イオンの伝導」は、非常に特異な電気的物性の一つとして学術的な興味を集めてきた。またこの物性を利用したセンサーや電力用固体電池などのエネルギーデバイスへの応用も期待されている。

このような基礎と応用の両面から注目される物質であるイオン伝導性セラミックスにおいては、その物性を向上させるファクターとして結晶構造、化学組成のみならず、粒子形態が重要となる。今回は興味深い形態の粒子を合成できる方法として水熱法に着目した。水熱法はオートクレーブ内に反応溶液を入れ外部から数百度に加熱することにより可能となる高温高圧の溶液状態において粉末を得る方法である。この時得られる粉末は、溶液合成法特有の均質な微結晶であり、また高温高圧であることから高い結晶性を兼ね備え、焼結体材料粉末として最適と言われている。また近年、ワンポット水熱法によるバルク体合成も注目を集めつつある。

本研究では、今回、イオン伝導に適した結晶構造として NASICON 型を持つ  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  に着目した。この物質を水熱合成法を用いて焼結体材料粉末として優れた粉末として合成するとともに、バルク体等の新しい粒子形態の作成法を探索することを目的とした

2. 研究結果

(1) 成果

①水熱反応における Na-Sn-P 三元系生成領域図の作成と  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  合成条件の決定

まずは、3種の元素を含んだ出発物質の混合比を変えて水熱合成をおこない、各条件における生成相を調べ、三元系生成領域図の作成を試みた。

テフロン製の反応容器を用いたマイクロオートクレーブに出発物質として水酸化ナトリウム、塩化スズ、リン酸の水溶液を入れた。オートクレーブを電気炉に入れ、250℃において5時間加熱することにより水熱合成をおこなった。生成した粉末について XRD により相の同定をおこ

なった結果を Fig.1 に示す。Na、Sn、P の混合比が多い範囲において、それぞれ、リン酸ナトリウム、酸化スズ、リン酸スズの生成が見られた。また Fig.1 に示す条件 p において目的とする  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  が単一相として生成することがわかり、この物質の合成条件を特定することができた。

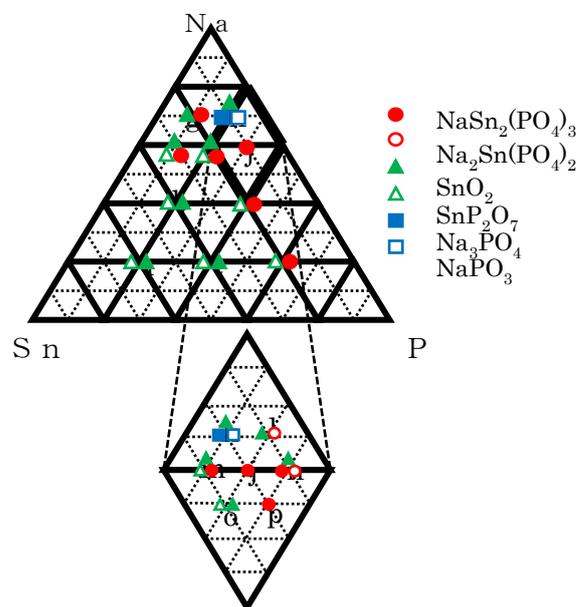


Fig.1 Formation diagram of hydrothermal synthesis for Na-Sn-P systems.

② $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  のバルク体合成とその焼成・固化の検討

水熱合成の反応時間が 72 時間において、上記に述べた合成条件で  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  は粉末生成したが、24 時間以下の場合には粉末ではなくバルク体として生成することがわかった。反応時間 5 時間でバルク体試料を合成し、イオン交換水で 3 時間浸漬させたところ、過剰に含まれる塩素やナトリウムを除去できることが明らかになった。

こうして得られた  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  単一相バルク体を 150℃において 24 時間乾燥させた後、600~900℃の高温において焼成したところ固化し、良好な硬度を示した。これらのバルク固化体試料を走査型電子顕微鏡により観察した結果を Fig.2 に示す。600℃ではまだ粉末状の粒子が確認され

たが、温度が高くなるにしたがって表面反応が進行し、焼結性が向上していく様子を確認することができた。

NASICON 型物質は一般的に難焼結性であり、良好な焼結体を得るためには 1000~1300℃での長時間加熱が必要となる。今回は水熱法により得たバルク体を用いて、加圧成形の手順を経ることなく、そのまま 600~900℃という低温で焼成することで優れた固化体を得ることができた。

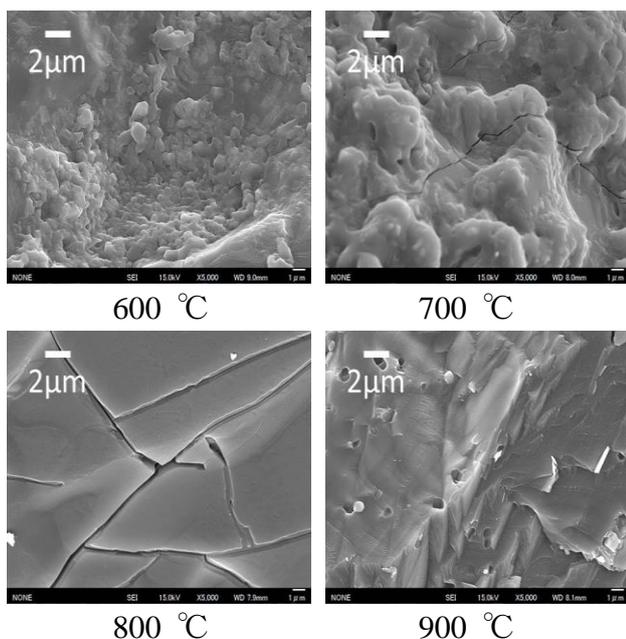


Fig.2 SEM Photographs of NaSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solidified bulk sintered from prepared samples by hydrothermal method.

## (2) 問題点等

バルク体の作成に成功したとはいえ、硬度や実際の電気伝導度は未知数である。水熱合成バルク体はその特徴から多孔質であり、電気的な物性が必ずしも向上するとはいえない。またバルク体の本質は水和ゲルであると思われるが詳細はまだ明らかにされていない。さらなる研究が必要である。

## 3. 今後の展望

今回イオン伝導性物質において初めて水熱法によるバルク体を合成することが出来た。

岡山大学の三宅らにより水熱合成したゼオライトバルク体が報告されているが、今回の報告はイオン伝導体についての初めての成果となる。センサー等への応用において機械加工性の容易さは大きな優位性を持つと考えられる。また今回のバルク体を従来のゾル-ゲル法によるゾルの段階に対応すると考えれば、さらに多様な成形

が期待できる。また他の NASICON 型物質について今回の成果を応用することも考えられる。今後の大きな発展の可能性を持つ興味深い結果を得られたと見え、今後も合成実験を続けて行く予定である。

## 4. 業績リスト

- (1) 学術論文
- (2) 紀要
- (3) 報告書
- (4) 学会発表

1. “混合原子価型 NASICON 関連固溶体の水熱合成”, 黒坂堯永, 柴田洋亮, 島内理恵, 2014 年日本セラミックス協会 2014 年年会 (日本セラミックス協会, 慶應義塾大学, 2014 年 3 月 17-19 日).
2. “タングステン酸アルミニウム前駆体合成におけるアルコール添加の効果”, 上山亜友美, 松本春菜, 大道知未, 藤代史, 島内理恵, 日本化学会第 94 春季年会 (日本化学会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 27-30 日).
3. “不定比性を持つモリブデン酸アルミニウムの合成と結晶構造”, 中村祐子, 藤代史, 島内理恵, 日本化学会第 94 春季年会 (日本化学会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 27-30 日).
4. “焼結体原料粉末をめざした NSP の水熱合成”, 佐藤寛基, 島内理恵, 第 21 回ヤングセラミストミーティング (日本セラミックス協会, 島根大学, 2014 年 11 月 15 日).
5. “ゾル-ゲル法による不定比性アルミニウムイオン伝導性物質の合成”, 鍋嶋僚汰, 島内理恵, 第 21 回ヤングセラミストミーティング (日本セラミックス協会, 島根大学, 2014 年 11 月 15 日).
6. “ゾル-ゲル法による Al<sub>2.6</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の合成と結晶構造解析”, 末永裕樹, 島内理恵, 第 21 回ヤングセラミストミーティング (日本セラミックス協会, 島根大学, 2014 年 11 月 15 日).

- (5) 地域貢献活動
- (6) セミナー等の開催
- (7) 外部資金
- (8) その他

## デラフォサイト型酸化物 $\text{CuLaO}_2$ の酸化分解反応の評価と反応速度論的解析

● 藤代 史 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究概要

銅含有デラフォサイト型酸化物は透明な p 型伝導体や蛍光体の母材料として注目されている。特に、 $\text{CuLa}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_2$  (Ln: 希土類) は希土類イオンの 4f 遷移による新奇な高輝度高単色発光を示すため、薄膜化による光デバイスへの応用が期待されている。しかしながら、 $\text{Cu}^+$  を含むデラフォサイト型酸化物は熱力学的に不安定であるため、高温酸素存在下では酸化による分解が予想される。そこで、 $\text{CuLaO}_2$  の高温・空気中での結晶構造変化及び酸化分解反応挙動を、X 線回析(XRD)、熱重量(TG)分析により調査した。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

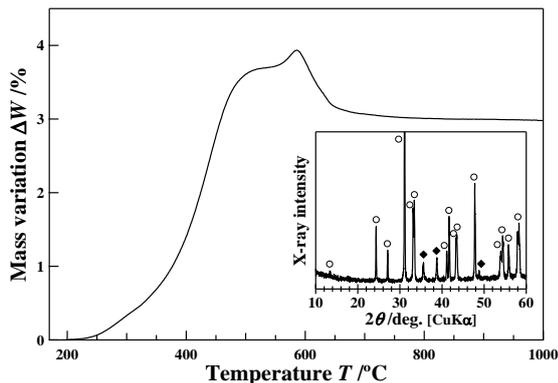


Fig. 1 Mass variation,  $\Delta W$ , of  $\text{CuLaO}_2$  under air flow with a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . In the inset, the XRD pattern of the specimen obtained after this measurement is shown.

Fig.1に空気中での $\text{CuLaO}_2$ のTG測定の結果を示す。昇温とともに酸化反応による重量増加 $\Delta W$ が観測され、 $700^\circ\text{C}$ 以上では約3%で一定となった。測定後の試料粉末のXRDパターン(Fig.1の挿入図)より、酸化反応後の試料は $\text{Cu}^{2+}$ を含む $\text{CuLa}_2\text{O}_4$ と $\text{CuO}$ の混合物であることが判明した。従って、 $\text{CuLaO}_2$ の酸化反応は(1)式のように表せることが分かった。



また、(1)式より見積もられる重量増加の最大値は3.4%であり、最終的に飽和した実験値(3%)とおおむね一致する。しかしながら、 $600^\circ\text{C}$ 以下では $3.4\% < \Delta W$ が観測された。この温度領域での結晶相を明らかにするため、高温XRD測定及びこれらの温度で長時間 $\text{CuLaO}_2$ を加熱処理した試料のXRD測

定を行った。すべての実験操作は空気中で行った。その結果、 $500^\circ\text{C}$ 以下では、 $\text{Cu}^{2+}$ を含む三方晶系の $\text{CuLaO}_{2.66}$ 相が現れることが判明した。他方、 $500^\circ\text{C}$ 以上では、 $\text{CuLa}_2\text{O}_4$ 及び $\text{CuO}$ の2相が最安定相であることが分かり、Fig.1の結果と一致した。しかしながら、高温XRDの結果より、この温度域では $\text{Cu}^{2+}$ を含む $\text{Cu}_2\text{La}_2\text{O}_5$ 相が準安定相として存在することも判明した。本相も $\text{CuLa}_2\text{O}_4$ と同様に $\text{Cu}^{2+}$ を含むため、 $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ での $\Delta W$ の変化は観測されない。両相の結晶構造の比較を行ったところ、 $\text{CuLa}_2\text{O}_4$ 相中の $\text{Cu}^{2+}$ を含む多面体の方が $\text{Cu}_2\text{La}_2\text{O}_5$ 相中のそれよりもヤーン・テラー効果による歪が大きく安定化していることが示唆され、このことがこれらの相の安定性の大小を与えていると考えられる。

本研究では、さらに $\text{CuLaO}_2$ の酸化分解反応の反応速度論的に評価を行った。実験は等温型TG測定を行った。得られたデータを一次反応モデルにより解析し見かけの反応速度定数を算出、本反応の活性化エネルギー $E_{\text{act}}$ を見積もった。その結果、 $\text{CuLaO}_2$ は $E_{\text{act}}=65\text{kJ/mol}$ であった。この値は、 $\text{Cu}^+$ を含む他のデラフォサイト型酸化物 $\text{CuAlO}_2$ 及び $\text{CuGaO}_2$ で報告されている $E_{\text{act}}$ よりも小さい<sup>1)</sup>。また、見かけの反応速度定数は、 $\text{CuLaO}_2$ がこれら酸化物の中で一番大きかった。従って、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$ と比べ、 $\text{CuLaO}_2$ は速度論的により不安定であることと考えられる。これは、 $\text{CuLaO}_2$ 中でイオン半径が大きい $\text{La}^{3+}$ が無理に $\text{LaO}_6$ 八面体中の6配位サイトを占めているためであると考えられる。

1) Y. Kumekawa et al., *J. Therm. Anal. Calorim.* **99** 57-63 (2010).

#### (2) 問題点等

XRD及びTG測定により、 $\text{CuLaO}_2$ の酸化分解反応を調査したが、反応モデルとして採用した一次反応モデルでは表面での反応が反応速度を決めるため、見かけの反応速度定数は測定に用いた試料粒径に依存することが予想される。従って、試料の粒度分布を揃えた試料による測定を行い、粒径の影響を考慮した解析を行う必要がある。

### 3. 今後の展望

本研究成果は、*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 誌に投稿済みである(F. Fujishiro, S. Takaichi, K. Hirakawa and T.

Hashimoto, "Analysis of oxidation decomposition reaction scheme and its kinetics of delafossitetype oxide  $\text{CuLaO}_2$  by thermogravimetry and high-temperature X-ray diffraction"). 今後は、1. 酸化分解反応の反応速度の試料粒径依存性の評価、2. 他の 3 価イオンを含む  $\text{Cu}^+$ 含有デラフォサイト型酸化物の酸化反応の調査等を進めていく予定である。本研究で実施した高温 XRD は、日本大学文理学部物理学科の橋本拓也教授に測定していただいた。この場を借りて感謝申し上げる。なお、本研究成果は主に平成 26 年度卒業の高市紗代氏の卒業研究によるものである。

#### 4. 業績リスト

##### (1) 学術論文

1. F. Fujishiro, "Electrical conductivity of cubic perovskite  $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$  with disordered oxygen vacancies", *Materials Chemistry and Physics*, **153** 5-8 (2015).
2. Fujishiro and Y. Nakazawa, "Reversible reaction with  $\text{CO}_2$  and control of  $\text{CO}_2$  absorption/desorption properties of  $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$  solid solutions", *Journal of the American Ceramic Society*, **97** 3034-3036 (2014).

##### (2) 紀要

なし。

##### (3) 報告書

なし。

##### (4) 学会発表

###### 【招待講演】

1. 藤代史、「化学反応を利用した二酸化炭素吸収物質の固溶体合成による吸収特性制御の試み」、固体化学の新しい指針を探る研究会 第 76 回定例研究会(2014 年 11 月 27 日、東京工業大学)
2. 藤代史、「Pechini 法による機能性セラミックスの合成」、日本セラミックス協会中国四国支部 第 5 回セラミックスの基礎学問研修会(2014 年 11 月 20 日、岡山理科大学)

###### 【一般講演(口頭)】

1. 高市紗代、藤代史、「熱重量測定による種々の酸素分圧下での  $\text{CuLaO}_2$  の酸化反応の評価」、日本熱測定学会 第 50 回記念熱測定討論会(2014 年 9 月 28-30 日、大阪大学)
2. 佐藤翼、丹羽英貴、大木葉隆司、橋本拓也、小豆川勝見、松尾基之、藤代史、「 $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$  の相転移挙動・化学状態と導電特性」、電気化学会 2014 年秋季大会(2014 年 9 月 27-28 日、北海道大学)
3. 中澤佑紀、藤代史、「 $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$  の  $\text{CO}_2$  吸

収反応の速度論的評価」、日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム(2014 年 9 月 9-11 日、鹿児島大学)

4. 橋本拓也、大木葉隆司、丹羽英貴、奥田晃史、吉永昌史、藤代史、「酸素欠損配列の不規則化に伴う導電性酸化物の構造相転移の熱力学的解析」、日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム(2014 年 9 月 9-11 日、鹿児島大学)

###### 【一般講演(ポスター)】

1. 藤代史、橋本拓也「高温での  $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$  の電気伝導特性と結晶構造」、日本セラミックス協会 2015 年年会(2015 年 3 月 18-20 日、岡山大学)
2. 中澤佑紀、藤代史、「 $\text{CO}_2$  吸収物質  $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$  の熱重量測定による反応速度的解析」、日本熱測定学会 第 50 回記念熱測定討論会(2014 年 9 月 28-30 日、大阪大学)
3. 高市紗代、藤代史、「 $\text{CuLaO}_2$  の酸化反応の同定及び反応メカニズムの速度論的解析」、日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム(2014 年 9 月 9-11 日、鹿児島大学)

##### (5) セミナー等の開催

1. 第 9 回日本フラックス成長研究発表会 実行委員(2014 年 12 月 11-12 日、高知大学)

##### (6) 地域貢献活動

1. 日本熱測定学会 学会誌「熱測定」  
2015 年度編集委員(2013 年 10 月より)  
2015 年度編集幹事(副編集委員長)  
(2014 年 10 月より)

##### (7) 外部資金

###### 【学内競争的資金】

1. 平成 26 年度 科学研究費獲得のためのインセンティブ経費「磁気双極子遷移による発光を利用した希土類含有高輝度蛍光体の合成」(代表者: 藤代史)、300,000 円
2. 平成 26 年度 理学部門研究補助金「デラフォサイト型酸化物  $\text{CuLaO}_2$  の酸化反応の同定及び反応メカニズムの速度論的解析」(代表者: 藤代史)、90,000 円
3. 平成 26 年度 教育研究活性化事業(研究促進)「鉄系酸化物イオン伝導体の開発と電気伝導特性の評価」(代表者: 藤代史)、77,000 円
4. 平成 26 年度 教育研究活性化事業(研究推進)「鉄系酸化物による新規導電性セラミックスの開発」(代表者: 藤代史)、26,000 円

##### (8) その他

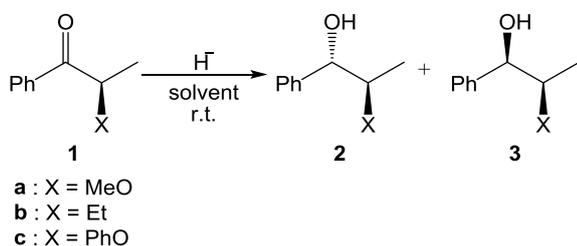
なし。

## 鎖状ケトンの面選択ヒドリド還元反応における反応機構と溶媒効果について

● 金野 大助 (自然科学系理学部門)

## 1. 研究目的

ヒドリド試薬によるカルボニル化合物の還元反応は、アルコールを得る手段として最もよく用いられる合成法の一つであり、この反応機構を理解することは非常に重要である。還元されるカルボニル化合物が、不斉中心を有する鎖状ケトンである場合、生成するアルコールは一對のジアステレオマーの混合物となるが、このときのジアステレオ選択性は、カルボニル化合物とヒドリド試薬の組み合わせや、反応場として用いる溶媒の種類によって様々に変化する。我々はこれまでに、 $\alpha$ 位に酸素置換基を有する  $\alpha$ -置換プロピオフェノン(**1**)の  $\text{NaBH}_4$ 還元において、実験及び計算手法の両面から詳細に検討をしてきた。その結果、Cram-chelate model で提案されているように、ヒドリド試薬由来の金属イオンと基質によるキレート形成が、ジアステレオ選択性を決定づける重要な要因となるとの見知を得た。本研究では、ヒドリド還元におけるキレート形成や溶媒和による安定化効果、金属イオンが面選択性や反応性に及ぼす影響を解明することを目的とし、 $\text{LiBH}_4$ と  $\text{NaBH}_4$ を用いた  $\alpha$ 位に酸素置換基またはアルキル基を有するプロピオフェノン(**1**)のヒドリド還元について実験および計算手法の両面から詳細に検討した(Scheme 1)。



Scheme 1

## 2. 研究結果

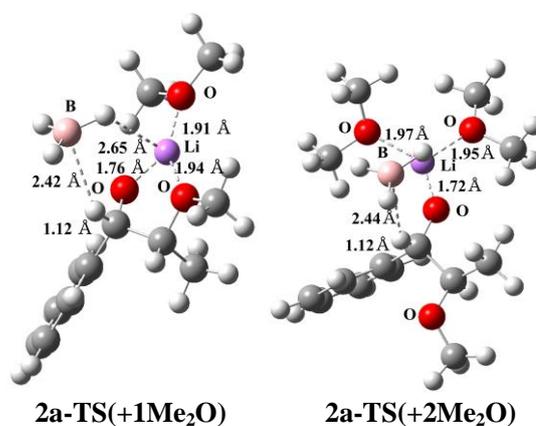
## (1) 成果

実験の結果、**1a**と**1c**の還元ではいずれの場合も**2**が優先的に得られ、選択性は  $\text{THF} < \text{ジエチルエーテル} \approx \text{ジクロロメタン}$ の順で高くなっていた。**1b**の場合は**3**が優勢であり、溶媒種による選択性の大きな違いは見られなかった(Table 1)。

分子軌道計算によりこの反応の遷移状態構造を求め、CPCM法によって溶媒効果を考慮して活性化エネルギーを算出したところ、溶媒効果を考慮しない場合よりも小さくなっていた。したがってこの反応では、溶媒効果によって反応が促進されていると考えられる。一方、溶媒の種類による選択性変化については、CPCM法による溶媒効果計算を用いても実験値は再現されなかった。そこでCPCM法に換えて、溶媒分子1分子または2分子を系中に直接添加した遷移状態を求めた(Figure 1)。それらについて相対エネルギーの比較を行ったところ、溶媒分子2分子が金属イオンに配位した遷移状態構造が最安定な遷移状態構造であること、また、溶媒分子の配位によりキレート形成が阻害されることが示された。また、溶媒が配位した遷移状態のエネルギーから算出した選択性は実験値を良く再現した。

Table 1. Diastereoselectivities in  $\text{LiBH}_4$  reduction of  $\alpha$ -substituted propiophenones(**1a-1c**).

Solvent	<b>2a</b> : <b>3a</b> (%)	<b>2b</b> : <b>3b</b> (%)	<b>2c</b> : <b>3c</b> (%)
THF	78 : 22	37 : 63	55 : 45
$\text{Et}_2\text{O}$	91 : 9	42 : 58	71 : 29
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	90 : 10	44 : 56	76 : 24

Figure 1. Transition state structures of  $\text{LiBH}_4$  reduction of **1a** optimized at MP2/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d) level.

## (2) 問題点等

理論計算の結果は、実験結果を良く再現したが、溶媒種の違いによる反応性、選択性の変化については、理論的に十分な説明がなされていない。また、今回は $\alpha$ 位の置換基が酸素原子またはアルキル基の場合のみ検討を行っているが、置換基が酸素以外のヘテロ原子やハロゲン原子である場合の選択性や反応性、および遷移状態構造についての検討が必要であると考えられる。さらに、金属イオンへの溶媒配位が遷移状態に及ぼす理論的検証も必要であると考えられる。

## 3. 今後の展望

$\alpha$  位の置換基が酸素原子以外のヘテロ原子やハロゲン原子である場合の面選択性についてどのような変化が起こるかを実験および理論計算の両面から検討する。また、カルボニル酸素が金属ヒドリド試薬由来の金属イオンと配位することにより選択性が影響を受けるのであれば、この系に他の金属イオンを混在させることで選択性や反応性が変化すると予想される。そこで、カリウムやカルシウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩を添加して実験を行う。さらに分子動力学計算を用いることで、本反応における基質、試薬および溶媒分子の動的挙動を理論的に考察し、反応機構を解明する。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

なし

### (2) 紀要

なし

### (3) 報告書

“有機化学反応における求電子性および求核性についての理論研究”，金野 大助，加藤 良，佐々木 勝行，田部井 優，長野 竜弥，友田 修司，笹岡 愛，山本 淳史，西郷 ひかり，*計算科学研究センターレポート*, **2014**, *14*, 170-173.

### (4) 学会発表

“面選択的ヒドロホウ素化反応における置換基効果と反応機構の解析”，高岡要，金野大助，第95回日本化学会春季年会，2014年3月27日，船橋

“ $\alpha$ -置換プロピオフェノンの面選択的ヒドリド還元反応における反応機構と溶媒効果”，西郷ひかり，田部井優，金野大助，第95回日本化学会春季年会，2014年3月27日，船橋

“ $\beta$ -置換アルデヒドを用いたジアステレオ選択的向山アルドール反応の機構解析”，中田成美，金野大助，第95回日本化学会春季年会，2014年3月27日，船橋

“ $\alpha$ -置換プロピオフェノンの  $\text{LiBH}_4$  還元反応における反応機構と溶媒効果”，西郷ひかり，金野大助，2014年有機反応機構研究会，2014年9月23日，神戸

“アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応における立体選択性発現機構”，高岡要，金野大助，2014年有機反応機構研究会，2014年9月23日，神戸

“立体選択的向山アルドール反応の機構解明”，中田成美，金野大助，2014年有機反応機構研究会，2014年9月23日，神戸

“ $\alpha$ -置換プロピオフェノンの  $\text{LiBH}_4$  還元反応における反応機構と溶媒効果”，西郷ひかり，田部井優，金野大助，第25回基礎有機化学討論会，2014年9月8日，仙台

“アリル位置換アルケンのヒドロホウ素化反応における  $\pi$  面選択性及び反応機構の解明”，高岡要，金野大助，第25回基礎有機化学討論会，2014年9月8日，仙台

“ジアステレオ選択的向山アルドール反応の機構解明”，中田成美，金野大助，第25回基礎有機化学討論会，2014年9月7日，仙台

“Reaction Mechanisms and Solvent Effects in Hydride Reduction of  $\alpha$ -Substituted Acyclic Ketones.”, D. Kaneno, H. Saigo, M. Tabei, 22<sup>nd</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC 22), August 14, 2014, Ottawa, Canada.

### (5) セミナー等の開催

日本化学会中国四国支部広報事業，“夢・化学21 化学への招待 高知大学理学部体験入学”，2014年8月2日，高知，高知大学朝倉キャンパス，世話人

第56回天然有機化合物討論会，2014年10月15-17日，高知，高知県立県民文化ホール，三翠園，実行委員

### (6) 地域貢献活動

“自然科学概論「有機分子を作ってみよう」”，SPP 高大連携交流事業，2014年7月26-28日，高知，高知大学

“自然に学ぶ有機化学”，出張講義，2014年9月11日，高知，高知農業高等学校

“自然に学ぶ有機化学”，出張講義，2014年10月24日，高知，土佐女子中学高等学校

“自然に学ぶ有機化学”，SSH 事業サイエンスセミナー，2015年1月22日，高知，高知小津高等学校

### (7) 外部資金

なし

### (8) その他

なし

## 「物性」サブプロジェクト

### 鉄やハロゲンを触媒とする有機合成反応の開発

● 永野 高志 (自然科学系理学部門)

#### 1. 研究目的

近年、地球環境にやさしく、将来にわたって持続可能な物質合成プロセスの開発が強く望まれている。これらの課題を解決することは、人類の永続的発展のために化学者に課せられた使命でもある。当研究室では以上の観点から、以下に挙げる2種類のテーマに重点的に取り組み、様々な新規素反応の開発を目指して研究を行っている。

(1) 安価で地球上に豊富に存在する鉄を触媒として用いる有機合成反応の開発。

(2) 非金属であるハロゲン化物イオンの酸化還元特性を利用した触媒的酸化カップリング反応や酸化反応の開発。

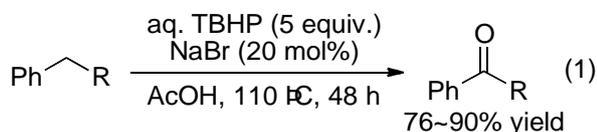
以下に本年度得られた新たな結果の概要を報告する

#### 2. 研究結果

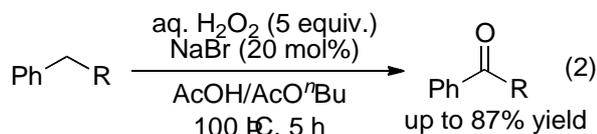
##### (1) 成果

##### ★過酸化水素と臭化ナトリウム触媒によるベンジル位酸化反応の開発

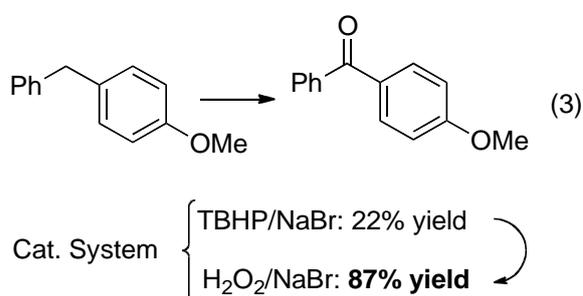
本年度は、臭化ナトリウムを触媒として用いるアリールアルカンのベンジル位酸化反応について重点的に研究を行った。このベンジル位酸化反応については2年前に *t*-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP) を酸化剤とするものについてすでに報告している (前島佑果子・永野高志, 日本化学会第93春季年会, 3E6-34) が, 反応時間が48時間と長いことが問題であった (式1)。



今回、より環境調和性に優れた過酸化水素を酸化剤とする反応系を再検討した結果、以下のような反応条件下において、反応がスムーズに進行することを見出した (式2)。



今回見出した条件は、式1に比べて(1)反応時間が格段に短い、(2)酸化剤由来の副生成物が水のみである、という利点を持ち、さらに特筆すべき点として、TBHP系では収率の低かった電子供与基をもつ基質についても適用可能であることが挙げられる (式3)。

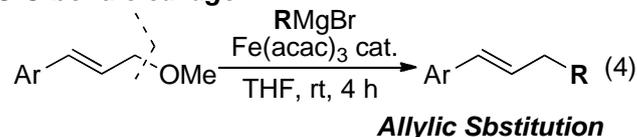


この触媒系の発見により、ベンジル位酸化反応の基質適用範囲をさらに広げることができた。

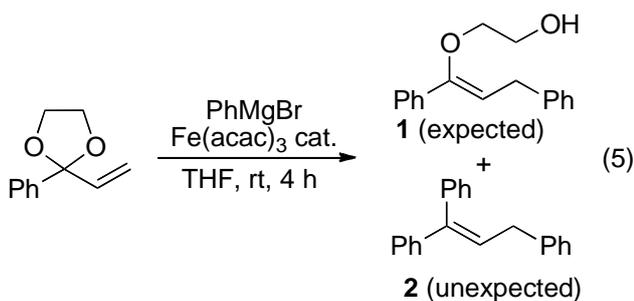
##### ★鉄触媒アリル位置換反応の研究

昨年までに、鉄触媒によって、様々なアリルエーテルと Grignard 試薬がクロスカップリングし、アリル位置換型の生成物が得られることを見出している (昨年度サブプロジェクト報告書参照, 式4)

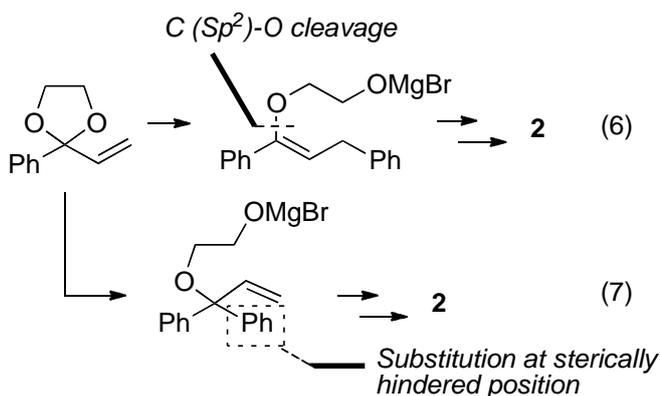
##### C-O bond cleavage



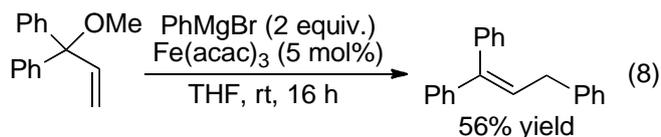
この反応を検討する過程で、環状アセタール構造を持つ基質でもクロスカップリング反応が進行することをすでに見出していた (岡田涼, H24年度卒業論文, 式5) が, 予想したクロスカップリング生成物 1 以外に、置換反応が2回起こって生成したと思われる三置換オレフィン 2 が低収率で得られていることに着目し、今回詳細を調査した。この詳細を明らかにすることができれば、様々な置換パターンを持つ三置換オレフィンの有用な合成法になりうると考えたためである。



この予期しない化合物 **2** の生成経路としては以下のような二つの可能性が考えられる. 最初の可能性は, 1 回目のアリル位置換反応が起こった後, 生じた C(Sp<sup>2</sup>)-O 結合に鉄が酸化的付加して 2 回目のクロスカップリングが起こる経路 (式 6) であり, 二つ目は, 1 回目のアリル位置換反応が立体的に込み合った位置で最初に起こり, その後通常のアリル位置換反応が起こる経路 (式 7) である.



スペースの都合上詳細は割愛するが, 様々な対照実験により, 本反応は式 6 の経路ではなく式 7 の経路を経て進行していることが示唆された. この知見をもとに, 式 8 に示すような基質を用いてアリル位置換反応を行うことにより, S<sub>N</sub>2' 型のアリル位置換反応が位置選択的に進行し, 対応する三置換オレフィンが良好な収率で得られることを見出した.



現在, さらなる収率向上のため, 反応条件を精査するとともに, 基質適用範囲の調査中である.

## (2) 問題点等

三置換オレフィンの合成反応は, 最適条件の検討が充分ではないので, 溶媒や反応温度等の条件をさらにつめ, 基質適用範囲を明らかにする必要がある.

## 3. 今後の展望

来年度は, 鉄触媒アリル位置換反応のうち, 分子内に脱離基の残るビニル置換環状エーテルとの開環型クロスカップリングについて詳細に検討する予定である. 三置換オレフィン合成反応の基質は種々のケトンから 2 段階で容易に合成可能であるため, 種々の置換パターンのアリルエーテルを合成し, 反応を試みる.

## 4. 業績リスト

- (1) 学術論文  
今年度(2014. 4-2015. 3)該当なし
- (2) 紀要  
今年度(2014. 4-2015. 3)該当なし
- (3) 報告書  
今年度(2014. 4-2015. 3)該当なし
- (4) 学会発表  
①前島佑果子・永野高志, 「臭化ナトリウムを触媒として用いるアリールアルカンの過酸化水素酸化」, 日本化学会第 95 春季年会, 1E3-37, 2015 年 3 月 26 日, 船橋.  
②那須健矢・永野高志, 「鉄触媒アリル位置換反応を用いる三置換オレフィン合成法の開発研究」, 日本化学会第 95 春季年会, 1E6-52, 2015 年 3 月 26 日, 船橋.
- (5) セミナー等の開催  
今年度(2014. 4-2015. 3)該当なし
- (6) 地域貢献活動  
①「平成 26 年度 SSH 事業 (高知県立小津高校) 物質科学体験ゼミ, JST」(高知大学, 高知, 2014 年 12 月 13 日) 有機化学分野 (Grignard 試薬とアルデヒドの反応による第二級アルコールの合成) 体験実験講師
- (7) 外部資金  
①「平成 25 年度科学研究費補助金」 若手研究 B 代表 700 千円(直接経費) 210 千円(間接経費)  
②「奨学寄付金」 和光純薬工業株式会社 329 千円(前年度繰越分)
- (8) その他  
研究内容の紹介記事:  
TCI メール (東京化成工業株式会社季刊誌), No. 162 (2014年7月号), p8-11.  
(<http://www.tcichemicals.com/ja/jp/support-download/chemistry-clip/2014-07-08.html>)

## 「物性」サブプロジェクト

### パラジウム触媒を用いた反応の開発

● 中野 啓二 (自然科学系理学部門)

#### 1. 研究目的

単純な分子を出発原料として付加価値の高い分子へと変換することは有機合成化学が担っている最も重要な使命のひとつである。これまでに知られている反応を組み合わせることによってどんな複雑な化合物であっても、合成することは原理的には不可能ではない。しかし、現実には簡単な分子ですら効率的に合成することは困難である。特に近年では、石油資源の限界、エネルギー問題、廃棄物による環境負荷などへの問題意識が高まり、合成化学の分野においても、不要な副生成物・共生成物を出さずにほしいものだけを合成する手法が求められている。触媒反応の活用はこれらの要求に対する回答のひとつとなる。

パラジウムは遷移金属錯体触媒の研究において中心的な金属であり、有機化学反応における基本的な酸化、還元、結合形成あらゆる種類の反応で触媒活性があり、最も多くの研究が報告されている。本研究では、近年研究が活発に行われているパラジウム触媒を用いたエンイン化合物の環化反応に注目して、新規反応系の開発を行う。

#### 2. 研究結果

##### (1) 成果

分子内に炭素-炭素二重結合と三重結合を併せ持つエンイン化合物は、遷移金属化合物存在下、アルケンあるいはアルキンそれぞれ単独に存在するときとは異なった特徴的な反応性を示す。反応形態はエンイン基質、遷移金属化合物、反応条件によって異なり、環化異性化、求核的環化、酸化的環化、エンインメタセシス環化、Pauson-Khand 反応等が知られている。なかでも酸化的環化反応は環構造の構築と同時に官能基の導入もできるため、有機合成における有用性は極めて高い。

エンイン化合物の酸化的環化反応では、導入される元素、官能基の種類と反応位置および環化様式によって、原理的には多様な骨格構造を構築することが可能であるが、これまでに報告されているものはそのごく一部に限られており、なおかつ基質の一般性も低いのが現状である。

これまでに環化異性化など関連研究において多用されているマロン酸由来のエンイン化合物 **1** を標準基質として、ジハロゲン化物 **2** を生成物とするジハロ環化反応系および、 $\alpha, \beta$ 不飽和カルボニル化合物 **3** を生成物とするカスケード Wacker 型反応系を見いだしている。しかし、基質の一般性に問題があり、この問題を解決するべく、種々条件検討を行った。

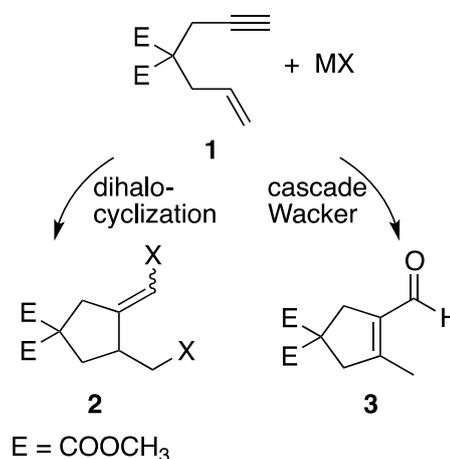


図1. 新たに見いだした1,6エンイン化合物の酸化的環化反応.

アセチルアセトン由来のエンイン化合物 **4** を基質に用いると酸化的環化生成物 **5** は4%しか得られず、水和生成物 **6** が96%得られる。

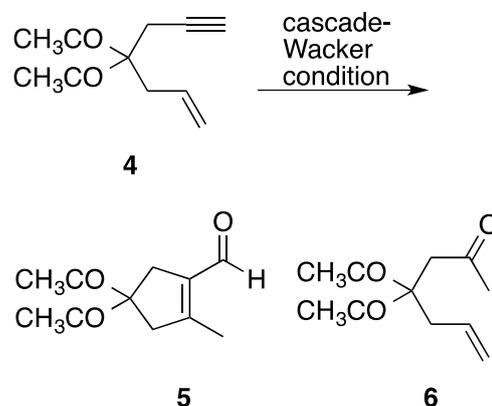


図2. アセチルアセトン由来エンイン化合物の酸化的環化反応

スルホンアミドが介在するエンイン化合物 **7** を用いた場合には標準条件において5員環生成物 **8** が4%と6員環生成物 **9** が19%得られる。

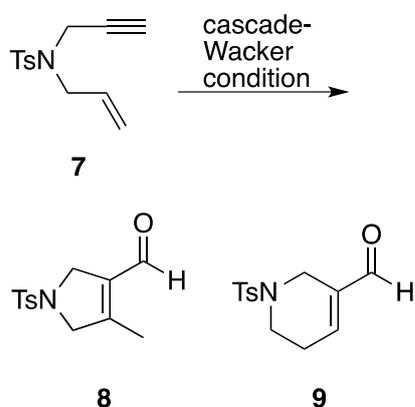


図3. スルホンアミド介在エンイン化合物の酸化的環化反応

図2および図3に示した反応においてそれぞれ化合物**5**および**8**の収率が向上する条件を探索した結果、図2のアセチルアセトン由来エンインを用いた系では、有機溶媒と水の比率を調整することで、図3のスルホンアミド介在エンインを用いた系では、有機溶媒と水の比率に加えて、触媒として用いるパラジウム化合物と酸化剤の組み合わせを最適化することで収率の向上が見られた。

## (2) 問題点等

二種類のエンイン基質に着目して、カスケードワッカー型の酸化的環化反応による5員環骨格を持つ $\alpha$ ,  $\beta$ 不飽和カルボニル化合物の収率、選択性の向上を試みた。収率、選択性の向上に深く関与するパラメータを見出すことはできたものの、満足いく結果には至らず、さらに検討の余地が残されている。今回検討を行ったもの以外にも、酸化的環化反応の収率が低い基質がまだあり、それらについても検討する必要がある。

## 3. 今後の展望

問題点において挙げたとおり、今回5員環骨格を持つ $\alpha$ ,  $\beta$ 不飽和カルボニル化合物の収率向上に関与すると思われるパラメータを見出すことができた。さらにいくつかのパターンの基質を用いて検討を行い、合理的な反応系の設計の実現を目指す。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

1. Protecting group free synthesis of urea-linked glycoconjugates: efficient synthesis of  $\beta$ -urea glycosides in aqueous solution”, Ichikawa Yoshiyasu; Minami Takahiro; Kusaba Shohei; Saeki Nobuyoshi; Tonegawa Yuta; Tomita Yumiko; Nakano Keiji; Kotsuki Hiyoshizo; Masuda Toshiya, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3924-3931.
2. Organocatalytic Friedel-Crafts benzylation of heteroaromatic and aromatic compounds via an  $S_N1$  pathway, Watanabe, Naruhisa; Matsugi, Aoi; Nakano, Keiji; Chikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo, *Synlett* (2014), 25(3), 438-442.
3. Asymmetric organocatalytic desymmetrization of 4,4-disubstituted cyclohexadienones at high pressure: a new powerful strategy for the synthesis of highly congested chiral cyclohexenones”, Miyamae Naomu; Watanabe Naruhisa; Moritaka Maya; Nakano Keiji; Ichikawa Yoshiyasu; Kotsuki Hiyoshizo, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5847-5855.

### (2) 紀要

### (3) 報告書

### (4) 学会発表

### (5) セミナー等の開催

### (6) 地域貢献活動

### (7) 外部資金

### (8) その他

“Dynamic Kinetic Resolution”, In Separation of Enantiomers: Synthetic Methods, Nakano Keiji, Kitamura Masato, Ed. by Matthew, H. Todd, Wiley-VCH, 2014.