

1P061

接触型ドーピングにより電極を作製した有機電界効果型トランジスタ

(北大院総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

○伊藤 和輝¹, 高橋 幸裕^{1,2}, 原田 潤^{1,2}, 稲辺 保^{1,2,3}

Organic FET with electrodes made by contact carrier doping

(¹Graduate School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., ²Faculty of Sci., Hokkaido Univ., ³JST-CREST)

○Kazuki Ito¹, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【緒言】

現在、有機物を用いた電界効果型トランジスタ (OFET) は、従来の無機物を用いた半導体素子に対して有機物特有の低コスト、軽量、フレキシブルといった優位性を持つことから新時代のデバイス開発を担うことが期待され、現在世界中で精力的にその研究が行われている。これまでに有機 FET を高性能化させる戦略としては、高移動度材料の開発が主に行われているが、近年では有機半導体層と電極界面の接触抵抗が FET の性能に大きく関与することを示唆する実験結果が報告されている。[1]

また、TTF 単結晶と TCNQ 単結晶を貼り合わせた接触界面において高電導性と抵抗の金属的な温度依存性が認められるという報告があるが、その高伝導性と金属的挙動を示すメカニズムは詳細には明らかにされていない。そこで本研究では、図 1 に示したようなアクセプター分子とドナー分子を接触させることで界面を高電導化させる接触型ドーピングの手法[2]を利用して図 2 に示した種々の材料を使い電極を作製し、その FET の性能を調べることで、アクセプター分子とドナー分子のバンド構造の相関が及ぼす接触型ドーピングへ

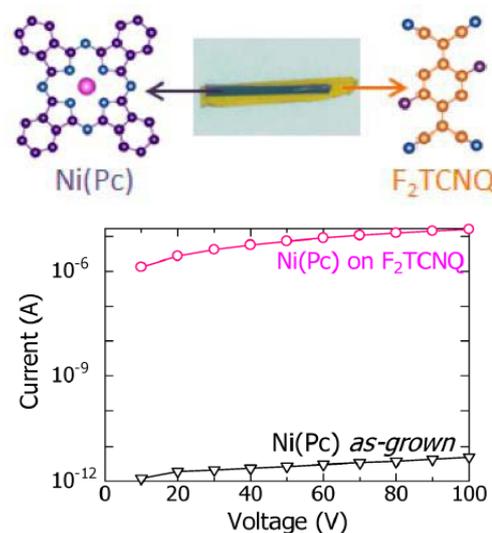


図 1 Ni (PC) と F₂TCNQ による接触型ドーピングの写真 (上) と F₂TCNQ 接触前後の電圧電流特性 (下)

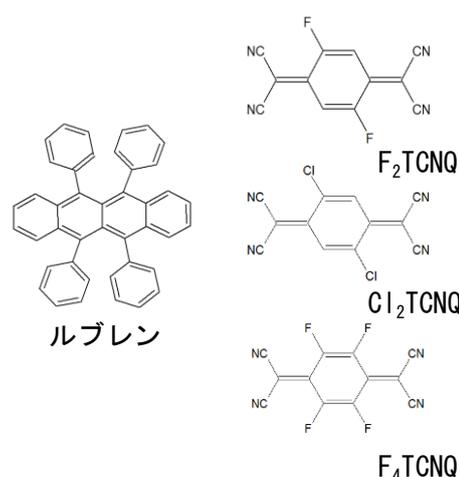


図 2 本研究で用いた分子材料

の影響を検証し、そのメカニズムを明らかにしていく。

【実験】

本研究では図2に示したように有機半導体として高い性能を持つドナー分子であるルブレン単結晶を用いた。また、このルブレン単結晶表面に接触させるアクセプター分子として F_2TCNQ 、 Cl_2TCNQ 、 F_4TCNQ を用いた。図3はルブレン単結晶に F_2TCNQ を蒸着した試料の電流電圧特性を示しており、図から分かるようにルブレンは F_2TCNQ を接触させることによって3桁ほど高電導化した。

FET 素子作製は、この現象を利用して図4のように SiO_2 基板の上に、TCNQ 誘導体を電極型に蒸着し、その上にルブレン結晶を張り付けることで行った。これによりルブレンは TCNQ 誘導体と接触している部分は高電導化することで電極となり、接触していない部分はそのまま有機半導体層となることで FET を構成することができる。作製した FET の特性については図5にルブレンと F_2TCNQ から作製した FET の伝達特性、出力特性を示した。伝達特性から、この素子はゲート電圧が負のときに電流値が大きく増加する p 型 FET として機能していることが明らかとなった。また、本素子の移動度は $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 、閾電圧は -30V と見積もられた。講演では同様に作製した Cl_2TCNQ 、 F_4TCNQ を用いて作製したデバイスの特性とそれらの性能から考察される接触型ドーピングのメカニズムについて報告する。

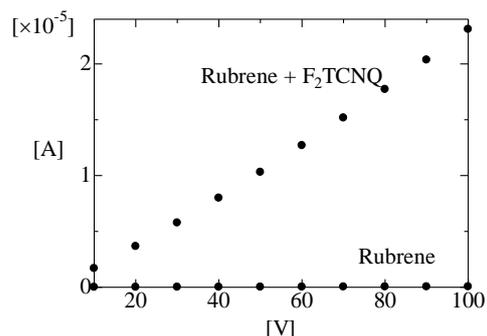


図3 ルブレンの F_2TCNQ との接触型ドーピング前後の電圧電流特性

接触型ドーピングによる高電導化＝電極化

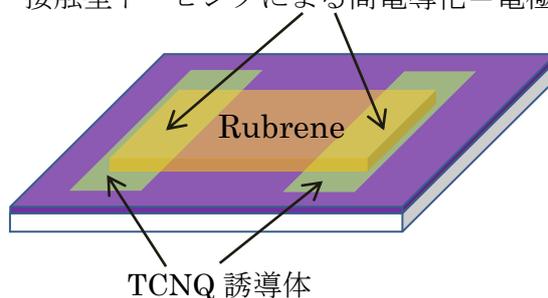


図4 Rubrene/TCNQ 誘導体電極を用いた FET の構成図

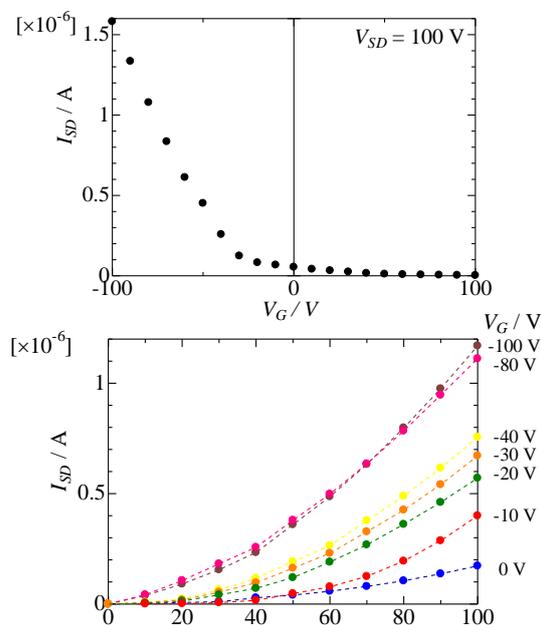


図5 Rubrene と F_2TCNQ による接触型ドーピングを用いて作製した FET の伝達特性 (上) 及び出力特性 (下)

[1] H.Alves, et al., Nature Mater. 7, 574 (2008).

[2] Y.Takahashi, et al., Chem. Mater. 26, 993 (2014).

NMR によるメソポーラスシリカ内での NaCl 水溶液中の Na⁺イオンの状態解析

(金沢大院・自然*, 岡山理大・理**)

○宮東達也*, 大橋竜太郎*, 井田朋智*, 水野元博*, 橘高茂治**

Structural analysis of sodium ion in NaCl aqueous solution confined to mesoporous silica by using NMR

(Kanazawa University*, Okayama University of Science**)

○Tatsuya Miyatou*, Ryutaro Ohashi*, Tomonori Ida*, Motohiro Mizuno*, Shigeharu Kittaka**

【序】

過冷却状態で水は高密度液体(HDL)-低密度液体(LDL)の2相に相分離し、また 220 K、100 MPa 付近に液-液臨界点が存在することが計算機シミュレーションなどから示唆されている[1]。しかし Bulk 状態の水では結晶化が起きるために液-液転移についての実験的な検証は困難である。そのために HDL や LDL の存在や HDL-LDL 転移について明らかにするためにメソポーラスシリカ細孔内の水のダイナミクスや構造がこれまでに広く研究されてきた。近年、過冷却状態の NaCl 水溶液の水和構造やダイナミクスの変化が計算機シミュレーションにより調べられ、塩の添加により水分子の LDL 構造の不安定化が起こることが示された[2]。

このためにメソポーラスシリカ内に取り込まれた電解質水溶液の低温での構造やダイナミクスは水の液-液転移の観点から興味深い。それに加えてメソポーラスシリカ内に取り込まれた水分子や電解質イオンの回転や拡散のダイナミクスを明らかにすることはメソポーラスシリカを触媒担体や吸着媒などとして工学的に応用するうえでも興味がある。

本研究では NaCl 水溶液をメソポーラスシリカ SBA-16 細孔内に導入することで結晶化を抑制し、Na⁺イオン周辺の水和構造や水分子のダイナミクスについて明らかにすることを目的とした。Fig.1 に SBA-16 の構造を示した[3]。SBA-16 は直径数 nm 程度の球形のメソ細孔が 3 次元的に架橋した構造を持つ。またそれに加えて球の表面にコロナ状にマイクロ細孔が分布していることが知られている。特にマイクロ細孔内の水はかなりの低温まで凍結しない[4]。本研究では低温での ²³Na NMR スペクトルの線形解析より Na⁺イオン周辺の水和構造について明らかにした。また ²³Na NMR スピン-格子緩和時間(T_1)の温度変化測定より Na⁺イオンに水和した水分子の運動のダイナミクスについて明らかにした。

【実験】

SBA-16 の合成条件は文献[4]に示された。球形の細孔の直径が 7.8 nm である SBA-16 を測定試料とした。濃度 0.0-4.0 M の NaCl 重水溶液を SBA-16 と共存させ、脱気し細孔内へ水溶液を導入したものを測定試料とした。

²³Na NMR の測定には Bruker AVANCE 200 を用い、共鳴周波数(ν_0) 52.938 MHz で行った。3.0 M NaCl 重水溶液の室温での ²³Na NMR 信号を化学シフト基準(0 ppm)とした。この時の信号の半値幅は 0.14 kHz であった。これは主に静磁場の不均一による。溶液状態での ²³Na NMR の測定には 1

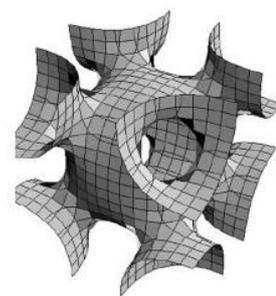


Fig. 1 Structure of SBA-16[3].

パルス法を用いた。溶液状態での ^{23}Na NMR T_1 の測定には反転回復法を用いた。低温での ^{23}Na NMR スペクトルの測定には半整数スピンのための四極子エコー法($\pi/2-\tau-\pi-\tau$ -acq)を用いた。低温での ^{23}Na NMR T_1 の測定には飽和回復法を用いた。

【結果と考察】

Fig. 2(a)に 153 K での Bulk の 3.0 M NaCl 重水溶液の ^{23}Na NMR スペクトルを示した。この温度では Bulk の状態の水溶液は凍結しており $\text{NaCl} \cdot 2^2\text{H}_2\text{O}$ の部分と純粋な氷の部分に相分離していると考えられている。そこで $\text{NaCl} \cdot 2^2\text{H}_2\text{O}$ の単結晶試料に対する ^{23}Na NMR 測定より求められた ^{23}Na サイトの四極子結合定数 (QCC), 非対称パラメータ (η) の文献値 [5] (QCC=1.083 MHz, $\eta=0.77$) を用いて計算したシミュレーションスペクトルを Fig. 2 (a)中に破線で示した。シミュレーションスペクトルは実測スペクトルの線幅をほぼ説明している。加えてそれ以外に 0.8 kHz 程度の広幅化が観測された。これは双極子相互作用などの他の相互作用による広幅化と考えられる。これによって四極子相互作用による線形の細かい部分は覆い隠されてしまっていると考えられる。Fig.2(b),(c)

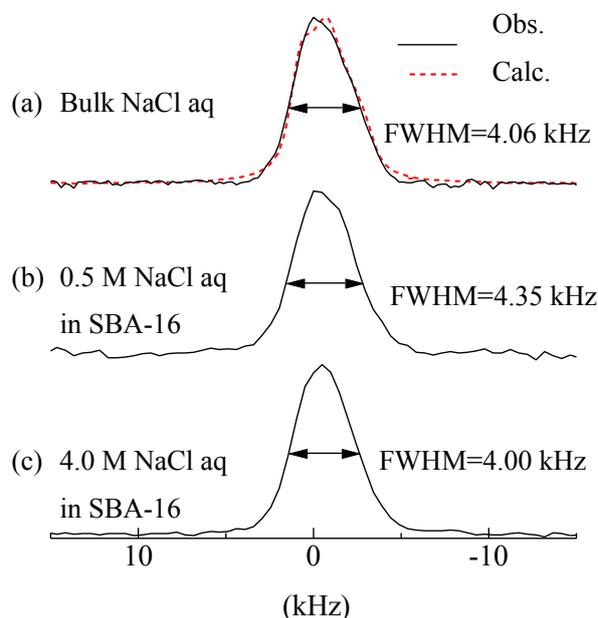


Fig. 2 ^{23}Na NMR spectra. The measurements was carried out at 153 K. The broken line spectrum was calculated by using QCC=1.083 MHz, $\eta=0.77$ [5] and Broadening factor=0.8 kHz.

に SBA-16 細孔内に取り込まれた状態での NaCl 重水溶液の ^{23}Na NMR スペクトルを示した。(b) は NaCl 濃度 0.5 M の試料, (c) は NaCl 濃度 4.0 M の試料である。測定はすべて 153 K で行った。この温度では球形の細孔内の水分子と架橋部分の細孔内の水分子の両方の分子運動がほぼ凍結していることが分かっている。図中に(a),(b),(c)それぞれの試料の信号の半値全幅(FWHM)を示した。FWHM は 0.5 M の試料では Bulk の値に比べて約 7%程度大きくなることが分かった。また誤差の大きさを磁場の不均一の大きさ程度(0.14 kHz)と仮定すると 4.0 M の試料では誤差の範囲内で Bulk の値と一致することが分かった。 ^{23}Na NMR FWHM と四極子結合定数の間には $\text{FWHM} \propto (\text{QCC})^2/\nu_0$ の関係がある。そのため 0.5 M の試料では Bulk に比べて約 4%ほど QCC が大きいと考えられる。このことから 0.5 M の試料では Bulk 試料に比べてわずかに Na サイト周辺の構造が歪むことで対称性が低下していることがわかる。これはシリカ表面との相互作用による Na^+ イオン周辺の水和水の構造変化を反映していると考えられる。

【参考文献】

- [1] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324(1992).
- [2] D. Corradini, M. Rovere, and P. Gallo, *J. Phys. Chem. B* **115**, 1461(2011).
- [3] Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature* **408**, 449(2000).
- [4] S. Kittaka, Y. Ueda, F. Fujisaki, T. Iiyama, and T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17222(2011).
- [5] K. E. Håland, and B. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **58**, 3472(1973).

多角入射減衰全反射遠紫外分光法による
ポリスチレンナノ粒子のスペクトルの解析

(近畿大学・理工¹, 関西学院大学・理工², 分子科学研究所³)

○森澤 勇介¹, 越智 高士¹, 植松 祐貴², 江原 正博³, 尾崎 幸洋²

Study of electronic spectra of nano particle made by polystyrene
using variable angle attenuated total reflection far-ultraviolet

(Kinki Univ.¹, Kwansai Gakuin Univ.², Institute for Molecular Science³)

○Yusuke Morisawa¹, Takashi Ochi¹, Yuki Uematsu²,

Masahiro Ehara³, Yukihiro Ozaki²

【序論】遠紫外(FUV)領域(140-200 nm)には分子の許容電子遷移に相当する強い吸収が観測され、古くから気相分子に対する基礎研究が進められてきた。しかし、吸光係数が大きすぎ、これまで国内・国外において液体や固体のFUV領域の分析応用はされていない。我々はこの吸収の強さを利用すればnmサイズの小さな試料でも測定することができることに着目し、減衰全反射(ATR)法を用いたFUV分光分析およびFUV領域の電子遷移研究を行ってきた。ATR-FUVを用いてこれまで測れなかった液体のFUVスペクトルに対し研究を進め、この領域に現れる遷移のスペクトル帰属法を確立した。[1]また、近年この極表面分析特性を生かした高分子固体用のATR-FUVの開発を進めている。しかし、高密度ポリエチレンなど結晶性が高い高分子では、硬い表面の凹凸が原因となり測定面が一定せず、スペクトルの再現性を得ることが難しかった。これは、言い換えれば固体に対するATR-FUV法がnmサイズの凹凸に対して敏感であるが為の問題ともいえる。この問題を解決すれば、この敏感な変化を利用した、極表面分析に応用可能となる。

凹凸のある表面に対する解析法の開発を行うために、まずはモデル化可能な制御された表面をもつサンプルの作製が必要である。本研究では、単分散粒径をもつポリスチレンビーズを堆積させることにより、界面において、ビーズ径に沿った凹凸に制御する。この表面をATR-FUVスペクトル入射角依存測定を行い、解析することを目的とした。

<実験>ATR-FUVスペクトルの入射角依存測定においては、サファイア製

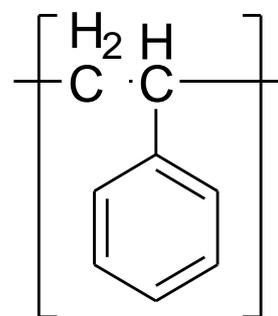


図1 ポリスチレンの分子構造

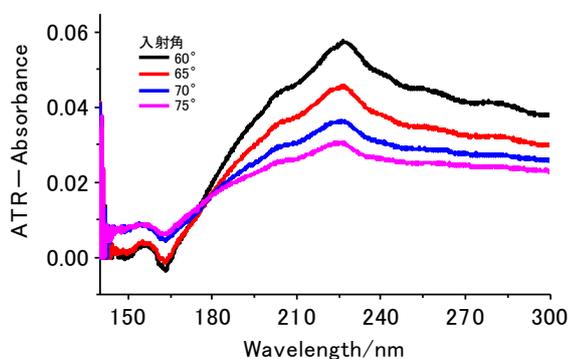


図1 ポリスチレンナノ粒子(直径 500nm)のATR-FUVスペクトル

の半球型内部反射部材を用い、入射角 75~60° で測定を行った。サンプルは表面修飾のないmicromer®ポリマーラテックス粒子分散液を用いた。粒径は直径500 nmのものを用いた。

<結果及び考察>図1に上記の測定で得られたポリスチレン粒子をIRE上で乾燥したときのATR-FUVスペクトルの入射角依存性を示す。入射角が大きいところでは、もぐりこみ深さが小さく、大きくなるにつれて強度は減少した。

スペクトルの形状は226nmにピークを持つものとなった。これはキャストフィルムにより作成したポリスチレン膜のATR-FUVスペクトルとは大きく異なる形状となった。(図2(a))ポリスチレンキャストフィルムのスペクトルは、クラマース・クローニッヒ変換(KK変換)を通じて、図2(b)のように算出される。このスペクトルについては、ペンダント基のベンゼン $\pi-\pi^*$ 遷移($S_0 \rightarrow S_3$ 遷移)が180nm付近に観測されていると考えられる。

ポリスチレンナノ粒子の構造は赤外の研究などから、キャストフィルムを作成したGPPSと同様にアモルファスとなっていることがわかっている。構造ではなく、形状による紫外・遠紫外スペクトルの変化について、ATR表面における光の吸収、反射を考慮した解析モデルの形成を議論する。

【参考文献】

[1]: Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N.Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1-25 (2012)

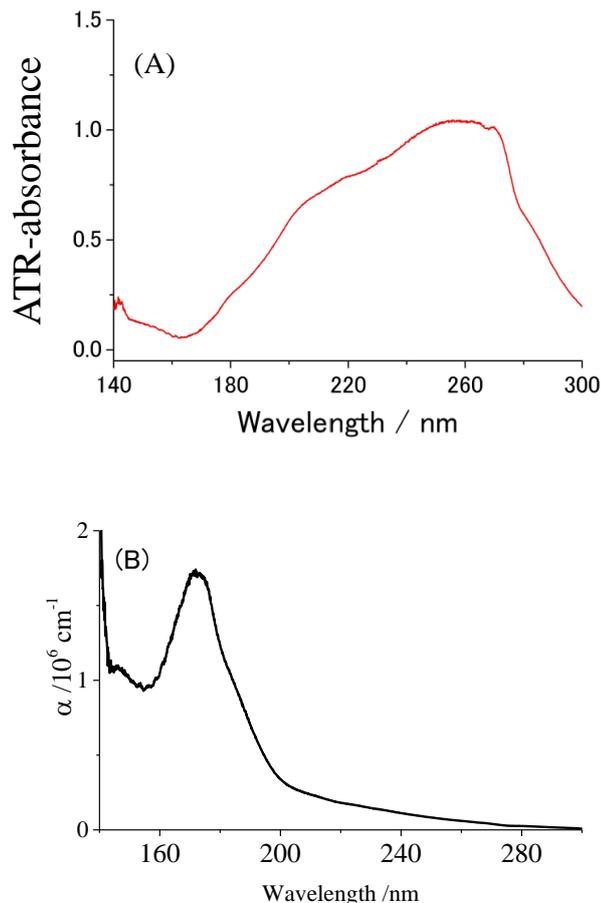


図2 ポリスチレンキャストフィルムの ATR-FUV スペクトルおよび、(B)KK 変換後のスペクトル

1P064

アルキルアンモニウムーピリジンおよび ベンゼンスルホン酸塩の結晶構造と相転移挙動

(東北大院工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

舟田敦司¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Crystal Structures and Physical Properties of Alkylammonium / Pyridine Sulfonate and
Benzene Sulfonate

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University
Atsushi Funada,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} Takashi Takeda,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】1:1の組成を有するアルキルアンモニウムーピリジン
スルホン酸塩の液晶性が報告されているが、これら
の結晶構造や相転移物性についての詳細な研究は行
われていない。¹我々は、分子集合体における多様な
運動自由度に由来する動的物性や相転移挙動に関す
る研究に着目している。本研究では、カチオンとして

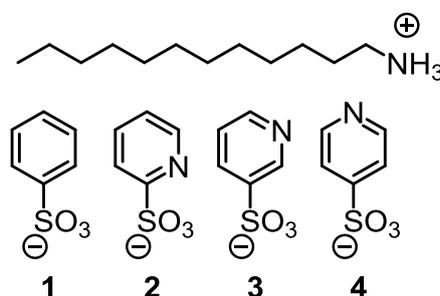


図1 本研究で用いた分子

n-ドデシルアンモニウム、アニオンとして2-, 3-および4-位に窒素原子を導入したピリジンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸を用いた1:1のイオン性結晶を作製し、これら塩に対して、示差走査熱量計 (DSC)、単結晶X線結晶構造解析、誘電率測定から、結晶中の分子運動と相転移挙動の相関について検討を行った。

【実験】結晶1~4は既報に従って合成し、¹ 蒸発法により単結晶の作製を行った。DSCは全ての化合物において掃引速度5 Kmin⁻¹で測定を行い、さらに単結晶X線結晶構造解析および粉末X線回折から、温度変化にともなう相転移挙動を評価した。単結晶X線結晶構造解析では、結晶内における分子配列様式の変化についての検討もあわせて実施した。また、誘電率の温度一周波数依存性は液晶セルおよび単結晶を用いて測定し、掃引速度2 Kmin⁻¹、1 kHz ~ 1 MHzの周波数領域で測定を行った。液晶セルを用いた誘電率と温度可変偏光顕微鏡観察では、セルギャップ5 μmの市販の液晶セルに加熱融解させた試料を電極ギャップに導入した。

【結果・考察】結晶3のDSC測定 (図2) より、370 Kで固相からSmAへ、380 KでSmA相から等方性液体への相転移挙動が観測され、これは既報と同等の結果であった。¹

さらに、245 Kに可逆的な固相-固相転移が出現したことから、この転移ピーク前後における結晶構造の評価を行った(図3)。低温相は空間群が $P-1$ であり、高温相では $P2_1/m$ に変化し対称性の増加が確認された。両者の相違は、ピリジン環の ac 平面に対する配向であり、昇温により $C-SO_3$ 軸周りにおけるピリジン環の分子運動が熱励起され、分子揺らぎに対する平均構造が観測されたと考えられる。一方、結晶2では330 K付近に固相-固相転移が確認され、ユニットセルの b 軸方向が2倍周期に変化した。

結晶3について、単結晶および液晶セルを用いた誘電率の温度一周波数依存性の検討を行った(図4上が $\epsilon_1 - T$ 、図4下が $\epsilon_2 - T$)。245 Kの分子配向の変化を伴う固相-固相転移では、誘電率に大きな変化が見られなかったことから、ピリジン環同士の双極子モーメントを打ち消し合う形で分子運動が生じていると考えられる。一方、単結晶を用いた b 軸方向の誘電率測定では、 a 軸および c 軸方向の値よりも高い値を示した。これは b 軸方向に伸びている一次元的な $N-H \cdots O$ 水素結合に起因すると考えられる。さらに、液晶セルを用いた測定では、液晶転移に伴い ϵ_1 と ϵ_2 の値が飛躍的に上昇した。大きな誘電損失が生じたことから、液晶状態におけるプロトン伝導性の存在が示唆される。誘電率の増加は、低周波数ほど顕著に観測され、分子集合体中の遅い分子運動の存在が示唆される。当日は、結晶1~4の結果について、分子集合体中の分子運動と物性の相関について系統的に比較検討を行う。

1) Y. Matsunaga *et al.* *Bull.Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3919 (1989).

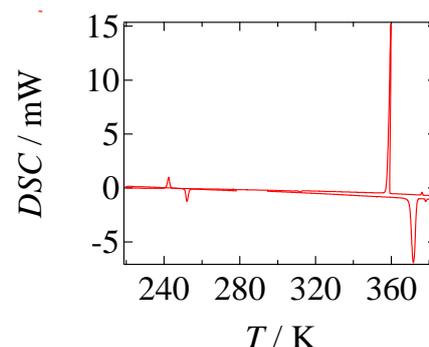


図2 結晶3のDSCチャート

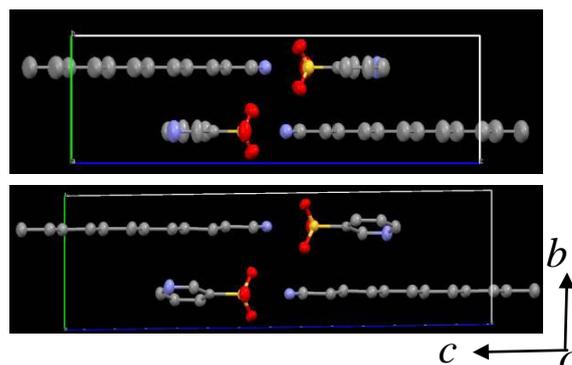


図3 結晶3のユニットセルの a 軸投影図(上200 K,下298 K)

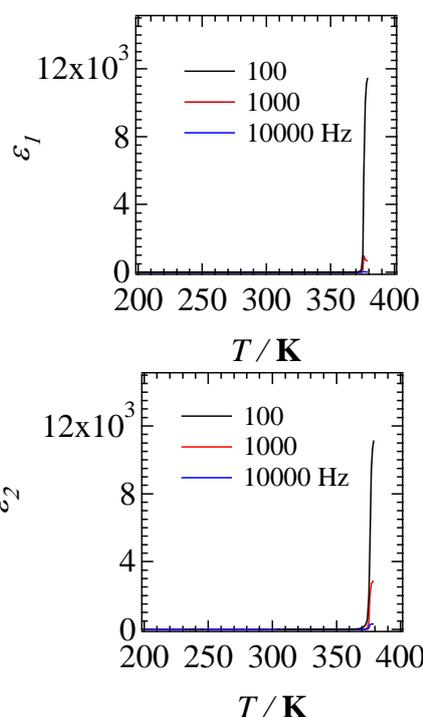


図4 結晶3の誘電率の温度一周波数依存性(上図 $\epsilon_1 - T$ 、下図 $\epsilon_2 - T$)

1P065

ハロゲン置換メシチレン誘導体の動的物性に及ぼす置換基効果

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

市川順一¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Substituent effect on dynamic properties of halogen-substituted mesitylene derivatives

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Jun-ichi Ichikawa,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} Takashi Takeda,^{1,2}

and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 6 置換ベンゼン誘導体の中には、結晶中で配向のディスオーダーを示す化合物が存在する。このディスオーダーを利用した分子設計から、分子回転秩序に由来する双極子モーメントの変化と誘電秩序のカップリングが可能である。

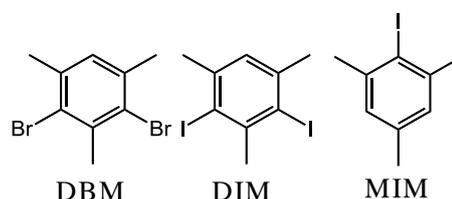


図 1 本研究の対象分子

我々はこれまでに dibromiodomesitylene (DBIM)が面内の分子回転に由来する異方性のある特異な誘電応答を示すことを報告している。¹ DBIM が示すこの特異な誘電応答に関する知見を得るために、本研究ではメシチレン誘導体の置換基の種類や数を変化させた dibromomesitylene (DBM)、diiodomesitylene (DIM)、iodomesitylene (MIM)の3種類のハロゲン置換メシチレン誘導体の熱物性・結晶構造・誘電応答の検討を行い、分子の動的物性に置換基が及ぼす効果について検討を行った(図 1)。

【実験】 DBM は市販品を使用し、MIM と DIM は既報に従って合成した。² すべての結晶において 250 K から融点直下の温度領域で掃引速度 5 K min⁻¹ で DSC を測定し、温度可変粉末 X 線回折 (XRD) から相転移-構造相関に関する評価を行った。昇華法により作製した DIM 単結晶を用いて、100 K における結晶中の分子配列様式を X 線結晶構造解析から検討した。誘電率の温度一周波数依存性は、ペレット試料に関して 270 ~ 320 K、掃引速度 1 K min⁻¹、周波数領域 1 kHz ~ 1 MHz の条件で測定した。

【結果・考察】 DBM の DSC 測定 (図 2) より、昇温過程の ~290 K および降温過程の ~280 K に過冷却の存在する可逆なピークが出現した。このピークから算出した転

移エントロピーの大きさは $\sim 28.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。過冷却の存在と大きな転移エントロピーの値から、この相転移が秩序—無秩序転移であることが示唆される。一方、DIMのDSC測定では1回目昇温過程に不可逆なピークが見られ、またMIMでは融解のピークのみが観測された。従って、ヨウ素置換体では可逆な構造相転移が存在しないことが明らかとなった。DBM結晶の温度可変粉末X線回折の測定では(図3)、高温相である無秩序相への転移に伴いブラッグ反射の部分的な消失が確認された。これは、分子回転運動による分子の見かけの対称性の増加に対応し、DBM結晶の高温相が分子回転相であることを強く示唆している。一方、DIM結晶ではブラッグ反射の部分的な消失が見られず、分子回転運動は生じていないと考えられる。

図4は、分子回転運動による秩序—無秩序転移を示したDBM結晶の誘電率の温度—周波数依存性を示している。昇温過程の $\sim 290 \text{ K}$ および降温過程の $\sim 280 \text{ K}$ にDSCに対応した誘電率 ϵ_1 の急激な変化が出現した。DBM単結晶の低温相の結晶構造は、反強誘電的な π スタックの形成を示していることから、³この相転移は反強誘電体—常誘電体相転移であると結論できる。当日はDIM結晶の結晶構造解析の結果や、他の誘導体の結果を含めてメシチレン誘導体の動的物性に及ぼす置換基効果について総合的に議論する。

参考文献

- [1] 第7回分子科学討論会2013京都 4C02.
- [2] S. Kajigaeshi *et al.*, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **62**, 439-447(1989).
- [3] O. Hernandez *et al.*, *Acta Cryst.*, **c59**, o445(2003).

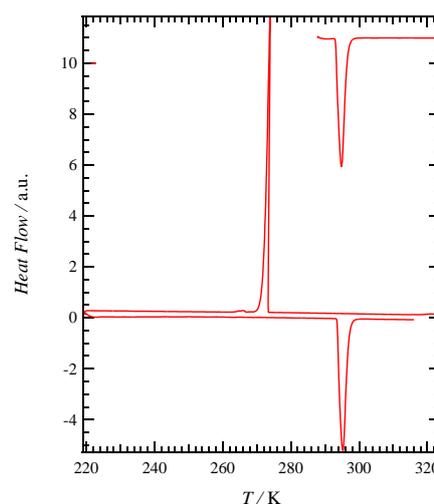


図2 DBMのDSCチャート

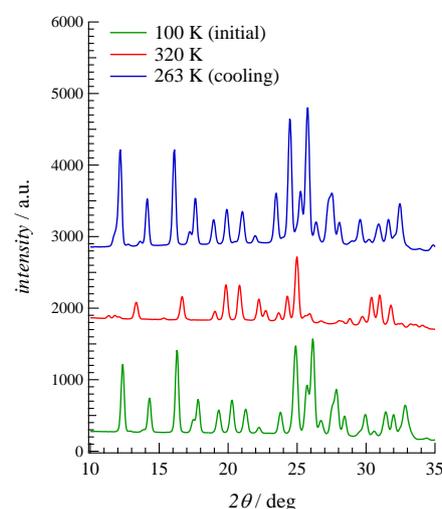


図3 DBMのXRDパターン

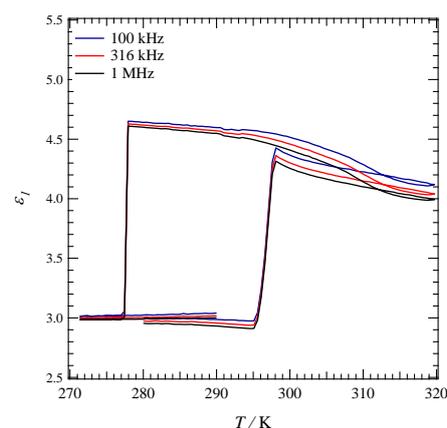


図4 DBMの誘電率の温度—周波数依存性

ピリジニウム誘導体テトラチアフルバレンからなる

無機塩の構造と電気物性

(山口大学・理¹, 山口大院・理工²) ○兼頭寛光¹, 綱島亮²Structure and electrical property of a crystalline salt between
tetrathiafulvalene-pyridinium and inorganic anion(Faculty of Science Yamaguchi Univ.¹, Graduate School of Science and
Engineering Yamaguchi Univ.²)○Tomoaki Kanetou¹, Ryo Tsunashima²

【序】

電気伝導性、誘電性、磁性などの異なる物性が共存・競合した固体の設計において、複数の機能性ビルディングブロックを組み立てて得られる分子性結晶は特徴的である。この点で、ピリジニウム誘導体テトラチアフルバレン(TTFPy)(図 1)は、様々な遷移金属やプロトンとの配位や結合、TTF 部位の酸化に応じて、導電性・誘電性・磁性が期待できるカチオンユニットになる。

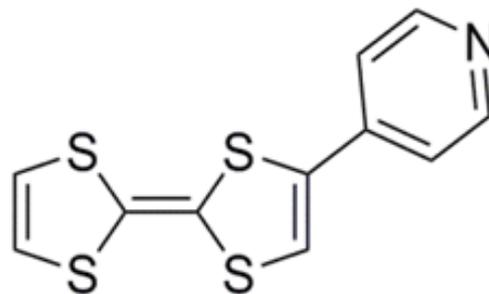


図 1.TTFPy の構造

一方、八面体型構造を有する PF_6 アニオンは、室温で回転したまま固体中に取り込まれる場合が多く、冷却に伴い回転が凍結する。導電性分子結晶中において、回転運動の凍結に関連して電気伝導性が変化するなど、分子性結晶中において物性を支配しうる重要な機能性部位である。[1,2] 今回、TTFPy を遷移金属やプロトンの存在下で PF_6 アニオンとの結晶性塩を作製し、 PF_6 アニオンの運動と TTFPy 周囲の物性が密接に関連した系の開拓を行った。

【実験】

既報[3] に従い合成した TTFPy のメタノール溶液を加熱した後、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を加え徐冷した。その後、粉末の KPF_6 を加え 2 日間放置し、黒色結晶を得た。単結晶 X 線構造解析から、ピリジン部がプロトンにより二量化した PF_6 アニオンとの塩 $[(\text{TTFPy})_2\text{H}]\text{PF}_6$ (**1**)(図 2) と同定した。水素結合様式の詳細について、IR スペクトルから評価を試みた。

【結果と考察】

173K における単結晶 X 線構造解析から、結晶 **1** は二つの TTFPy が一つのプロトンを共有した N-H-N 型の水素結合を形成し、二量化したカチオン構造を有していた。独立な TTFPy は一つで、二量体間の N-N 距離は 2.636 Å と、窒素原子のファンデアワールス(VDW)半径の和よりも小さい

値であった。これまでに報告されている類似の水素結合性二量体について、 $[(\text{TTFPy})_2\text{H}](\text{F}_4\text{-TCNQ})[4]$ では、N-N 距離は 2.781 Å と見積もられており、結晶 **1** で短い N-N 距離を示した。一方、ピリジン部位へのプロトン化により $\angle\text{CNC}$ は 115.4° から 121.9° へと増加する。(表 1)

[4] 結晶 **1** 中の $\angle\text{CNC}$ は 117.9° と見積もられ、二つの TTFPy が一つのプロトンを共有しているためと示唆された。

室温で測定した IR スペクトルでは、ピリジニウムイオンの N-H 伸縮運動に

由来するピークは 2450cm^{-1} 付近に広い吸収として現れるため帰属が困難であったが、ピリジン環に由来するピークが 1612cm^{-1} に現れた。ピリジン環に由来する TTFPy と TTFPyH⁺ のピークはそれぞれ 1593 、 1632cm^{-1} で、プロトン化により高波数側へシフトする。結晶 **1** では、ピリジニウム由来のピークが、ほぼ中間的な波数に見られたことから、室温においてプロトンは二つの窒素のほぼ真ん中に位置していることが示唆され、単結晶 X 線構造解析で独立な TTFPy が一つであったことと対応していた。当日は、IR スペクトルや電気物性の温度依存性を含めた詳細を報告する。

【参考文献】

- [1] S.Kagoshima, T.Yasunaga, T.Ishiguro, H.Anzai, G.Saito, *Solid State Commun.*, 46,867,(1983)
- [2] T.Takahashi, D.J érome, K.Bechgaard, *J.Phys.Lett.,Paris*, 43,L-565,(1982)
- [3] L.Wang, B.Zhang and J.Zhang, *Inorg.Chem.*, 2006, 45,6860-6863
- [4] H.Mori.-et al. *Chem.Comm.*, 2012, 489,8673

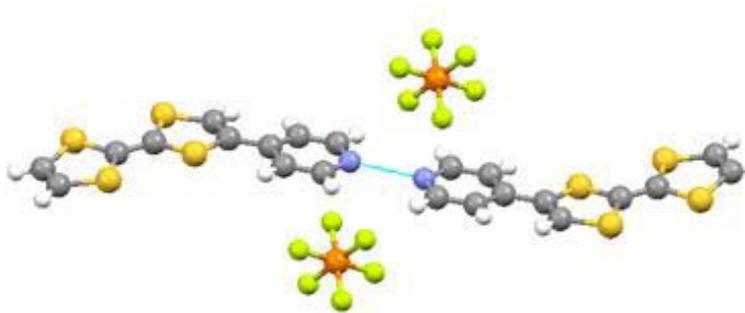


図 2. 結晶 **1** の構造

Molecule	Temp./K	$\angle\text{CNC} /^\circ$
TTFPy	293	115.4
TTFPyH · BF ₄	293	121.9
1	173	117.8(6)

表 1. 結晶 **1**、類似分子における結合距離・角度[4]

QC レーザーを用いた赤外光励起による $p\text{-H}_2$ 結晶中の $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$ システムの動的挙動の研究

(東工大院理工) ○川崎博之・溝口麻雄・金森英人

Dynamic behavior of $\text{CH}_3\text{F}-(\text{ortho-H}_2)_n$ system of $p\text{-H}_2$ crystal by infrared light excitation using QC laser

(Tokyo Institute of Technology) ○Hiroyuki Kawasaki, Asao Mizoguchi, Hideto Kanamori

【序】液体ヘリウム温度においてパラ水素($p\text{-H}_2$)は $v=0, J=0$ の量子準位を取るため、その波動関数の等方性により、全く電気多極子モーメントを持たない。そのため極低温パラ水素結晶中は量子固体としての性質を持ち、周辺の分子と相互作用を持たない優れたマトリックス媒体として知られる。その媒体の中に電気双極子モーメント 2.3 Debye の CH_3F 分子をドーピングすると、残留不純物として存在するオルソ水素($J=1; o\text{-H}_2$)は $p\text{-H}_2$ より強い分子間力を持つために優先的に最近接サイトで CH_3F 分子と結びつき、図 1 に示すような分子クラスター $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n [n=0,1,2..]$ を形成するとされている。このことは FTIR 分光によって観測された CH_3F 分子の全対称 C-F 伸縮振動 ν_3 モードのスペクトルが示す、 $n=0$ から 12 までのクラスターに相当する 13 本のピークがほぼ等間隔に並ぶという特徴的なスペクトルパターンに基づいている¹⁾。本研究室では cw-量子カスケード(QC)レーザーを用いることによって、これまでにフォトクロミック現象²⁾、 CH_3F のオルト-パラ状態の分離³⁾、上記のメインピークの近傍に存在する多数のサテライトピーク⁴⁾について見いだしてきた。特に各メインピークの低波数側に現れる 6 本のサテライトピークが各メインピークに共通するシリーズとして認識できることから、第 2 近接サイトに存在する $o\text{-H}_2$ とのクラスターに対応するのではないかという仮説を立てた。しかしながら、メインピークの高波数側に存在するサテライトピークの存在等、このモデルでは説明できない現象もあった。今回、我々はこのモデルを実験的に検証するために、パンプ-プローブ実験を導入し、各ピークの動的挙動を詳細に調べた。

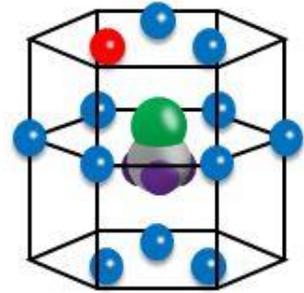


図 1 hcp 構造の $p\text{-H}_2$ 結晶中の CH_3F と最近接サイトに入った $o\text{-H}_2$ (赤玉)。この図は $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$ において、 $n=1$ のクラスターに対応する。

【実験】サンプルは $p\text{-H}_2$ ガス(残留 $o\text{-H}_2$: ~100 ppm)に CH_3F を 1 ppm 程度混入し、2K に冷却した基板上に吹き付けて結晶成長させたものを、7 K でアニーリングした。 CH_3F の ν_3 バンドに対して、中赤外 QC レーザーを用い測定を行った。パンプしたいピークに共鳴させた QC レーザー(出力:~10 mW)を照射し、数秒後にアッテネーターを用いて出力 10 μW 以下に強度を減衰させ、 $n=0\sim 2$ のクラスターピークを含む広範囲 (~1 cm^{-1}) をプローブした。

【結果と考察】図 2(a)に示すように、 $n=0$ (1040.19 cm^{-1})近傍のサテライトピーク (n' で示す) の $n'=6\sim 4$ を順にパンプした場合、基本的にパンプしたピークだけが順に消失していく結果が得られた。このような独立した消失過程は各ピークがある単一のクラスター構造と 1:1 対応していることの証拠と考えた。一方で $n'=3$ をパンプすると、図 2(b)に示すように、

$n'=2$ や 1 、さらにはメインピークの高波数側に存在する $n'=-1$ で示すピークが同時に減少した。今までは、パンプ過程によって消失したピーク強度が相補的に別のピークの強度増加として現れることは、フォトクロミックな現象として認識してきたが、このように複数のピークが連動して減少する挙動を観測したのは、今回が初めてである。これは単一クラスター構造・単一ピークという今までの前提を覆すものである。第2近接クラスターモデルの観点からは、同一シリーズとしている $n'=3$ と $n'=4,5,6$ が異なる挙動を示す理由が必要となる。

そこで、あらためて $n=1$ のメインピークのパンプ過程によって引き起こされる $n=0$ のサテライトピークの強度の変化を詳細に観測することにした。結果は図3(a)に示すように、 $n=1$ のメインピーク(1039.48 cm^{-1})をパンプしたところピークはほぼ消失し、相補的に $n=0$ のサテライトピークが増加している。パンプの前後の減少分と増加分の積分吸収強度を比較すると $\sim 99\%$ 一致するため、ほぼすべてのピーク強度が $n=0$ のサテライトピークに移動したと考えられる。一方、 $n=0$ のサテライトピーク側では、図3(b1)で示すように、 $n'=-2$ から $n'=6$ まで広く分布していることがわかる。第2近接クラスターモデルでは $n'=6$ のピークが6個の $\sigma\text{-H}_2$ が存在することになるが、1個の $\sigma\text{-H}_2$ しか近傍にはいない初期状態から、6個の $\sigma\text{-H}_2$ が集まる終状態となる道筋が必要となる。以上の二つの実験結果から、サテライトピークを第2近接クラスターモデルで説明することは困難と判断した。

したがって、サテライトピークに対応する物理モデルを新に構築する必要があるが、その鍵となるのは、 $n'=3$ のピークが関連する連動する複数のピークの振る舞いである。今後はこの点に注目した実験を進めて行く。

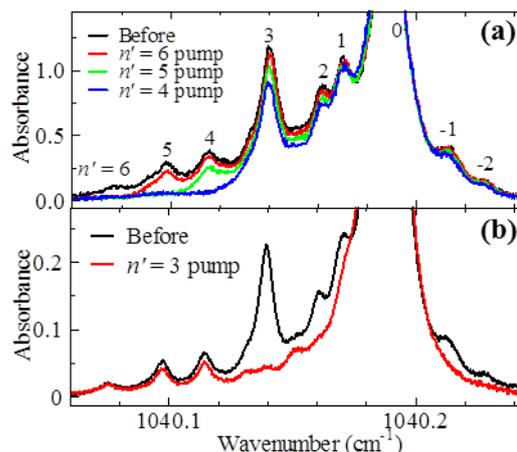


図2 $n=0$ のサテライトピークのパンプ結果
(a) 黒線：パンプ前、赤線： $n'=6$ のパンプ、緑線： $n'=5$ のパンプ、青線： $n'=4$ のパンプ
(b) 黒線：パンプ前、赤線： $n'=3$ のパンプ

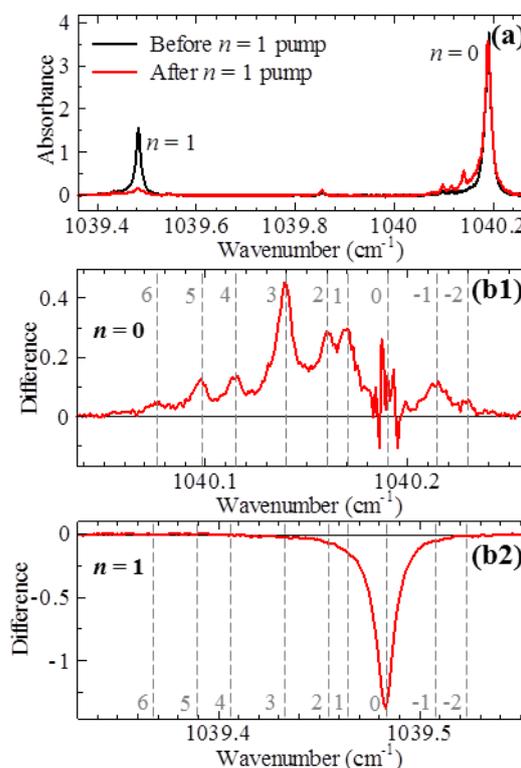


図3 $n=1$ のメインピークのパンプ結果
(a) 黒線：パンプ前、赤線：パンプ後
(b1) $n=0$ と (b2) $n=1$ のサテライトを含むパンプ前後の増加量

- 1) K.Yoshioka, D.T.Anderson, J. Chem. Phys. 119, 4731 (2003)
- 2) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 11587 (2011)
- 3) A.R.W.McKellar, A.Mizoguchi, H.Kanamori, J. Chem. Phys. 135, 124511 (2011)
- 4) 川崎博之, 溝口麻雄, 金森英人, 分子科学討論会 (2013) 4D10

三角白金格子を持つ Vèzes' Red Salt を用いた 有機－無機ハイブリッド集合体の作製

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

藤田成樹¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Organic-Inorganic Hybrid Assemblies based on
Vèzes' Red Salts with Trinuclear Pt Lattice

(¹Graduate School of Engineering, Tohoku Univ. and ²IMRAM, Tohoku Univ.)

Sena Fujita,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} Takashi Takeda,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】平面形の多核錯体として、過去にVèzes' Red Saltと呼ばれる白金二価三核錯体 $[\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{O}]^{2-}$ (**1**)のカリウム塩に関する報告が行われている。¹ 図1に示す平面型の分子構造が予測されているが、その詳細に関する検討は行われていない。本研究では、錯体**1**の分子構造を明らかにし、また錯体**1**のカウンターカチオンを K^+ から $\text{K}^+[\text{18}]\text{crown-6}$ などの有機カチオンと交換する事で、分子間相互作用の制御に関する検討を試みた。カウンタカチオンのサイズや形状は、

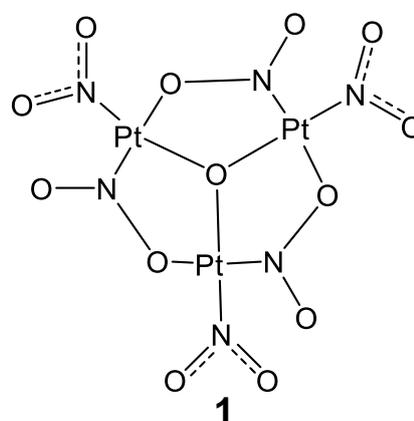


図 1. $[\text{Pt}_3(\text{NO}_2)_6\text{O}]^{2-}$ の構造式

錯体**1**の分子配列に影響を及ぼすと考えられる事から、単結晶試料を用いたX線結晶構造解析および電子スペクトル測定からの検討を実施した。

【実験】カリウム塩である $\text{K}_2(\mathbf{1}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は既報に従って合成した。¹ この単結晶は、水を溶媒とした蒸発法で、赤色針状結晶として得ることに成功した。またカウンタカチオンを K^+ から $\text{K}^+[\text{18}]\text{crown-6}$ に交換した $\text{K}_2([\text{18}]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$ は、メタノール中に $\text{K}_2(\mathbf{1}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{18}]\text{crown-6}$ を溶解させ、溶媒であるメタノールをゆっくりと蒸発させることで黄色板状結晶として成長させた。それぞれの結晶について単結晶X線結晶構造解析を行い、各サンプルについてKBrペレットを用いた固体状態における電子スペクトル測定から、Pt錯体間の分子間相互作用に関する検討を行った。

【結果・考察】 $K_2(\mathbf{1}) \cdot 3H_2O$ の単結晶X線構造解析により得られた分子構造は、平面型であった(図2a)。結晶中では、錯体 $\mathbf{1}$ は、図に示す様にPt原子間の積層構造が確認され、上下の白金イオン間の距離はそれぞれ $\sim 3.3 \text{ \AA}$ であった。錯体 $\mathbf{1}$ は薄い黄色の水溶液であるのに対し、結晶状態では赤色であったことから、固体状態での白金イオン間に有意な分子間相互作用が存在すると考えられる。

一方、 $K^+[18]\text{crown-6}$ をカウンターカチオンとした結晶 $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$ においては、図2bに示す様にクラウンエーテルに包接された K^+ イオンにPt三角錯体の末端に存在する NO_2^- および $\mu_3\text{-O}^{2-}$ が配位することで、錯体 $\mathbf{1}$ が有機カチオンと交互に積層した分子配列が見られた。この様な分子配列では、錯体 $\mathbf{1}$ のPtイオン間の相互作用が阻害されている。結果、錯体 $\mathbf{1}$ の水溶液と同様に結晶 $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$ は黄色であった。

上述のカウンターイオンが異なる2種類の結晶で観測された呈色の違いを検討するために、固体状態の電子スペクトル測定を行った(図3)。比較のため、錯体 $\mathbf{1}$ の水溶液の電子スペクトルの結果も示す。 $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$ と水溶液中の $\mathbf{1}$ ではどちらも、 25000 cm^{-1} (400 nm)付近に黄色に対応する吸収バンドが見られた。一方、 $K_2(\mathbf{1}) \cdot 3H_2O$ では、 18000 cm^{-1} (550 nm)の赤色に対応する吸収バンドが見られ、錯体間のPt-Pt間の相互作用に起因する分子間相互作用の存在が確認された。

当日は、カウンターイオンをジメチルジステアリルアンモニウム (DODA^+) などの有機カチオンとした錯体 $\mathbf{1}$ の塩についても報告する予定である。

参考文献

[1] A. E. Underhill *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 5.

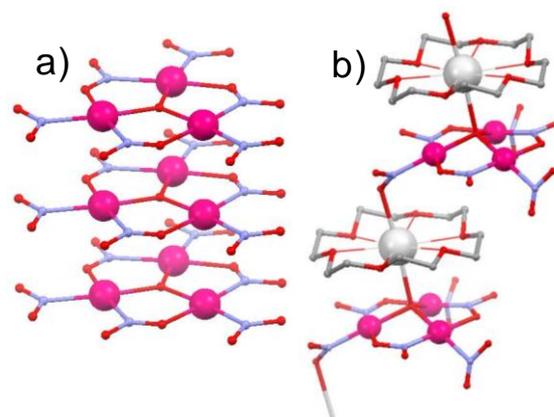


図 2. 結晶中の分子配列

a) $K_2(\mathbf{1}) \cdot 3H_2O$

b) $K_2([18]\text{crown-6})_2(\mathbf{1})$

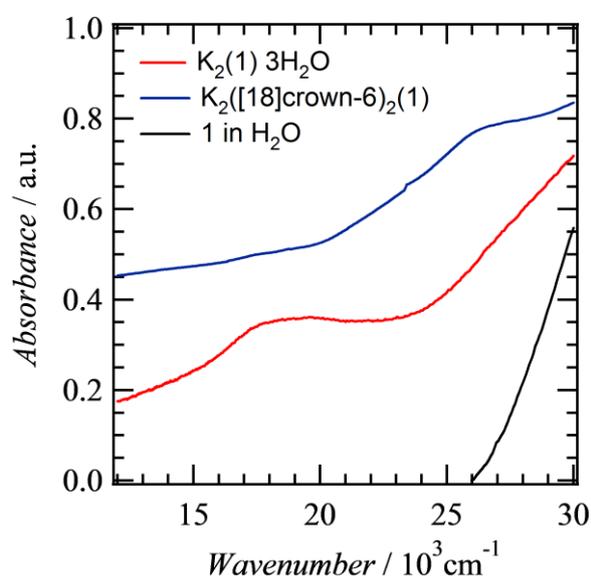


図 3. 電子スペクトル

1P069

アルキルアミド置換ジベンゾ[18]crown-6 誘導体の 合成と機能開拓

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

○木村 悠航¹, 小林 崇幸¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Preparation and Functions of Tetraalkylamide-Substituted Dibenzo[18]crown-6 Derivative

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University and ² IMRAM, Tohoku University

Yuko Kimura,¹ Takayuki Kobayasi,¹ Takashi Takeda,^{1, 2} Norihisa Hoshino,^{1, 2}

and Tomoyuki Akutagawa^{1, 2}

【序】 クラウンエーテルは構造式

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ で表される環状エーテルであり、金属イオンやアンモニウム塩のような正電荷を持つカチオンを選択的にキャビティ内に取り込むことで包接錯体を形成する。これまでにキラル分子認

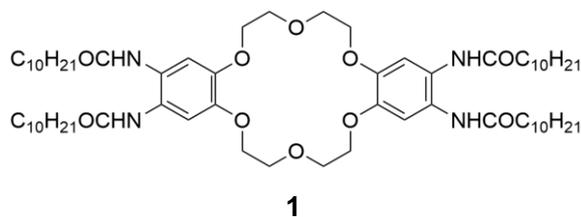


Figure 1. Molecular structure of 1.

識や発光特性などの機能付加を行ったクラウンエーテル誘導体の開発が行われているが、アルキルアミド基を導入した誘導体は報告されていない。そこで、本研究では、新規なアルキルアミド置換ジベンゾ[18]crown-6 誘導体 (1) を作製し、その基礎物性およびイオン包接と連動した新たな機能の開拓を目指した研究を行った。

【実験】 分子 1 は、dibenzo[18]crown-6 を出発物質として既報に従いアミノ基を導入したのち、アルキルアミド化を行った。^[1] オルガノゲルの形成は、種々の溶媒に分子 1 を 10 mM の濃度でバイアルに加熱溶解させ、室温まで冷却する事でゾル-ゲル転移を観測した。オルガノゲルの形成は、高い確率でナノファイバーの形成に対応する事から、マイカ基板上にスピコート膜を作製し、その AFM 観測を行った。また、相転移の有無を確認するために、173 ~ 503 K の温度領域で掃引速度 5 K min⁻¹ で DSC 測定を行った。液晶性の評価は、XRD および偏光顕微鏡観測から実施した。

【結果・考察】 分子 **1** は CHCl_3 , Toluene, DMF および DMSO などの有機溶媒中で透明なオルガノゲルを形成した (Figure 2a)。また、分子 **1** の 0.18 mM 溶液をスピコート法でマイカ基板上に固定すると、幅 200 nm および高さ 3 nm のナノファイバーの形成が確認された (Figure 2b)。アルキルアミド基の存在は、分子間 N-H \cdots O=水素結合による一次元カラムナー相の形成に有効に働くことが知られている。ナノファイバーの形成は、分子末端の4本のアルキルアミド基間で分子間水素結合が形成したためと考えられる。また、DSC 測定では、380 K 付近に固相 (S1)–固相 (S2)転移が見られ、480 K に固相–液晶相転移に対応するピークが観測された (Figure 3)。また、液晶–等方性液体転移は、520 K 付近で生じた。液晶状態における XRD 測定では 2 つのピークが出現し (Figure 4)、それぞれのピークは 38.7 および 4.44 Å の周期構造に対応する。温度可変偏光顕微鏡観測からも、480 K 以上の温度域でディスコチックカラムナー相の形成を示唆するテクスチャーが確認された。4本のアルキルアミド鎖が互いに分子間水素結合を形成し、かつベンゼン環がスタックしたカラムナー構造の形成は、[18]crown-6 部位の一次元配列によるチャンネル構造の形成を示唆している。キャビティ中に各種イオンを導入した状態における分子集合体の形成に関する検討も併せて報告する。

参考文献

[1] Xian, H. et al., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9642.

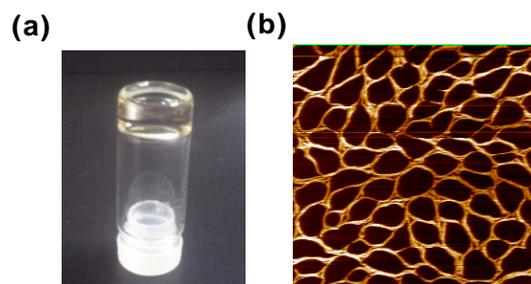


Figure 2. (a) Gelation and (b) AFM image (2500 x 2500 nm²) of **1**.

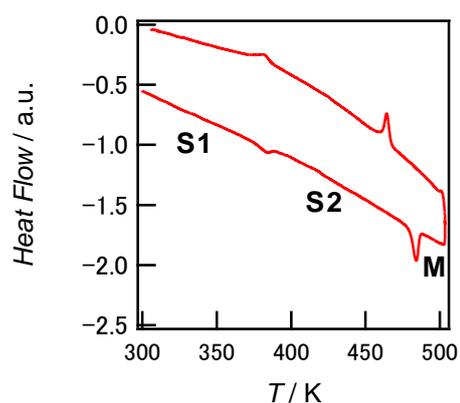


Figure 3. DSC chart of **1**.

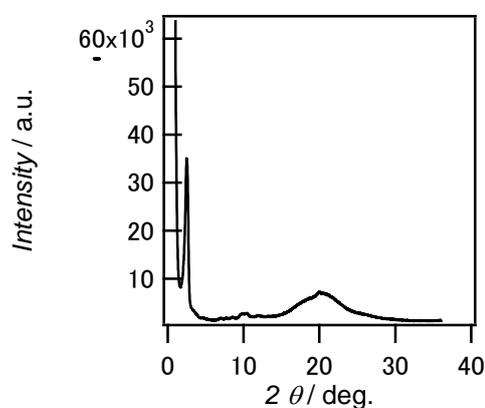


Figure 4. XRD chart of **1** at 500 K.

1P070

シクロデキストリン-有機芳香族分子包接錯体の包接構造と室温りん光特性

(岩手大院・工¹, 岩手大・工²) ○小笠原 和樹¹, 八代 仁², 鈴木 映一²

Inclusion structure and room temperature phosphorescence properties of the inclusion complexes of cyclodextrin and aromatic molecules

(Iwate Univ.) ○Kazuki Ogasawara, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

【序】

近年、光機能材料開発や分析化学分野においてりん光が注目されているが、多くの有機芳香族分子は、外的要因による励起三重項状態の失活のため、室温ではりん光を発現しない。しかし、シクロデキストリン (CD) 等と包接錯体を形成した際に室温りん光を発現する場合がある。本研究では水溶液から、二成分系 (ナフタレン誘導体/ β -CD) 錯体および三成分系 (ナフタレン誘導体/ β -CD/第三成分) 包接錯体結晶を作成し、りん光スペクトルとりん光減衰曲線の測定を溶存酸素濃度の異なる環境にて行った。また IR、PXRD および NMR 等によって包接構造を推定し、包接構造とりん光の失活要因からの保護、第三成分の役割等について調査した。

【実験】

β -シクロデキストリン(β -CD)ストック溶液(1.0×10^{-2} M)、発光物質エタノール溶液(1.0×10^{-3} M)をあらかじめ調製し、20 mL メスフラスコへそれぞれ 4 mL、2 mL 採り蒸留水でメスアップした。発光物質には 1-ブロモナフタレン(1-BrNp)および 1-クロロナフタレン(1-CINp)を用いた。三成分系では調製時に先の二成分の他に第三成分として *tert*-ブチルアルコールを 0.52 g 加えた。溶液調製後 10 分間の超音波撹拌を行い、1 日静置して JASCO FP-6500 分光蛍光光度計により発光測定を行った。測定の際には、試料を入れたコック付石英セル中に 30 分間のガス通気を行い、酸素および窒素通気量を変えて溶存酸素濃度の異なる環境を整えた。

【結果と考察】

測定より得られたりん光減衰曲線を規格化したものを図 1 に示す。ほとんど単一指数関数的なりん光減衰挙動を示したが、曲線フィットには式 1 の三つの指数関数の和を使用した。各フィッティングパラメータを表 1 に示す。また図 1 より、どちらの発光物質でも二成分系は溶存酸素の影響を著しく受けるのに対し、三成分系では溶存酸素の影響を比較的受けなかった。このことから第三成分を添加することで溶存酸素からの失活抑制効果を向上させることが示唆された。

表 1 りん光減衰曲線のフィッティングパラメータ

(a)				
N ₂ :O ₂	0:1	1:1	3:1	1:0
A ₁ /A ₂ /A ₃	13.5/14.5/64.0	33.3/33.3/33.3	33.3/33.3/33.3	33.3/33.3/33.3
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	3.44/3.44/0.64	1.70/1.70/1.70	2.36/2.36/2.36	9.37/9.37/9.37
フィット範囲	0-10	0-70	0-70	0-70
(b)				
N ₂ :O ₂	0:1	1:1	3:1	1:0
A ₁ /A ₂ /A ₃	33.3/33.3/33.3	33.3/33.3/33.3	49.2/1.7/49.6	33.3/33.3/33.3
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	9.27/9.27/9.27	9.77/9.77/9.77	9.89/3.13/9.89	10.1/10.1/10.1
フィット範囲	0-70	0-70	0-70	0-70
(c)				
N ₂ :O ₂	0:1	1:1	3:1	
A ₁ /A ₂ /A ₃	-1.74/-1.74/-1.74	36.49/33.58/29.94	26.8/70.4/10.3	
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	40.84/40.84/40.84	1.10/1.11/3.15	5.01/2.58/0.42	
フィット範囲[msec]	10-80	10-80	10-80	
(d)				
N ₂ :O ₂	0:1	1:1	3:1	
A ₁ /A ₂ /A ₃	33.33/33.33/33.33	33.33/33.33/33.33	33.33/33.33/33.33	
$\tau_1/\tau_2/\tau_3$	83.03/83.03/83.03	112.9/112.9/112.9	143.4/143.4/143.4	
フィット範囲[msec]	10-80	10-80	10-80	

(a) 1-BrNp/ β -CD, (b) 1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH, (c) 1-CINp/ β -CD, (d) 1-CINp/ β -CD/*t*-BuOH

式 1 りん光減衰曲線フィット関数

$$I_p(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3}$$

顕微鏡写真より結晶は $10\ \mu\text{m}$ 以下の菱形板状結晶の凝集体として存在していることがわかる。結晶を球形と仮定した動的散乱法(DLS)により求めた平均粒径は、1-BrNp/ β -CD で $1\ \mu\text{m}$ 程度、1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH で $0.3\ \mu\text{m}$ 程度、1-ClNp/ β -CD で $1.4\ \mu\text{m}$ 程度、1-ClNp/ β -CD/*t*-BuOH で $2.8\ \mu\text{m}$ 程度であった。二成分系と三成分系で結晶粒径に大きな差が無いにも関わらず、二成分系で溶存酸素による失活が著しいことから、第三成分の *t*-BuOH は包接錯体結晶内部への酸素分子の進入を妨げていることが示唆される。その一方で、窒素飽和条件では二成分系での 1-BrNp および 1-ClNp の寿命は三成分系での値と比べてそれほど短くなっておらず、溶媒等による失活はかなり抑制されているといえる。

りん光測定用とは別に調製した試料溶液からメンブランフィルターで懸濁微結晶をろ別、乾燥し FTIR を測定すると、三成分系ではナフタレン誘導体、 β -CD および *t*-BuOH 全てに由来する吸収が観測された。また、三成分系結晶の PXRD パターンは β -CD とは明らかに異なるものであった。さらに、DMSO- d_6 溶媒中で測定した三成分結晶の $^1\text{H-NMR}$ からは、ナフタレン誘導体、 β -CD、*t*-BuOH がおよそ 1:2:2 の割合で存在していることが示唆された。以上の結果から、三成分包接体結晶中では 2 個の β -CD が形成する空洞内にナフタレン誘導体 1 分子が包接され、2 分子の *t*-BuOH が外部からの他分子の進入を妨げるように配置されていると推察される。

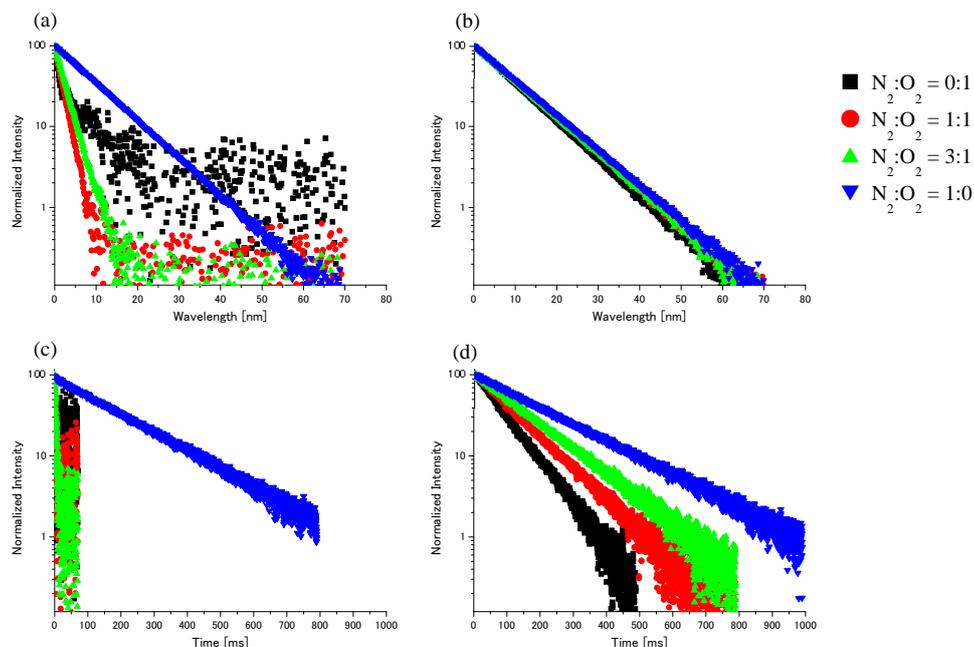


図 1 規格化した懸濁液のりん光減衰曲線
(a) 1-BrNp/ β -CD, (b) 1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH, (c) 1-ClNp/ β -CD, (d) 1-ClNp/ β -CD/*t*-BuOH

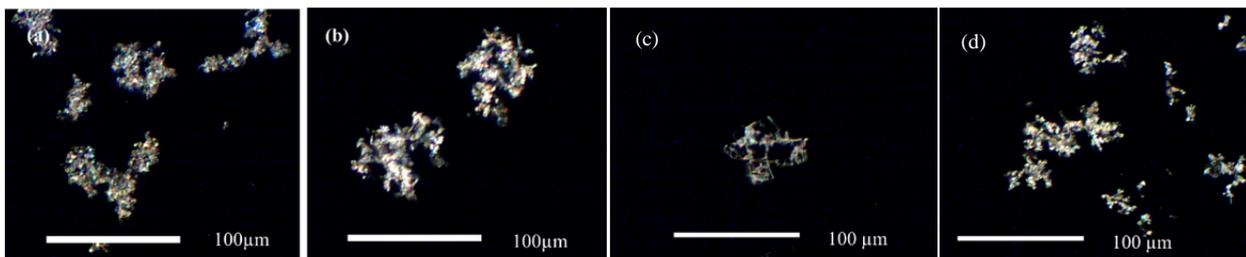


図 2 懸濁微結晶の光学顕微鏡写真
(a) 1-BrNp/ β -CD, (b) 1-BrNp/ β -CD/*t*-BuOH, (c) 1-ClNp/ β -CD, (d) 1-ClNp/ β -CD/*t*-BuOH