

研究テーマ (和文) AB		硫黄クラスター分子を用いた電子機能性物質の開発研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Preparation and Magnetic Properties of New Molecular Materials Based on Element Sulfur			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓)フジタ	名)ワタル	研究期間 B	2013 ~ 2014 年
	漢字 CB	藤田	涉	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ			研究機関名	名古屋市立大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		公立大学法人名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科・教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>単体硫黄は鮮やかな黄色を呈する多面体結晶であり、8 個の硫黄原子が環状に結合したクラスター分子からできていることはよく知られている。過去の研究例から、単体硫黄の同素体には、8 個以外にも様々な原子数のクラスター分子が 30 種類以上確認されている。これらのクラスター分子の価数は -2 から +2 まで様々であり、中には不対電子を有するものもある。このような化学的性質を利用すれば、ユビキタス元素である硫黄を用いて、電子機能性物質を創製できる可能性がある。本研究では、硫黄を素材とした電子機能性物質の創製を目指して、まず硫黄クラスター分子を温和かつ容易に合成するための条件検討を行い、安定に単離する手法について検討を行った。</p> <p>様々な条件検討を行った結果、室温、窒素雰囲気下で単体硫黄をエチレンジアミンに加え、攪拌したところ、混合物は濃褐色を呈した。濃褐色成分を単離するために、対カチオン(4 級アンモニウムイオンや 4 級ホスホニウムイオンなど)の水溶液を加えることによって濃褐色沈殿を得た。その結果、1 種類のポリチオン酸塩 TBA₂S₆O₆(1) と 3 種類のポリスルフィド塩 TBA₂S₆(2), TAA₂S₈(3), (C₂₁H₂₀P)₂S₈(4) の結晶の単離に成功した (TBA : Tetrabutylammonium, TAA : Tetraamylammonium, C₂₁H₂₀P : Cyclopropyltriphenylphosphonium)。このうち化合物 1 は新規物質であった。先行研究ではこれらの物質のいくつかはすでに報告例があるが、いずれも硫化水素を使用する。本研究では、エチレンジアミンに硫黄を溶かすだけという、安全かつ簡易な反応経路での化合物の単離を実現した。</p> <p>得られた化合物 1~4 に関して、単結晶 X 線構造解析を行なったところ、いずれの分子も直鎖状で、組成比より電荷を見積もったところ -2 価であった。反応条件によりポリチオン酸塩とポリスルフィド塩の作り分けが可能であり、また、対カチオンが異なると、硫黄クラスター分子に含まれる硫黄原子数が異なることが分かった。</p> <p>1~4 を有機溶媒に溶解させたところ、エタノール中では黄色であったのに対して、アセトン、DMF、アセトニトリルでは青色を呈し、溶媒によって色が変化するソルバトクロミズム現象を示すことを明らかにした。青色の呈色は硫黄クラスター分子の S-S 結合が開裂し、さらに小さなクラスター分子が生成していることに対応していると考えられる。1~4 の結晶について磁気測定を行った結果、いずれも反磁性であった。</p>					
キーワード FA	硫黄	結晶構造	磁氣的性質	ソルバトクロミズム	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Element sulfur and its allotropes are composed of molecules with several sulfur atoms, and they have electric charges of $-2 \sim +2$. Also, it is known that some of them have a paramagnetic character originated from unpaired electrons. In this study, preparation, isolation, and magnetic properties of new molecular materials based element sulfur were investigated.

Preparation of sulfur atom cluster materials was carried out as follows. Element sulfur dissolved in ethylene diamine under nitrogen gas, and then aqueous solution including appropriate organic ammonium or phosphonium salts was added to the reaction mixture. The four kinds of sulfur cluster materials, $\text{TBA}_2\text{S}_6\text{O}_6$ (**1**), TBA_2S_6 (**2**), TAA_2S_8 (**3**), and $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{P})_2\text{S}_8$ (**4**) (TBA : Tetrabutylammonium, TAA : Tetraamylammonium, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{P}$: Cyclopropyltriphenylphosphonium) were isolated as dark red precipitate. X-ray structure analyses revealed that the sulfur atoms formed chains of six and eight sulfur atoms for **1** – **3** and **4**, respectively. These materials showed diamagnetic properties in the temperature range of 2 – 400 K and solvatochromism and thermochromism in some organic solvents.