

2P051

パーフルオロボレイトを用いた Rotator 相化合物の自立薄膜化とイオン伝導

(米子高専物質工学科) ○田中 晋・ムハンマド ファドリル・小田原 妙子

The Formation of Free-standing Thin-film and ionic conductivity of novel rotator-phase compounds using perfluoroborate

Susumu Tanaka, Muhammad Fadhlil and Taeko Odawara

Department of Materials Science, National Institute of Technology, Yonago College,

4448 hikona-cho, Yonago-shi, Tottori-ken 683-8502, Japan

吸湿性の低い rotator 相化合物を得る目的でパーフルオロボレイトを用いた $C_{12}H_{25}N(CH_3)_n(C_2H_5)_{n-3}[CF_3BF_3]$ ($n = 1-3$) を合成し、DSC、XRD、交流インピーダンス、 1H NMR スペクトル線幅の二次モーメントなどの測定から、これらの試料が融点直下において rotator 相を形成することを明らかにした。また、 $n = 3$ の化合物については、約 $90^\circ C$ 以上の熱水上に滴下するラングミュア法によって半透明の自立薄膜化が可能であることを見出し、この薄膜における分子構造を調べた。

【緒言】

近年、球状イオンによって形成される柔粘性結晶や棒状イオンによって形成される rotator 相といった固液中間相が、柔らかくかつ高いイオン伝導を持った新しい固体電解質材料として見直されている。特に、松本らがパーフルオロボレイトを用いて合成した新規柔粘性結晶 $C_3H_7N(C_2H_5)CH_3[CF_3BF_3]$ は、耐酸化性が高く、透明な樹脂塊状となることから、光学分野などへの応用も期待されている¹⁾。アルキルアンモニウム塩の多くは吸湿性をもつが、このパーフルオロボレイトを用いることで、吸湿性が低いことも特徴である。本研究では、これらの性質を rotator 相でも実現するため、アルキル鎖を長くした $C_{12}H_{25}N(CH_3)_n(C_2H_5)_{n-3}[CF_3BF_3]$ ($n = 1-3$, 以下 $C_{12}N_nCB$ と記す) を合成し、分子構造や運動を調べた。Rotator 相はラメラ型の層状構造をもち、イオンが層面に沿った二次元的な自己拡散をすることから異方性をもった固体電解質としての利用が期待される。また、今回、 $n = 3$ の化合物 $C_{12}N_3CB$ について、熱水上で半透明な自立薄膜を形成することを見出した。水分を含んだ状態でのみこの薄膜の形状が保たれていることから、本研究では、 $C_{12}N_3CB$ に水を加えた二成分系について分子構造を調べ、自立薄膜形成のメカニズムや液晶相の有無について明らかにした。

【実験】

$n-C_{12}H_{25}N(CH_3)_n(C_2H_5)_{n-3}Cl$ ($n = 1-3$) 水溶液を陰イオン交換樹脂に通した後、トリフルオロメチルトリフルオロホウ酸を加えて中和し、溶媒を減圧留去して $C_{12}N_nCB$ ($n = 1-3$) の白色微粉末状試料を得た。試料はベンゼン: THF(5:1) 混合溶液を用いて再結晶を 2 回行った。各試料については、ラングミュア法を用いて熱水上で薄膜の形成を試みた。また、 $C_{12}N_3CB$ については、種々濃度の水との二成分系試料を作製した。これらの試料について DSC、XRD、 1H MAS NMR スペ

クトル、および $^1\text{H NMR}$ スペクトル線幅の二次モーメント M_2 、スピナー格子緩和時間 T_1 などの測定を行った。また、二成分系試料については偏光顕微鏡観察を、水を含まない粉末試料については、円盤ペレット状に成型し交流インピーダンス測定を行った。

【結果・考察】

$\text{C12N}_n\text{CB}$ における DSC 測定では、 $n = 1-3$ のいずれの試料も融解エントロピー変化 ΔS_{mp} が $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下の小さな値であることが確認でき、融解までに部分融解を経て固液中間相を形成している可能性が明らかとなった (Fig. 1)。それぞれの固相を高温側から固相 I、II とする。 C12N1CB については、偏光顕微鏡観察から融点直下に液晶相を形成していることが確認できた。各試料の固相 I における XRD パターンからは、イオンの重心位置が格子点上に位置して秩序を保っていることが分かった。同時に、交流インピーダンス測定から得られた電気伝導度は、約 10^{-10} から $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ とやや低い部分があるものの、イオンが自己拡散していることを示しており、さらに、 $^1\text{H } M_2$ 測定より、陽イオンの一軸回転運動に相当する分子運動の存在が確認できたことから、固相 I はいずれも rotator 相であることが分かった。

C12N3CB については、THF などに溶かしたものを約 90°C の熱水上に滴下すると半透明な薄膜が形成され (Fig. 2)、XRD 測定より、これが層間隔 $21.19 \pm 0.04 \text{ \AA}$ の層状構造をもち、微結晶試料よりもピークが鋭いことからイオンの配向秩序が高い状態にあることが分かった。この薄膜は温度が約 60°C 以下に下がったり、高温で放置して水分が蒸発したりすると崩壊し、微結晶状態となることが分かった。 C12N3CB に水を 10–50 wt% 加えた二成分系について DSC 測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、いずれも約 60°C 以下で微結晶と水がほぼ分離した状態、約 60 から 85°C で液晶相、 85°C 以上で等方的液体となることが分かった。熱水上に薄膜が形成される際、大気に晒されている薄膜表面と熱水に接触した部分の間には、温度勾配があると考えられることから、薄膜表面は 60°C 以下の二成分系に見られるような微結晶状態に近く、熱水側は液晶状態となり微結晶を繋ぎ止める役割を果たして薄膜が形成されたと類推される。

1) Z. B. Zhou and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1017(2007).

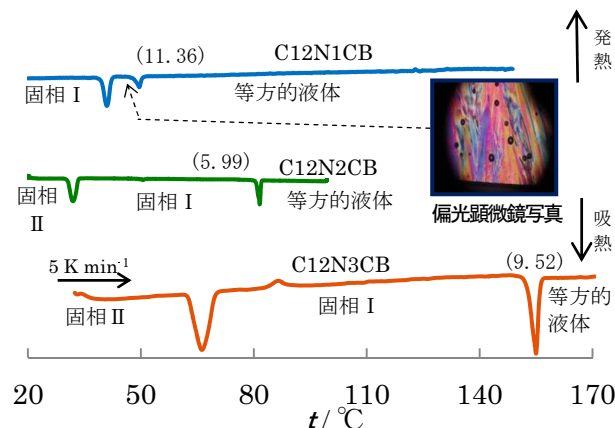


Fig. 1 DSC curves of $\text{C12N}_n\text{CB}$ ($n = 1-3$). The numbers in () are $\Delta S_{\text{mp}} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



Fig. 2 The free-standing thin film of C12N3CB .

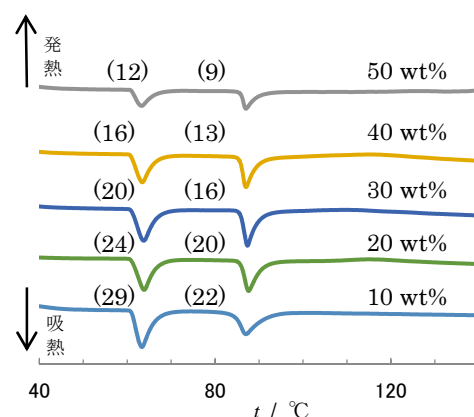


Fig. 3 DSC curves of $\text{C12N3CB}/\text{H}_2\text{O}$ system. The numbers in () are $\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

2P052

ヒスチジンおよびヒスチジン塩の結晶中の分子配向と分子振動
(北里大・理¹、北里大院理²) ○笠原康利¹、近藤誠²、石川春樹¹

Molecular conformation and vibration in the single crystals
of histidine and histidine salts

(Kitasato University)

○Yasutoshi Kasahara, Kondo Makoto, Haruki Ishikawa

【序】

生理活性中心分子として重要なアミノ酸の一種であるヒスチジン (His) は、シュウ酸と His シュウ酸塩の結晶を形成する。His シュウ酸塩結晶は、非線形光学特性を持つことが報告され、フォトニクス分野における応用が期待されている[1]。

生命活動からフォトニクス分野にまで幅広く利用されている His は、pH 変化によって、His 分子のイオン状態を+2 価 (cat^{2+})、+1 価 (cat^+)、0 価 (zw)、-1 価と変えることができる。His 分子のコンフォメーションは、図 1 に示すように結晶中のイオン状態の違いによって大きく変化する[2~4]。

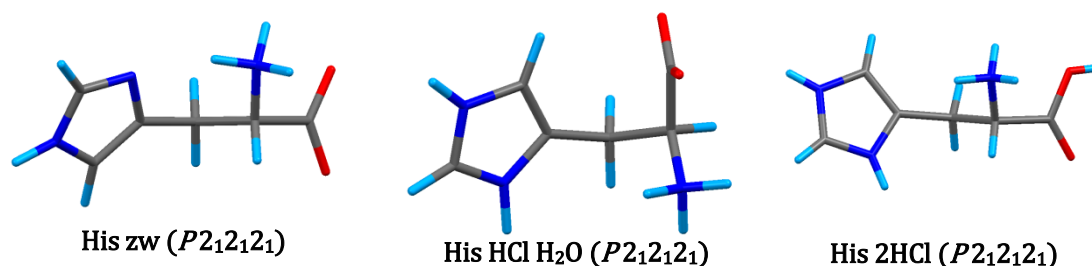


図 1 イオン状態の異なる His の分子構造図[2~4]

同じイオン状態であっても、カウンターイオンの違いによって結晶中における分子配向が変化すると考えられる。分子配向の変化は、結晶中での分子振動に影響を与えることが予想される。そこで本研究では、His のイオン状態が 0 価のイオン状態 (zw)、+1 価のカチオン状態 (cat^+)、および+2 価のジカチオン状態 (cat^{2+}) の 3 種の His のイオン状態の異なる結晶を作成し、結晶中の分子配向と分子振動の変化について知見を得ることを目的として、X 線結晶構造解析、ラマンスペクトルおよび量子化学計算を行った。

【実験】

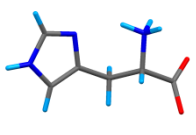
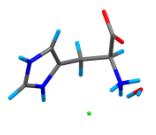
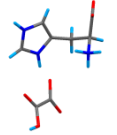
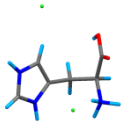
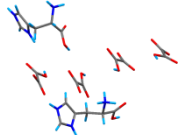
His のイオン状態が 0 価の His zw、および+1 価のカチオン状態 (cat^+) として $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ 、 $\text{His}^+ \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ 、および+2 価のジカチオン状態 (cat^{2+}) の $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ 、 $\text{His}^{2+} 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ の単結晶を作成し、X 線構造解析を行った。

得られた単結晶試料および粉末試料についてラマンスペクトル測定を行った。X 線構造解析によって得られた構造を初期構造として、Gaussian09 による密度汎関数法 (B3LYP/6-31++G**) を用いた構造最適化および基準振動解析を行った。構造最適化および基準振動解析において、His zw は真空中で不安定なため、水分子を溶媒とした CPCM を適用した。

【結果および考察】

His zw (0 価)、 cat^+ (+1 価) および cat^{2+} (+2 価) の三種類のイオン状態の結晶構造解析を行った。それらの分子構造図と結晶系および空間群を表 1 に示す。また cat^+ (+1 価) および cat^{2+} (+2 価) では、カウンターイオンが塩化物イオンおよびシュウ酸イオンの結晶構造解析を行った。

表 1 イオン状態の異なる His の分子構造図および結晶学的データ

					
化合物名	His zw	$\text{His}^+ \text{Cl}^-$	$\text{His}^+ \text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$	$\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$	$\text{His}^{2+} 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$
結晶系	orthorhombic			monoclinic	
空間群	$P2_12_12_1$			$P2_1$	

His zw は、図 1 (左) と同様な構造が得られ、イミダゾール環の 3 位の窒素(ImdN3)は、アミノ基との間で分子内水素結合を形成している。

cat^+ 状態の $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ および $\text{His}^+ (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)$ の His 分子のコンフォメーションは、ImdN3 にプロトンが付加した構造で、His zw で観測された ImdN3 の分子内水素結合は形成されてない。カウンターイオンの違いによって、ImdN3 の分子間水素結合に違いが現れた。

Cat^{2+} 状態の $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ および $\text{His}^{2+} 2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)$ の His 分子のコンフォメーションは、 cat^+ 状態の構造にカルボキシル基にプロトンが付加した構造となっている。本実験で得られた $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ の結晶系は monoclinic であり、図 1 右(orthorhombic)とは異なっていた。また $\text{His}^{2+} 2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-)$ の結晶では、His 分子は独立二分子であり、それらのコンフォメーションは大きく異なっていた。

His 分子のイオン状態の違いによって、分子のコンフォメーションおよび分子内・分子間相互作用に大きく違いが現れた。この違いによる分子振動への影響を調べるためにラマンスペクトル測定を行った。His zw、 $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ 、 $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ の粉末のラマンスペクトルを図 2 に示す。これらスペクトルの帰属は、基準振動解析を基に行った。

講演では、His 分子のイオン状態の違いやカウンターイオンの違いによる固体中の分子構造および分子配向が、分子振動に与える影響について報告する。

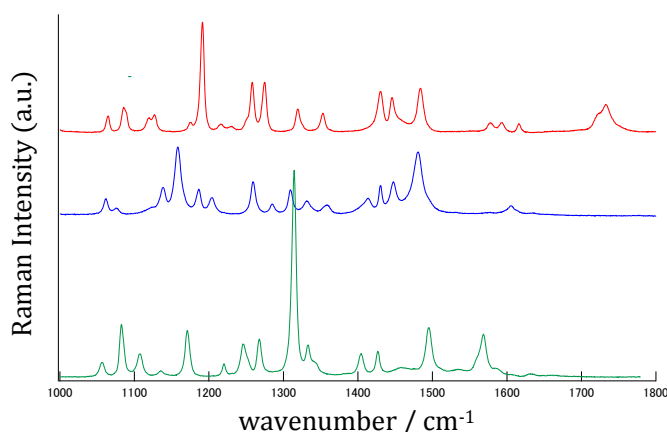


図 2 His zw (緑)、 $\text{His}^+ \text{Cl}^-$ (青)、 $\text{His}^{2+} 2\text{Cl}^-$ (赤) の粉末のラマンスペクトル

【文献】 [1] T. J. Kistenmacher, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **4**, 419, (1974). [2] K. Oda, *Acta. Cryst.*, **B28**, 639, (1972). [3] J. J. Madden, *Acta. Cryst.*, **B28**, 2377, (1972). [4] A. B. Ahmed, *Spectrochimica Acta Part A*, **79**, 554, (2011).

2P053

減衰全反射遠紫外分光法と量子化学計算による、 固体ベンゼンの $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の研究：結晶ベンゼンの電子状態

(関西学院大学¹, 近畿大学², 分子科学研究所³)

○植松 祐貴¹, 森澤 勇介², 江原 正博³, 尾崎 幸洋¹

Study of $S_0 \rightarrow S_3$ transition of solid benzene

by using attenuated total reflection far-ultraviolet spectroscopy
and quantum chemical calculations : electronic state of benzene crystals
(Kwansei Gakuin Univ.¹, Kinki Univ.², Institute for Molecular Science³)

○Yuuki Uematsu¹, Yuusuke Morisawa², Masahiro Ehara³, Yukihiro Ozaki¹

【序論】固体ベンゼンの電子状態に関しては、薄膜固体ベンゼンの遠紫外スペクトルを測定することで考察が行われてきた¹。しかし結晶構造の固体ベンゼンの遠紫外スペクトルは測定されておらず、結晶ベンゼンの電子状態は解明されていない。そこで減衰全反射法を用いた遠紫外分光器 (ATR-FUV)²を用いることにより、結晶ベンゼンの遠紫外スペクトル測定を試みた。そして観測された遠紫外スペクトルと量子化学計算の結果から、結晶構造と電子状態の関連について考察した。

【実験】ベンゼン純液体の入った試料セルを 20 °C 間隔で室温から -60 °C まで冷却し、結晶ベンゼンの遠紫外スペクトルを測定した。

また各温度における遠紫外スペクトルは、試料セルを 20 分かけて冷却し、試料セル温度が安定してから 15 分後に測定して得た。

【結果・考察】低温におけるベンゼン純液体の遠紫外スペクトル(図 1)は、試料セルの温度を 0 °C から -20 °C に変化させるとスペクトルの形状が大きく変化した。このことから、ベンゼン純液体は試料セル温度が 0 °C から -20 °C の間で固体に変化したと考えられる。

以前に報告された薄膜固体ベンゼンの遠紫外スペクトル¹と、ATR-FUV の結果を比較した。そして、ATR-FUV のスペクトルにおいて 6.5 eV 付近と 7.0 eV 付近に観測されたバンドをそれぞれ $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移と $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移によるものと帰属した。

ATR-FUV で得た固体スペクトルは、すべてのバンドが薄膜固体ベンゼンの遠紫外ス

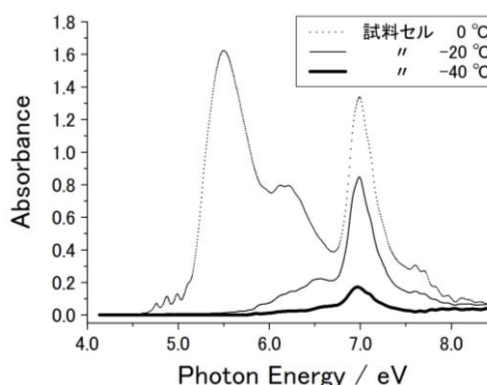


図 1. 低温におけるベンゼン純液体の遠紫外スペクトル

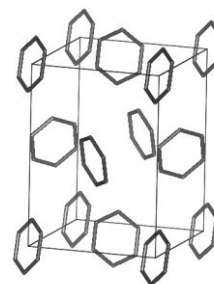


図 2. 結晶状態固体ベンゼンの単一格子計算モデル

ペクトル 1 より高エネルギー側に存在していた。バンドの高エネルギーシフトは固体ベンゼンの構造の違いによると考えられる。つまり薄膜のスペクトルは非結晶構造の固体ベンゼンによるものである一方、ATR-FUV のスペクトルは結晶構造の固体ベンゼンによるものであると考えられる。そこで結晶ベンゼンの構造に関する文献³を基に計算モデルを製作し(図 2)、計算結果と実験結果を比較した。

また $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移のバンドは試料セルの冷却に伴い、強度が減少した(図 3)。強度減少の理由について、冷却によって試料中のベンゼン分子間の距離が小さくなり、電子状態が変化したためであると考えた。液体状態におけるベンゼン分子は、会合して T 型スタッキングや $\pi-\pi$ スタッキングと呼ばれる配置をとる⁴。そこで 2 種類のベンゼン二量体の計算モデル(図 4)について、分子間距離を減少させた場合に計算スペクトルがどのように変化するかを調べた。計算条件は、CAM-B3LYP / aug-cc-pVDZ (一部関数省略)で行った。計算結果(図 5, 6)において、分子間距離の減少と共に 5.5 ~ 8.0 eV における電子遷移の振動子強度の合計値が減少した。T 型スタッキングでは 5.0 Å と比べて 4.0 Å のときは 7%、 $\pi-\pi$ スタッキングでは 3.4 Å と比べて 3.0 Å のときは 4% 減少した。二量体の計算結果は、実験で観測されたバンド強度の減少を再現しておらず、その原因についても考察した。

【参考文献】

- 1 : Makoto Shiho, *J. Phys. Soc. Japan.*, **43**, **2**, 2105-2106 (1977)
- 2 : Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1-25 (2012)
- 3 : E.G.Cox, *Reviews of Modern Physics*, **30**, **1**, 159-162 (1958)
- 4 : Georgia B. McGaughey et al. *J. Biol. Chem.* **273**, 15458-15463 (1998)

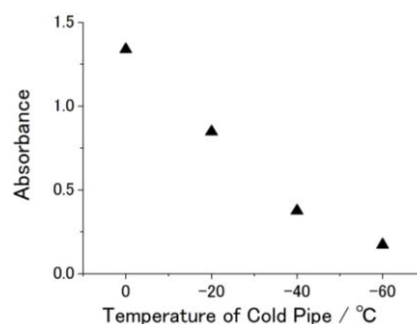


図 3. 温度変化に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移のバンド強度の変化

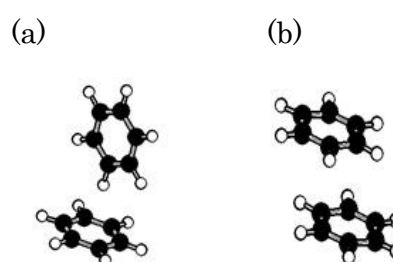


図 4. ベンゼン二量体の計算モデル
(a) T型スタッキング
(b) $\pi-\pi$ スタッキング

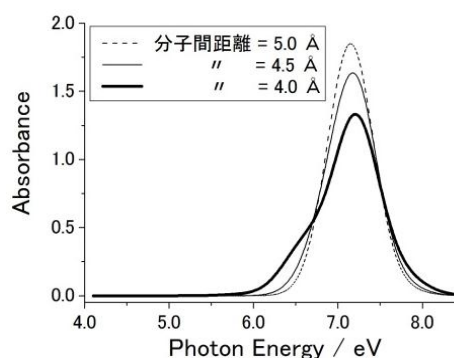


図 5. 分子間距離を減少させた T 型スタッキングの計算スペクトル

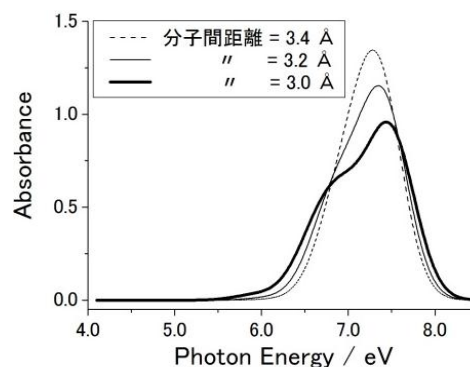


図 6. 分子間距離を減少させた $\pi-\pi$ スタッキングの計算スペクトル

2P054

アルギン酸-イミダゾール複合体の分子ダイナミクスとプロトン伝導性
(金沢大院・自然) ○近井琢磨, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

Molecular Dynamics and Proton Conductivity in Alginate-Imidazole Composite

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.)

○Takuma Chikai, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

高分子とイミダゾールの複合体で、高いプロトン伝導性をもつ膜が報告されている。その一つとして、生体高分子のアルギン酸 (AA) とイミダゾール (Im) 分子から成る複合体は無水の高プロトン伝導性膜になると期待されている。アルギン酸は安価なポリマーで、生物分解性と生体親和性といった特徴を持ち、AA-Im 複合体は環境にやさしい材料である。さらに、373 K 以上の高温で熱安定性を示す。AA-Im 複合体 (AA-xIm) のうち、アルギン酸が有する一つのカルボキシ基とイミダゾールのモル比が 1 : 2 となる複合体 (AA-2Im ; Fig. 1) では、400 K 付近で $\sim 10^{-3}$ S/cm の高いプロトン伝導性を示すことが報告されている^[1]。

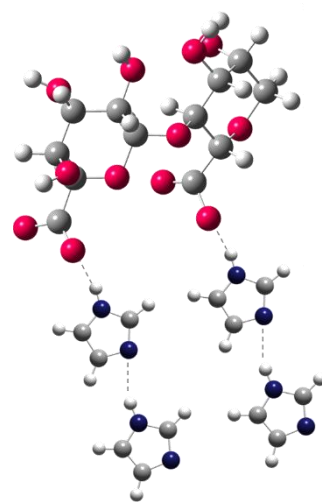


Fig.1. AA-2Im の分子構造.

AA-Im 複合体のプロトン伝導には、イミダゾールの再配向運動が関与していると思われ、その伝導機構は、水素結合を通して分子から隣接する分子にプロトンが移っていく Grotthuss 機構であると考えられている。しかし、プロトン移動に関する AA-Im 複合体の分子運動の詳細な情報は得られていない。

そこで、本研究では固体 ^2H NMR を用いて、AA-Im 複合体におけるイミダゾールの運動性を調べ、イミダゾールの分子運動とプロトン伝導との関係を明らかにすることを目的とした。

【実験】

AA-xIm において $x=1$ 及び 2 となるように混合した試料 (AA-1Im , AA-2Im) について、電気伝導度を測定した。また、Im の炭素部分に結合した水素を重水素化した Imd_3 について上記と同様に $x=1$ 及び 2 で混合した試料 (AA-1Imd₃ , AA-2Imd₃) について、固体 ^2H NMR の測定を行った。 ^2H NMR の測定は分光器 JEOL ECA-300 を用いて、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。スペクトルは四極子エコー (QE) 法及び Quadrupolar Carr-Purcell Meiboom-Gill (QCPMG) 法で測定した。スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定は飽和回復法と反転回復法を用いた。

【結果と考察】

Fig.2 に AA-2Im における電気伝導度のアレニウスプロットを示す。AA-1Im の電気伝導度は 412 K で、 10^{-6} S/cm の低い値であったのに対し、AA-2Im は 380 K 付近で、 10^{-3} S/cm に近い値を示した。また、AA-2Im では、およそ 320 K 前後で温度変化の傾きが変化した。AA-2Im の電気伝導度の温

度変化から活性化エネルギーを見積もると、320 K より低温側と高温側で、それぞれ 55 kJ/mol と 17 kJ/mol であった。

Fig.3 に AA-2Imd₃ の QE ²H NMR スペクトルの温度変化を示す。213 K 以下のスペクトルの線形より四極子結合定数 e^2qQ/h と非対称パラメータ η はそれぞれ 180 kHz と 0.07 と見積もられた。253 K 以上では 0 kHz 付近にシャープな成分が観測された。温度上昇に伴いそのシャープな成分の強度は増大し、278 K でシャープな成分のみとなった。

223 K 付近の線形変化は、イミダゾール分子の面内における小角振動運動によるものと考えられる。223 K 付近の線形についてイミダゾールの小角振動を取り入れたシミュレーションを行い、 k_{vib} はその速さを表す。 $10^3 \sim 10^4$ Hz の運動は、QCPMG 法によるスペクトル測定でより顕著に見られる。スペクトルシミュレーションより、253 K 以下の低温でイミダゾールは $\theta = 10^\circ$ の小角振動運動をしていることがわかった。

一方で、253 K 以上の線形におけるシャープな成分は、イミダゾールに等方回転運動に近い運動が起こっていることを示している。中心のピークの線幅が広く、イミダゾールの運動に異方性が少し残っていることがわかる。253 K~273 K の線形変化は、イミダゾールの小角振動運動による成分(vib)と等方回転運動による成分(rot)の足し合わせで説明できる(Fig.4)。Fig.3 の赤線はシミュレーションの結果で、 k_{rot} は等方回転運動の速さを表す。278 K 以上では、温度上昇に伴ってスペクトルの線幅が減少した。線幅から見積もった T_2 の温度変化を Fig.5 に示す。およそ 320 K 前後で T_2 の温度変化の傾きが変化した。これは、電気伝導度の結果とよく一致しており、320 K 前後でイミダゾールの運動性が変化したことがわかる。また、イミダゾールの等方回転運動が AA-Im 複合体における高プロトン伝導に関与していると予想される。AA-2Im の T_2 の温度変化から活性化エネルギーを見積もると、320 K より低温側と高温側で、それぞれ 31 kJ/mol と 6.8 kJ/mol であった。 T_2 より見積もられた活性化エネルギーが電気伝導度による活性化エネルギーよりも低い値を示しているのは、NMR 測定ではイミダゾールの局所的な運動を観測しているのに対して、電気伝導度測定では長距離な範囲の運動を観測しているためと考えられる。

【参考文献】

[1] M. Yamada, I. Honma, *Polymer* **45**, 8349 (2004).

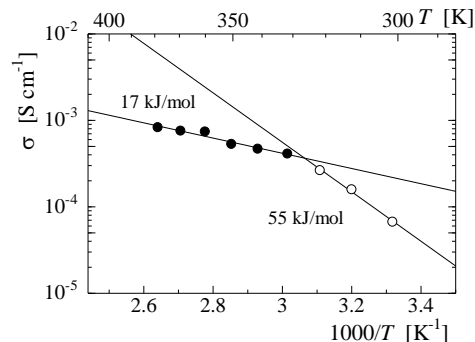


Fig.2. AA-2Im における電気伝導度のアレニウスプロット。

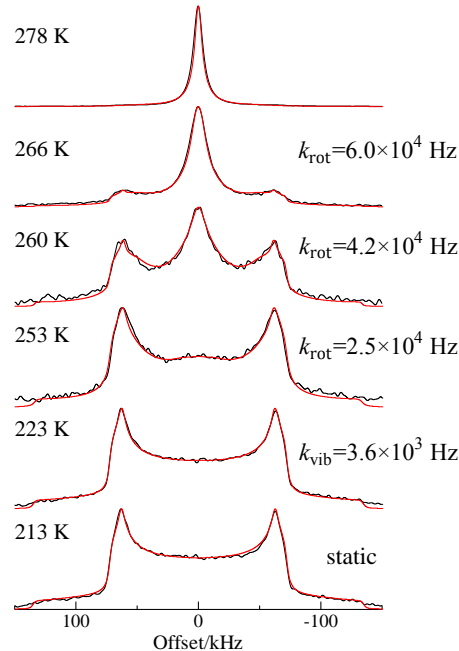


Fig.3. AA-2Imd₃ の QE ²H NMR スペクトルの温度変化。実測(黒線)とそのシミュレーション(赤線)。

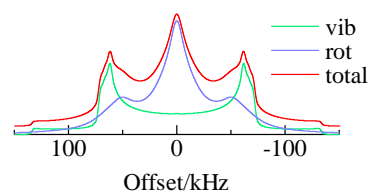


Fig.4. 260 K の QE スペクトルシミュレーション。

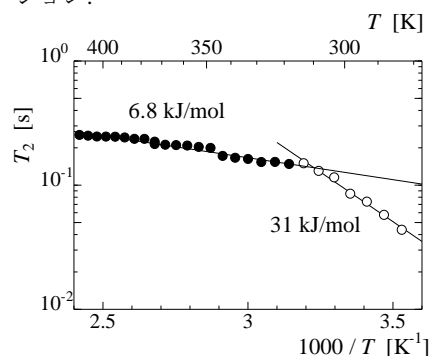


Fig.5. AA-2Imd₃ における T_2 の温度変化。

2P055

酸化亜鉛薄膜への水素分子イオン照射と in-situ 温度可変伝導度測定

(京大院理¹・九大院工²・JST-CREST³)

○中山亮¹, 前里光彦¹, 長岡孝², 有田誠², 北川宏^{1,3}

Hydrogen molecular ion irradiation to zinc oxide thin film and in-situ variable temperature conductivity measurement

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.¹; Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.²; JST-CREST³)

○Ryo Nakayama¹, Mitsuhiro Maesato¹, Takashi, Nagaoka², Makoto Arita², Hiroshi Kitagawa^{1,3}

【緒言】

水素は最も身近な元素の一つであるが、既存の物質の性質を劇的に変える可能性を秘めている。例えば、水素吸蔵金属の Pd は通常は超伝導にならないが、高濃度の水素吸蔵により約 9 K で超伝導転移する。しかし、水素を物質中に自在に導入することは一般に容易ではなく、高い水素圧力を印加するなど特殊な条件が必要であった。また、多量の水素を導入するには長時間を要する場合もあり、さらに水素吸蔵能のない物質に水素を導入するのはほぼ不可能である。

このような問題を解決する方法として、我々はイオン注入法による水素の導入に着目した (図 1)。イオン注入とは、イオンを電圧によって加速して、試料に注入する方法である。通常イオン注入は室温で行われるが、この場合照射した水素が脱離する可能性がある。しかし、低温での水素イオン注入によって水素の脱離を防げば、原理的にはあらゆる物質に水素を自在に導入することが可能であり、さらに in-situ 物性測定を行えば、水素導入による物性変化を定量的に評価できると考えられる。そこで、我々は温度可変の in-situ 物性測定が可能な水素分子イオン照射装置の開発を行った⁽¹⁾。

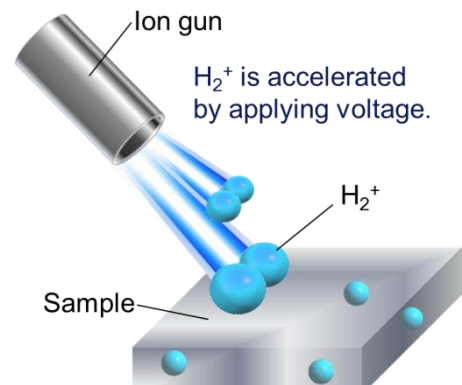


図 1 水素分子イオン照射の概念図

今回、我々は本装置を用いて、室温及び低温での水素分子イオン照射実験と in-situ 電気伝導度測定に成功したので報告する。試料としては酸化亜鉛の薄膜を用いた。酸化亜鉛は n 型半導体であり、大きなバンドギャップ (約 3.3 eV) を持つ。透明電極材料への応用が期待され、その光学特性や導電性の制御に向けて精力的に研究がなされている。また、水素雰囲気下でのアニールや水素イオンの照射により伝導性が向上することも知られている⁽²⁾。しかしながら、水素イオン照射の影響を in-situ 測定で調べた報告例はない。そこで、本実験では、温度可変 in-situ 電気伝導度測定によって、水素分子イオンの照射が酸化亜鉛薄膜の物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

【実験】

酸化亜鉛薄膜は RF マグネトロンスパッタ法によって作製した。触針式段差形状測定装置を用いて薄膜の膜厚を測定した。また、薄膜試料の構造を調べるために、水素分子イオン照射前後で in-plane 及び out-of-plane X 線回折(XRD)測定を行った。水素分子イオンの照射および温度可変の in-situ 伝導度測定は、開発した水素分子イオン照射装置を用いて行った。酸化亜鉛薄膜の電気抵抗は、試料の四隅に金を蒸着して電極を作製した後、直流四端子法により測定した。水素イオンの照射量はイオンビームのビーム電流値を測定することで見積もった。

【結果と考察】

膜厚測定の結果から、薄膜の厚みは 182 nm であることが分かった。Out-of-plane XRD 測定ではガラス基板に由来する非晶質ピークと酸化亜鉛に由来する回折ピークをそれぞれ観測した。

In-plane XRD 測定では、酸化亜鉛と金に由来する回折ピークをそれぞれ観測した (図 2)。また、水素分子イオン照射前後で回折ピークに顕著な変化は見られなかった。

室温での水素分子イオン照射による電気抵抗値の変化を図 3 に示す。縦軸が抵抗値、横軸がビーム電流値から見積もった水素分子イオンの照射量である。およそ 2×10^{16} ions / cm² までの水素分子イオンの照射によって電気抵抗値の急激な減少が観測された。また、温度可変の in-situ 電気伝導度測定を行い、水素分子イオンの照射による活性化エネルギーの減少を見出した。

2×10^{16} ions / cm² 以上の水素分子イオンを照射すると、抵抗値がわずかに増加する傾向を示した。さらに、時間経過によって、この増加した電気抵抗値は徐々に減少していくこともわかった。この結果は、ある程度のドーパ量を超えると、それ以上の過剰な水素は酸化亜鉛から脱離してしまうことを示唆している。

(1)中山 他, 日本化学会 第 94 回春季年会 1D3-23

(2) Y. Hayashi, et al., HTM-2007, 2, 517-523 (2007)

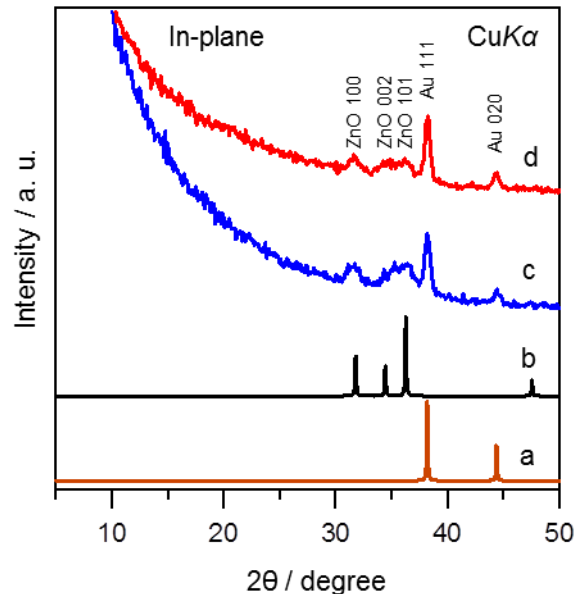


図 2 ZnO 薄膜の面内方向の XRD パターン
(a) Au (simulated)
(b) ZnO (simulated)
(c) 水素分子イオン照射前の ZnO
(d) 水素分子イオン照射後の ZnO

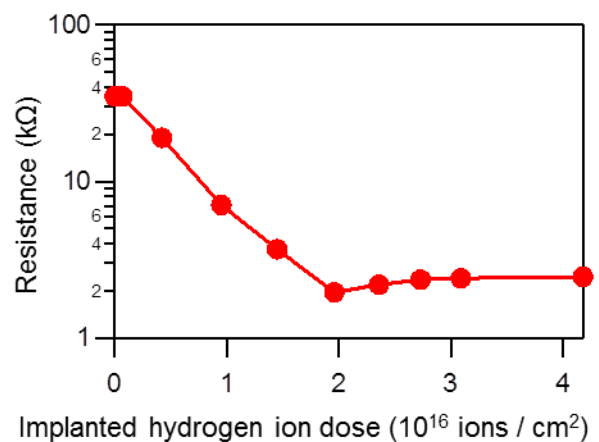


図 3 室温での水素分子イオン照射による電気抵抗変化

2P056

アセトニトリルの固相相転移が溶質分子の 励起状態の安定化と分子内プロトン移動に及ぼす効果

(九大院理¹・千葉工大工²・広大院教育³)

○藤本有紀¹・古川一輝¹・山本典史²・網本貴一³・関谷博¹

Effects of solid-solid phase transition of acetonitrile crystal on the stabilization of the excited state and intramolecular proton transfer in chromophores

(Kyushu Univ.¹, Chiba Inst. Tech.², Hiroshima Univ.³)

Y. Fujimoto¹, K. Furukawa¹, N. Yamamoto², K. Amimoto³, H. Sekiya¹

【緒言】アセトニトリル結晶は 217 K で固相相転移が生じ、低温相と高温相では水素結合ネットワークが著しく変わる(図 1)。したがって、アセトニトリル結晶に溶質分子をドープすると、固相相転移温度の前後で溶媒分子の環境が異なることを利用して、分子間相互作用が励起状態ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかについて調べることができる。今回、溶質分子としてソルバトクロミズムを示す Coumarin 誘導体(Coumarin153:C153)または励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)を示す 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI) を用いた。これらをドープした低温アセトニトリル結晶中の励起状態ダイナミクスについて研究した。

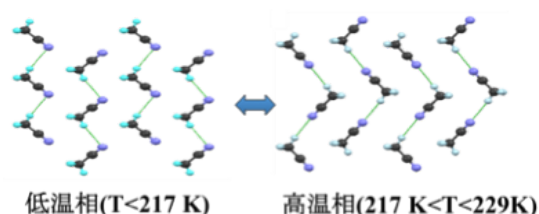


図 1 アセトニトリル結晶の低温相と高温相の構造

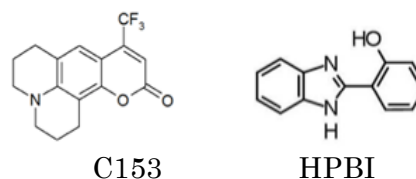


図 2 HPBI と C153 の分子構造

【実験】 C153 (5.0×10^{-7} M) または HPBI (1.0×10^{-5} M) のアセトニトリル溶液を高温相の温度領域でゆっくり冷却し、アセトニトリルを結晶化させた。さらに 77 K に冷却した後、温度を次第に上昇させて蛍光励起 (FE) スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化 (77-230 K) を測定した。

【結果・考察】 アセトニトリル溶液中とアセトニトリル結晶中の C153 の蛍光スペクトルの温度変化を図 3 に示す。アセトニトリル結晶中の 77 K (低温相) の FE スペクトルのピーク (421 nm) は 222 K (高温相) では 5 nm ブルーシフトしている。一方、77 K において蛍光スペクトルのピークは 482 nm に観測されているが、218 K では 532 nm にシフトしている。この結果は、相転移前後で C153 と周囲のアセトニトリルとの分子間相互作用が著しく変化していることを示している。低温相において、温度上昇に伴い蛍光ピークが次第にレッドシフトすること、および 218 K の蛍光スペクトルのレッドシフトが溶液中よりも大きいことから、高温

相の温度領域における C153 の $S_1(\pi\pi^*)$ 状態エネルギーの安定化には、C153 の構造緩和に加えて、C153 と溶媒分子の双極子-双極子相互作用の寄与が大きいと考えられる。アセトニトリル結晶の高温相では、格子定数が大きくなるので、C153 とアセトニトリルの平均分子間距離が長くなる。したがって、分子間相互作用は弱くなると予測される。ところが、 S_1 状態の安定化が顕著に増大している。その理由として、高温相では双極子-双極子相互作用が大きくなるような C153 の配向が可能となるためと考えられる。

図 4 にアセトニトリル溶液中とアセトニトリル結晶中の HPBI の FE スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化を示す。結晶中で観測された FE スペクトルのピークは 331-329 nm に観測されており、殆どシフトが見られない。これらのピークは enol 型の $S_1 \leftarrow S_0(\pi\pi^*)$ 遷移に帰属される。一方、低温相における蛍光スペクトルには、375 nm にピークをもつ紫外蛍光と 441-447 nm にピークをもつ可視蛍光の二重蛍光が観測されている。これらの蛍光は、それぞれ enol 型の $S_0 \leftarrow S_1(\pi\pi^*)$ 遷移と keto 型の $S_0 \leftarrow S_1(\pi\pi^*)$ 遷移による。ところが、高温相 (218-224 K) では、紫外蛍光が消失し、可視蛍光のみが観測されている。HPBI 結晶

の蛍光分光と量子化学計算から、HPBI が非平面構造を取る場合に可視蛍光が観測されることが示されている。アセトニトリル結晶の低温相では、HPBI は非平面構造をとるために励起状態プロトン移動のポテンシャル障壁が存在するが、高温相では平面構造に変わり、ポテンシャル障壁が低下することを示唆している。

本研究から、C153 の S_1 状態の双極子モーメントが大きい (13.9 D) ため、アセトニトリル結晶の固相相転移が、C153 の S_1 状態の安定化に構造緩和と周囲のアセトニトリル分子との双極子-双極子相互作用に大きな影響を及ぼすことが分かった。一方、HPBI の励起状態の電気双極子モーメントが小さい (3.21 D) ため、固相相転移が S_1 状態の安定化に及ぼす影響は小さい。しかしながら、固相相転移に伴い、HPBI の分子構造が非平面構造から平面構造に変わるために、ESIPT に顕著な影響が現れることを明らかにした。

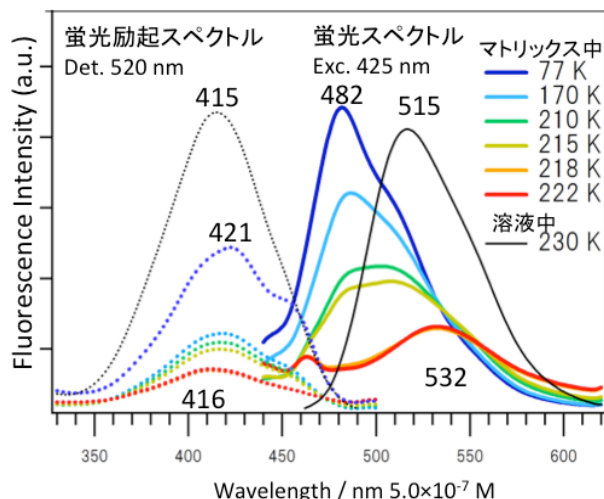


図 3 アセトニトリルマトリックス中の C153 の FE スペクトルと蛍光スペクトル

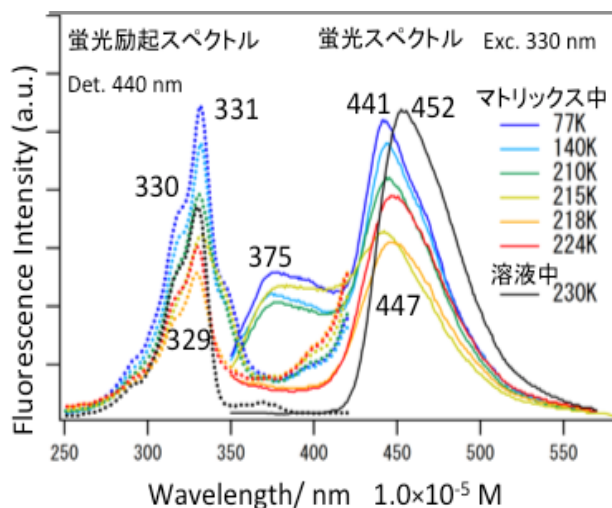


図 4 アセトニトリルマトリックス中の HPBI の FE スペクトルと蛍光スペクトル

2P057

水素結合性低次元磁性体の結晶構造と磁氣的性質
(名市大院シス自然) 藤田 渉

Crystal Structure and Magnetic Properties of Hydrogen-bonded Magnetic Materials with Low-dimensional Structure

(NSC, Nagoya City Univ.) Wataru Fujita

【緒言】層状水酸化銅 $\text{Cu}_x(\text{OH})_yA$ ($A =$ アニオン)は、磁性を担う水酸化銅層と、交換可能なゲストアニオン A が存在する層とが交互に積み重なった層間化合物である。我々は過去の研究により、水酸化銅層の磁性が層間に存在するゲストアニオン A の種類や凝集状態、銅イオン、水酸化物イオン、アニオンの組成比によって多彩に変化することを明らかにしている[1]。本研究では、この物質群の新しい研究展開として、結晶内に存在している水素結合に着目し

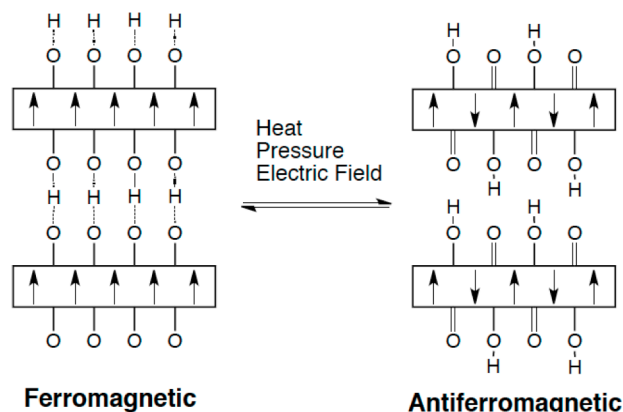


図1. 水素結合性外場応答型磁性体の概念図。

た。水素結合中のプロトンは温度、圧力、電場など外部の状態に対して敏感に応答することが知られている。図1に示すように、水素結合を磁性体内部に導入し、プロトンの状態に応じて、磁性イオン間の磁氣的相互作用が変化させることが可能であれば、環境応答型磁性材料、さらには磁性デバイスへの展開が期待できる。このような観点から、様々な有機アニオン (A) を含む層状水酸化銅の単結晶育成、構造解析および磁気測定を行い、ユニークな構造-磁性相関を示す物質の探索を行った。

【実験・結果】結晶の育成は加水分解法を用いて[2]、次の手順で行った。まず図2に示す有機スルホン酸イオンと酢酸銅を含む水溶液を長時間加温して加水分解を促進した。半日から2日間放置したところ、ブタン

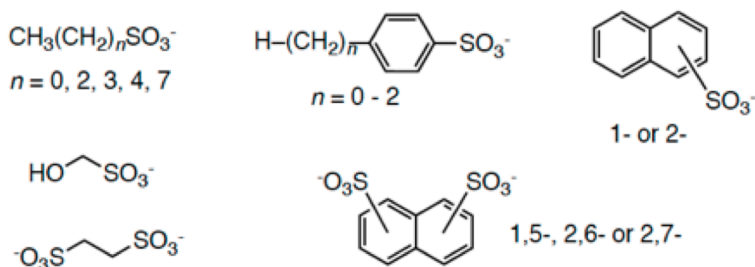


図2. 有機スルホン酸イオン。

スルホン酸($n\text{-BuSO}_3$ 1)、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸($p\text{-MePhSO}_3$ 2)、エチルベンゼンスルホン酸、および1-ナフタレンスルホン酸(1-NpSO₃ 3)、1,5-ナフタレンスルホン酸(1,5-Np(SO₃)₂ 4)の各誘導体について、単結晶の生成が確認された。これらのうち、層状構造を有するいくつかの誘導体について表1に結晶データをまとめた。

図3に4の誘導体の結晶構造を示す。銅イオンと水酸化物イオンからなる無機層とスルホン酸

表 1. 層状水酸化銅誘導体の結晶パラメータ。

アニオン	<i>n</i> -BuSO ₃ 1	<i>p</i> -MePhSO ₃ 2	1-NpSO ₃ 3	1,5-Np(SO ₃) ₂ 4
組成	[Cu ₂ (OH) ₃ 1]•H ₂ O	[Cu ₂ (OH) ₃ 2]	[Cu ₄ (OH) ₆ (CH ₃ CO ₂) (H ₂ O)]3•H ₂ O	[Cu ₆ (OH) ₁₀ (H ₂ O) ₂] 4•4H ₂ O
空間群	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	5.680(4)	15.496(4)	8.1058(6)	5.4529(6)
<i>b</i> / Å	6.052(4)	6.4497(14)	8.5966(7)	8.2990(8)
<i>c</i> / Å	14.558(10)	10.598(3)	15.1429(12)	14.4059(18)
α / °	99.43(3)	90	90.034(4)	79.358(8)
β / °	93.29(2)	97.462(7)	95.059(5)	81.591(9)
γ / °	90.65(2)	90	99.868(5)	68.610(7)
<i>R</i> ₁	0.0684	0.0403	0.0471	0.0347

イオンと水分子からなるゲスト層が *c* 軸方向に交互に積層している様子が伺えた (図 3 (a))。無機層内の原子配列を図 3 (b)に示す。この物質は層状水酸化銅において、しばしば見受けられる Botallackite(Cu₂(OH)₃Cl)型構造とよく似た原子配列を有していた。銅イオン (d⁹, *S* = 1/2) は水酸化物イオンまたは水分子の酸素原子が作る八面体配置の中心に位置していた。歪んだ八面体は稜を共有し合っており、二次元シート構造を形成していた。隣り合う銅イオンの間は2つの酸素原子で架橋されており、これらの酸素原子を介した超交換相互作用により、*S* = 1/2 二次元三角格子磁気ネットワークを形成していると考えられる。

アニオン **4** を含む誘導体の磁氣的性質は高温領域では反強磁性的相互作用が優勢な常磁性を示したが、50 K 付近で χ_p 値に短距離秩序によると思われるショルダーが認められ、さらに 9 K には反強磁性秩序転移を思わせる極大が現れた。今後、熱測定などのさらなる検討が必要である。発表当日は **4** の誘導体の構造と磁性の詳細ならびに、他の有機スルホン酸アニオンを含む層状水酸化銅結晶の性質、さらには水素結合と磁性との連動について議論する予定である。

【引用文献】 [1] W. Fujita et al. *Inorg. Chem.* 35(1996) 1915.; W. Fujita et al. *J. Am. Chem. Soc.* 117(1997) 4563; W. Fujita et al. *Appl. Clay Sci.* 15(1999)281.

[2] W. Fujita et al. *Chem. Asian J.* 7 (2012)2830; W. Fujita et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 86(2013)921.

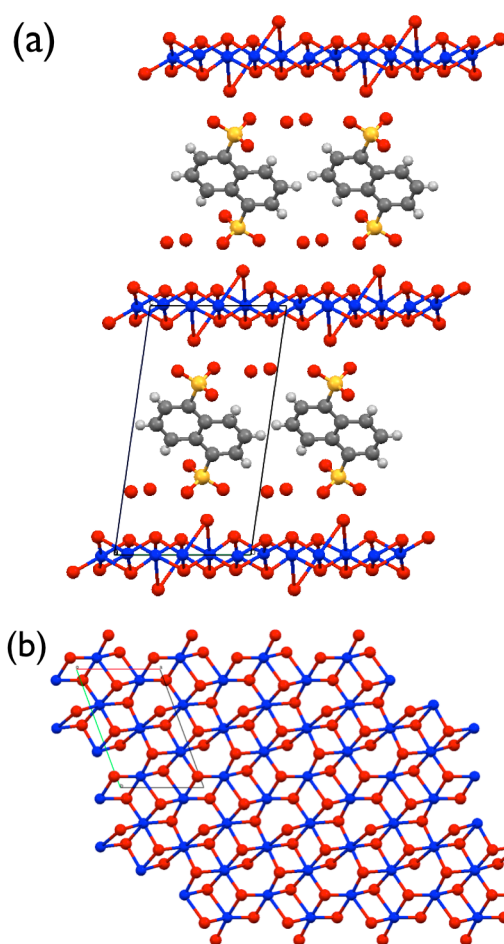


図 3. 1,5-ナフタレンスルホン酸イオン **4** を含む層状水酸化銅の結晶構造。(a) *a* 軸投影図。(b)水酸化銅層内の原子配列。

2P058

メソポーラスシリカに充填したベンゼンの融解挙動

(日大院総合基¹, 大阪大院理²)

○富田夏美¹, 名越 篤史², 藤森 裕基¹

Melting behavior of benzene confined within mesoporous silica

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University¹, Graduate

School of Sciences, Osaka University²)

○Natsumi Tomita¹, Atsushi Nagoe², Hiroki Fujimori¹

【緒言】

多孔性材料は物質の貯蔵や運搬、環境技術への利用が期待されている材料の一つである。その際に、細孔中に封入され、空間を制限された物質は Bulk 状態と異なる物理的性質を示し、融点の低下や転移エントロピーの低下等興味ある物性が報告されている。ベンゼンは単純な低分子であり、熱分析による固液相転移の観測が容易である物質のひとつである。本研究では、固液相転移への細孔封入効果についてより広い知見を得るために、シリカゲル細孔中に充填したベンゼンの融解挙動へのトルエン添加効果を調査した。

【実験】

実験では多孔性物質として、合成した SBA-15(細孔径 16 nm, 12.5 nm, 9.1 nm)およびシグマアドリッチ社製の MSU-H(細孔径 7.1 nm)を用いた。和光純薬工業から購入したベンゼンを精留した後、トルエンをモル組成 x として $(C_6H_6)_{1-x}(C_7H_8)_x$ 二成分系を調製し、試料とした。24 時間 100°C で真空乾燥した多孔性物質に試料を過剰量加えて充填させ DSC 測定を行った。DSC 測定は PerkinElmer 社製の DSC8500 を用いて、昇温速度 10 K min⁻¹、5 K min⁻¹、1 K min⁻¹ で行い、融点はピーク温度の値を昇温速度 0 K min⁻¹ に外挿することで決定した。

【結果・考察】

図 1 はシリカゲル細孔中に充填した $(C_6H_6)_{1-x}(C_7H_8)_x$ 二成分系におけるベンゼンの融点を示す。ベンゼンの融点は、細孔径の低下とともに低下し、どの細孔径においてもトルエン添加量が増加するとともに低下した。これは、凝固点降下により説明することができる。この凝固点降下はトルエンの添加量 (x) に対し一時的依存性を示した。また、細孔径が低下すると

ともに凝固点降下の x 依存性が大きくなることを見出された。図 2 は凝固点降下度から求めたベンゼンの融解エントロピーを示す。ベンゼンの融解エントロピーは細孔径に依存して低下することを見出された。

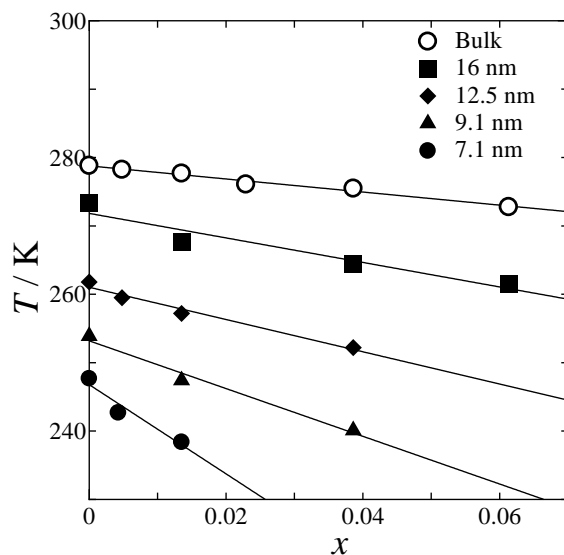


図 1.多孔性物質に充填した $(\text{C}_6\text{H}_6)_{1-x}(\text{C}_7\text{H}_8)_x$ 二成分系におけるベンゼンの融点. (図中の数字は細孔径を示す.)

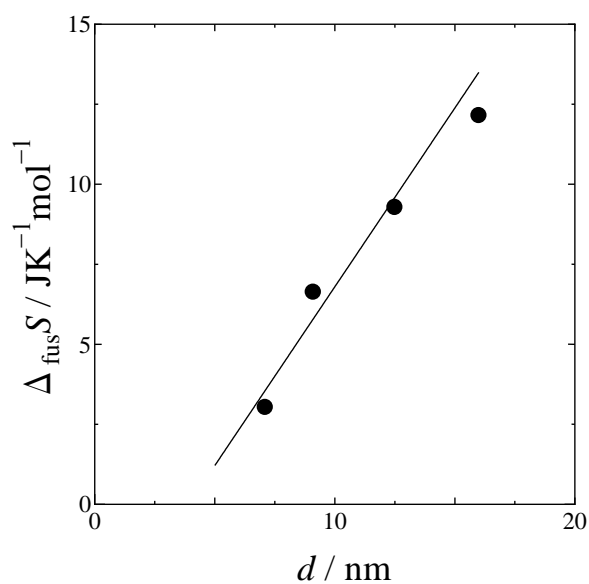


図 2. ベンゼンの融解エントロピーの細孔径(d)依存性.

シアノ環置換ジフェニルポリエンの結晶構造と発光特性

(産総研 電子光技術*, 産総研 ナノシステム**)

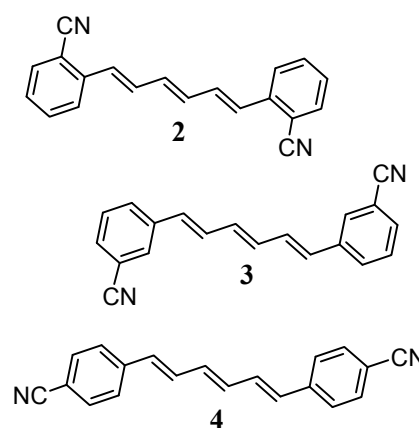
○園田与理子*, 後藤みどり**, 則包恭央*, 阿澄玲子*

Crystal structures and fluorescence emission properties of cyano-substituted diphenylpolyenes (AIST ESPRIT*, AIST NRI**) ○Yoriko Sonoda,* Midori Goto,** Yasuo Norikane,* Reiko Azumi*

有機分子の固体状態における発光特性は光化学的な基礎分野のみならず、新規発光素子等の開発を目的とした応用分野においても多大な興味を持たれ、現在精力的な研究が進められている。しかし固体での光物性発現には励起状態における分子間(軌道)相互作用が強く影響するため、構造物性相関は溶液中よりはるかに複雑であり、なお未解明な点も多い。有機固体における構造物性相関の更なる理解には、ある適当な分子骨格に種々の置換基を導入した一連の分子群を対象とする、結晶構造と発光特性の系統的な研究が必要である。

本研究では蛍光性分子骨格 1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン **1** (図略)のベンゼン環の2,3または4位にシアノ基を対称的に置換した **2-4** について、固体状態での発光特性を調査し、溶液中のデータと比較した。また単結晶 X 線構造解析により各分子の結晶中での分子構造及び配列を明らかにした。これらの結果に基づき、**2-4** の固体光物性と結晶構造の相関を考察した[1]。

2-4 はシアノベンズアルデヒドと 2-ブテン-1,4-ビス(トリフェニルホスホニウム クロライド) の Wittig 反応で合成しトルエンからの再結晶で精製した。再結晶品をアセトニトリルに溶解し溶媒を室温・暗所で蒸散させて X 線構造解析可能な単結晶を得た(**2**: mp 220 °C; **3**: mp 225 °C; **4**: mp 247 °C)。溶液中のスペクトルは高希釈条件下で測定し、固体におけるスペクトル測定は全て微結晶サンプルを用い室温空気中で行った。

TABLE 1. Absorption and fluorescence data of **2-4**

	in methycyclohexane solution			in the microcrystalline state		
	2	3	4	2	3	4
λ_a (nm)	368	357	374	445	431	450
λ_f (nm)	441	428	450	535	469	525
ΔE_{ss} (cm ⁻¹) ^a	4498	4647	4516	3780	1880	3174
ϕ_f	0.73	0.61	0.63	0.007	0.015	0.003
τ_s (ns)	6.4	7.6	7.5	0.67 ^b	1.5	0.55 ^b
k_f (s ⁻¹) ^c	1.2 x 10 ⁸	8.0 x 10 ⁷	8.3 x 10 ⁷	1.0 x 10 ⁷	1.0 x 10 ⁷	5.4 x 10 ⁶
k_{nr} (s ⁻¹) ^d	4.2 x 10 ⁷	5.2 x 10 ⁷	5.0 x 10 ⁷	1.5 x 10 ⁹	6.5 x 10 ⁸	1.8 x 10 ⁹

^aStokes shifts calculated from λ_a and λ_f . ^bIntensity weighted mean lifetimes.^cRadiative rate constants: $k_f = \phi_f/\tau_s$. ^dNonradiative rate constants: $k_{nr} = (1-\phi_f)/\tau_s$.

表 1 に **2-4** のメチルシクロヘキサン中及び固体状態での分光データをまとめた。溶液中での **2-4** の吸収極大波長(λ_a)は **3**→**2**→**4** の順で長波長側にシフトした。量子化学計算 (TD-B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p))により真空中の垂直励起エネルギーを算出したところ、**2, 3, 4** の基底状態 S_0 からの最低遷移エネルギーはそれぞれ 406 nm (最低励起一重項状態 S_1), 387 nm (S_1), 416 nm (S_1)となり、全ての場合で S_1 の主配置は HOMO→LUMO 遷移となった。これらの計算値はメチルシクロヘキサン中の λ_a の実測値と比較的よく一致した。これは **3**→**2**→**4** の吸収の長波長シフトが主にシアノ基のメソメリー(共鳴)効果に起因することを示す。一方、蛍光極大波長(λ_f)も λ_a と同様 **3**→**2**→**4** の順で長波長シフトした。 λ_a と λ_f から算出したストークスシフト(ΔE_{ss})は **2-4** で同様の値であった。蛍光減衰曲線はいずれも単一指数関数で解析可能で蛍光寿命(τ_s) 6~8 ns を与えることから、発光起源は単分子的と考えられる。

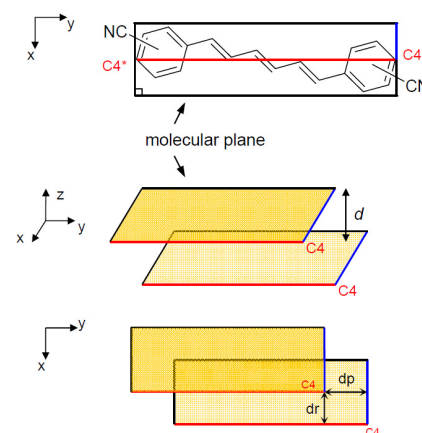
固体での λ_a には **2-4** で大きな差は見られなかったが、 λ_f は **2, 4** では **3** より大幅に長波長に観測された。蛍光減衰挙動は **3** では単純で減衰曲線は τ_s 一成分で解析できたが、**2, 4** ではより複雑で τ_s は多成分となった。以上より **3** の固体発光は単分子由来、**2, 4** の蛍光はエキサイマー由来と帰属される。**2, 4** でより顕著なブロードな蛍光スペクトル形状もこれと矛盾しない。

X 線解析により、**2-4** とも単位格子内には結晶学的に独立な二分子(A, B)が存在することが示された。構造構築にシアノ基の窒素原子とベンゼン環またはトリエンの水素原子が関与する CH \cdots N 水素結合が重要である点はこの結晶でも同様と考えられるが、分子配列は **2-4** で大きく異なっていた。すなわち、A, B の最小二乗分子平面のなす二面角は **2, 4** では 22-58°であるのに対し **3** では 82°と直角に近かった。また、積層する隣接二分子(A と A または B と B)について、分子平面間の距離(d)と分子長軸及び短軸方向へのずれ(それぞれ dp , dr)を表 2 にまとめた。表より **3** では dp , dr ともに **2, 4** での値より明らかに大きいことが分かる。この構造的特徴の相違に起因して、**2, 4** では励起状態での分子間に有効な π - π 軌道相互作用が生じエキサイマー形成に至ったが、**3** では相互作用が小さく単分子的発光が観測されたと考えられる。

TABLE 2. Intermolecular distances and displacements for the nearest stacking molecules in crystals 2-4

	molecule	distance ^a		displacement ^a	
		d	dp	dr	
2	A ^b	3.42	1.02	1.90	
	B ^b	3.45	1.08	1.80	
3	A	3.45	3.68	2.15	
	B	3.02	3.36	3.10	
4	A	3.56	1.17	1.16	
	B	3.43	1.02	1.59	

^aIn Å. ^bCrystallographically independent two molecules.



[1] Y. Sonoda, M. Goto, Y. Norikane, and R. Azumi, *Cryst. Growth Des.*, in press (DOI: 10.1021/cg5009363)

安定ラジカルを対アニオンとして有する
ビオロゲンラジカル塩類の合成と機能性

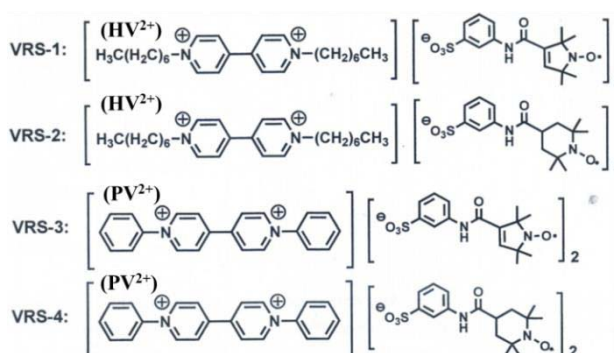
(兵庫県大院物質理) ○川原勇汰・坪 広樹・山田順一・中辻慎一

Preparation and Functionality of Viologen Radical Salts
having Stable Radical as Counter Anion.

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo)

○Yuta Kawahara, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

【序】4,4'-ビピリジンの窒素を4級化したビピリジニウム塩であるビオロゲンは、可逆な酸化還元能を有しており、エレクトロクロミズムを示すことが知られている。当研究室では、新規な複合機能性有機スピン系の開発研究を進めているが、本研究ではその一環として、磁性とともにエレクトロクロミズムを示すことが期待される、安定ラジカル置換ビオロゲン塩類の開発研究を行った。具体的には、



Scheme 1. 本研究で用いたビオロゲンラジカル塩の構造式

カチオン部にビオロゲン骨格を有し、アニオン部にニトロキシドラジカル置換スルフォネートを有するビオロゲンラジカル塩類(VRS1-4, Scheme 1)を合成し、それらの機能性を調べた。

【実験】フェニルビオロゲン(Cl 塩)あるいはヘプチルビオロゲン(Br 塩)とメタ PO カルバモイル置換フェニルスルフォネート(DMAP 塩)あるいはメタ TEMPO カルバモイル置換フェニルスルフォネート(DMAP 塩)との塩交換反応により、ビオロゲンラジカル塩 1-4 を、それぞれ、63 %、96 %、86 %、60 %の収率で合成した。ビオロゲンラジカル塩 1-4 はいずれも、FAB-MS スペクトル(正および負)および元素分析によって確認したが、溶媒に対する溶解性が悪く、X 線結晶構造解析に適した単結晶は未だ得られていない。得られた4種類のビオロゲンラジカル塩類の磁性を SQUID で調べ、エレクトロクロミズム特性についても検討した。

【結果と考察】2種類のビオロゲンラジカル塩 3,4 の磁気的特性を下表に示す。

Table 1. ビオロゲンラジカル塩 3,4 の磁気的特性

Compound	Curie const. (emu K/mol)	Weiss const. (K)	Magnetic Interaction*
3	0.80	-2.18	Antiferromagnetic
4	0.73	-0.46	Antiferromagnetic

*Fitting for Curie Weiss law

SQUID による磁性データから、いずれもキュリー・ワイス型の磁氣的挙動を示すことがわかり、反強磁性的相互作用が観測された。また、磁氣的相互作用の大きさは、PO ラジカル誘導体の方が大きいことが分かった。ビオロゲンラジカル塩 **1,2** の磁氣的特性は現在検討中である。

エレクトロクロミズム特性については、以下のような電気化学セルを作製することにより測定を行った。

測定の結果、VRS**1,2** は電気化学的に不安定であり、良好なエレクトロクロミズム特性を示さなかったが、VRS**1** に比べて VRS**2** の方が大きな色調の変化が観測された。VRS**3** は溶媒に対する溶解性が著しく悪く、エレクトロクロミズム特性を観測できなかった。一方、VRS**4** は電気化学的に比較的安定で、良好なエレクトロクロミズム特性を示すことが分かった。添加剤の TMPD と VRS**4** と

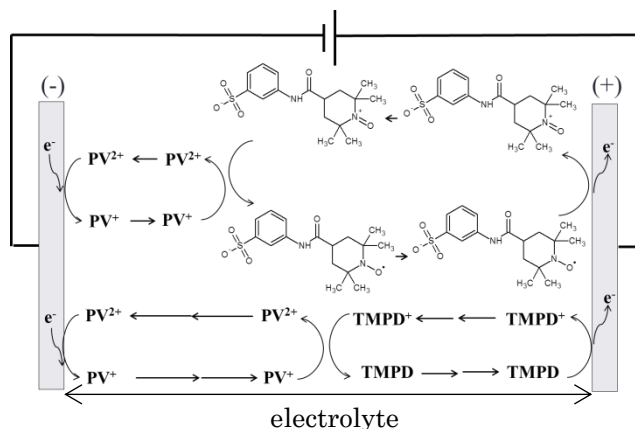


Figure 2. 本研究で用いた ECD セルの構造

の濃度比を最適化することで 62.6% の高い ΔT を示し、それが 0~0.4 V という、エレクトロクロミックデバイスとしては低い動作電圧で示されることが分かった (Table 2)。

Table 2. TMPD と VRS**4** の濃度比による ΔT 値の変化

[TMPD] /[VRS-4]	Wavelength (nm)	T_b (%)	T_c (%)	t_b (s)	t_c (s)	ΔT (%)	Stability*
0.5	580	76.3	34.5	1.9	2.7	41.8	71
0.5	620	75.8	30.2	1.9	2.6	45.6	49
1	580	75.1	31.9	2.7	2.7	43.2	131
1	620	75.1	28.1	2.7	2.7	47.6	81
2	580	75.7	18.3	2.7	2.7	57.4	137
2	620	75.8	15.9	2.7	2.7	59.9	97
4	580	75.3	15.1	2.7	2.7	60.2	82
4	620	75.2	12.6	2.7	2.7	62.6	49
6	The ECDs made in this case were very unstable due to the formation of PV.						—

これらビオロゲンラジカル塩類のエレクトロクロミズム特性の詳細は、当日発表する予定である。

【謝辞】エレクトロクロミズム特性の評価にご協力いただきました国立台湾大学、Kuo-Chuan Ho 教授グループに深謝いたします。