

水中油滴エマルジョン中で自己駆動する油滴の集団化現象

(東大院総合文化¹, JST さきがけ²) 黒羽利恵¹, 夏目ゆうの¹, 伴野太祐¹, 豊田太郎^{1,2}

Grouped motion of self-propelled oil droplets in an oil-in-water emulsion

(Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo¹, PRESTO JST²)Rie Kuroha¹, Yuno Natsume¹, Taisuke Banno¹, Taro Toyota^{1,2}

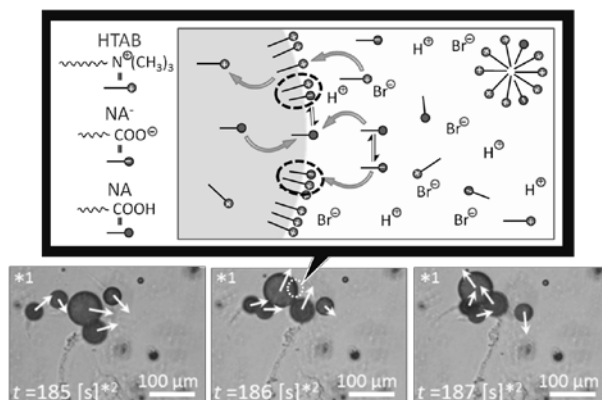
【背景と目的】

水中に油滴が分散した油中水滴エマルジョンにおいて、カチオン界面活性剤存在下でマイクロメートルサイズの油滴が自ら駆動する系（自己駆動とよぶ）が近年見出され、油滴が自発的に非平衡状態を保持する新しい機構として注目されている[1]。この油滴の自己駆動のドライビングフォースは、油滴表面に界面活性剤分子が不均一に吸着することで生じるマランゴニ流であると考えられているが、分子のレベルで自己駆動油滴の運動モードを制御することは依然課題となっている。そこで我々は、油滴表面に吸着したカチオン界面活性剤の動きに静電的な影響を与えることを期待して、自己駆動油滴のエマルジョンにカルボン酸を添加することを着想し、油滴の自己駆動を制御することを試みた。その結果、自己駆動油滴が集団として並走しては離散するという新奇の運動モード（集団化現象とよぶ）を新たに見出した(図 1)。そこで本研究の目的を、油滴表面間の動的な相互作用の観点から自己駆動油滴の集団化現象のメカニズムを明らかにすることとした。

【実験操作】

(1) 顕微鏡観測：1000 μL のカチオン界面活性剤ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド

(HTAB) 水溶液 (50 mM) に油であるヘプチルオキシベンズアルデヒド (HBA) 0.15 mmol を添加し、ホモジナイザーで分散させた試料でプレパラート (65 μL) を作製し、位相差顕微鏡で観察した。この際、添加剤としてノナン酸を、水相または油相にそれぞれ 0~0.75 mmol, 0~0.15 mmol 添加し、油滴 (粒子径 10~150 μm) のダイナミクスを 60 分間追跡した。また、ノナン酸の代わりに、異なるアルキル鎖長のカルボン酸 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n=1, 3, 5$) 0.015 mmol を油相に添加した場合についても、同様に油滴の顕微鏡観測を行った。(2) 表面張力測定：50 mM HTAB 水溶液に塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム (SA), ノナン酸ナトリウム (SN) をそれぞれ 0~150 mM 加えて Wilhelmy プレート法で表面張力測定を行った。(3) 流れ場の解析：集団化する自己駆動油滴のエマルジョンの水相へ蛍



*1: 矢印は油滴の進行方向 *2: 油添加時を $t=0$ [s] とした
図 1 自己駆動油滴の集団化現象の位相差顕微鏡像と自己駆動油滴表面での分子吸着の模式図

光ポリスチレンビーズ（粒径 1 μm ，カルボキシル基が表面修飾されたもの）を分散させ、油滴に含まれないポリスチレンビーズの動きを蛍光顕微鏡下でビデオレートで観測し、粒子速度解析（Particle Image Velocimetry : PIV）を行うことで、油滴周囲の流れを可視化した。

【結果と考察】

ノナン酸を水相または油相にそれぞれ添加した試料のうち、水相に添加した場合は添加量が 0.045~0.15 mmol の時に、油相に添加した場合は 0.015 mmol の時に、3 個以上の自己駆動油滴が 5 秒間以上並走しては離散する現象（集団化現象）を観測した（図 1）。この結果より、ノナン酸もしくはノナノエートが水相および油相の両方から油滴表面に吸着している HTAB の正電荷を緩和し、油滴間の静電反発の減少が集団化現象を引き

起すと考察した。そこで、ノナン酸とは異なるアルキル鎖長のカルボン酸を添加剤として油相に 0.015mmol 添加して試料を作製し顕微鏡観測したところ、油滴は自己駆動するものの集団化しなかった。また、HTAB 水溶液の表面張力に対するカルボン酸塩の濃度の影響を調べたところ、NaCl, SA 添加時には表面張力は変化しなかったが、SN 添加時は表面張力が減少した（図 2）。以上から、集団化現象が観測されたエマルションでは、自己駆動油滴表面にカルボキシラートが吸着し HTAB の正電荷が緩和されることが強く示唆された（図 1）。

しかし、集団化する自己駆動油滴の間隔は数 μm で粒子間の van der Waals 引力が及びにくく、油滴は併走した後に再び離散するため、自己駆動油滴の集団化現象が油滴間の静電反発の抑制によって粒子間の van der Waals 引力のみで引き起こされるとは考えにくい。そこで、自己駆動油滴が周囲の水相に

形成する流れ場に注目し、自己駆動油滴周囲に分散する蛍光ビーズの速度を解析した。すると、2 個の併走する自己駆動油滴の間の蛍光ビーズの速度は、バルク領域のその速度より 1.5 倍大きかった（図 3）。この結果から、流体力学のベルヌーイの法則より、バルク領域の圧力よりも油滴間の領域の圧力が小さいために、自己駆動油滴は自身がつくる流れ場で引き合って駆動し、相対位置がゆらぐことで併走できなくなると、油滴間の領域の圧力が再び回復して自己駆動油滴は離散すると考えられる。以上の結果より、自己駆動油滴に NA を添加すると集団化現象が現れるのは、(I) 自己駆動油滴表面に吸着した HTAB の正電荷緩和と、(II) 自己駆動油滴が引き起こす周囲の流れ場によって生じる油滴間とバルクの領域の圧力差が要因であると示唆された。この集団化現象は、油滴がエマルション中で局所的に平衡状態に近づいたり遠のいたりする状態ゆらぎが現れる新奇の非平衡状態として興味深い。

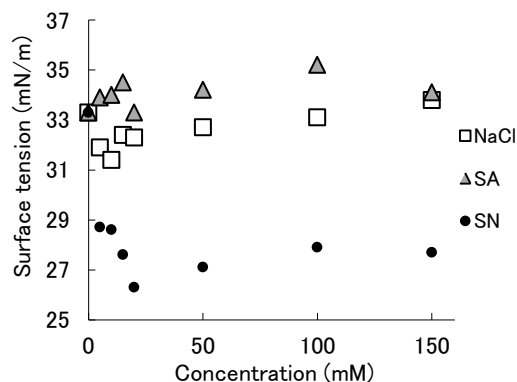


図 2 HTAB 水溶液の表面張力と NaCl, SA, SN 添加量の関係

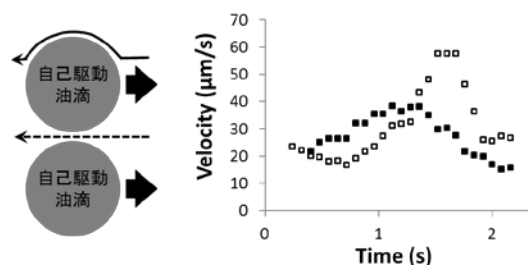


図 3 油滴周囲の蛍光ビーズの粒子速度解析 (自己駆動油滴の間の蛍光ビーズ：破線矢印, □ バルク領域の蛍光ビーズ：実線矢印, ■)

4P-027

3-ヒドロキシフラボン誘導体結晶の特異な発光スペクトルの起源

(九大院理¹, 愛知教育大², 佐賀大理工³) 清田 一穂¹, 古川 一輝¹, 日野 和之²,
中野 博文², 中島 清彦², 中島謙一³, 関谷 博¹

Origin of anomalous emission spectra of derivatives of 3-hydroxyflavone crystals

(Kyushu Univ.¹, Aichi Univ. of Edu.², Saga Univ.³) Issui Kiyota¹, Kazuki Furukawa¹,
Kazuyuki Hino², Hirofumi Nakano², Kiyohiko Nakajima², Kenichi Nakashima³, Hiroshi Sekiya¹

【序】分子構造の変化が容易な有機分子の結晶を光励起すると、分子間相互作用によって分子の構造変化が妨げられる。したがって、結晶中の励起分子の挙動は、孤立気相や励起された溶質分子の周囲の溶媒分子の再配向が可能な溶液中とは著しく異なることが期待される。励起状態プロトン移動が生じる3-hydroxyflavone の誘導体である4'-*N,N*-dimethylamino-3-methoxyflavone (DMMF) と4'-*N,N*-diethylamino-3-methoxyflavone (DEMF) (図1) は、溶液中では分子内電荷移動 (ICT) によるブロードな発光スペクトルを示し、2つの分子のスペクトルは互いに類似している。ところが、DMMF結晶とDEMF結晶の蛍光スペクトルは、溶液中のスペクトルと発光波長領域と形状が著しく異なる。なぜ、結晶において特異な蛍光スペクトルが観測されるかについて調査した。

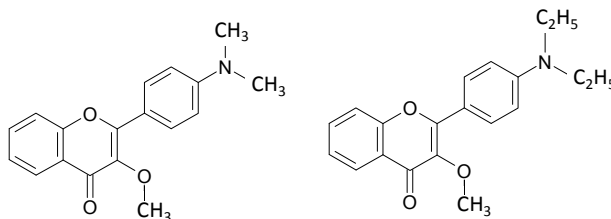


図1 DMMF (左) とDEMF (右) の構造

【実験】DMMF結晶とDEMF結晶は再結晶によって得た。キセノン光源からの光を分光して試料の励起に用いた。蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを77 Kから室温の範囲で測定した。室温における蛍光寿命は、ナノ秒フラッシュランプ励起時間相関単一光子計数法による蛍光寿命測定装置 (浜松ホトニクスOB920型) を用いて測定した。

【結果・考察】図2にDMMF結晶の蛍光スペクトルの温度変化を示す。蛍光スペクトルには3つのピーク (I-III) が観測されており、570 nmのピーク (I) はアセトニトリル中の蛍光スペクトルよりも更にレッドシフトしている。蛍光スペクトルにおいて、3つのピークが異なる温度変化を示すことから、蛍光は3つの状態からの遷移と考えられる。図3に400 nm励起で観測したDEMFの蛍光スペクトルの温度変化を示す。室温では、蛍光ピークは460 nmに観測されているが、温度が低下すると440 nmと465 nmに2つのピーク (I, II) が出現する。しかしながら、DMMF結晶において観測されているピーク (III) の波長領域には蛍光が観測されない。この

ように、結晶においては、溶液中とは極めて異なる蛍光スペクトルが観測される。

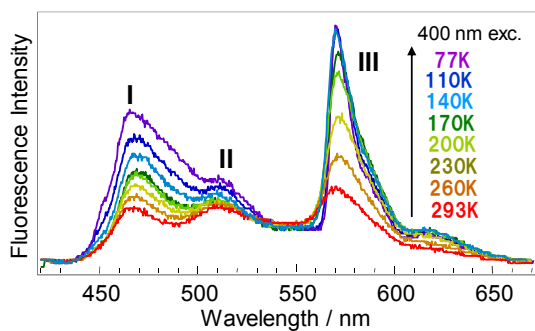


図2 DMMF結晶の蛍光スペクトル

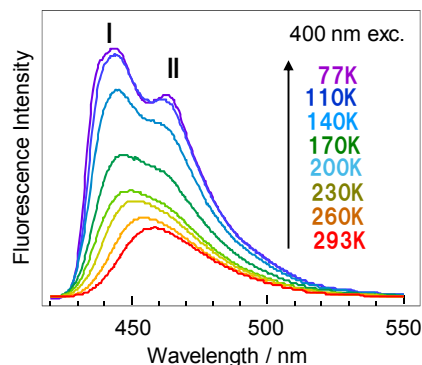


図3 DEMF結晶の蛍光スペクトル

蛍光分光から推定される結晶中のDMMFのポテンシャル曲線の形状を図4に示す。結晶中でDMMF分子が光励起されると、ジメチルアミノ基のねじれによりコンフォメーション変化が生じ、これに伴い、双極子モーメントも変化する。励起されたDMMFの双極子モーメントがかなり大きい (~10D) ので、周囲の分子との間の異方的な双極子-双極子相互作用が主な分子間相互作用となる。そのため、溶液中と異なり、光励起後のコンフォメーション変化に応じて励起状態エネルギーに顕著な変化が生じるので、複数のポテンシャル極小が出現する。DMMFとDEMFの励起状態ポテンシャル曲線の形状を、それぞれ3極小型、2極小型と考えると電子スペクトルの結果を矛盾なく説明できる。

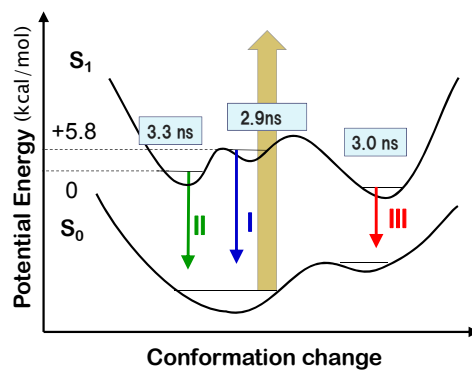


図4 DMMFのポテンシャルエネルギー曲線のモデル

室温において、DMMF結晶を338.5 nmで励起し、蛍光ピーク (I-III) を検出した場合の蛍光寿命は、それぞれ2.9 ns、3.3 ns、3.0 nsであった。一方、室温において、DEMFの440 nmまたは470 nmの蛍光を検出した場合の蛍光減衰曲線は、どちらも二重指数関数で表され、1.5 ns、3.1 nsの寿命が得られた。ポテンシャル極小の数に対応してDMMFの蛍光寿命は3成分、DEMFの蛍光寿命は2成分となっている。それぞれの分子のポテンシャル極小から生じる蛍光寿命の差が小さいことは、図4のように複数の極小が同じ S_1 状態のポテンシャル曲線上に存在するモデルと一致する。

DMMFとDEMFのポテンシャル曲線の違いは、DMMFにおいては、ジメチルアミノ基のねじれ運動が隣接する分子によって殆ど妨げられないのに対して、DEMFにおいては、かさ高いジエチルアミノ基のねじれ運動が隣接する分子により妨げられ、DMMFのピーク IIIを与えるような大きなコンフォメーション変化が起きないためと推察される。今後、理論研究により、結晶中の分子間相互作用について調査することが重要である。

**Structure and Properties of Organic-Inorganic Layered Perovskites
based on MBr_4 ($M=Pb,Cu$)**

(Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido Univ.¹, Faculty of Science, Hokkaido Univ.², JST-CREST³) Giancarlo S. Lorena¹, Tsuyoshi Osaki¹, Yu Kudo¹, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Yukihiro Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

[Introduction]

As can be seen in dielectrics and superconductors, the electronic structure of perovskite compounds, also known as a "storehouse of function" can be easily controlled by substitution of its constituent elements. Among these compounds, metal-halide perovskites are generally soluble in a variety of solvents. Therefore, they have the advantage for easy device fabrication. Our lab, has previously revealed that the spontaneous doping is the origin of high conductivity in exceptionally high conductive tin iodide organic and inorganic hybrid perovskite compounds, and also reported the rectification effect in mixed crystals with lead iodide due to the non-uniformity of chemical composition. Clarification of design guidelines for physical properties of these materials is important from the viewpoint of applications such as solar cells or field-effect transistors which are actively studied in recent years.

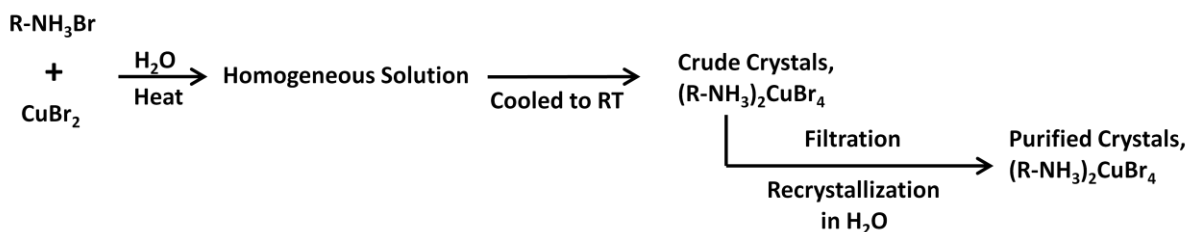
In this study, synthesis of organic-inorganic layered perovskites based on MBr_4 ($M=Pb,Cu$) were done. Single crystals of these hybrids were synthesized. The effects of changing the organic component in the synthesis of these hybrid materials were studied.

[Experimental]

$(R-NH_3)_2PbBr_4$ Perovskite compounds can be easily synthesized by dissolving stoichiometric amounts of organic ammonium bromide and Lead(II) Bromide using a mixed solvent of DMF in Chloroform then slowly cooling of the heated solution. See schematic below:

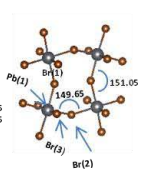
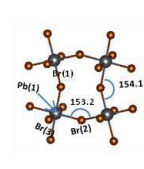
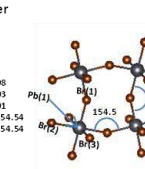
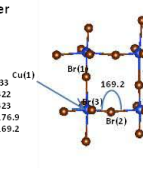
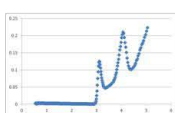
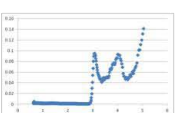
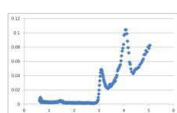
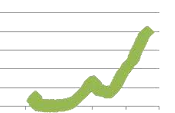


$(R-NH_3)_2CuBr_4$ Perovskite compounds on the other hand, can be synthesized by simply dissolving stoichiometric amounts of organic ammonium bromide and Copper(II) Bromide and using H_2O as a solvent. Recrystallization using the same solvent allows for better crystal quality. See schematic below;



[Results and Discussion]

Crystal structure and Optical band gap of $(R-NH_3)_2MBr_4$ ($M=Pb,Cu$) Perovskites

$*(C_8H_{12}N)_2PbBr_4$	$(C_6H_{10}NS)_2PbBr_4$	$(C_8H_{16}NO_2)_2PbBr_4$	$(C_8H_{16}NO_2)_2CuBr_4$
Abbreviation (PEA) ₂ PbBr ₄	Abbreviation (THEA) ₂ PbBr ₄	Abbreviation (PTA) ₂ PbBr ₄	Abbreviation (PTA) ₂ CuBr ₄
Structure of R-NH ₃ ⁺ (PEA= Phenylethylammonium)	Structure of R-NH ₃ ⁺ (THEA= Thiopheneethylammonium)	Structure of R-NH ₃ ⁺ (PTA= Protonated tranexamic acid)	Structure of R-NH ₃ ⁺ (PTA= Protonated tranexamic acid)
Triclinic a = 11.549, b = 11.549, c = 17.346, α = 99.5677, β = 105.9780, γ = 90.0590	Monoclinic a = 8.25380, b = 8.2546, c = 15.97710, α = 81.9870, β = 83.0370, γ = 89.8630	Triclinic a = 21.20400, b = 8.33190, c = 8.22420, α = 90.0000, β = 99.8862, γ = 90.0000	Monoclinic a = 10.91020, b = 41.84870, c = 11.53570, α = 90.000, β = 90.0243, γ = 90.000
Inorganic layer	Inorganic layer	Inorganic layer	Inorganic layer
 Pb(1)-Br(1) → 2.9784 Pb(1)-Br(2) → 2.9827 Pb(1)-Br(3) → 2.858 (Pb-Br-Pb) angle = 151.05 (Pb-Br-Pb) angle = 149.65	 Pb(1)-Br(1) → 3.002 Pb(1)-Br(2) → 2.988 Pb(1)-Br(3) → 3.003 (Pb-Br-Pb) angle = 154.13 (Pb-Br-Pb) angle = 153.27	 Pb(1)-Br(2) → 2.998 Pb(1)-Br(2) → 3.003 Pb(1)-Br(3) → 3.001 (Pb-Br-Pb) angle = 154.54 (Pb-Br-Pb) angle = 154.54	 Cu(1)-Br(1) → 3.333 Cu(1)-Br(2) → 2.422 Cu(1)-Br(3) → 2.423 (Cu-Br-Cu) angle = 176.9 (Cu-Br-Cu) angle = 169.2
Optical Band Gap	Optical Band Gap	Optical Band Gap	Optical Band Gap
			

* was previously synthesized by Mitzi, 1999

Organic - Inorganic layered Perovskites having the formula $(R-NH_3)_2PbBr_4$ show relative stability under ambient conditions. Analysis of crystal structure shows that regardless of organic cation used, these compounds show similar Lead-Bromide bond length as well as similar Lead-Bromide-Lead bond angle within the inorganic layer. Furthermore, these compounds show similar optical band gap value of about 3.0 eV.

Organic - inorganic layered perovskites based on $(R-NH_3)_2CuBr_4$, are also relatively stable under ambient conditions. Unlike $(R-NH_3)_2PbBr_4$ layered perovskites, analysis of the crystal structure of these compounds shows unequal Copper-Bromide bond length and Copper-Bromide-Copper bond angle within the inorganic layer which suggest the presence of Jahn-Teller distortion in these layered perovskites. Moreover, a relatively smaller gap was found in the optical spectra.

Due to the easy synthesis protocol, relative stability and possibility of being able to tune of the properties of these compounds, these organic-inorganic layered perovskites based on MBr_4 have the potential for easy device fabrication and manipulation.

キラルな超分子カチオン[(pn)([18]crown-6)₂]を含む[Ni(dmit)₂]導電性錯体の合成と物性評価

(広島大院理¹、広島大 IAMR²、東北大多元研³、北大電子研⁴)
 國塩和久¹、西原禎文^{1,2}、芥川智行³、中村貴義⁴、秋田素子¹、井上克也^{1,2}

Synthesis and Physical Properties of [Ni(dmit)₂] Conductors with Supramolecular Cation [(pn)([18]crown-6)₂]

(¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ., ² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ., ³ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., ⁴ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.)
 Kazuhisa Kunishio¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura⁴,
 Motoko Akita¹, Katsuya Inoue^{1,2}

[Ni(dmit)₂]^{δ-} (dmit²⁻ = 1,3-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate)分子は、 $\delta = 1$ の時に磁性($S = 1/2$)、 $0 < \delta < 1$ の時に導電性の結晶を与えることから、分子磁性体・分子導電体分野で有用なビルディングブロックとして用いられている。我々はこれまでに、[Ni(dmit)₂]のカウンターカチオンに anilinium と[18]crown-6 から成る超分子カチオンを用いて [anilinium][[18]crown-6][Ni(dmit)₂]^{[1],[2],[3]}塩の作製に成功している。この系は、[Ni(dmit)₂]分子が梯子型に並んだスピンラダーとしての構造・磁性を有することから、興味深い物性を示す。

今回、我々は [Ni(dmit)₂]分子のカウンターカチオンとして (*rac*, *S*, *R*)-1,2-diaminopropane (以下 *rac*-pn, *S*-pn, *R*-pn)と[18]crown-6 から成る超分子カチオンを用いることで、超分子カチオンと [Ni(dmit)₂]の比が 1:4である三種類の新規導電性錯体の合成に成功したので報告する。

本系は TBA[Ni(dmit)₂]と[18]crown-6、pn・2HCl(Fig.1)をアセトニトリル、水の混合溶媒中で拡散、蒸発させることで、黒色針状晶として得られた。単結晶 X線構造解析の結果、三種類の結晶はそれぞれ (*rac*-pn)₄[[18]crown-6]₈[Ni(dmit)₂]₁₆(solvent)₄,

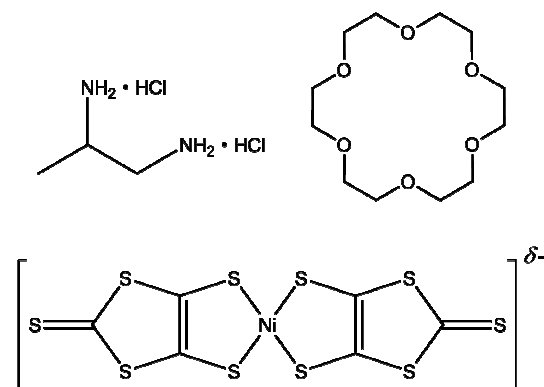


Fig.1 pn・2HCl, [18]crown-6, [Ni(dmit)₂]^{δ-}

(*S*-pn)₄[[18]crown-6]₈[Ni(dmit)₂]₁₆(solvent)₄, (*R*-pn)₄[[18]crown-6]₈[Ni(dmit)₂]₁₆(solvent)₄ の組成を持つことが明らかになった。いずれの結晶も似通った構造を持ち、晶系は全て Triclinic、空間群はそれぞれ *P*1(*S*-pn、*R*-pn)、*P*-1(*rac*-pn)であった。例えば、*S*-pn を含んだ系の場合、格子定数は $a = 11.2389(10)$, $b = 22.7174(21)$, $c = 37.0153(34)$ (Å), $\alpha = 98.467(1)$, $\beta = 98.645(1)$, $\gamma = 94.263(1)$ (deg), $V = 9196(1)$ (Å³) であった。この結晶の *a* 軸投影図を Fig.2 に示す。結晶構造から、[Ni(dmit)₂]分子は、 π - π スタックと S-S 接触により、二次元シート構造を形成しているものと、超分子カチオン間に存在しているものとがあった。一方、*rac*-pn を用いた系では、[(*S*-pn)([18]crown-6)₂] から成る超分子構造と [(*R*-pn)([18]crown-6)₂] から成る超分子構造が 1 : 1 で存在していることが明らかとなった。

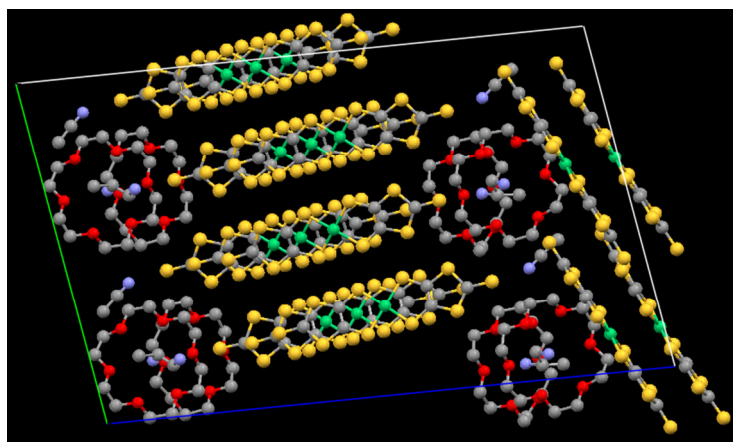


Fig.2 *S*-pn の結晶構造

次に、[Ni(dmit)₂]分子の π - π スタック方向に沿って比抵抗の温度依存性を測定した。*S*-pn を用いた系での結果を Fig.3 に示す。横軸には温度、縦軸には比抵抗を対数表示で示す。その結果、室温で 18.3 Ω cm を示し、低温にかけて指数関数的に上昇する半導体的挙動を示した。また、100 K から 300 K の範囲でのアレニウスプロットから、活性化エネルギーは 34.1 meV と見積もられた。当日は、*R* 体、*rac* 体を含めた構造、物性について詳細に報告する。

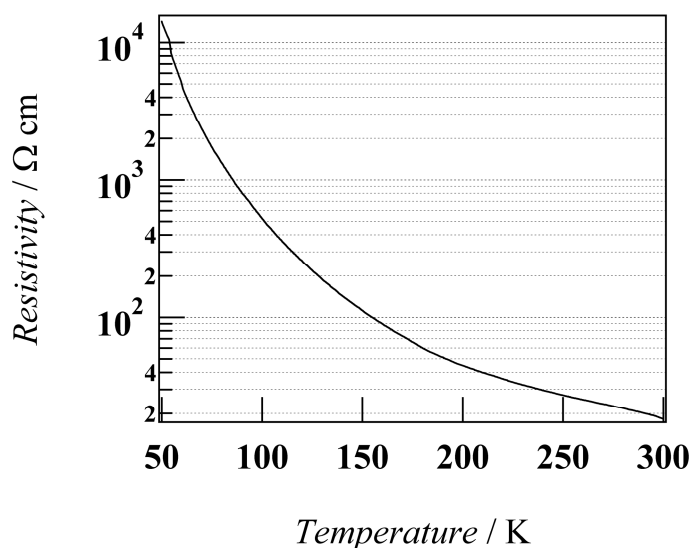


Fig.3 比抵抗の温度依存性(*S*-pn)

- [1] S. Nishihara, et al., *Chem. Commun.*, 408 (2002).
- [2] S. Nishihara, et al., *J. Solid State Chem.*, **168**, 661 (2002).
- [3] S. Nishihara, et al., *Chem. an Asian J.*, **2**, 1083 (2007).

W-Cu シアノ架橋型錯体を骨格とした

キラル磁性体の合成と物性

(広島大院理¹, 広島大 IAMR²) 能美耕太郎¹, 秋田素子¹, 西原禎文^{1,2}, 井上克也^{1,2}

Synthesis and Physical Properties of Chiral Magnets Based on W-Cu Cyano-Bridged Complex

(Department of Chemistry, Hiroshima University¹, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University²) Kotaro Nomi¹, Motoko Akita¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Katsuya Inoue^{1,2}

【序】

シアノ架橋型錯体などの分子磁性体は無機磁性体とは違い、透明であるという特徴を持つ。このことから、磁気効果と光学効果が同時に発現した場合、それらの観測が容易であるという利点がある。また、分子磁性体は共有結合や配位結合などの多彩で柔軟な結合様式を持つため構造設計性が高い。例えば、分子磁性体にキラルな分子を導入することによって、キラル磁性体の構築が可能になる。このキラル磁性体は磁性体にみられる磁気効果、キラルな分子にみられる光学効果の両方を併せ持ち、それらが相間を持つことにより磁気不斉二色性(MChD)などの特殊な磁気光学効果の発現が示唆されている。

本研究では高い磁気転移温度が期待されるシアノ架橋型錯体を骨格とし、これにキラルな分子を導入することで、磁気光学効果の観測が可能なキラル磁性体の構築を目指した。

【実験】

シアノ架橋型錯体を構成する金属として W(V)と Cu(II)、キラルな分子として *trans*-cyclohexane-(1*S*,2*S*)-diamine (以下、(1*S*,2*S*)-chxn、図 1)を選択した。合成は直管を用いた拡散法で行った。また比較のために(1*S*,2*S*)-chxn と(1*R*,2*R*)-chxn を 1:1 で混合した *rac* 体(*rac*-chxn)を用いた合成も行った。(1*S*,2*S*)-chxn、*rac*-chxn のどちらを用いた場合においても緑色結晶が得られた。以下、(1*S*,2*S*)-chxn から得られたものを化合物 **1-S**、*rac*-chxn から得られたものを化合物 **1-rac** とする。

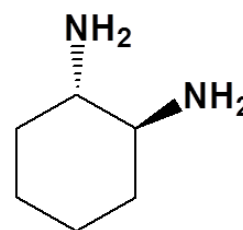


図 1. (1*S*,2*S*)-chxn

【結果と考察】

化合物 **1-S**、**1-rac** に関して IR 測定を行った。N-H 伸縮(3300 cm^{-1})や C-H 伸縮(2950 cm^{-1})、C-N 伸縮(1200 cm^{-1})が確認できたことから、化合物 **1-S**、**1-rac** それぞれに chxn が含まれていると考えられる(図 2)。また化合物 **1-S**、**1-rac** は粉末 X 線測定より得られたパターンに大きな違いが見られなかったこと

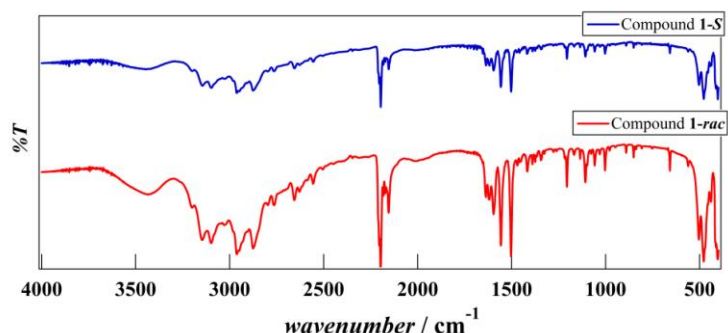


図 2. 化合物 **1-S**、**1-rac** の IR 測定結果

ことから、これらは類似の構造を有していると示唆された。化合物 **1-S** に関しては単結晶が得られたので単結晶 X 線構造解析を行った。現在解析中であるが、骨格は W と Cu がシアノ架橋することで構成されており、二重の層構造を形成していると推定された。

化合物 **1-S**、**1-rac** に関して SQUID 磁束計による磁化測定を行った。磁化の温度依存測定を行ったところ、化合物 **1-S**、**1-rac** とともに約 32 K において強磁性転移が起きていることが明らかになった(図 3)。次いで、磁気構造を詳細に調べるために FC-ZFC(field cool-zero field cool)測定を行った。化合物 **1-rac** のものでは一般的な強磁性体の挙動を示したのに対し、化合物 **1-S** に関しては 33 K 付近に化合物 **1-rac** には見られないショルダーが観測された(図 4)。この挙動の違いに関しては現在解析中である。IR 測定から化合物 **1-S**、**1-rac** には chxn が含まれていると示唆され、粉末 X 線測定からこれら 2 つは同類の構造を有していると推測されたことから、この磁気挙動の違いはキラリティーによるものと考えられる。当日は化合物 **1-S**、**1-rac** の構造や磁気挙動、CD 測定等に関して発表する予定である。

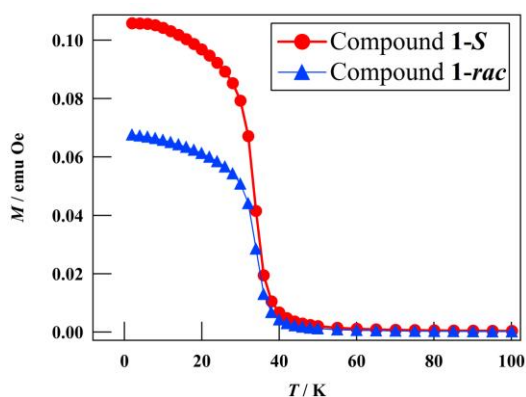


図 3. 化合物 **1-S**、**1-rac** の磁化の温度依存測定 ($H=1000\text{ Oe}$)

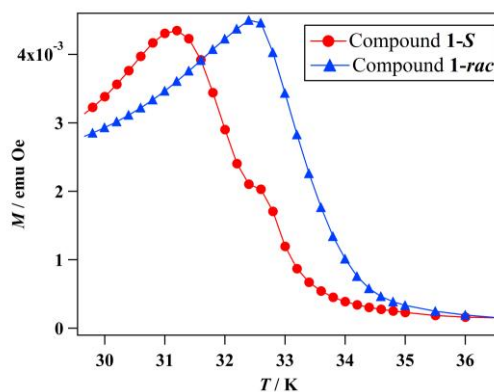


図 4. 化合物 **1-S**、**1-rac** の ZFC 曲線

【参考文献】

1 Tomaz Korzeniak, et al. *Polyhedron* 2003, **22**, 2183

2 Hiroyuki Higashikawa, et al. *Chemistry Letters* 2007, **36**, 1022

遷移金属 TCNQ 塩の固相合成およびヨウ素吸蔵能の評価

(神戸大院理) ○宮尾晃司, 船曳彰, 持田智行

Preparation of Transition Metal Salts of TCNQ by Solid State Reactions and Their Iodine Absorption Property

(Kobe Univ.) ○Koji Miyao, Akira Funabiki, Tomoyuki Mochida

【序】メカノケミカル効果を伴う固相反応では、溶液反応と同じ出発原料を用いながら溶液反応では得難い組成・構造をもつ生成物がしばしば得られる。私達は固相反応を電荷移動塩へ適用することで、多様な物質転換、物性転移の実現を目指している¹⁾。

当研究室において最近、アルカリ金属 TCNQ 塩がヨウ素吸蔵能を持つことが見出された^{1a)}。M(TCNQ)の粉末(M = Na, K)をヨウ素と直接固相反応させるか、またはヨウ素のヘキサン溶液に浸漬すると、定量的に M(TCNQ)I を生成した。これらは加熱によってヨウ素を放出し、元の M(TCNQ)を再生した。M₂(TCNQ)₃(M = Rb, Cs)も同様にヨウ素を吸蔵し、M₂(TCNQ)₃I₂を与えた。また、これらのヨウ素吸蔵体はアルカリ金属ハロゲン化物塩と TCNQ の固相反応によっても生成した (TCNQ + MI → M(TCNQ)I)。

本研究では、遷移金属種を用いた TCNQ 塩の固相合成と、それらのヨウ素吸蔵能の検討を行った。ここでは主に、Cu(TCNQ)で見出されたヨウ素吸蔵能について報告する。Cu(TCNQ)の結晶には2種類の結晶多形 (Phase 1、Phase 2) が存在する²⁾。両者ともに Cu を TCNQ が架橋した配位高分子であるが、ネットワーク構造が異なり、Phase 1 では TCNQ アニオンがカラム構造を形成しているが、Phase 2 はこうした積層構造を持たず低密度である。こうしたパッキング様式の違いとヨウ素吸蔵性の相関についても検討した。

【実験】Cu(TCNQ)については、文献の方法²⁾を参考に Phase 1 と Phase 2 をそれぞれ合成した。Cu(TCNQ)とヨウ素をモル比 1:1 で混合し、遊星型ボールミリング装置を用いて摩砕することで固相反応を行った。また、ヨウ素のヘキサン溶液に Cu(TCNQ)の粉末を含浸することで、液相からのヨウ素吸蔵を検討した。

【結果・考察】Cu(TCNQ)は、Phase 1、2 とともにヨウ素との固相反応を起こし、Cu(TCNQ)I₂の組成式を持つ黒色物質を与えた。ただし生成物の状態は若干異なり、XRD パターンより、Phase 1 から得られたヨウ素吸蔵体は比較的結晶性を有するのに対し、Phase 2 由来の生成物はほぼ非晶質であり、かつ若干の CuI の副生を伴うことが分かった。

加熱によるヨウ素の脱離を調べるため、TG 測定を行った。結果、Phase 1 のヨウ素吸蔵体では 23 w% と 21 w% の二段階でヨウ素脱離に対応する重量減少 (脱離開始温度 80 °C、130 °C) が見られた。一方、Phase 2 のヨウ素吸蔵体は一段階で 47 w% の重量減少を示した (脱離開始温度 76 °C)。また IR および XRD の測定により、ヨウ素脱離後の試料は、それぞれ対応する結晶形を持つ Cu(TCNQ) (Phase 1、Phase 2) に戻っていることがわかった (Fig. 1)。このこ

とから、ヨウ素吸蔵体の段階でも、原料多形の局所構造を反映した構造をとっている可能性が考えられる。またヨウ素脱離過程においては、少量の CuI が副生することがわかった。

これらのヨウ素吸蔵体粉末をメタノール中に室温で浸す（5 日間）ことで、温和な条件での溶液中へのヨウ素の脱離を検討した。結果、ヨウ素の脱離は生じるが、一部は CuI を生じることが分かった。XRD パターンでは Phase 1、2 由来の試料で共に CuI に対応する顕著なピークが確認され、含まれている TCNQ 錯体は非晶質と考えられる。IR スペクトルでは、それぞれの原料の Phase に対応する Cu(TCNQ) のピークが観測され、加えて Phase 1 由来の試料では、中性の TCNQ に対応するピークが観測された。このように、メタノール中でのヨウ素脱離は完全ではなく、生成物も単一ではなかった。

以上のように、ヨウ素アルカリ TCNQ 塩と同じく、Cu(TCNQ) もヨウ素吸蔵能を持つことが明らかとなった。ただし、この系では反応過程で CuI が副生しやすい傾向が認められ、そのためにヨウ素吸蔵能の可逆性は若干低いことが分かった。この脱着過程では、原料多形を反映した多形が再生する点が興味深い。

なお CuI と TCNQ の固相反応も試みたが、反応は起こらず、ヨウ素吸蔵体は生成しなかった。この点もアルカリ金属塩の場合とは異なっている。このほか、種々の金属粉末と TCNQ の直接反応（固相反応）による遷移金属 TCNQ 塩の合成についても検討した。Cu は定量的に Cu(TCNQ) を与えたが、他の遷移金属（Fe、Mn、Ni、Zn）の反応性は低かった。後者の場合、微量の溶媒添加によって反応が進行し、溶媒を含む配位高分子³⁾を与えることが確認された。

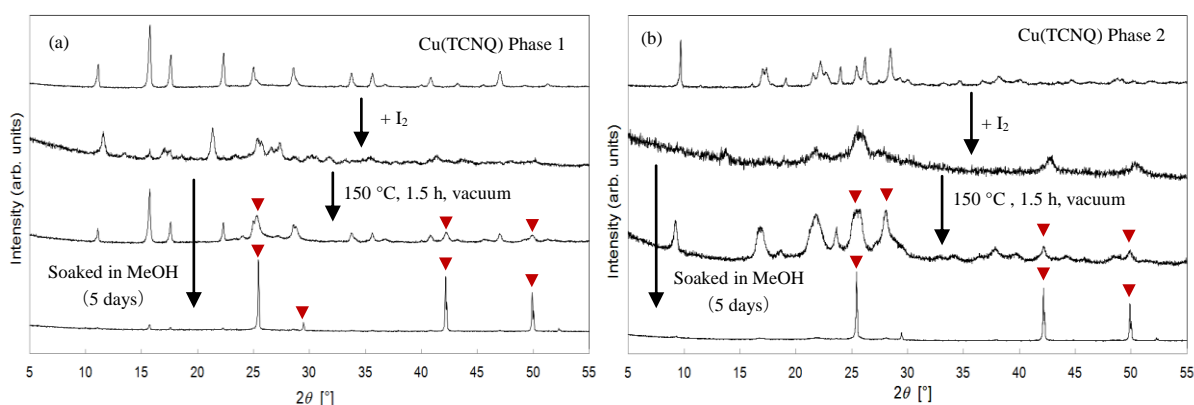


Fig. 1. Cu(TCNQ) Phase 1、2 のヨウ素吸蔵–脱離反応における XRD パターンの変化。(a) Phase 1、(b) Phase 2。▼は CuI に対応するピークを示す。

【引用文献】

- 1) (a) A. Funabiki, T. Mochida, K. Takahashi, H. Mori, T. Sakurai, H. Ohta, M. Uruichi, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 8361–8366. (b) A. Funabiki, H. Sugiyama, T. Mochida, K. Ichimura, T. Okubo, K. Furukawa, T. Nakamura, *RSC Adv.* **2012**, 2, 1055–1060. (c) A. Funabiki, T. Mochida, H. Hasegawa, K. Ichimura, S. Kimura, *New J. Chem.* **2011**, 35, 483–488.
- 2) R. A. Heintz, H. Zhao, X. Ouyang, G. Grandinetti, J. Cowen, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 144–156.
- 3) H. Zhao, R. A. Heintz, X. Ouyang, K. R. Dunbar, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 736–746.

単分子磁石の零磁場分裂定数 D の分子軌道法による算出

(阪大院理)○川上 貴資・木下 啓二・伊藤 章・吉村 翔平・北河 康隆・山中 秀介・
山口 兆・奥村 光隆

Theoretical calculations of zero-field splitting parameter D for single molecular magnets
(Osaka Univ.) ○ Takashi Kawakami, Keiji Kinoshita, Akira Ito, Shohei Yoshimura,
Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura

【序】 単分子で巨大なスピンを持つ単分子磁石が注目を集めている。分子内磁気異方性により分子内でスピンの揃った方が安定となる。これらは、電子のスピン自由度が興味深い電子物性を創造する「分子磁性」の一翼をしめるまでになっている。

また、井上(広大理)らのキラル分子磁石は、配位能を持つキラルな安定有機ラジカルと遷移金属の自己集合組織化により合成され、そのキラリティのため非常に興味深い物性を示す。

これら分子磁性の研究分野では、先の有機強磁性体や有機超伝導体などでは分子軌道法による解析が、我々のグループをはじめ積極的に進められてきており、例えば、相互作用パラメータ(J , t , U 等)は分子軌道法で非常に精度良く算出可能となっており、物性解析に多大な貢献をしている。一方、相互作用パラメータとしての D , E 値などが重要となってくるが、その分子軌道法による計算は、各グループにより発展途上である。そこで、本研究ではこれら単分子磁石やキラル分子磁石の性質を調べる時に必須となる、量子化学計算を用いての分子の磁気異方性を計算することを行った。また、発現するためのメカニズムの解析も行った。

【理論】 磁気異方性を表すハミルトニアンは $H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$ である。磁気異方性はスピン-スピン (SS) 相互作用とスピン-軌道 (SO) 相互作用に起因する。このうちSS相互作用は有機分子での場合に重要となってくる。一方、金属を持つ分子においては、SO相互作用が支配的である。前者はスピン双極子間の相互作用を記述するハミルトニアンが重要である。後者のSO相互作用は一次の相対論的効果であり、磁気異方性はSO相互作用の二次摂動により表現される。そこで、密度汎関数法(DFT)によって得られる波動関数を用いて二次摂動項を計算すると、その量子化軸依存性から零磁場分裂定数 (ZFS) と主軸が算出できる。

【計算】 特にキラル分子磁石として $(\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2)_n$ の一次元鎖を取り上げて計算を行うことにした[1](図1)。ここで $\mathbf{1}$ =bis-monodentate bisaminoxyl radical、hfac=hexafluoroacetylacetonate である。この系ではスピンネットワークがあるため、繰り返し単位を基本として取り扱う(図2)。

我々の研究室では、既にSSとSO相互作用から発現する磁気異方性パラメータ D, E に関して、それらを計算するプログラムを開発済みである。前者は庄司らによるものであり、前段階の分子軌道計算の計算結果を用いて精度良く算出できる[2]。一方、後者に関しては、武田らが開発しており、上記の理論に従って D 値の計算ルーチンを実装している(プログラム名「Q」)。これはPederson-Khannaの理論に立脚している[3]。また、参照として利用できるプログラムとしては他に F. Neese らによるプログラム「ORCA」が存在する。これは、Neese (Coupled-perturbed method)理論に立脚している。これも採用した。

以上のプログラムにより零磁場分裂定数 (ZFS) の計算を実施した。結果の詳細は当日講演する。

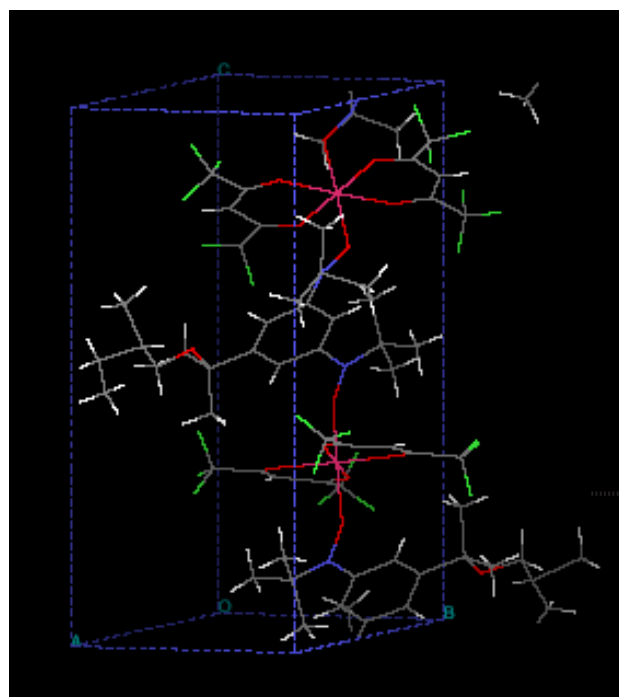


図1 $(\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2)_n$ の結晶構造

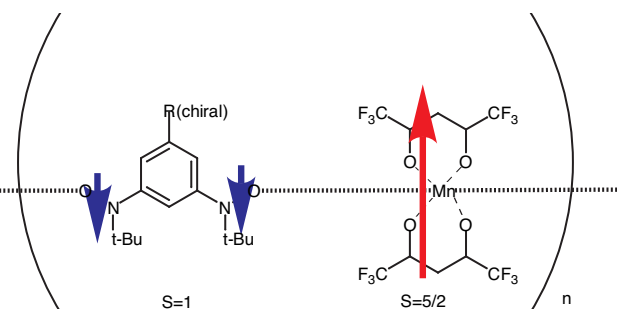


図2 スピンネットワーク

[1] H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** (1999) 1601.

[2] M. Shoji, 博士論文 およびその引用論文

[3] R. Takeda, 博士論文

R. Takeda, et al., *Polyhedron*, **24** (2005) 2238.

R. Takeda, et al., *Polyhedron*, **26** (2007) 2309.

R. Takeda, et al., *Int. J. Quant. Chem.*, **102** (2005) 80.

R. Takeda, et al., *Int. J. Quant. Chem.*, **107** (2007) 1328.

[Mo₆I₁₄]²⁻クラスターを用いた TMTSF 錯体の構造と物性

(¹ 名城大学 農学部, ² レンヌ第一大学)

平松 孝章¹, 吉田 幸大¹, Kaplan Kirakci², Stéphane Cordier²,
Christiane Perrin², 齋藤 軍治¹

Structural and physical properties of TMTSF complex with [Mo₆I₁₄]²⁻ cluster

(¹ Faculty of Agriculture, Meijo University, ² Université de Rennes 1)

Takaaki Hiramatsu¹, Yukihiro Yoshida¹, Kaplan Kirakci²,
Stéphane Cordier², Christiane Perrin², Gunzi Saito¹

【序】

分子サイズの大きい[Mo₆X₁₄]²⁻ (X = Br, I) クラスターは、様々な TTF 系π電子ドナーとの間で特異な結晶構造を持つ錯体を与えることが知られている[1]。特に Batail らにより報告された錯体 (TTF)₃[Mo₆X₁₄Y] (X = Y = Cl; X = Br, Y = Cl, Br)[2]は、対称性の高い逆ペロブスカイト型構造を持ち、有機電荷移動錯体で数例報告されている二次元スピン三角格子とは異なるスピンプラストレート状態を有すると考えられる。現在、我々はこの構造に注目して TSF をドナーに用いた同型構造の錯体を新たに作製し、磁氣的挙動などについて検討を行っている。今回は、TMTSF をドナーに用いて、同様に対称性の高い結晶構造を持つ錯体を得ることを目的に物質開発を行ったので報告する。

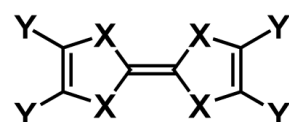
【試料作製】

18 ml の H 型電解セルの陽極側に TMTSF 40 μmol、陰極側に (Bu₄N)₂Mo₆I₁₄ 25 μmol と (Bu₄N)X (X=Cl, I) 25 μmol を入れ、ジクロロメタン中 1.0 μA で 0.5~1 ヶ月間電解を行い、黒色板状晶を得た。

【結晶構造】

X 線構造解析の結果、得られた黒色板状晶は結晶作製時の (Bu₄N)X の種類にかかわらず (TMTSF)₃Mo₆I₁₄ であり、逆ペロブスカイト型構造を持たないことが明らかになった。結晶学的データ (300 K) は、晶系 Monoclinic、空間群 *P*2₁/*m*、*a*=11.001(1) Å、*b*=16.372(2) Å、*c*=20.303(2) Å、β=97.451(1)°、*V*=3626.1(6) Å³、*R*₁=0.0445、*wR*₂=0.1211、*GOF*=0.997 であった。

結晶構造は図 2(a) に示すように、TMTSF と [Mo₆I₁₄]²⁻クラスターが *a* 軸方向に分離積層カラムを形成し、各積層カラムはチェッカーボード状に並んでいる。それぞれのカラムは、図 2(b),(c) に示されるように結晶学的に独立な [Mo₆I₁₄]²⁻クラスター 1 分子と TMTSF 3 分子 (ドナー分子 A,B,C) により構成されている。ドナー分子 B,C はほぼ平らで且つ若干分子長軸方



X=S, Y=H : TTF
X=Se, Y=H : TSF
X=Se, Y=Me : TMTSF

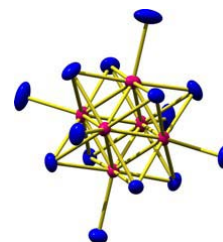


図 1. 電子ドナー分子 (上) と [Mo₆X₁₄]²⁻ クラスター (上) (青色の原子が X)。

向にずれて積み重なっているのに対して、ドナー分子 A はボート型に折れ曲がり且つドナー分子 B,C に対して十字に交差して積み重なっている。これは図 2(c)に示されるように、分子 A が $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ クラスター分子を空間的に避けた結果だと考えられる。この様な積層様式を反映して、ドナー分子間の重なり積分 (Se 原子 4d 軌道を含む: $\times 10^{-3}$) は A-B 間が -61.0、B-C 間が -112.9、C-A 間が -3.2 となり、特に B-C 間で強く二量化している。

$[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ クラスターは各原子間の結合長が $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}][3]$ と一致することから、確かに 2 価のアニオンである。一方、ドナーの電荷を分子中央の C=C 二重結合長から検討したところ、室温付近で A が 1.48(3) Å と、B の 1.36(2) Å や C の 1.38(2) Å に比べて明らかに長いことから、電荷不均化していると考えられる。しかし、冷却に伴い、この結合長の違いはなくなり 200 K 以下ではほぼ同様になる (図 2(d))。このことは低温ではドナーの電荷が均一化している可能性を示している。

現在、この詳細について、ラマン分光、電気伝導度、磁化率測定から検討しているところである。

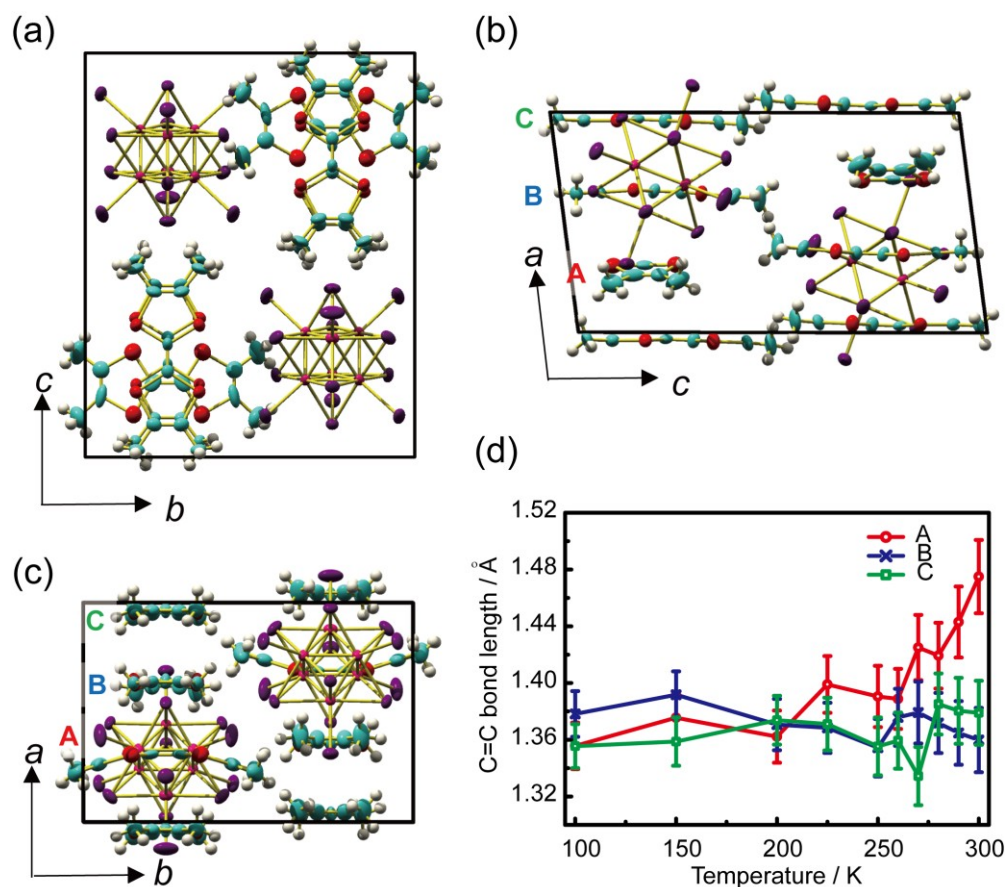


図 2. $(\text{TMTSF})_3\text{Mo}_6\text{I}_{14}$ の結晶構造. (a) a 軸投影図. (b) b 軸投影図. (c) c 軸投影図. (d) 各 TMTSF 分子の中央 C=C 二重結合長の温度変化.

【参考文献】

- [1] G. Saito, C. Perrin, et al., *J. Mater. Chem.*, (2012), DOI: 10.1039/c2jm33086e.
- [2] P. Batail et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1498.
- [3] K. Kirakci, S. Cordier and C. Perrin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 411.

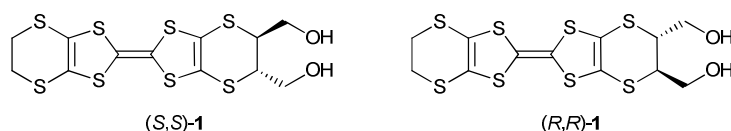
不斉炭素を有する BEDT-TTF ジオール誘導体を用いたキラル錯体の合成および性質

(東大物性研¹, 神戸大院理², ノッティンガムトレント大³)橋本 千歩¹, 上田 顕¹, クリヴィカス サラ¹, 高橋 一志², ウォリス ジョン³, 森 初果¹**Syntheses and Properties of Chiral Complexes based upon
BEDT-TTF Diol Derivatives having Asymmetric Carbon Atoms**(ISSP, The University of Tokyo¹, Kobe Univ.², Nottingham Trent Univ.³) Chiho Hashimoto¹,
Akira Ueda¹, Sara Krivichas¹, Kazuyuki Takahashi², John Wallis³, Hatsumi Mori¹

【序】

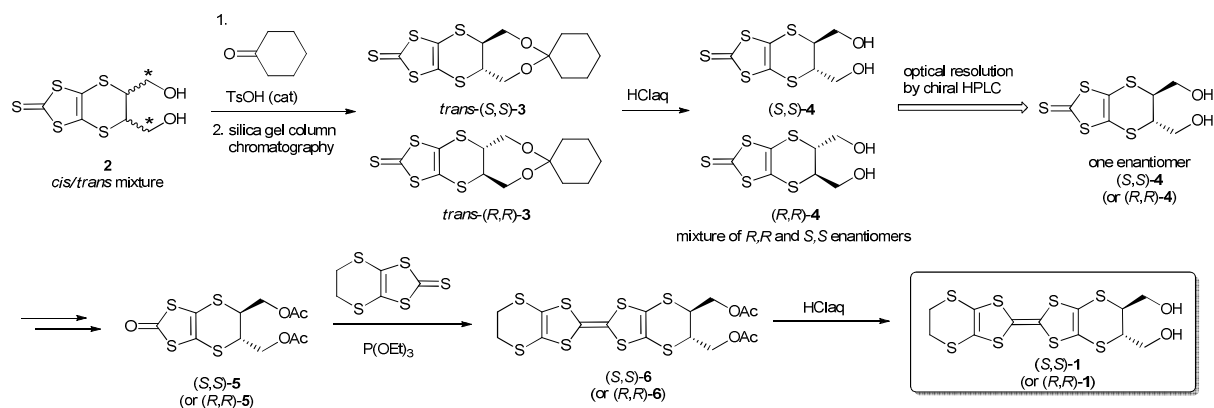
対称中心をもたないキラルな有機伝導体結晶は、多様な興味深い物性を示すことが期待され、近年その開発研究が盛んに行われている。[1] 代表的物性として「光学的現象(旋光性、第二次高調波 SHG、ファラデー、カー効果、磁気円二色性)」「磁氣的現象(弱強磁性)」「電氣的現象(焦電性、ピエゾ効果、強誘電性、電流磁気効果)」などが挙げられる。特に、キラル(光学活性)分子を含む分子性結晶は、分子配列に関わらず不斉結晶を与えることができる。

我々は、キラルな有機伝導体結晶を得るためのアプローチとして、水素結合部位を有するキラルな電子ドナー分子を用いることを考案した。分子間で水素結合を形成することによる結晶化の促進および分子配列や電子構造の制御が期待される。これまでに、Fig. 1 に示した不斉炭素を有する BEDT-TTF ジオール誘導体 (*S,S*-**1**, (*R,R*)-**1**) の合成に成功し、[2] (*S,S*-**1** と ClO₄ からなるキラル電荷移動錯体の結晶構造を明らかにした。今回は (*R,R*)-**1** と ClO₄ からなる結晶の作成・構造解析と、ラセミ体のドナー**1** とキラルなカウンターアニオンを用いたキラル電荷移動錯体の合成検討を行ったので報告する。

Fig. 1 *trans-vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET の構造式 (左 : (*S,S*)体, 右 : (*R,R*)体)

【ドナー分子の合成】

以下のスキームに従い、ドナー分子 (*S,S*-**1**, (*R,R*)-**1**) を用いて各種電荷移動錯体を作成した。

Scheme 1 (*S,S*-**1**, (*R,R*)-**1**) の合成経路[2][3]

【結晶構造】

ジクロロメタン中、 (R,R) -**1** を電解質 TBA · ClO₄ 存在下、0.5 μA で 5 日間電解酸化することで濃茶色板状結晶を得た。得られた結晶 $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ の結晶構造を Fig. 2, Fig. 3 に示す。結晶学的に独立な分子はドナー 2 分子とアニオン 1 分子であった。ドナー配列は α' 型であり、以前作成した $[(S,S)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ と鏡像関係にあることがわかった。

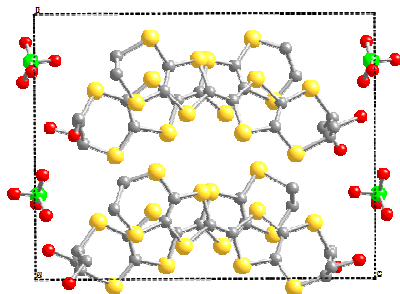


Fig. 2 α' - $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ の結晶構造

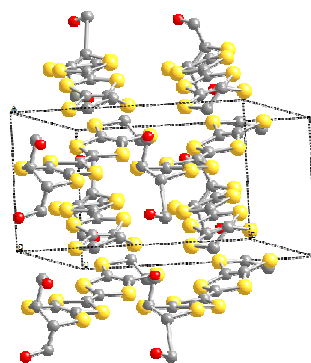


Fig. 3 α' - $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ のドナー配列

この結晶の空間群は $P2_1$ であり、確かにキラルな結晶であることが分かった。また極性も有するため、焦電性を示すと考えられる。[4] Fig. 4 に示したように、結晶中ではドナー分子間およびドナーとカウンターアニオン間で水素結合が形成されており、水素結合が結晶成長において重要な役割を果たしていると考えられる。

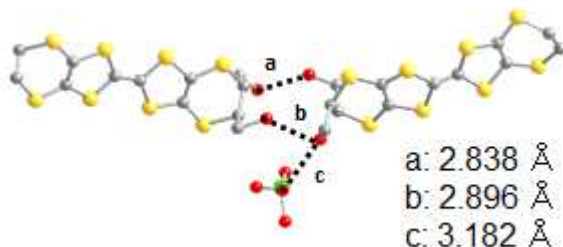


Fig. 4 α' - $[(R,R)\text{-1}]_2\text{ClO}_4$ における水素結合様式

当日は上記の結果に加えて、ラセミドナーとキラルアニオンからなる電荷移動錯体の合成についても報告する。また、最終的にはエナンチオピュアなドナーとアニオンを用いて電荷移動錯体を作成する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Avarvari and J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* **19**, 4061 (2009).
- [2] S. J. Krivickas, C. Hashimoto, K. Takahashi, J. D. Wallis, H. Mori, *Phys. Status Solidi C* **9**, 1146 (2012).
- [3] R. J. Brown, A. C. Brooks, J. Griffiths, B. Vital, P. Day and J. D. Wallis, *Org. Biomol. Chem.* **5**, 3172 (2007).
- [4] 結晶学的データ: monoclinic, $P2_1$, $a = 7.951(5)$ Å, $b = 13.619(7)$ Å, $c = 17.492(10)$ Å, $\beta = 92.052(8)^\circ$, $V = 1892.9(18)$ Å³, $R; R_w = 0.1055; 0.1028$, GOF = 1.348.

ベンゾ縮環したインドールニトロニルニトロキシド誘導体の合成及び磁気特性
(慶應大理工) 山口裕太, 前田千尋, 吉岡直樹

Effect of Ring Extension on Magnetic Properties of Indole Nitronyl Nitroxide Derivatives.

(Faculty of Science and Tecknology, Keio University)

Yuta Yamaguchi, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

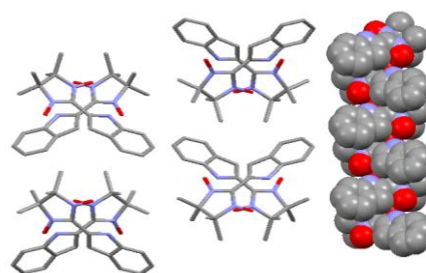
[緒言]

分子磁性体では分子の集積形態に依存して固体磁気特性が大きく変化する。当研究室では、ニトロニルニトロキシド近傍に NH 部位を有する複素環を導入した誘導体でスピン整列を伴う自己組織化現象について検討してきた。インドールニトロニルニトロキシド **1** は、水素結合を介した積層カラム構造を形成し、一次元強磁性鎖を形成する。**1** ではインドール環にもスピン密度が 5%ほど分極しているため、複素環に化学修飾を施すことで積層カラム間の磁気カップリングも制御できる可能性がある(Scheme 1)。

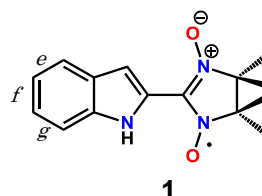
本研究では **1** の複素環にベンゾ縮環することでカラム内の磁気カップリングに及ぼす影響、さらにはカラム間の磁気カップリングに及ぼす効果を明らかにすることを目的としている。具体的には、*g* 辺にベンゾ環拡張した **2** および *e, g* 辺にベンゾ環を二つ拡張した **3** を対象とした。また、**2** においては結晶構造を解析し、カラム内およびカラム間のスピン整列挙動について構造と磁性の相関を議論する(Scheme 2)。

[合成]

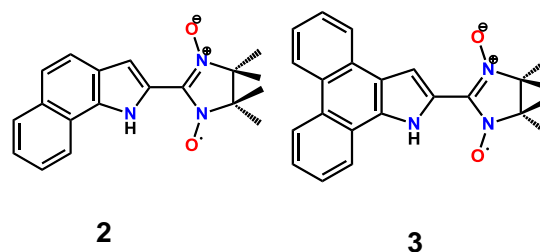
Scheme 3 に従って **2** を合成し、methyl *tert*-butyl ether にて溶媒蒸発法による結晶化を行い、濃緑色結晶を得た。また、**3** についても **2** と同様に合成した。



Scheme 1



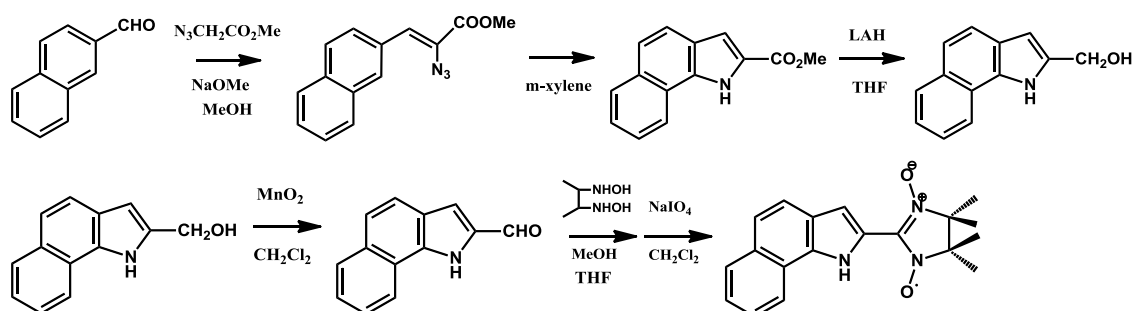
1



2

3

Scheme 2



Scheme 3

[結果]

X線構造解析

得られた針状結晶を用いて**2**のX線構造解析を行った。拡張したベンゾ環部位が水素結合に関与した一次元鎖を形成した。そのため**1**に比べ水素結合が弱まり、カラム内の接近にも変化が生じた。また、カラム間にも van del Waals 半径の和に近い接近が見られ二次元シート状に分子が集積していることがわかった(Fig. 1)。

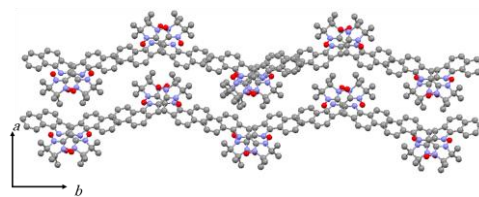


Figure 1 Projection along *c* axis of **2**.

磁化率測定

針状結晶を用いて磁化率測定を行った結果 **2** は Weiss 温度 $\theta = +4.9$ K であり、純一次元強磁性鎖モデルに従い、 $J/k_B = +7.6$ K と強い強磁性的な相互作用が存在した。また、10 K 以下においては分子場を考慮したモデル式に従い、 $zJ/k_B = +0.3$ K と求められた。これより、カラム間にも強磁性的な相互作用が存在していることが示唆された(Fig. 2)。

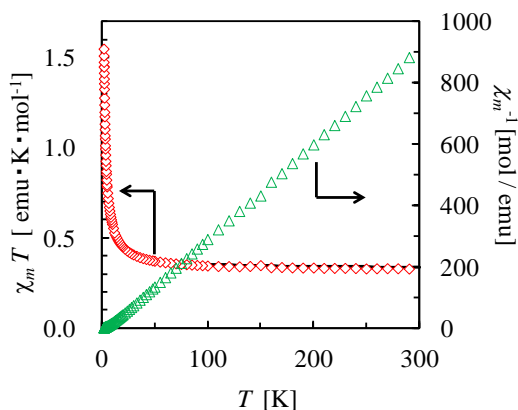


Figure 2 Temperature dependence of $\chi_m T$ (\diamond) and χ_m^{-1} (\triangle) for **2** under the applied field 500 Oe (1.8 K-5 K) and 5000 Oe (5 K-300 K).

[考察]

構造と磁性の相関

カラム内において拡張したベンゾ環も水素結合に関与したため、SOMO の接近に変化が生じた。そのため、**1** と比べてカラム内の相互作用が弱まったと考えられる。分子の接近が磁気伝達に寄与している可能性があると考え、隣接するカラム内・カラム間において J 値を DFT 計算(UB3LYP/6-31G*レベル)により見積もり、カラム内においては $J/k_B = +8.8$ K に相当する強磁性的なカップリングが示された。一方カラム間では、 $J/k_B = -0.3$ K と弱い反強磁性的な相互作用が見積もられ、磁化率測定とは異なる結果を得た。低温において分子の接近に変化が生じ磁気特性に影響を与えたと考えられる。

当日は、**3** の磁気特性と、集積形態についても合わせて報告する。

[結論]

- **1** をベンゾ縮環した **2, 3** を新規に合成した。
- **2** は縮環により水素結合様式に変化が生じ、カラム内の強磁性的な連鎖が維持された。
- **2** ではカラム間にも弱いながら強磁性的な相互作用の存在が示唆された。

異なるリンカー部位を有するポルフィリン色素の合成と色素増感太陽電池への応用
(慶應大理工) 根岸 勇太、前田 千尋、吉岡 直樹

Synthesis of porphyrin dyes with a different linker and their application for DSSC

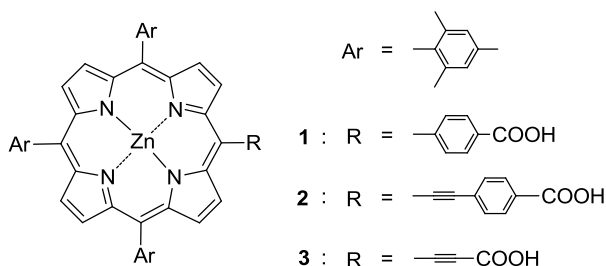
(Keio Univ.) Yuta Negishi, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

【緒言】

ポルフィリンは *meso* 位や β 位へ化学修飾を施すことで様々な分子設計が可能であり、近年有機電気デバイスへの応用が盛んに行われている。その中でも、色素増感太陽電池(DSSC)向けの色素材料として、ルテニウム錯体に代わるものとして期待がされている。当研究室では以前クロロフィル誘導体に化学修飾し、DSSCの色素としての評価を行った。^[1]今回は、ポルフィリンとカルボキシル基を結ぶリンカー部位の異なる化合物 **1-3**(Scheme 1)を合成し、その構造の違いから生じる電気化学特性を調べ、DSSCへ応用して光電変換効果を評価した。

【結果・考察】

UV-vis スペクトルから、B帯、Q帯とも **2, 3, 1**の順に吸収帯のピークが長波長側に現れ、ブロードしていることが確認された。蛍光のピーク波長においても同じような長波長シフトが観察された。これは、 π 共役系の伸長に起因する結果である。エチニル部位を介してフェニル基が付いている **2**の化合物では、フェニル環まで有効に共役系が伸長している。それに対して



Scheme 1. Structures of the porphyrins.

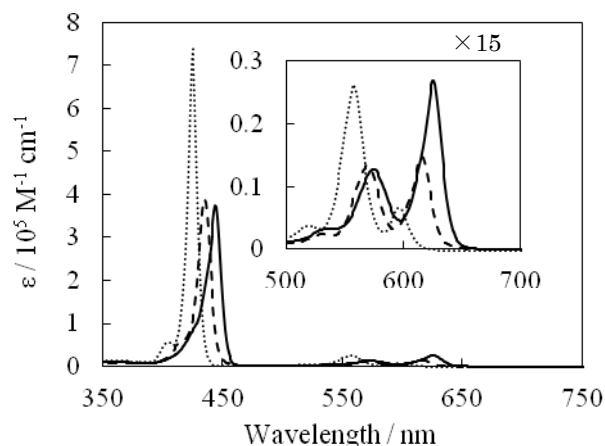


Fig. 1 UV-visible absorption spectra of **1** (dot), **2** (solid) and **3** (dash) in THF.

Table 1. Photophysical and electrochemical data.

	$\lambda_{\text{abs}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^b/\text{nm}$	$\Phi^c/\%$	E_{ox}^d/V	$E_{\text{red}}^d/\text{V}$	$\Delta E^d/\text{V}$
1	425, 557, 596	603, 653	2.4	1.03	-1.37	2.40
2	444, 574, 625	631	5.3	1.05	-1.15	2.20
3	435, 570, 615	622	3.6	1.16	-1.20	2.36

^a Wavelengths for Soret and Q band maxima in THF. ^b Wavelengths for emission maxima in THF by exciting at 425 nm. ^c Fluorescence quantum yields were determined with reference value of ZnTPP (0.033) in toluene. ^d Ground state redox potentials and energy gap (vs NHE).

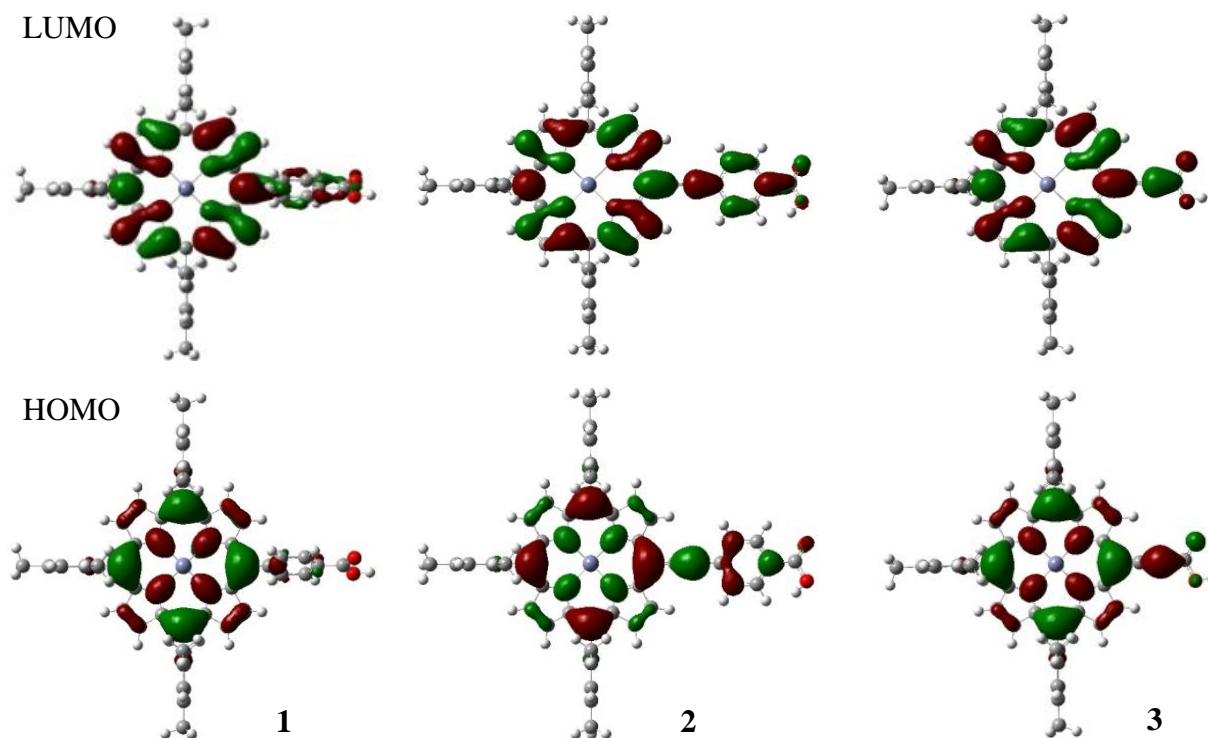


Fig. 2 LUMOs and HOMOs of the porphyrins calculated by DFT methods with B3LYP/6-31G(d).

1 ではフェニル平面がポルフィリン平面に対し大きな2面体角をなしているためと考察した。

電気化学測定によって、**1-3** の HOMO (E_{ox})、LUMO (E_{red}) を調べた (Table 1)。DSSC における負極の酸化チタンの電位は約 -0.5 V、メディエーターで用いるヨウ素は約 0.5 V であるので、**1-3** のエネルギー準位は DSSC 色素として適していることが示唆された。

エネルギー準位と HOMO、LUMO の広がりを DFT 計算から見積もり (Fig. 2)、カルボキシル基上の電荷密度の違いを調べた。

各ポルフィリンを色素とした DSSC を作製し、変換効率 (η) を測定したところ、**1**、**2** に比べ **3** は低い値を示した。**1-3** における η の違いの原因と化合物の電気化学特性との相関については、現在検討中である。

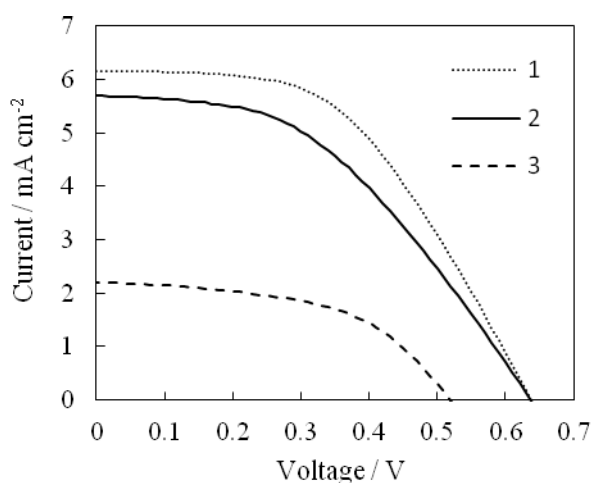


Fig. 3 Photocurrent-voltage characteristics of DSSCs based on **1**, **2** and **3**.

4P-037

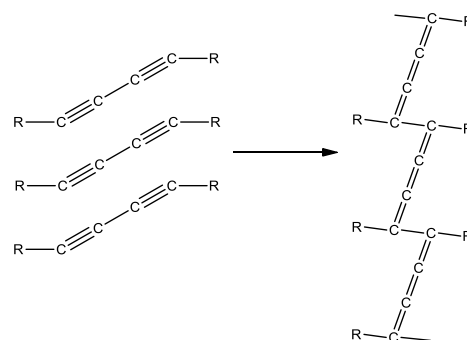
安定有機ラジカルを有するジアセチレン誘導体の合成と磁氣的性質
(慶應大理工) 大島愛加、前田千尋、吉岡直樹

Synthesis and Magnetic Properties of Diacetylene Derivative Carrying Stable Radical Group
(Faculty of Science and Technology, Keio University)

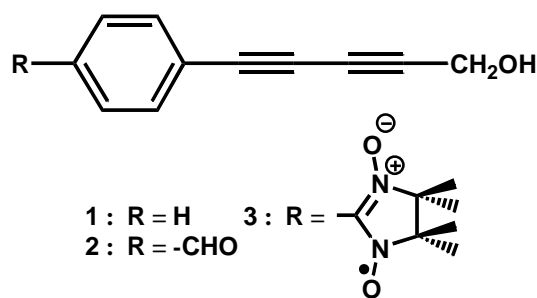
Aika Oshima, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

[緒言]

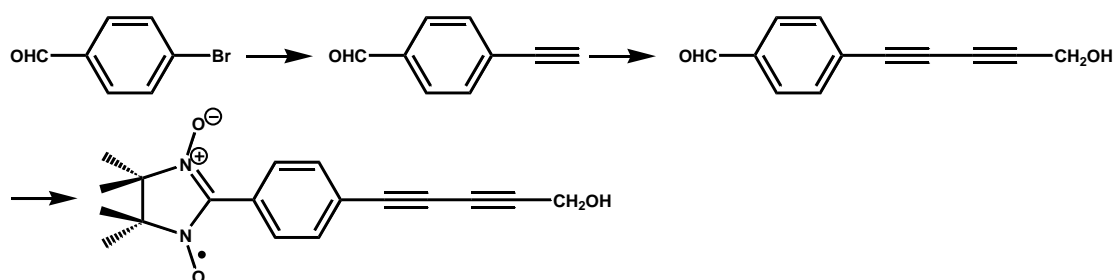
当研究室では、安定有機ラジカル誘導体に水素結合、配位結合、 π - π スタッキングなど自己集積能を担持させ、スピン整列を伴った自己組織化挙動を示す物質の探索を行ってきた。ジアセチレン骨格は、分子配向を促すとともに、特定の分子配向の条件下では、熱または光により固相重合することが知られている。本研究では、ジアセチレン骨格の配向能に着目して、安定有機ラジカルとしてニトロニルニトロキッドを導入した **3** (Scheme 2)の合成を行い、結晶構造と固体磁気特性を検討した。



Scheme 1



Scheme 2

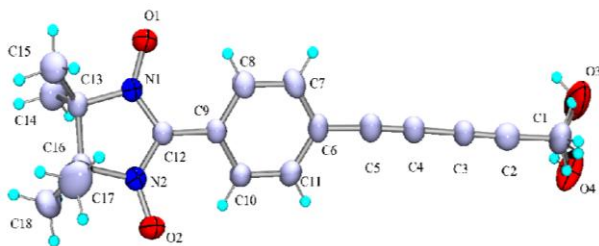


Scheme 3 Synthetic routes to **2** and **3**.

[実験および結果]

合成

4-ブロモベンズアルデヒドを出発原料とし、**2**を経て**3**を合成した。固相重合の可能性を検討するために、基本骨格**1**も合成した (Scheme 3)。**3**は、アセトニトリルにて溶媒蒸発法による再結晶を行い、濃青色針状結晶を得た。融点測定より**1**は融点が40℃付近であることから重合に適していないことが確認された。一方、**2, 3**は融点が140℃以上であるため重合することが期待された。



Space group: $P2_1/a$, $a = 8.842(4)$ Å, $b = 18.92(2)$ Å, $c = 10.036(9)$ Å, $\beta = 103.42(5)^\circ$, $V = 1633(3)$ Å³, $R(I > 2.00 \sigma(I)) = 0.0635$

Fig. 1 ORTEP diagram and crystallographic parameters of **1**

結晶構造

X線結晶構造解析の結果、ニトロニルトロキシド部位とフェニル環のねじれは 25.82° であった(**Fig. 1**)。結晶座標から主鎖近傍にもスピン密度の広がりが見られ、 a 軸方向に一次元鎖を形成した。しかし、ニトロニルトロキシド部位に分子間接近が見られ、重合条件を満たす配列で集積していないことが確認された(**Fig. 2**)。3におけるジアセチレン主鎖の接近距離は 8.842 Åとなり重合条件を満たさなかった。これは結晶化において分子配列を促す $-\text{CH}_2\text{OH}$ 部位に乱れが生じたためだと考えられる。

磁気特性

3の針状結晶を用いて磁化率測定を行った。Weiss 温度 $\theta = -2.9$ K となり分子間に反強磁性的な相互作用がはたらいている。反強磁性一次元鎖モデルによるフィッティングを行うと、 $J/k_B = -1.2$ K と分子間に弱い反強磁性的相互作用が確認された(**Fig. 3**)。

[結論]

- 3では固体磁気測定より分子間に弱い反強磁性的相互作用を確認した。
- 3の単結晶はX線構造解析より重合に適した配列で結晶化していなかった。

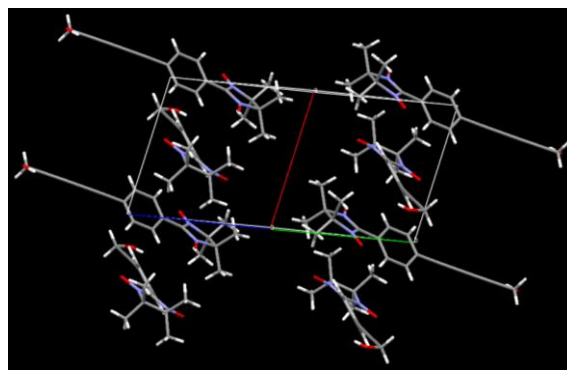


Fig. 2 Molecular packing of **3**

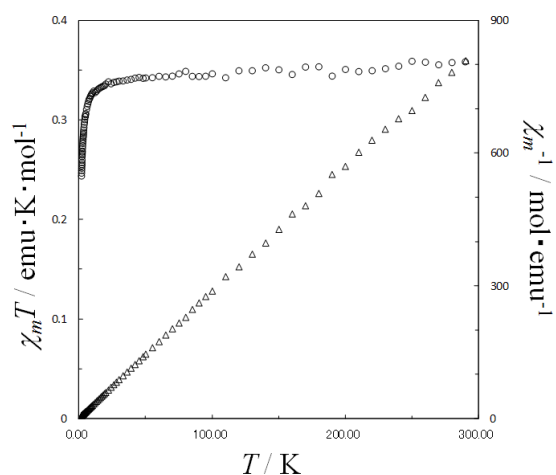


Fig. 3 Temperature dependence of $\chi_m T$ (○) and χ_m^{-1} (△) for **3** under the applied field of 5000 Oe (5 K – 300 K).

4P038

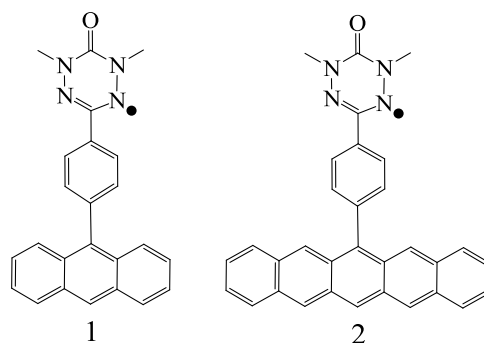
ペンタセン骨格を持つ有機 π ラジカルの合成とその物性

(阪市大院・理) 川中優輔, 清水章皓, 手木芳男

Synthesis and physical properties of organic π -radical with pentacene framework

(Osaka City University) Yusuke Kawanaka, Akihiro Shimizu, Yoshio Teki

【序】我々はこれまで、有機 π ラジカルを基盤とする光励起状態における分子内スピ
ン整列について報告してきた。例として、アントラセンとラジカルとを π 共役させた
系 (1) は光励起すると、ラジカルとの相互
作用による増強系間交差により、励起高スピ
ン状態をとることが確認されている[1]。ま
た他の系においても、励起高スピン状を報告
してきた[2]。さらに弱い電子アクセプター
などの機能性部位を付加した系での量子混
合状態を経由すると考えられる特異なスピ
ンダイナミクスについても報告してきた
[3-5]。これらの励起高スピン状態のダイナ
ミクスを利用したスピントロニクスへの展開はこれからの課題である。そのためには、
系に何らかの電気伝導性を付与する必要があり、今回は光伝導性の利用を考えている。
その有効な手段としては、CT 結晶を作成する方法があり、これには有機 π ラジカル
に電子ドナー性や電子アクセプター性の付与が不可欠である。



本研究では、有機 π ラジカルに電子ドナー性を付与する目的で、アントラセン部位
をより拡張した π 共役系であるペンタセンに変更した系 (2) を合成し、光励起状態
と分子内スピ
ン整列について明らかにするため時間分解 ESR や光学測定を行った。
また Gaussian 03 を用いた分子軌道計算も行った。

【実験】6,13-ペンタセンジオンを出発に、四段階の反応で分子2を合成した。ラジ
カルの存在は室温での ESR 測定で確認した。現段階ではラジカルの単離が不完全で
ある。そこでラジカルとその前駆体の混合物の時間分解 ESR 測定とともに参照物質
の6-フォルミルフェニルペンタセンの測定も行った。測定は、532 nm の YAG レーザ
ーを使用しブチロニトリルの剛体溶媒中 30 K の条件で行った。

【結果・考察】図1に、分子2の ESR スペクトルの結果を示す。得られたスペク
トルでは、フェルダジルラジカルに起因する 13 本の超微細分裂が確認できた。これ
はラジカル部位の 4 個の N 核とメチル基の 6 個の水素による超微細構造によるもの
である。現段階では単離は不十分であるが十分な濃度の目的分子2が合成できてい
ることがわかる。現在ラジカルの単離を試みている。

π 共役が伸びたことで電子ドナー性が高くなったことを確かめるため、合成途中で単離した分子 2 と同じ分子骨格を持つアルデヒドの紫外可視吸収スペクトル測定を行った。この際に、参照物質として 6-フォルミルフェニルペンタセン(3)と 4-フォルミルフェニルアントラセン(4)を用いた。図 2 に示した結果では、アントラセンがペンタ

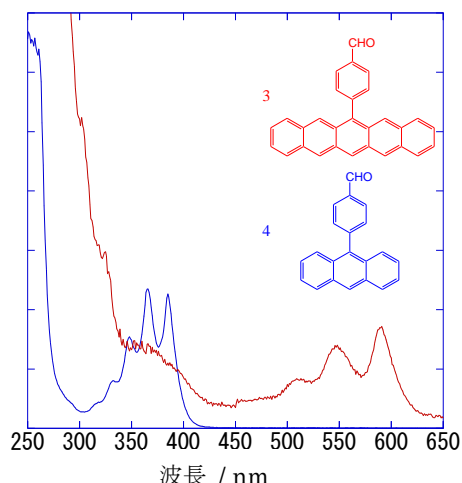


図 2 紫外可視吸収スペクトル

において確認できた三重項状態のスペクトル (b) に、四重項状態が重なったスペクトルであると考えられる。(b) との比較から矢印で示したピークが分子 2 に由来する信号であると帰属できる。また、 $1.6 \mu\text{s}$ 後には (c) で示したスペクトルが確認できた。このスペクトルは三重項状態からのスペクトルが相対的に弱まり、四重項状態からのスペクトルが強く見られるようになったものである。これまでの結果は、ラジカルとその前駆体の混合物のものであるため、今後ラジカルを単離した後、TRESR を測る

必要がある。また、シミュレーションにより得られたスペクトルの帰属も行う。

- [1] Y. Teki, M. Nakatsuji and Y. Miura, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1385.
 [2] (a) Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 984;
 (b) Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 294.
 [3] (a) Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi and Y. Miura, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 2006, **45**, 4666.
 (b) Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 381.
 [4] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 104.
 [5] (a) Y. Teki and T. Matsumoto, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2011, **13**, 5728. (b) T. Matsumoto and Y. Teki, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2012, **14**, 10178.

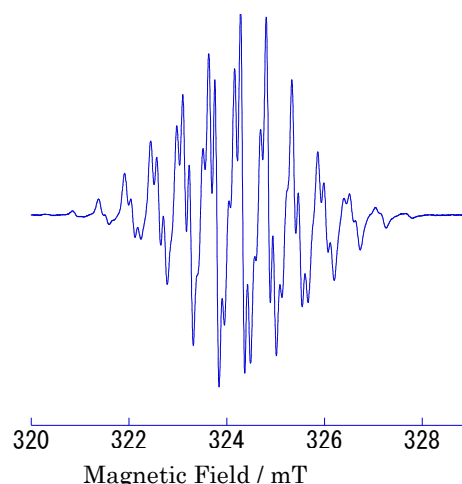


図 1 分子 2 の ESR スペクトル

ンがペンタセンに拡大することで吸収ピークが長波長側にシフトしたことがわかる。つまり、HOMO と LUMO の間のエネルギー差が縮まり、電子ドナー性も高くなったことが確認できた。

図 3 に TRESR スペクトルを示す。ラジカルとその前駆体の混合物では、光励起後 $0.6 \mu\text{s}$ 後では (a) のスペクトルが確認でき、これは参照物質

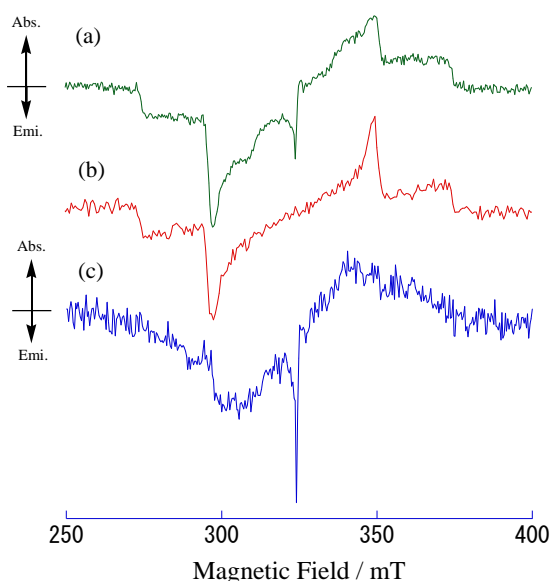


図 3 TRESR スペクトル

4P039

芳香族炭化水素コロネンを用いた 電荷移動型分子ローターの開発

(名城大農¹, 名大院理², 京大院工³, 北大院理⁴, 京大低物セ⁵, 京大 iCeMS⁶)

吉田幸大¹, 清水康弘², 矢島健³, 丸田悟朗⁴, 武田定⁴, 平松孝章¹, 中野義明⁵,
陰山洋^{3,6}, 矢持秀起⁵, 齋藤軍治¹

Charge Transfer Type Molecular Rotors Based on Aromatic Hydrocarbon Coronene

(Faculty of Agriculture, Meijo University¹, Graduate School of Science, Nagoya University², Graduate School of Engineering, Kyoto University³, Graduate School of Science, Hokkaido University⁴, LTM, Kyoto University⁵, iCeMS, Kyoto University⁶)

Yukihiro Yoshida¹, Yasuhiro Shimizu², Takeshi Yajima³, Goro Maruta⁴,
Sadamu Takeda⁴, Takaaki Hiramatsu¹, Yoshiaki Nakano⁵,
Hiroshi Kageyama^{3,6}, Hideki Yamochi⁵, Gunzi Saito¹

カーボンナノチューブやグラフェンの部分構造と見なすことのできるコロネンは、その高い対称性 (D_{6h}) に起因した縮重フロンティア軌道をもつため、イオン性電荷移動 (CT) 錯体を形成した場合には、強磁性的相互作用やフェルミ準位での高状態密度 (高 T_c BCS 型超伝導) の発現が期待できる。また、その分子構造 (高対称性、 π 共役平面性) から、近年注目されている分子マシン (ナノスケールで制御された機械的駆動を示す) のローター部位への応用、さらにはローター挙動と π 電子物性がカップリングした新奇機能性物質群への応用も期待できる。Face-to-face 型二量体内におけるコロネン分子の回転障壁はポテンシャルエネルギー計算から 15 kJ mol^{-1} 程度と算出されており[1]、実験的にもコロネン単体結晶中での分子面内の回転挙動が確認されている[2]。CT 固体中での π 共役平面分子のローター挙動は、コロネンより高い回転障壁をもつナフタレン[3]やピレン[3,4]から成る中性 CT 錯体について報告されているが、コロネンを電子ドナー (D) 成分とした CT 固体中でのローター挙動に関する研究例はない。本研究では、異なる電子受容能を有する TCNQ 誘導体 (A; 図 1) との 9 種の CT 錯体を作成し、CT 相互作用ならびに結晶構造、さらには CT 固体中でのコロネン分子のローター挙動について検討した。

錯体 1-8 は、 CH_2Cl_2 もしくは PhCl 中での拡散法もしくは自然濃縮法により作成した。現在のところ、既報 1:1 TCNQ 錯体

(4a) [5]の他に、3:1 TCNQ 錯体 (4b) [6; 結晶構造は未知]、2:1 MeTCNQ 錯体 (5)、1:1 BTDA-TCNQ 錯体 (8) の結晶構造解析に成功している。全ての錯体は $10\text{--}16 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にブロードな CT バンドを示し、Torrance の V 字プロットから

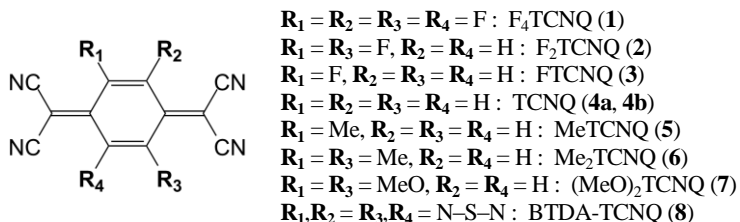


図 1 本研究で用いた TCNQ 誘導体の分子構造

中性 CT 相互作用 (電荷移動度 ~ 0) を有することを確認した。

図 2 に 2 種類の TCNQ 錯体 (**4a**, **4b**) の 100 K での結晶構造を示す。1:1 錯体 **4a** は DA 型交互積層構造 ($//b$) を有する[5]が、3:1 錯体 **4b** は DDA 型交互積層構造 ($//a$) を形成しており、層内の coronene (**Cor-A**) 2 分子はグラファイトと同様の ring-over-atom 型重なり様式をもつ (面間距離 3.43 Å)。錯体 **4b** においては交互積層の横にも coronene (**Cor-B**) が存在し、層内の **Cor-A** や TCNQ と C-H $\cdots\pi$ 水素結合を形成する。室温付近で結晶構造解析を行うと、いずれの錯体の coronene も分子面内に大きな平均二乗原子変位をもち、分子面内での回転挙動を示唆している。

図 3 に重水素化 coronene を用いて作成した 1:1 TCNQ 錯体 **d-4a** ならびに 3:1 TCNQ 錯体 **d-4b** の ^2H NMR スペクトルの温度依存性を示す。錯体 **d-4a** においては、約 150 K 以上でフリップ運動を示唆する Pake 二重項パターンが観測された。60° フリップ運動を仮定すると、150 K でのフリップ運動の速度は 0.32 MHz と見積もられた。一方、錯体 **d-4b** においては 2 組の Pake 二重項パターンが観測され、110 K でのフリップ運動の速度は **Cor-A** では 0.18 MHz、**Cor-B** では 2.5 MHz と見積もられた。**Cor-B** の速いフリップ運動は、**Cor-B** 周りの C-H $\cdots\pi$ 水素結合が **Cor-A** 周りの π - π 相互作用 (層内) に比べ弱いことが要因だと考えられる。スピン-格子緩和時間から見積もられた活性化エネルギー (13.7 kJ mol $^{-1}$) は、coronene 分子の回転障壁 (約 15 kJ mol $^{-1}$) よりも小さく、二量体内の coronene (**Cor-A**) は連動して回転していると予想される。

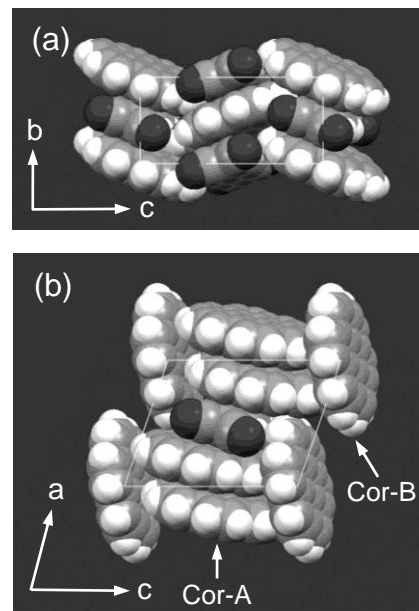


図 2 (a) coronene·TCNQ (**4a**) ならびに (b) (coronene) $_3$ TCNQ (**4b**) の結晶構造

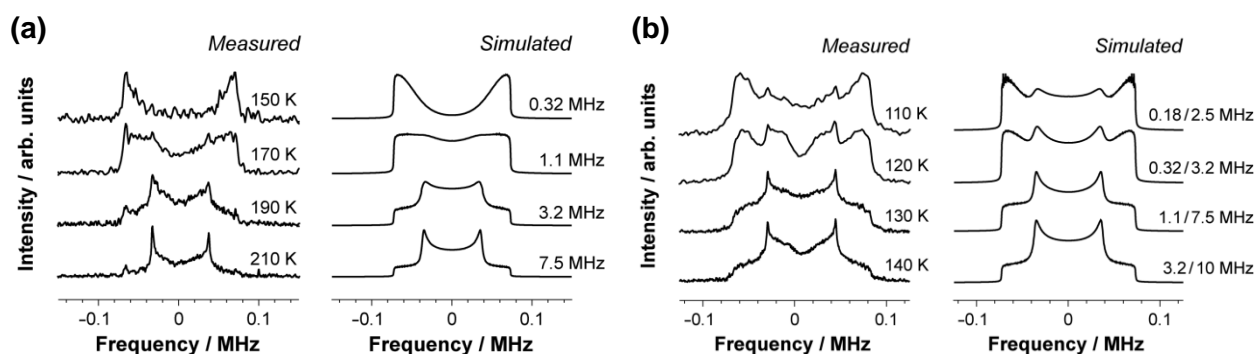


図 3 重水素化 coronene を用いた (a) d_{12} -coronene·TCNQ (**d-4a**) ならびに (b) $(d_{12}\text{-coronene})_3\text{TCNQ}$ (**d-4b**) の固体 ^2H NMR スペクトルの温度依存性。各錯体において、左側は実測スペクトルを、右側はシミュレーションスペクトルを示す。

[1] R. K. Boyd *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 1355. [2] C. A. Fyfe *et al.*, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3332. [3] C. A. Fyfe *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 2269. [4] T. Inabe *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 615. [5] X. Chi *et al.*, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5751. [6] K. D. Truong and A. D. Bandrauk, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3712.

ジアーリルエテン CMTE のフォトクロミズムに対するずれ応力効果

(山口東理大院・基礎工¹, 山口東理大・工², 豊田理研³, 室蘭工大・工⁴)
井上 健¹, 井口 眞^{1,2}, 薬師久弥³, 城谷一民⁴

Shear Stress Effects on Photochromic Diarylethenes

(Tokyo Univ. of Science, Yamaguchi¹, Toyota Physical and Chemical Research Institute², Muroran Institute of Technology³) Takeshi Inoue¹, Makoto Inokuchi¹, Kyuya Yakushi², Ichimin Shirotani³

【序】

ジアーリルエテン CMTE の黄色結晶は開環構造であり、紫外光を照射することで赤色へと変化し、その分子構造は閉環構造となる。紫外光により光異性化した閉環体は熱的に安定であり、可視領域の光を照射することで環が開裂し黄色へと戻る。(図 1)

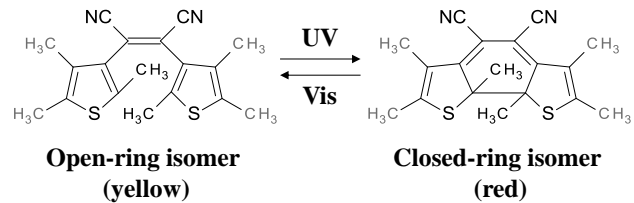


Fig 1. Photochromism of diarylethene CMTE

本研究では、ジアーリルエテン CMTE のずれ応力による色の変化と応力下での光照射によるフォトクロミズムの変化について色の観察とラマン・赤外スペクトルから考察した。

【実験】

静水圧実験はダイヤモンドアンビルセル (DAC) で行い、インコネル製ガスケット、圧力媒体にフッ化カルシウムを用いた。圧力はルビー蛍光法により定めた。ずれ応力実験では DAC 型回転式高圧セルを用いて上下のアンビル間で試料を加圧し、下アンビルを回転させることでずれ応力を発生させた。ラマンスペクトルの測定 (測定領域 2000~400 cm^{-1}) は Renishaw 製 Ramascope System 1000 (励起光 780 nm) を、赤外スペクトルの測定 (KBr 法及び DAC、測定領域 4000~400 cm^{-1}) には日本電子製 JIR-WINSPEC50 を使用した。

【結果と考察】

① 応力効果

表 1 に CMTE の可視光を照射した開環体と紫外光を照射した閉環体のずれ応力と静水圧による色の変化と応力下の光照射についてまとめた。

ずれ応力と静水圧効果

Table 1. Stress Effects on CMTE

CMTE Ambient pressure	Shear Stress			Hydrostatic pressure		
	A	B Photo- irradiation	Reducing Stress	C	D Photo- irradiation	Reducing Stress
open-form yellow	↔ yellow (Not change)	Vis	dark red	↔ orange (rev.)	Vis	orange
		UV	yellow		UV	orange
Closed-form red	↔ red (Not change)	Vis	dark red	↔ orange (rev.)	Vis	orange
		UV	red		UV	orange

A: ずれ応力による明瞭な色の変化は開環体、閉環体のいずれにおいてもみられなかった。C: 開・閉環体に 3 GPa 程度の静水圧を作用させた。開環体は黄色から橙色へと変化し、実験後減圧すると黄色へと可逆的に戻った。同様に、閉環体においても赤色から橙色への可逆的な変化を示した。

応力下の光照射 B: ずれ応力下の光照射実験を行った。開環体は、紫外光による色の変化は見られなかった。しかし、可視光照射では黄色から暗赤色に変化し、実験後応力を抜くと赤色に変化した。また、閉環体の可視光照射では、開環体と同様に暗赤色に変化した。D: 静水圧下で光照射を行った。開環体、閉環体のいずれにおいても紫外及び可視光によるフォトクロミズムは示さなかった。[1,2] 以上のように、応力下の光照射について、静水圧はフォトクロミズムを抑制するのに対して、ずれ応力は可視光を照射することで通常とは異なるフォトクロミズムを誘起した。これはずれ応力が試料に直接作用する異方的な応力として働くことによると考えられる。

② ラマン及び赤外スペクトル

図2にCMTEの開環体と閉環体のラマンおよび赤外スペクトルに観測される振動スペクトルの帰属を示す。帰属には gaussian03 を使用し、B3LYP/6-31G**で基準振動解析を行った。

ラマンスペクトル 図3(I)にCMTEの開環体の常圧及びずれ応力下のラマンスペクトルを示す。黄色の開環体はずれ応力による色変化は示さないが、ラマンスペクトル2ではバンドaの幅が広くなり、応力は分子の異性化に関係する結合に作用している。実験後応力を抜くとスペクトル3は元に戻った。なお閉環体では、ラマン分光測定の際の励起光による異性化と、強い蛍光の発生によってラマンスペクトルは得られていない。

赤外吸収スペクトル 図3(II)に常圧の開環体1と閉環体3及び応力下2,4の赤外スペクトルを示した。開環体の応力下のスペクトル2では全体が高波数に5 cm⁻¹程度移動しているが、スペクトルの形状や強度に変化は見られなかった。応力下の閉環体のスペクトル4では、閉環体に特徴的な吸収c₁,c₂の強度が弱くなり、応力を抜くと可逆的に戻った。この変化は応力による閉環体から開環体への異性化を示唆している。

本研究では、ずれ応力と静水圧によってフォトクロミズムが抑制されることを見出した。さらに、ずれ応力と可視光を複合的に用いることによる開環体から閉環体への異性化を示唆する特異なクロミズムを観察した。今後は、より高いずれ応力及び静水圧を作用させたときの色の観察とスペクトルの測定を行うとともに、応力下の光照射による波長依存性と色の関係について調べる。

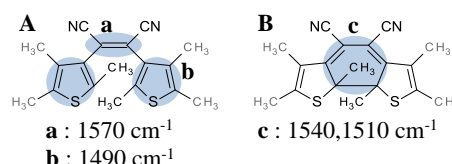


Fig2. Vibrational modes of CMTE, A: open-form and B: closed-form.

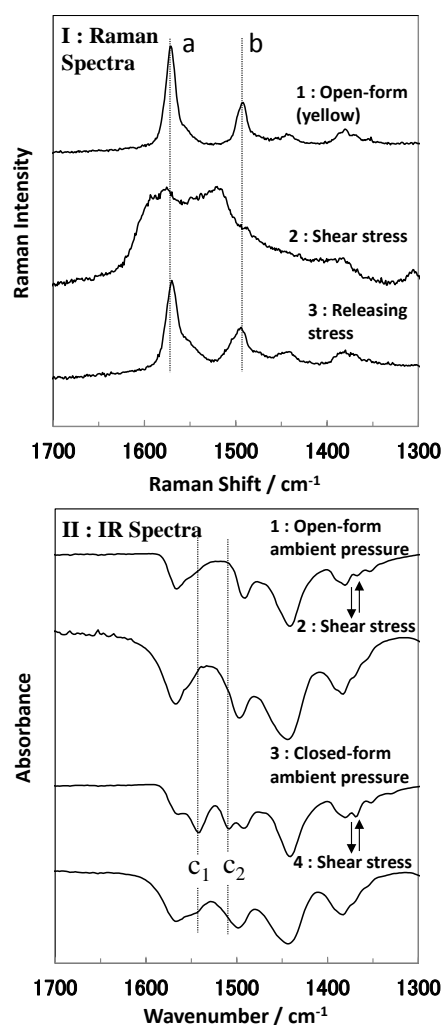


Fig 3. Raman spectra (I) and FT-IR spectra (II) of CMTE

本研究は、JSPS 科研費 22550130 の助成を受けて実施している。分光測定は分子科学研究所協力研究として実施し、基準振動解析には東京理科大学高速並列計算機システムを利用した。

[1]日本化学会西日本大会 2011 徳島 2C-06 [2]日本化学会春季年会 2012 横浜 2PB-033

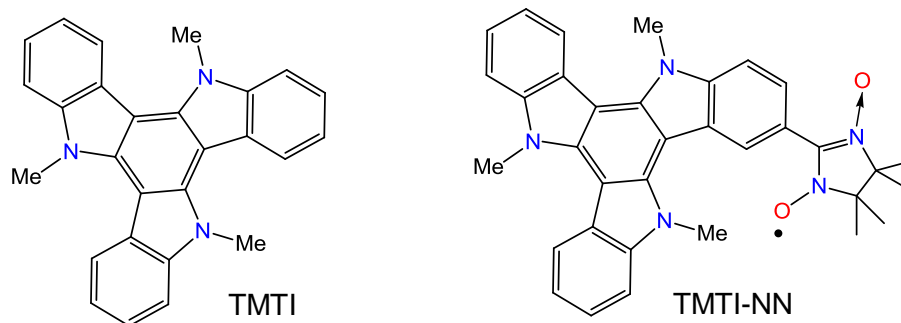
4P-041

安定ラジカル種を置換した環状インドールトリマー誘導体の電子構造と物性
(名大院理¹, 名大物質国際研²) 石井 雄大¹・松下 未知雄¹・阿波賀 邦夫^{1,2}

Electronic structures and magnetic properties of novel indole trimers carrying nitronyl nitroxides

(¹Dept. of Chemistry & ²RCMS, Nagoya Univ.) Yudai Ishii¹, Michio M. Matsushita¹, Kunio Awaga^{1,2}

【序】 環状インドール 3 量体¹ (TI) は三回対称性の平面π共役系を有する分子構造を持ち、これまでの研究においてその分子結晶における比較的高いホール輸送機能や、縮退したフロンティア軌道を反映した多重項酸化種の生成などが見出されている²。本研究では TI 誘導体である *N*-メチルインドールトリマー (TMTI) に安定ラジカル種であるニトロニルニトロキシドを置換したドナーラジカル TMTI-NN を合成し、その電子構造と磁氣的性質を検討した。



【実験】 TMTI-NN は TMTI に Vilsmeier 反応によりホルミル基を導入した後、2,3-Bis(hydroxyl amino)-2,3-dimethylbutane と反応させ、酸化鉛(IV)で酸化することにより合成した。[MS m/z : 542.33(M^+), calcd, 542.26 for $C_{34}H_{32}N_5O_2$.]

【結果と考察】 TMTI-NN は緑色の粉末として得られ、ベンゼン溶液では青色を呈した。ベンゼン溶液の ESR スペクトルはニトロニルニトロキシドに特徴的な 1:2:3:2:1 の 5 重線を与えた($g = 2.0059$, $a_N = 0.7551$ mT)。TMTI-NN のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、図 1 に示す通り、 $E_{1/2} = 0.40, 0.59, 1.02$ V に 3 つの酸化還元波を示した。ドナー母骨格である TMTI のボルタモグラムとの比較から、1 波目が TMTI に、2 波目がニトロニルニトロキシドラジカルに由来するピークであると帰属できる。図 2 に密度汎関数法により求めた

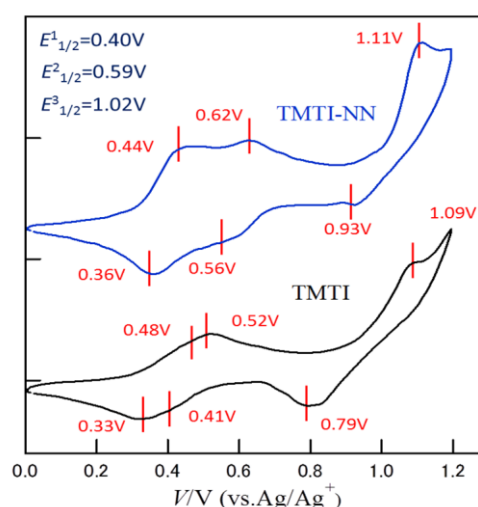


図 1. TMTI-NN のサイクリックボルタモグラム 電解質: 0.1M $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 掃引速度: 100mV/s

TMTI-NN の分子軌道を示す。フロンティア軌道は TMTI に由来しているものの、NN基の置換により軌道の縮退が解けており、さらにスピン分極を受けていることが分かる。また、SOMO のエネルギーは HOMO よりも低く、これらの特徴は CV の結果とも対応している。

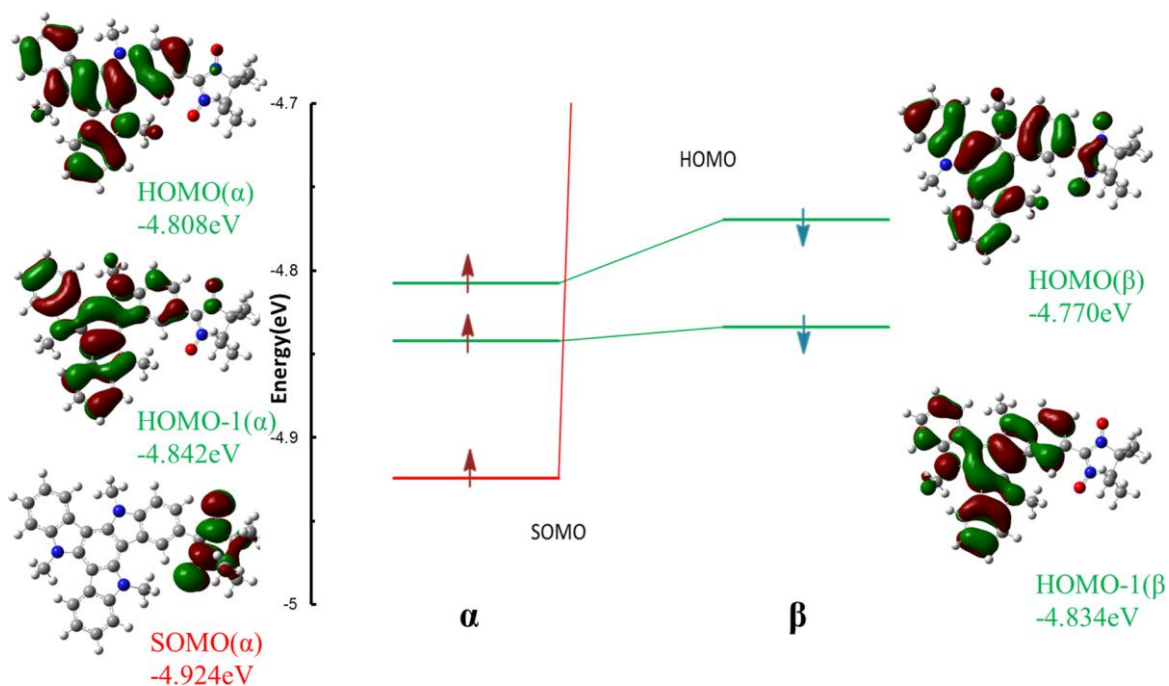


図 2. TMTI-NN のエネルギー準位と分子軌道(UB3LYP/6-31G*)

次に TMTI-NN と TCNQ のベンゼン溶液を混合し、蒸発法により電荷移動錯体の調製を試みた。得られた茶色の粉末について、TCNQ の C-N 伸縮振動の波数 (2215 cm^{-1}) から電荷移動度を求めたところ、0.27 と見積もられた。また固体反射スペクトルの測定においては 1 eV 付近に電荷移動吸収帯が観測された (図 3)。これらの特徴は TMTI の TCNQ 錯体とよく対応している。この錯体の磁化率を測定したところ、ワイス定数 $\theta = -1.7\text{K}$ の弱い反磁性的な相互作用が認められた。この値は TMTI-NN の値 $\theta = -1.1\text{K}$ と同程度の値であり、電荷移動錯体の形成による顕著な影響は見られなかった。電荷輸送特性についても議論する。

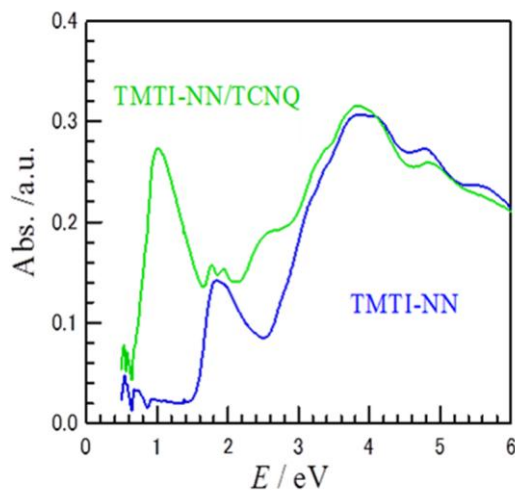


図 3. 固体反射スペクトル

References

1. N. Robertson, S. Parsons, R. A. Coxall, A. R. Mount, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043.
2. 小木曾 達哉、松下 未知雄、阿波賀 邦夫, 第4回分子科学討論会 **2010**, 3C07.

イオンチャネル構造を有する[Ni(dmit)₂]塩の

構造と物性

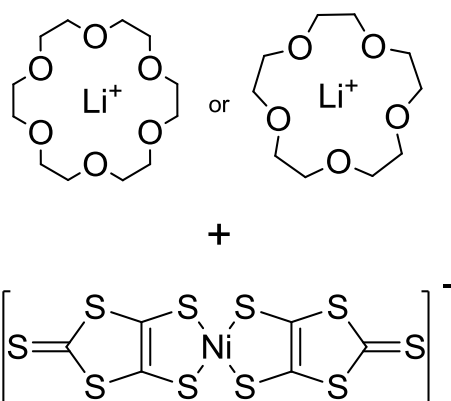
(広島大院理¹、広島大 IAMR²、東北大多元研³、北大電子研⁴)
 今野大輔¹、西原禎文^{1,2}、秋田素子¹、井上克也^{1,2}、芥川智行³、中村貴義⁴

Structures and Physical Properties of [Ni(dmit)₂] Salts Having Ion Channel Structure

(¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ., ² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ., ³ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., ⁴ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.)
 Daisuke Konno¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Motoko Akita¹, Katsuya Inoue^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa³, Takayoshi Nakamura⁴

【序論】

[Ni(dmit)₂]^{δ-} (dmit²⁻ = 1,3-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate)を含んだ結晶は、[Ni(dmit)₂]^{δ-}分子のδの値によって、導電性 (0 < δ < 1) , 磁性 (δ = 1) を示すことが知られている。我々はこれまでに、(金属イオン)-(crown-ether)からなる超分子カチオンと[Ni(dmit)₂]分子を用いた機能性材料の開発を行ってきた。例えば、Li⁺-([15]crown-5)からなるイオン伝導パスと[Ni(dmit)₂]由来の電気伝導パスが共存した Li_{0.6}([15]crown-5)[Ni(dmit)₂]₂ · H₂O 錯体の作製に成功している^[1]。本研究では、S = 1/2 を有する [Ni(dmit)₂]⁻ と Li⁺-(crown-ether)からなるイオンチャネル構造が共存した系の作製を目指して研究を行った。また、crown-ether のキャビティーサイズを変化させ、それに伴う物性の変化を検証した。



【実験】

本研究では、crown-ether として[18] crown-6 と[15]crown-5 を選択し、それぞれの結晶を作製した。単結晶は LiClO₄ と crown-ether , TBA[Ni(dmit)₂] (TBA = tetrabutylammonium) をアセトニトリルに溶かし、蒸発法によって Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ 塩 (1) , Li₂([15]crown-5)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₂ 塩 (2)

を得た。得られた塩を用いて、単結晶 X 線構造解析，SQUID 磁束計による磁化率測定，交流電気伝度測定を行い，これら塩の構造と物性を評価した。

【結果と考察】

1 塩の結晶構造を図 1 a に示す。塩内で $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子はダイマーを形成し，これが b 軸方向にスタックすることとでラダー構造を形成していた。一方，超分子カチオン構造においては，3つの crown-ether で一つのユニットを形成しており，この内 2つが Li^+ を包接していた。また，crown-ether に包接された Li^+ の両端には 2つの水分子が配位していた。このユニットが b 軸方向に積層することで，イオンチャンネル構造を形成していた (図 1 b)。この塩の磁化率の温度依存性を測定したところ，磁化率は室温から低温にかけて緩やかに減少し，100 K 付近で 0 emu/mol になった。このことから， $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 分子間に強い反強磁性相互作用が

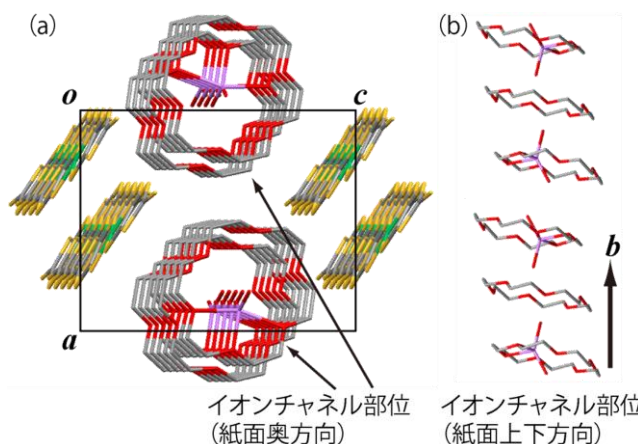


図 1. (a) 1 塩の結晶構造と，(b) イオンチャンネル構造

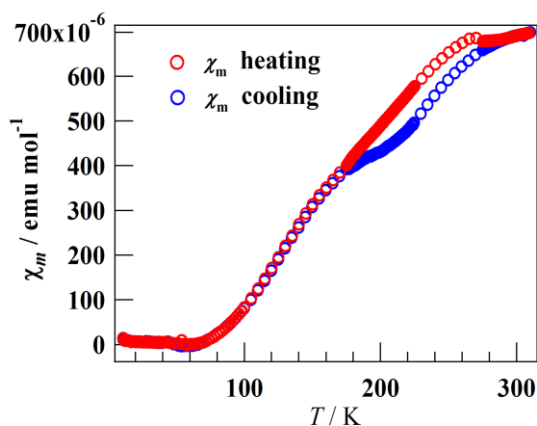


図 2. 2 塩の磁化率温度依存性

はたらいっていることが示唆された。次いで，1 塩の交流電気伝度測定を行った。その結果，室温での電導度は 2.4×10^{-7} S/cm と見積もられた。

X 線構造解析の結果，2 塩は 1 塩と殆ど同じ構造を有していた。2つの塩の構造の違いとして， Li^+ に配位した水分子の数が 1 塩では 2 分子であったのに対し，2 塩では 1 分子であったことが上げられる。2 塩の磁化率測定の結果，室温から緩やかに減少し，70 K 付近で 0 emu/mol になった。しかし，170 K 付近と 280 K 付近で磁気相転移が観測され，昇温過程と降温過程で大きなヒステリシスを示した (図 2)。この原因を調べるために，90 K での構造解析を行った。その結果，低温で cell volume が 2 倍になっていたことから，磁気相転移の原因が構造相転移であることが明らかになった。この塩の交流電導度測定を行ったところ，電導度は室温で 3.6×10^{-8} S/cm と見積もられた。

当日は，1 塩と 2 塩の構造と物性を比較し，議論する予定である。

【参考文献】

[1] T. Nakamura, et al., *Nature*, **394**, 159 (1998).

4P-043

アクリジン骨格を有するニトロキシドラジカルの合成と性質

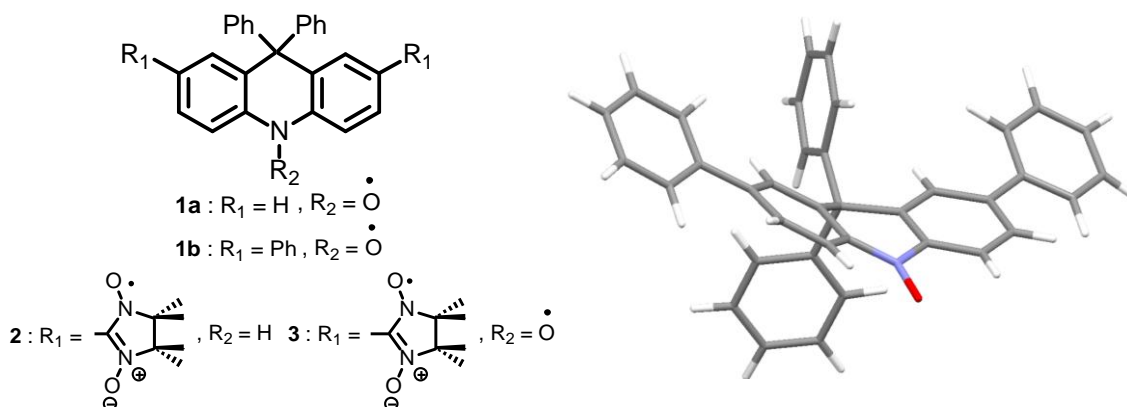
(慶應大理工) 渡邊 拓, 前田 千尋, 吉岡 直樹

Synthesis and Magnetic Properties of Acridine-Based Nitronyl Nitroxide Radical.

(Keio Univ.) Taku Watanabe, Chihiro Maeda, Naoki Yoshioka

【緒言】

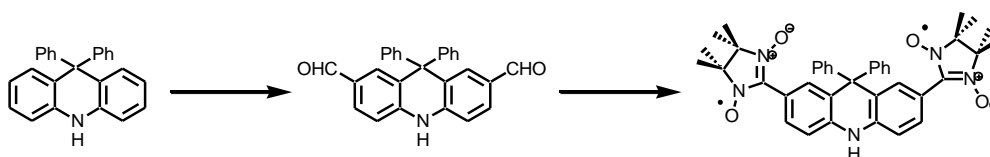
分子内で不対電子が非局在化したラジカル分子では、スピン中心に隣接する π 共役系に依存して、電子状態が大きく変化する。当研究室では、これまでに 2,2-ジフェニル-1,2-ジヒドロキノリン-1-オキシルを対象にその電子状態に及ぼす置換基の効果を議論してきた。本研究では、9,9-ジヒドロアクリジン-10-オキシルを基本骨格とするラジカル分子を研究対象とした。**1a** は容易に不均化し非磁性化するが、2,7 位をフェニル基で置換した **1b** は安定に単離できる(Scheme 1)。2,7 位のフェニル基をニトロニトロキシド(NN)で置換した **3** において、分子内スピン伝達によりスピン間に強磁性的な相互作用がはたらくことが期待される。今回は、**3** の前駆体であるビラジカル **2** を新規に合成し、その電子状態および磁気特性について議論する。



Scheme 1 Molecular structures of **1**, **2**, **3**(left), molecular structure of **1b**(right).

【実験】

対応するアルデヒドより **2** を全体収率 2.1% で青体の結晶として得た(Scheme 2)。溶液状態での ESR 測定を行い、また SQUID 磁束計により多結晶試料の磁気測定を行った。



Scheme 2 Synthetic route of **2**.

【結果】

溶液 ESR 測定

溶液 ESR 測定より、4 つの N 核に由来する 9 本の hfs が観測され、分子内の 2 つの NN 部位のスピン交換が示唆された(Fig. 1)。窒素原子による超微細結合を考慮したシミュレーションより、 $a_N=3.73$ G と算出された。この値は NN モノラジカルの半値に近いことから、分子内のスピン間で十分な交換相互作用が発現していることが示唆された。

SQUID 磁気測定

また、多結晶試料を用いた SQUID 磁気測定より、**2** の μ_{eff} の値は温度低下に従い減少しており、固体状態では反強磁性的な相互作用が支配的である(Fig. 2)。これは結晶中における分子間の相互作用に由来すると推察した。また逆 Curie プロットより算出した Weiss 温度は $\theta=-3.8$ K であった。

χ_m - T プロットより、4 K 付近で極大値を持ち、さらに低温になるに従って χ_m 値が上昇しているため、反強磁性的に相互作用したバイラジカルとモノラジカルの混合系と仮定した(Fig. 3)。このことから次式でフィッティングを行った。

$$\chi_m = f \frac{4C}{T} \left(\frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right)} \right) \rho + f \frac{C}{T} (1 - \rho)$$

ここで ρ はバイラジカルの割合である。このフィッティングにより、 $2J/k_B=-8.78$ K、 $\rho=0.821$ と求まった。

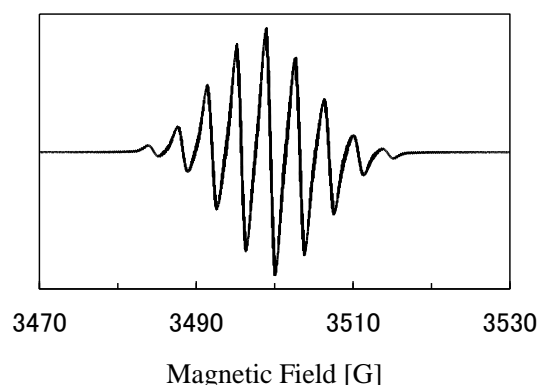


Fig. 1 ESR spectrum of **2** in toluene at room temperature.

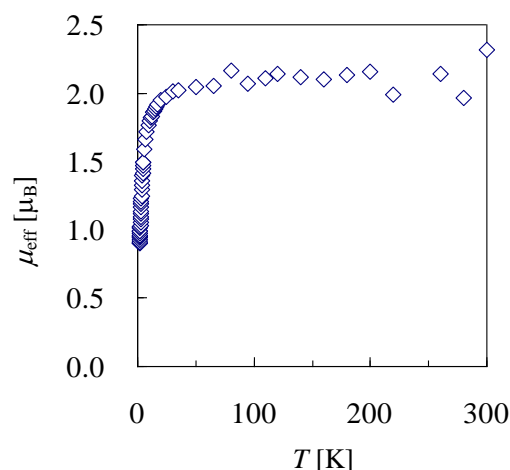


Fig. 2 Temperature dependence of μ_{eff} of **2**.

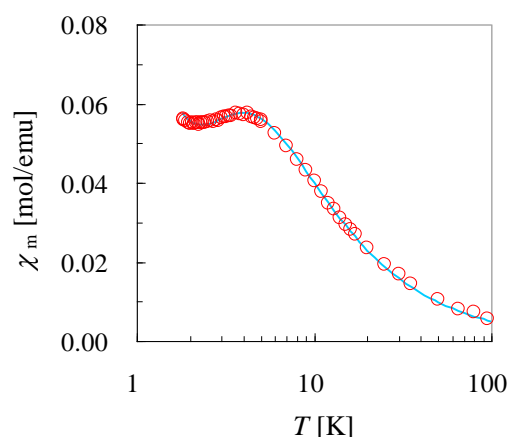


Fig. 3 Temperature dependence of χ_m of **2**.

n及びp型バナジルポルフィラジン半導体薄膜を用いた 有機トランジスタとインバータ特性

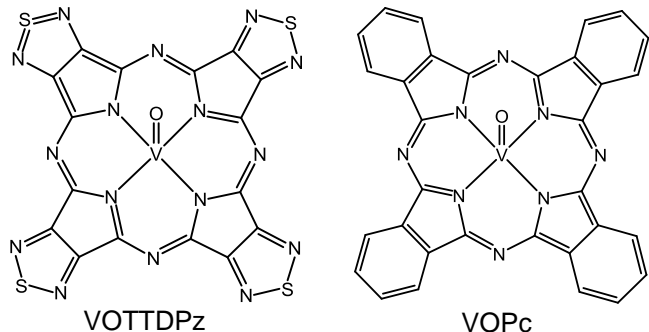
(名大院理¹, 名大物質国際研²) 南條知紘¹, 藤本卓也¹, 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫²

n- and p-Type Organic Thin-Film Transistors of Vanadyl Porphyrazines and their Application to Flexible Invertors

(Nagoya Univ.) Chihiro Nanjo, Takuya Fujimoto, Michio M. Matsushita and Kunio Awaga

【序】フタロシアニン類縁体は濃い青色を呈し、空気や熱に対して安定であることから、古くから顔料・染料として広く利用されてきた。現在では、色素としての利用にとどまらず、その優れた半導体物性に注目が集まり有機エレクトロニクス分野で盛んに研究されている。フタロシアニン類縁体は一般に高移動度の p 型半導体として知られているが、1998 年に Ercolani らによって合成が報告された tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazine (TTDPz)は、電子吸引性のチアジアゾール環を有するため、n 型半導体特性を示す[1]。さらに、TTDPz のオキソバナジウム錯体である VOTTDpz は、薄膜がアモルファス構造であるにも関わらず、高い n 型半導体特性を示すことが我々のこれまでの研究によって明らかになっている[2]。

本研究では、類似の分子骨格を持ち、それぞれが n 型、p 型半導体として高い性能を示す VOTTDpz と VOPc を組み合わせて、【研究 1】二層膜と共蒸着膜を作製し、薄膜構造と、トランジスタ及び相補型インバータ特性の評価を行った。これらの薄膜はイオン液体に安定なため、絶縁層として通常の二酸化シリコンに加え、高濃度のキャリア注入が可能なイオン液体を用いた電気二重層トランジスタを作製し、性能の比較を行った。さらに、【研究 2】フレキシブルデバイスへの応用を目指して、柔軟性のある poly ethylene naphthalate (PEN)基板上に薄膜を作製し、絶縁層として基板に固定できるゲル状イオン液体を用いてトランジスタ及び相補型インバータを作製した。



【研究 1】二層膜及び共蒸着膜の薄膜構造とトランジスタ、インバータ特性

二層膜は、VOPc → VOTTDpz 及び VOTTDpz → VOPc の順で蒸着した 2 種類を作製し、共蒸着膜は二つの物質の蒸着速度を一定に保ち、1 : 1 の比率で作製した。薄膜 XRD、紫外可視吸収スペクトル及び原子間力顕微鏡 (AFM) により、これらの薄膜の構造を調べた。電気二重層トランジスタは、白金櫛形電極基板上に半導体層を 60nm 蒸着した薄膜に、イオン液体 *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI) を滴下し、ゲート電極として白金コイルを挿入して作製した。

薄膜 XRD の結果、二層膜では VOPc 由来のピークが確認されたが、共蒸着膜ではピークが確認されなかったため、配向性を有していないアモルファス構造を取ることが示唆された。また、二層膜、共蒸着膜のいずれも、紫外可視吸収スペクトルにおいて電荷移動と思われる吸収は確認できず、共蒸着膜では幅の狭い Q 帯のピークが観測された。このことから、二層膜、共蒸着膜ともに VOPc 層と VOTTDpz 層の界面での電荷移動はなく、また共蒸着膜では分子間での強い相互作用はないと考えられる。AFM 像から、共蒸着膜は二層膜に比べてグレ

インが大きく、均一な薄膜であることが分かった。

二層膜、共蒸着膜は二酸化シリコン及び電気二重層トランジスタのいずれにおいても両極性特性を示した。共蒸着膜を用いた電気二重層トランジスタで最も良い特性が得られ、移動度は n 型が $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、p 型が $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。n 型と p 型半導体の混合物で両極性特性を示す報告は少なく、低分子量の化合物を用いた中では最大の移動度である。それぞれの薄膜を用いて相補型インバータを作製したところ、共蒸着膜の電気二重層インバータが最も良い特性を示し、両極性インバータの特徴である第一象限と第三象限の二つの領域での出力反転が確認できた(図 1)。インバータの性能を示す GAIN の値は 10 を超え、これまでに報告されている電気二重層インバータの中で最大である。

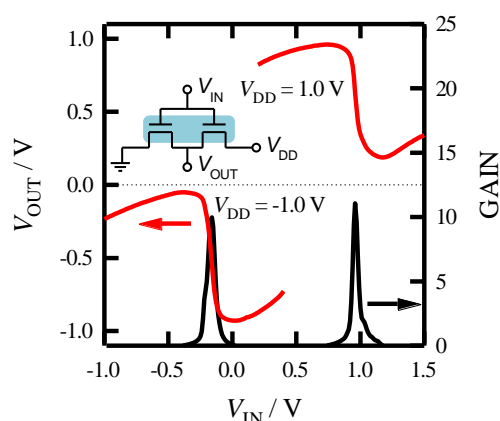


図 1. 共蒸着膜を用いた電気二重層インバータの出力特性と GAIN

【研究 2】ゲル状イオン液体を用いたフレキシブルデバイス

フレキシブルデバイスは、ゲート、ソース、ドレイン電極が 1 枚にまとめて印刷された PEN 基板に、VOPc と VOTTDpZ をそれぞれ 100 nm ずつ蒸着した後、基板上でゲル状イオン液体を合成し、作製した。ゲル状イオン液体は、poly(4-vinylpyridine) と架橋剤のイオン液体 *N,N,N',N'*-tetra(trifluoromethanesulfonyl)dodecan-1,12-diamine(C12TFSI) を混合した propylene carbonate 溶液を基板に滴下し、80°C で 20 分間加熱して合成した。

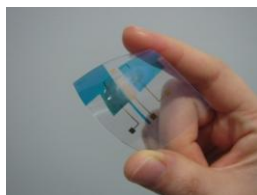


図 2. フレキシブルデバイスの写真とゲル状イオン液体の構造

トランジスタの出力特性の結果を図 2 に示す。n 及び p 型トランジスタとして駆動し、ゲル状イオン液体による電気二重層の形成とキャリアの注入が確かめられた。移動度は VOTTDpZ が $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、VOPc が $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、この場合のインバータの GAIN は約 7 と、トランジスタ及びインバータとして高い性能が確認できた。

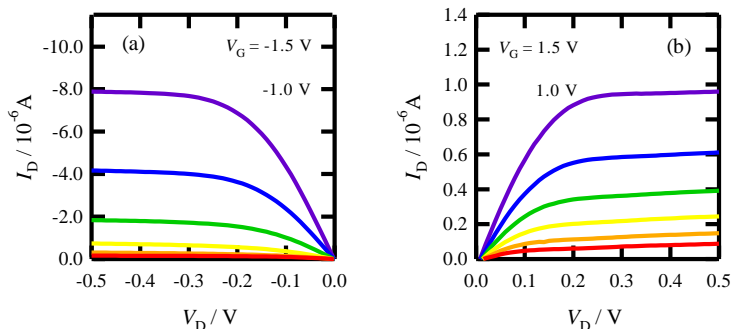


図 3. フレキシブル基板上に作製した(a) VOPc 及び(b) VOTTDpZ のトランジスタの出力特性

【まとめ】本研究では、n 及び p 型バナジルポルフィラジン半導体を用いて二層膜及び共蒸着膜のトランジスタ、インバータを作製した。これらの薄膜において両極性駆動を確認するとともに、共蒸着膜で最大の性能を達成した。さらに、基板に固定できるゲル状イオン液体の絶縁層を用いたフレキシブル電気二重層トランジスタ及びインバータの作製に成功した。

[1] C. Ercolani *et al.*, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1533.

[2] Y. Miyoshi *et al.*, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 456.

4P-045

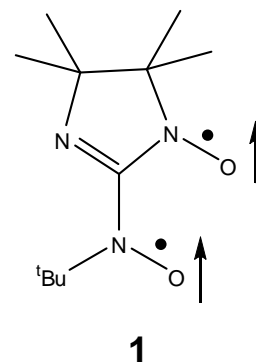
イミノニトロキシド-ニトロキシド基底三重項ジラジカル ESR 二量子遷移のパルス ESR ニューテーション法による研究

(¹阪市大院理、²FIRST) 中澤重顕^{1,2}、¹河盛萌子、杉崎研司¹、豊田和男^{1,2}、塩見大輔^{1,2}、佐藤和信^{1,2}、古井孝宜¹、倉津将人¹、鈴木修一¹、小寄正敏¹、岡田恵次¹、工位武治^{1,2}

Double quantum transitions of ground-state triplet iminonitroxide-nitroxide as studied by pulsed ESR nutation spectroscopy

(¹Osaka City University, ²FIRST) Shigeaki Nakazawa^{1,2}, Moeko Kawamori¹, Kenji Sugisaki¹, Kazuo Toyota^{1,2}, Daisuke Shiomi^{1,2}, Kazunobu Sato^{1,2}, Takanori Furui¹, Masato Kuratsu¹, Shuichi Suzuki¹, Masatoshi Kozaki¹, Keiji Okada¹, Takeji Takui^{1,2}

[序]有機磁性体を構築するための分子スピン構成単位として、交換相互作用の比較的大きなイミノニトロキシド-ニトロキシド直接連結型基底三重項ジラジカル **1** が分子設計され、初めて合成された[1]。これまでの研究により交換相互作用 $J=+550\text{K}$ 、微細構造定数 $D = -0.0655\text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.005\text{ cm}^{-1}$ 、 $g_x = 2.0032$ 、 $g_y = 2.0048$ 、 $g_z = 2.0032$ であることが実験的に決められている。これはニトロキシドジラジカル系では 2 番目に $|D|$ 値の大きな分子である。この微細構造定数の量子化学的な評価は、スピン-スピン相互作用、スピン-軌道相互作用と分子構造との関連で興味もたれる。すでに、スピン-スピン相互作用のみを考慮した量子化学計算結果が報告されているが[2]、我々はスピン-軌道相互作用も考慮して量子化学計算を行い、 -0.0668 cm^{-1} と符号を含め絶対値も実験値によく一致する値を得た。また、この分子は、ゼロ磁場下で超伝導 qubit と結合する分子スピンメモリー qubit アンサンブルとしても興味もたれており、先行研究としてルビー($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)やダイヤモンドの N-V センターをスピン qubit として超伝導 qubit と結合させた研究が報告されている [3]。ジラジカル **1** は、新しい応用を視野に入れた分子スピンドバイスとしての pilot 分子と位置づけられ、単結晶を用いた研究が始まっている。



この系は剛体溶媒中、広範囲の低温領域の ESR 測定において 2 量子遷移の信号が観測される、電子スピン 2 量子遷移の研究において優れた開設分子系であるので、CW/Pulse ESR をもちいて、詳細な 2 量子遷移の機構解明の研究を行った。

[実験] CW及び Pulse-ESR 測定は、主としてそれぞれブルカーバイオスピン社製 X バンド ESP 300/350 及び X バンド ESP380 分光装置で行った。

[結果と考察]

分子 1 は 143 K 以下の凍結溶媒中で $g = 2$ 付近に 2 量子遷移が観測される。図 1 に 50 K での 2 量子遷移強度マイクロ波パワー依存性を示す。2 量子遷移の強度は近似的にマイクロ波パワーの平方根に比例する。このことは 50 K では 2 量子遷移は 2 個のマイクロ波量子の吸収に時間差のある consecutive な機構で起こっていることを示唆する。さらに低い温度では CW-ESR の信号強度は飽和の影響を受けるので飽和に鈍感なパルス ESR 法により 2 量子遷移を調べた。電子スピンニューテーション法は、遷移モーメント分光法であり、遷移モーメントの大きさをニューテーション周波数の大きさとして観測することができるので、マイクロ波入力関数として定量できれば、微細構造定数や分子スピンのミクロな環境などとの関連を解明できる[4]。図 2 に 10 K において、2 量子遷移が観測される磁場でのニューテーション周波数のマイクロ波パワー依存性を示す。ニューテーション周波数はマイクロ波パワーの平方根に比例する依存性が観測された。これは 10 K においても 2 量子遷移は Consecutive な機構で起こっていることを示唆している。より明快で詳細な実験を行うために、NO 基を CO 基に置換した宿主分子の単結晶にピラジカルを磁氣的に希釈した単結晶を現在、育成している。希釈単結晶を用いた 2 量子遷移強度の角度変化やマイクロ波パワー依存性の測定を行い、詳細な解析を当日報告する。

[参考文献]

- [1] S. Suzuki, T. Furui, M. Kuratsu, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, and K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15908-15910.
- [2] S.S.R.R. Perumal, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 501, 608-611.
- [3] D.I. Schuster, A.P. Sears, E. Ginossar, L. DiCarlo, L. Frunzio, J.J.L. Morton, H. Wu, G.A.D. Briggs, B.B. Buckley, D.D. Awschalom, and R.J. Schoelkopf, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 140501.
- [4] K. Sato, T. Takui *et al.*, *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **1994**, 43, 280-291.

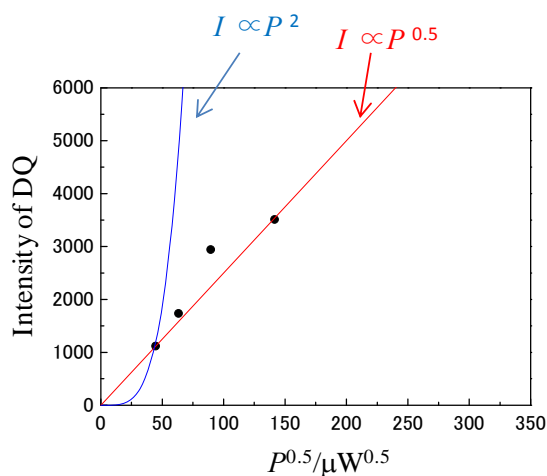


図 1. 50 K での 2 量子遷移強度のマイクロ波パワー依存性

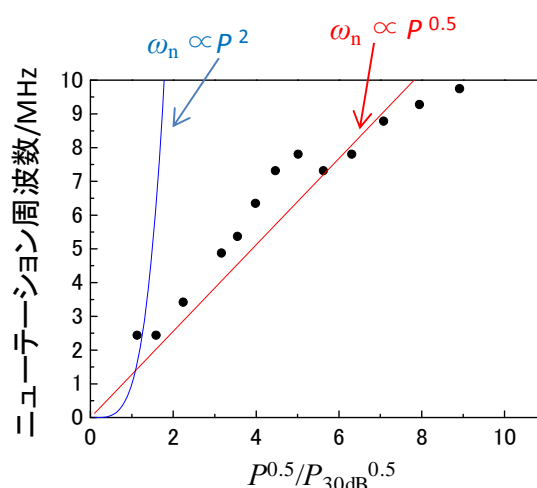


図 2. 10 K における、2 量子遷移が観測される磁場でのニューテーション周波数のマイクロ波パワー依存性

4P-046

電場変調分光法を用いた環状チアジルバイラジカル BDTDA の評価

(名大院・理¹, 名大物質国際研², 名大院・工³)

鷹氏啓吾¹, 水津理恵², 阿波賀邦夫², 岸田英夫³, 中村新男³

Electric field modulation spectroscopy of a cyclic thiazyl biradical BDTDA

(Department of Chemistry¹, RCMS² and Department of Applied Physics³, Nagoya Univ.)

Keigo Takauji¹, Rie Suizu², Kunio Awaga², Hideo Kishida³, Arao Nakamura³

【序】

バイラジカル化合物はその特異性ゆえに今までになかった新奇な物性が期待される。例えば、環状チアジルバイラジカル化合物である BDTDA (= [4,4'-Bis(1,2,3,5-dithiazoly)]) (図 1) 分子は、2 分子間で各々のラジカルスピンを打ち消しあうようにダイマーを形成し、薄膜状態では基板に対して分子面を平行にした状態で緻密な結晶性の高い配向膜を形成する。この特異な分子配向ゆえに BDTDA 分子は、光を照射することで巨大な過渡電流を流す光物性などがすでに報告されている。しかし、このようにバイラジカル化合物は大きな可能性を持つにも関わらず、閉殻系化合物に比べ電子構造などに関する詳しい知見が得られていないのが現状である。そこで、今回我々は BDTDA 分子に着目し、電場変調分光法による評価を行った。この BDTDA の電子構造の評価は巨大過渡電流の新たな考察にも繋がる大きな意味を持つ。低温における吸収測定と併せて、求められた測定結果より BDTDA の電子構造の解明を試みた。

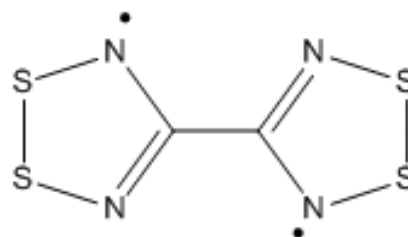


図 1 BDTDA の分子構造

【実験】

BDTDA を Oakley らの論文[1]に従い合成をした後、真空蒸着法により薄膜作製を行った。膜厚は 300nm であり、石英基板上に作成したサンプルを低温吸収測定に用いた。そして、電場変調吸収測定法のためには図 2 のような ITO と Al 電極で挟まれたようなサンドイッチセルを作製した。この電極間に交流電圧(周波数 $f=1$ kHz、6,8,10,12V)を印加する。このサンプルに Al 電極側から光を照射し、印加電場と同期した光の透過率変化(2f 信号: 2 kHz)をロックイン検出することにより電場変調吸収スペクトルを得た。各測定は 7K から 300K の領域における温度依存性を測定した。なお、電場変調測定については 7K における印加電圧依存性も測定した。

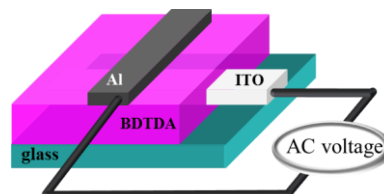


図 2 サンドイッチセルの構造

【結果および考察】

図 3 (a)には BDTDA の吸収スペクトルの結果を示す。黒線は室温(300K)における吸収スペクトルを示し、赤線は低温(7K)におけるスペクトルを表している。この結果より、低温では 2.2 および 2.3 eV の他にも 1.8-2.4 eV にかけて複数の吸収帯を持つ微細な構造が明らかになった。図 3 (b)には低温吸収スペクトルの一次微分と二次微分を施したグラフを示す。

図 3 (c)は 7K における電場変調吸収スペクトルの印加電圧依存性の結果を示している。1.8-2.4 eV 付近に吸収増加および吸収減少を表す透過率の複雑な増減が観測された。このスペクトルは図 3(b)の一次および二次微分スペクトルと完全には一致しない。そのため許容準位の他に、複数の禁制準位が存在していると考えられる。離散準位モデルを使いスペクトル解析を行った。当日は、これらのスペクトル解析をもとに、BDTDA の電子構造について議論する。またバイラジカル性と電子構造の関係についても議論する予定である。

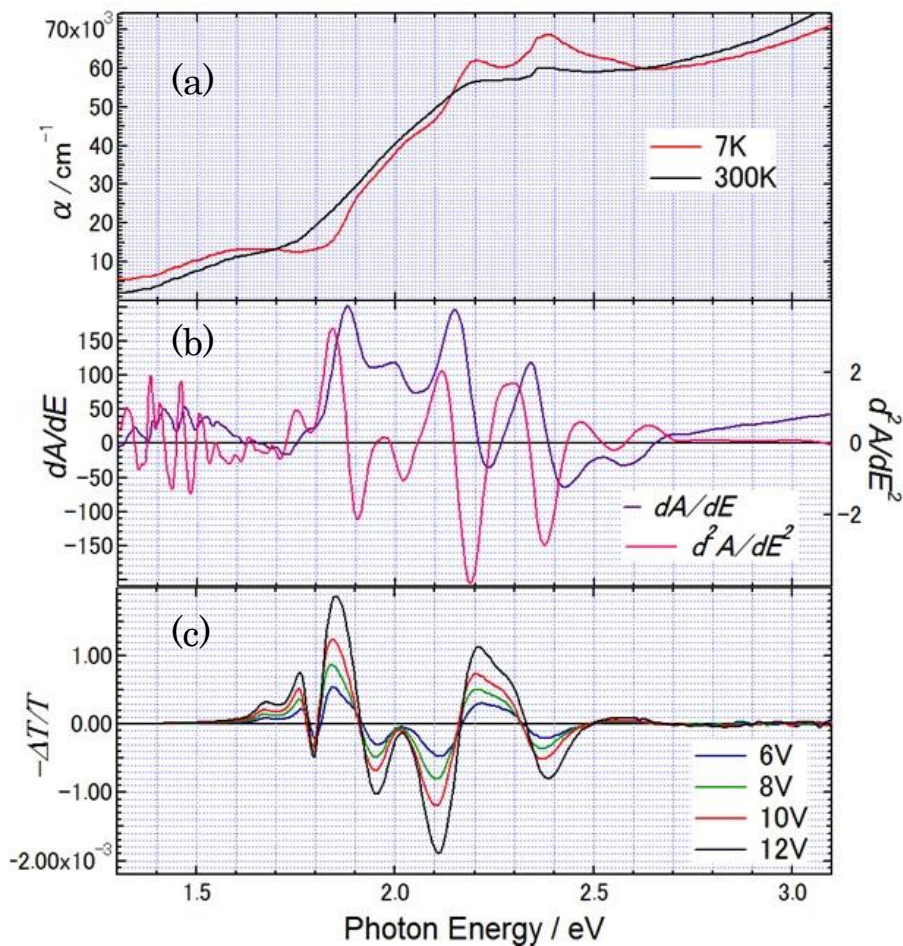


図 3 (a)吸収スペクトル (b)吸収スペクトルの微分グラフ
(c)7K における電場変調吸収スペクトルの印加電圧依存

[1] C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. Plastr, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 330 (1996).

4P-047

TP-EDTT と常磁性アニオンの錯体の作製

(京大院理¹、京大低物セ²) 西村翼¹、西駿明¹、石川学²、中野義明²、矢持秀起²

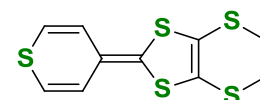
The Cation Radical Salt of TP-EDTT with Paramagnetic Anions

(¹Dept. of Chem., Grad. School of Sci., Kyoto Univ., ²Res. Center for Low Temp. and Mater. Sci., Kyoto Univ.)

Tsubasa Nishimura¹, Toshiaki Nishi¹, Manabu Ishikawa², Yoshiaki Nakano²,
and Hideki Yamochi²

【序】

TTF 誘導体はその π 共役系内にカルコゲン原子を持つために、分子面に垂直な方向に加えて分子短軸方向にも相互作用を示す。我々は、そのような TTF 誘導体である ET 分子と、分子面に垂直な方向および分子長軸方向に相互作用を持つ BTP 分子の部分構造を併せ持ち、3 方向に相互作用を示す TP-EDTT 分子について検討し、これまでにいくつかの錯体を得た[1, 2]。今回は、導電性と対成分の持つ局在スピンの相互作用発現を目指して TP-EDTT と常磁性アニオンである FeCl_4 の錯体を検討した。



TP-EDTT

【実験、結果と考察】

試料作製: TP-EDTT と $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{FeCl}_4$ を、それぞれベンズニトリルとエタノールの混合溶媒に溶かした。これらを直接混合することにより暗緑色粉末試料を得た。また、H 型セルを用いた電解合成も行った。この場合、ドナーと支持電解質の溶液をそれら同士が直接接触しないように少量ずつセルに加えた後、エタノールを加え、これを通して両溶液がつながる様にした。定電流電解(0.5 μA)を行い、黒色棒状、および黒色針状の結晶を得た。

結晶構造解析: 電解法で得た黒色棒状の結晶について X 線構造解析を行った。ドナー、および、アニオン各 1 分子が結晶学的に独立であり、既報の $(\text{TP-EDTT})\text{GaCl}_4$ [2] と同形であった (図 1)。カラム内の積層様式は head-to-tail 型で、強く二量化しており、ダイマー内は

ring-over-ring、ダイマー間は ring-over-atom の形で積層していた (図 2)。ドナーカラム間、および、チオピラン環の硫黄とアニオンとの短距離接触は見られなかったが、1,3-ジチオール環の硫黄とアニオンの塩素の間に van der Waals 半径(vdW)の和(3.55 Å)よりも短い接触(3.531(2) Å)が見られた。またチオピラン環、および、エチレンジチオ基の水素とアニオンの塩素の間にも短距離接触が見られた(それぞれ 2.668(1), 2.891(1) Å; vdW の和 = 2.95 Å)。

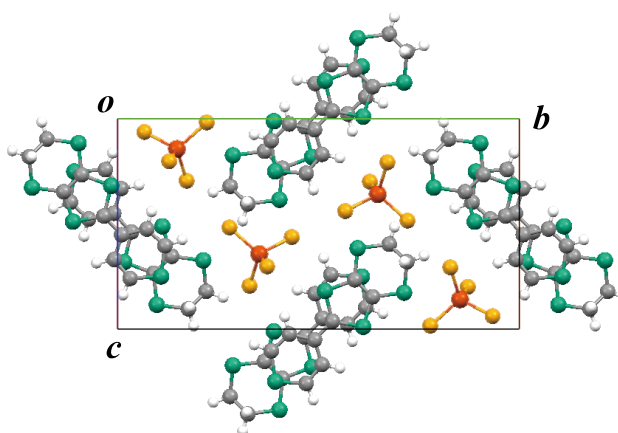


図 1 (TP-EDTT) FeCl_4 の結晶構造の a 軸投影図 (結晶学的データ: $P2_1/c$, $a = 6.9996(8)$, $b = 21.918(2)$, $c = 11.45(1)$ Å, $\beta = 91.787(2)^\circ$, $V = 1758.77(3)$ Å³, $Z = 4$)

有機ラジカル電界効果トランジスタの作製と特性評価

(名大院理¹・名大物質国際研²) 間部史哉¹、藤本卓也¹、松下未知雄¹、阿波賀邦夫²

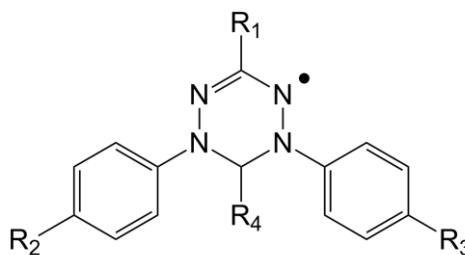
Fabrication and characterization of organic radical field-effect transistors

(Department of Chemistry¹, RCMS², Nagoya Univ.)

Fumiya Mabe¹, Takuya Fujimoto¹, Michio Matsushita¹, Kunio Awaga²

【序】

近年の有機エレクトロニクス発展に伴い、新しい有機材料の発見が望まれている。現在用いられている有機半導体材料の大半は、ルブレンやペンタセンに代表される閉殻分子であり、一般に大気中で不安定とされる開殻分子種を半導体材料として用いた例は少ない。開殻分子種は、特異な電子間相互作用を有することが多く、一般の有機半導体とは異なる電気特性、光物性が期待され、その性質を利用することで既知のデバイスとは異なる動作原理で駆動する新たなエレクトロニクスへの応用が見込まれる。



- 1 : R₁ = Ph, R₂ = R₃ = R₄ = H
 2 : R₁ = *t*-Bu, R₂ = R₃ = NO₂, R₄ = H
 3 : R₁ = *t*-Bu, R₂ = R₃ = NO₂, R₄ = Me

フェルダジルラジカル類縁体の分子構造

中性ラジカル種であるフェルダジルラジカルは、六員環の窒素原子上で不対電子が非局在化するため、中性ラジカル種として大気中で安定に存在することが知られている。またモノラジカルだけでなく、バイラジカルやトリラジカルの合成が容易であり、その電子構造、結晶構造の違いによる物性の変化に興味を持たれる。

本研究では、フェルダジルラジカル類縁体の電気物性を明らかにした。フェルダジルラジカル類縁体の合成を行い、電子構造を観察するとともに、薄膜トランジスタを作製し電界効果によるキャリアの注入を試みた。また薄膜の結晶性を上げトランジスタ特性を向上させるために溶媒蒸気アニーリングを行った。

【実験】

フェルダジルラジカル類縁体 1,3,5-triphenylverdazyl (1)、3-*t*butyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)verdazyl (2)、3-*t*butyl-6-methyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)verdazyl (3)を既報の方法^[1]により合成した。再結晶法によりこれらの単結晶を育成し、X線構造解析を行った。酸化還元反応に伴う吸収スペクトルの変化を *in-situ* UV/Vis 法により測定し、TD-DFT 計算の結果と比較した。薄膜トランジスタは、スピコート法によりくし型電極(白金)上に薄膜を作製し、真空中で特性評価を行った。溶媒蒸気アニーリングはフェルダジルラジカル薄膜をクロロホルム蒸気に曝して行った。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析の結果から、分子 1 は多次元的な相互作用を有しておらず、2

は分子平面を重なり合わせて 2 量化しており、**3** は 1 次的に分子平面をスタックさせた構造を有していることが確認された。

図 1 に分子 **1** の *in-situ* UV/Vis 測定の結果を示す。等吸収点の確認でき、可逆的に酸化/還元できることが分かった。分子 **2**、**3** についても同様の結果が得られ、TD-DFT 計算の結果と照らし合わせたところ、酸化により SOMO から 1 電子抜けた一重項の +1 価状態を取ることが分かった。

電気化学的に安定に SOMO から電子を引き抜くことができたので、電界効果によって固体状態の中性ラジカル分子に正孔を注入し、電気特性の変化を評価した。スピノコートによって作製した分子 **1**、**2**、**3** の薄膜トランジスタの伝達特性の結果を図 2 に示す。全ての薄膜において、ゲート電圧の印加による伝導度の変化が見られ、絶縁層からのキャリア注入が確認できた。このとき、移動度、閾値電圧、on/off 比ともに $1 < 2 < 3$ の順で特性の向上が見られた。これは分子間での相互作用が $1 < 2 < 3$ となっていることと一致している。1 次元スタックを有する分子 **3** においては on/off 比が 220 と分子 **1**、**2** と比較して大きな値が得られ、効果的に SOMO へ正孔を注入することに成功した。また、これらの薄膜の出力特性は飽和領域が見られなかったため、通常の有機半導体とは異なる伝導機構が示唆される。

トランジスタ特性を改善するために、溶媒蒸気アニーリングを試みたところ、分子 **2**、**3** において薄膜の結晶性の向上が見られた。分子 **2** では移動度、on/off 比ともに 2 倍程度改善したのに対し、分子 **3** では移動度が 100 倍、on/off 比が 5 倍と特性の大きな向上が見られた。

以上の研究から分子間相互作用の大きさがフェルダジルラジカルの電気物性に大きく影響することが分かったので、今後は分子間相互作用を考慮した物質探索を行い、評価する。当日はフェルダジルラジカルの光物性についても述べたい。

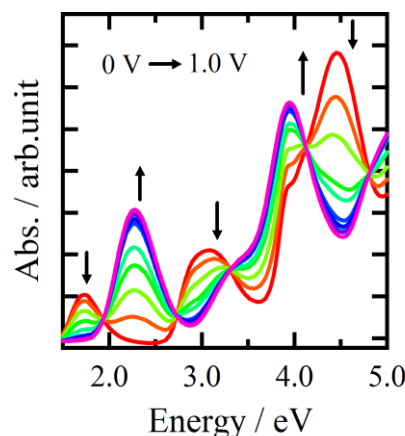


図 1. 分子 **1** の *in-situ* UV-Vis スペクトル

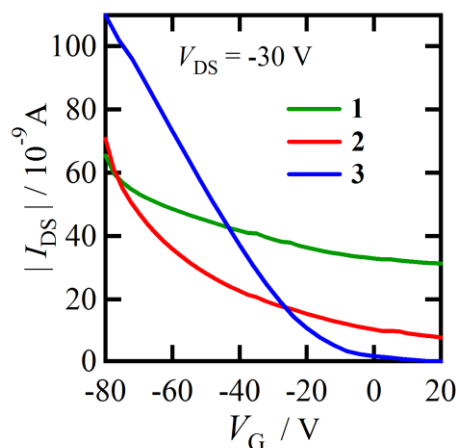


図 2. 薄膜トランジスタの伝達特性

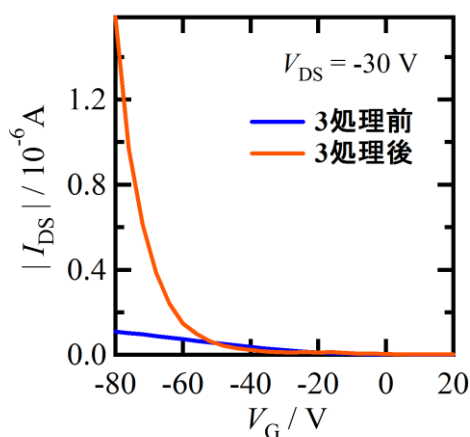


図 3. 溶媒蒸気アニーリング処理前後における分子 **3** の特性の変化

[1](a) R. Kuhn *et al.*, *Mh.Chem.* **1966**, *97*, 525. (b) T. Nakamura *et al.*, *Mol.Cryst.Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 105.

グラファイト上に担持された金クラスターの価電子状態

(東大院総合文化¹, 横国大工²) 佐野 光¹, 佐藤博史¹, 青木 優¹, 井上晶博²,
首藤健一², 増田 茂¹

Valence electronic states of Au clusters supported on graphite

(Univ. of Tokyo¹, Yokohama National Univ.²) Hikari Sano¹, Hirofumi Sato¹, Masaru Aoki¹, Akihiro Inoue²,
Ken-ichi Shudo², Shigeru Masuda¹

【序】

酸化物などに担持された Au ナノクラスターは高い触媒活性を示す[1]. Au クラスターが触媒作用を発現する要因として, クラスター/基板界面の電子状態によるとするモデルや, ある粒径に特有な電子状態によるとするモデルなどが提唱されている. 本研究では, クラスターとの相互作用が小さいグラファイト(HOPG)を基板とした. 走査トンネル顕微鏡(STM), 紫外光電子分光(UPS), 準安定原子電子分光(MAES)[2]を用いて, 反応に直接関わるクラスター表面の価電子状態の解析を行った. MAES では表面最外層の電子状態を選択的に観測することができる.

【実験】

DC スパッタ蒸着によって HOPG 基板上に Au クラスターを作製し, STM 像の観察を行った. その後, 超高真空電子分光装置[3]($\sim 2.0 \times 10^{-7}$ Pa)に導入し, 200°C の加熱によって清浄化したのち, UPS, MAES 測定を行った. また, 密度汎関数法(DFT)による第一原理計算は STATE[4]を用いて行った.

【結果と考察】

Fig. 1(a)に Au クラスター/グラファイトの STM 像を示す. 球状のクラスターが基板をほぼ覆っている. Fig. 1(b), (c)に Au クラスターの直径・高さのプロファイルを示す. 粒径に分布があるが, おおよそ直径 8 ± 4 nm, 高さ 2.5 ± 1.5 nm のクラスターが担持されている.

Fig. 2 にグラファイト, Au クラスター/グラファイト, Au 多結晶, Au(111)清浄面の He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV)による UPS スペクトルを示す. 横軸はフェルミ準位(E_F)を基準とした結合エネルギー(E_B)である. グラファイトは帰属が確立されており[5], σ^* は伝導帯の二次電子由来のピークである. クラスター担持試料のスペクトルで $E_B = 4.5, 6.5$ eV にある 2 つのピークは金属 Au のピークよりも若干高エネルギー側にシフトしているが, Au 5d 状態に帰属できる. これは, 粒径 3.2 nm クラスターの UPS[6]ともよく対応している. また, Au(111)や Au 多結晶のスペクトルでは金属に特徴的な急勾配のフェルミ端が見えるの

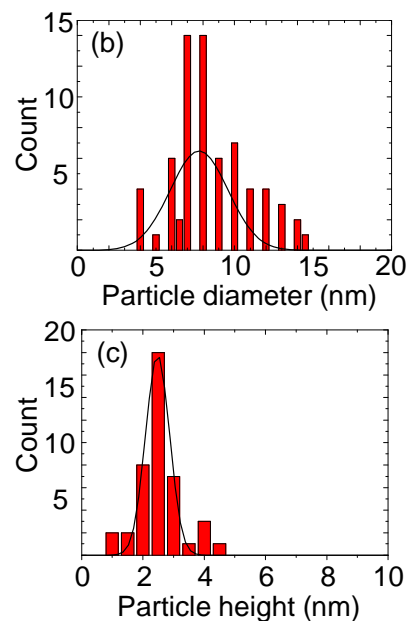
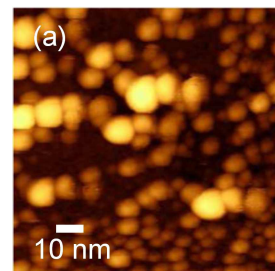


Fig. 1 (a) Au クラスター/HOPG の STM 像, (b) 粒径分布, (c) 高さ分布.

に対し、クラスターのフェルミ準位近傍の構造はなめらかである。

Fig. 3 にグラファイト, Au クラスタ/グラファイト, 金属 Au の He*(2³S, 19.82 eV)による MAES スペクトルを示す. 金属 Au 面では, He*は主に共鳴イオン化+オージェ中和過程で脱励起し, スペクトルはブロードな構造を示す[7]. 一方, クラスタ担持試料では, E_B = 3.3, 7.3 eV に 2 つのピークが観測された. 励起エネルギーの異なる He*(2³S)と He*(2¹S, 20.62 eV)の MAES スペクトルを比較すると, 0.8 eV ピークがシフトしている. これは, He*がクラスター上でペニングイオン化によって脱励起するからである. この結果は, クラスタの電子構造が金属的でないことを示唆するが, 詳細は低温での測定を行う必要がある. また, MAES で観測されたブロードな構造は UPS で測定された Au 5d のピーク (Fig. 1 の矢印)とは異なっている. Au₇₅ クラスタの DFT 計算によると, sp 状態は 5d 状態より深いエネルギーまで広がって分布している. したがって, MAES で観測された構造は, sp 状態と帰属することができる. UPS では主に Au 5d 状態が強く観測されたが, MAES では sp 状態が強く観測された. これは, クラスタでは 5d 電子が原子に局在しており, sp 電子がクラスター表面から真空側にしみ出していることを示す.

今後, 先述した低温での分光測定や, 触媒反応に関わる CO などの吸着表面の分光測定を行う予定である.

- [1] M. Haruta et al., J. Catal. 115, 301 (1989).
- [2] Y. Harada et al., Chem. Rev. 97, 1897 (1997).
- [3] M. Aoki et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156, 383 (2007).
- [4] Y. Morikawa, Phys. Rev. B 51, 14802 (1995).
- [5] S. Masuda et al., Phys. Rev. B, 42, 3582 (1990).
- [6] A. Visikovskiy et al., Phys. Rev. B 83, 165428 (2011).
- [7] S. Masuda et al., Phys. Rev. A 80, 040901 (2009).

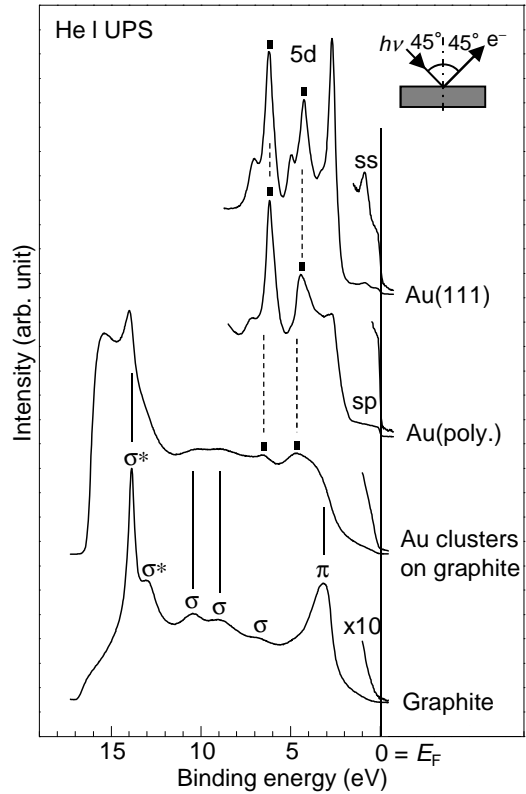


Fig. 2 Au クラスタ/HOPG の UPS スペクトル.

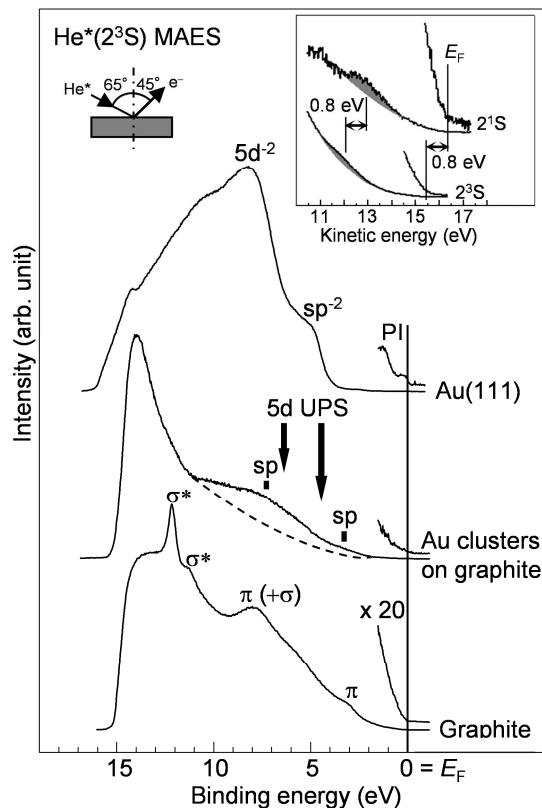


Fig. 3 Au クラスタ/HOPG の MAES スペクトル.

4P050

Properties of Water at the Lipid-DNA Interfaces Revealed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation (HD-VSFG) Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) Prashant Chandra Singh, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, Tahei Tahara

[Introduction]

Cationic lipids are widely used as in vitro DNA transfection vectors and show promise as non-viral carriers for in vivo gene therapy. In solution, DNA and cationic lipids form complexes that can enter the cell through endocytosis. Understanding and ultimately controlling the electrostatic interactions between these lipids and DNA is therefore essential to optimize these genetic carriers. Although numerous in vivo and in vitro studies have been performed to explore the structural properties of the lipid-DNA interaction, yet the molecular level understanding of this interaction is very limited.¹ Vibrational spectroscopy is a useful tool to get the information about the molecular level interactions in lipoplexes. Several groups have conducted infrared absorption measurements of various DNA/lipid systems. However, due to the lack of inherent surface sensitivity/specificity of infrared absorption, we still do not get clear understanding of the complexation of DNA with lipids. In this study, we overcome the surface specificity/sensitivity challenge by applying heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG)² spectroscopy to gain a molecular level picture of the interaction between DNA, lipids, and interfacial water.

[Experimental]

A narrow band visible (ω_1) and broadband IR (ω_2) beams are used for the HD-VSFG. The SF, visible and IR beams were s-, s-, and p-polarized, respectively, (ssp polarization). All the spectra were normalized to a quartz spectrum. 1,2-dipalmitoyl-3-trimethylammonium propane (DPTAP) was purchased as lyophilized powders from Avanti Polar lipids. λ -phage DNA (each molecule specified as 48502 base pairs in length by the manufacturer) was purchased from Sigma Aldrich. The surface pressure was monitored continuously during the HDVSFG measurement. All the measurements were done in liquid condensed (LC) phase of DPTAP with surface pressure of 31 ± 3 mN/m.

[Results and Discussion]

Figure 1 shows complex $\chi^{(2)}$ spectra in the OH stretching region of the DPTAP monolayer/ aqueous solution interfaces containing DNA at various concentrations ranging from 0 to 220 pM. Two broad negative band around 3200 cm^{-1} and 3450 cm^{-1} in the $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra at 0 pM DNA have been assigned to the symmetric OH stretching of hydrogen bonded water, split

by Fermi resonance with the bending overtone. The sign of the $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra in the OH stretching region is negative, indicating that the water molecules at these interfaces are oriented with their hydrogen pointing downward to bulk water. When no DNA is added, the OH band intensity is about five times larger than that at the neat water surface because the static electric field created by the DPTAP monolayer induces orientation of more water molecules along the field. Addition of DNA to the DPTAP subphase results in a reduction of water signals even at concentrations as low as 10 pM. Around 100 pM, the signal reaches to the level of the neat air/ water interface. This implies that already at these low concentrations, the static electric field is fully screened by the polyanionic DNA. This result indicates that DNA reaches the interface and has specific interaction with the lipid. As the DNA concentration increases further ($>200\text{ pM}$), the sign of $\text{Im}\chi^{(2)}$ in the OH stretch region becomes completely positive which shows that the orientation of the water molecules change from hydrogen down to hydrogen up at the DPTAP interface. This flipping of water orientation at the interface depicts that DNA makes a contact adsorption to the lipid head group and net surface charge of the interface turn to be negative. This study clearly exhibits the applicability and novelty of the HD-VSFG technique to get the inherent molecular level understanding of biological interfaces.

[References]

1. Radler, J. O.; Koltover, I.; Salditt, T.; Safinya, C. R. *Science* **1997**, *275*, 810-814.
2. Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T.; *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704-204710.

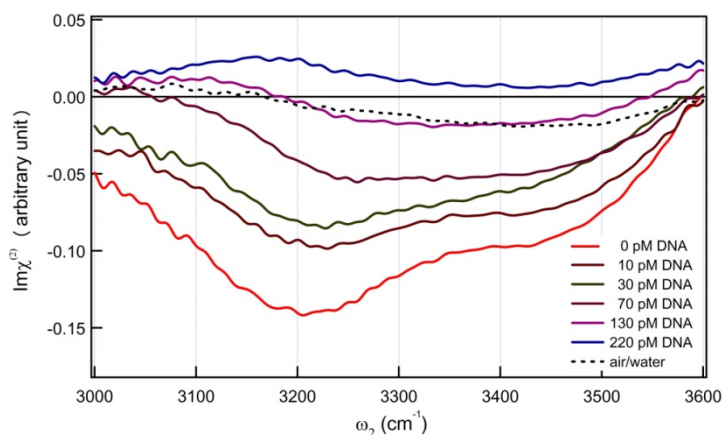


Figure 1. $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of air / DPTAP monolayer / H_2O interfaces in the OH stretching frequency region containing DNA of the concentrations at 0, 10, 30, 70, 130, 220 pM. Black dotted line shows the $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum of air/water interface.