メタ位にメチル基を有するフェニルニトロニルニトロキシドラジカルの

合成と磁気的性質

(広島大院・理 1,広大キラル物性研究拠点 2,広大 IAMR3)

o森田 那月 1, Kseniya Maryunina^{1,2},西原 禎文 1,2,3,井上 克也 1,2,3

Synthesis and Magnetic Properties of Complex with Methylphenyl Nitronyl nitroxide radical

(Department of Chemistry, Hiroshima Univ. ¹, Center for Chiral Science, Hiroshima Univ. ²,

Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ. 3)

Natsuki Morita¹, Kseniya Maryunina^{1,2}, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}, Katsuya Inoue^{1,2,3}
(序)

分子磁性体において、不斉誘導を用いればキラル構造を持つ磁性体の合成は比較的に容易 であるが、自然分割を用いるアキラルな分子を用いたキラル結晶の育成は設計が確立されて おらず現在でも極めて困難である。安定な有機ラジカルであるニトロニルニトロキシドラジ カル(NIT)と M(hfac)₂(M = Transition Metal, hfac = hexafluoroacetylacetonatone)の錯体は 構造設計性の高さと低次元磁性体を構築しやすいことから幅広く研究され Me R

我々はメタ位にメトキシ基を有するアキラルなフェニルニトロニルニト ロキシドラジカル(NITPh)と Mn(hfac)2から得られる結晶が高確率でキラル な空間群を有する一次元鎖状構造の錯体となることを見出した。今回は NITPh のメタ位の置換基をより立体反発の少ないメチル基に変えて合成を 行い、構造や磁性の検討を行った。本発表では NITPh-3-MeMn と NITPh-3,5-MeMn について報告する。



Fig.1 NITPh-Me

【実験】

[NITPh-3-Me 及び NITPh-3,5-Me の合成]



NITPh-3-Me 及び NITPh-3,5-diMe は上記のスキームに従って合成を行った。

[Mn 錯体]

NITPh-3-Me と Mn(hfac)₂ を n-hexane : Et₂O = 30 mL : 1 mL の溶液に当量溶かし、室温 で静置することによって暗緑色針状結晶を得た。

NITPh-3,5-diMeMn も同様の方法で合成し暗緑色針状結晶を得た。こちらの錯体は多形で、n-hexane: CHCl₃ = 30 mL: 1 mL 溶液の場合はブロック状の結晶が得られる。

【磁化率測定】

[NITPh-3-MeMn]

多結晶サンプルを用いて SQUID 磁束計による磁気測定 の結果を示す。2 K における MH プロットは 20 Oe 以上 でヒステリシスが観測された。また、飽和磁化は 3.94 μ_B と見積もられ、Mn^{II}(*S* = 5/2)と NITPh-3-Me(*S* = 1/2)の スピンが反強磁性的に相互作用していた場合の 4 μ_B と良 い一致を示した。

1000 Oe での $\chi_M T - T \sigma_P > 5 30 \text{ K}$ から 300 K の範 囲において Heisenberg quantum-classical approximation を用いて Fitting を行った結果、 $J = -553 \text{ K}, J' = 0.067 \ge 1000 \text{ K}$ 見積もられた。このことからも分子内 で強い反強磁性的相互作用が働いていることが示唆され、 分子間の相互作用は極めて弱いことが考えられる。

10 Oe での FC-ZFC(Field-cooled Zero—field-cooled)測 定より磁化率は 10 K から急激に上昇し 3.5 K で極大を持 ち、その後急激に減少した。10 Oe での FC-ZFC 測定では 5 K 以下の磁化率に差はないが、50 Oe の場合では 5 K 以



下の挙動に違いが見られた。この結果は MH プロットの結果と一致している。

[NITPh-3-MeMn]

針状結晶について多結晶サンプルの磁気測定を行った。 2 K における MH プロットは飽和磁化 3.76 μ_Bと見積もら れ、3-Me と同様に Mn^{II}(*S* = 5/2)と NITPh-3,5-diMe(*S* = 1/2)のスピンが反強磁性的に相互作用していると考えられ る。

10 Oe での FC-ZFC 測定では 3 K 以下で異なる磁気挙動 を示した。この結果より弱強磁性的な相互作用が働いてい ると考えられる。以上より NIT-3,5-MeMn はフェリ磁性体 であると推測される。

当日は各化合物のより詳細な時期構造を説明するととも に置換基による影響も述べる。

- A. Caneschi, D Gatteschi, P. Rey and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3936-3941.
- A. Caneschi, D Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio and R. Sessoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3907-3912



Fig.4 NITPh-3,5-MeMn の(a) MH プ ロット (b) 低磁場側の拡大図(c) FC-ZFC プロット(d)低温側の拡大図

2,2'-ビピリジン-6-イル *t*-ブチル ニトロキシドと 同置換基を有するケトンを用いた希土類錯体の磁性の比較

(電通大院先進理工*, 東北大金研**) 〇金友拓哉*, 野尻浩之**, 石田尚行*

Comparison of the magnetic properties for lanthanoid complexes with 2,2'-bipyridin-6-yl *t*-butyl nitroxide and ketone

(UEC-Tokyo*, Institute for Materials Research, Tohoku University**) O Takuya Kanetomo*, Hiroyuki Nojiri**, and Takayuki Ishida*

[序論]

単分子磁石 (SMM) の研究開発において、結晶場による磁気異方性の制御と、磁性イオン間に 働く交換相互作用の導入が重要とされている。本研究は有機ラジカル (2p スピン) とランタノイ ド(III)イオン (4f スピン) を組み合わせた 4f-2p ヘテロスピン系錯体を対象とする。有機ラジカル 錯体では、配位結合を介した直接的な相互作用が働くため、強い磁気的カップリングが期待でき る。これまでの研究よると、2,2'-bipyridin-6-yl *t*-butyl nitroxide (6bpyNO) は 3d イオンとの間で強い 磁気的カップリングを示した¹。また、Gd^{III} (*S* = 7/2) との錯体 [Gd^{III}(6bpyNO)(hfac)₃] (Gd-6bpyNO) は Gd-nitroxide 間でこれまでで最も強い反強磁性的相互作用を示した²。

本研究では、磁気異方性を有する Tb^{III} (S = 3, L = 3, J = 6) を使用した Tb-6bpyNO 錯体を合成し、 SMM 性能を調査した。対応するケトン錯体 Tb-6bpyCO の SMM 性能と比較することにより、配 位子にあるスピンの役割を調査することができる。また、本研究では $\Delta(\chi_m T)$ 法を使用して、 Tb-6bpyNO 錯体における Tb^{III} と 6bpyNO 間の反強磁性的相互作用を明らかにした。 [実験]

6bpyNOとRE^{III}(hfac)₃·2H₂O (Ln = Tb, Y) の錯形成により [RE^{III}(6bpyNO)(hfac)₃] (**RE-6bpyNO**) を得た (Figure 1a)。また、ニトロキシドをケトンに置換した 2,2'-bipyridin-6-yl *t*-butyl ketone (6bpyCO) を配位子とする [Tb^{III}(6bpyCO)(hfac)₃] (**Tb-6bpyCO**) を合成した (Figure 1b)。これらは 単結晶 X 線構造解析により同定された (Figure 1)。磁気的相互作用を理解するために、直流磁化 及び直流磁化率測定を行った。SMM 性能を評価するために、交流磁化率測定及びパルス磁化測定 を行った。



Figure 1. X-ray structures of (a) **Tb-6bpyNO** and (b) **Tb-6bpyCO**. Structural formulas of 6bpyNO and 6bpyCO are also shown.



Figure 2. (a) Temperature dependence of $\chi_m T$ for **Tb-6bpyNO** (red circle), **Y-6bpyNO** (green square) and **Tb-6bpyCO** (blue triangle), measured at 5000 Oe. (b) Temperature dependence of $\Delta(\chi_m T)$.

[結果と考察]

本研究で得た錯体はすべて同形であった (monoclinic, $P2_1/c$)。**Tb-6bpyNO**, -**6bpyCO** 及び **Y-6bpyNO**の直流磁化率測定の結果を図 2a に示す。**Tb-6bpyNO**の $\chi_m T$ は温度を下げるにつれて減 少した。これは Tb-ラジカル間の磁気的カップリングの他に Tb^{III}の結晶場分裂による効果や分子 間カップリングの効果が含まれている。そこで、 $\Delta(\chi_m T) = (\chi T)_{\text{Tb-6bpyNO}} - (\chi T)_{\text{Y-6bpyNO}} - (\chi T)_{\text{Tb-6bpyCO}} を$ 温度に対してプロットした。右辺第二項は分子間のラジカル-ラジカル相互作用の影響を含み、第 $三項は Tb^{III} 単イオンの磁気異方性を含む。そのため、<math>\Delta(\chi_m T)$ は Tb^{III} と 6bpyNO 間に働く交換相互 作用を表すと考えられる。 $\Delta(\chi_m T)$ 温度変化を Figure 2b に示す。Tb-6bpyNO 間に比較的強い反強磁 性的相互作用が働いていることが示された。10 K 以下で見られる $\Delta(\chi_m T)$ 増加は Tb-6bpyNO と Tb-6bpyCO 間の結晶場のわずかな違いによるものと考えられる。

Tb-6bpyNO と-6bpyCO の交流磁化率を、バイアス直流磁場0と2000 Oe において測定した (Figure 3)。Tb-6bpyNO は SMM に特徴的な磁気緩和を示したが、Tb-6bpyCO は示さなかった。 Tb-6bpyNO はパルス磁場を用いた1.6 K 以下の磁化測定において磁気ヒステリシスを見せた。両 化合物の結晶構造解析より、Tb^{III}の結晶場は似た環境である。したがって、Tb^{III} と配位子の間の 交換相互作用の有無が SMM 性能の違いを与えている。この測定温度領域において Tb-6bpyNO は 比較的強い磁気カップリングを持つために、全スピン量子数が半整数とみなすことができる。す なわち、基底スピン状態が縮重する Kramers 二重項の性質が現れたと考えられる。



Figure 3. Ac magnetic susceptibilities for **Tb-6bpyNO** at applied dc bias fields of (a) 0 Oe and (b) 2000 Oe and for **Tb-6bpyCO** at applied dc bias fields of (c) 0 Oe and (d) 2000 Oe.

参考文献) (1) K. Osanai et al. J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 14008. (2) T. Kanetomo and T. Ishida, Inorg. Chem. **2014**, 53, 10794. (3) T. Kanetomo et al. Inorg. Chem. Front. in press (doi: 10.1039/c5qi00098j).

新規アクセプター性配位子を用いた 銅錯体の構造と発光挙動

(神戸大院理)○岡井光信,高橋一志,内野隆司,持田智行

Crystal structures and optical properties of copper complexes composed of novel acceptor ligands (Kobe Univ.) oMitsunobu Okai, Kazuyuki Takahashi, Takashi Uchino, Tomoyuki Mochida

【緒言】

銅(I)錯体はりん光と熱活性化遅延蛍光に由来する 高い発光量子収率を示し、幅広い分子設計が可能であ ることから、発光材料への応用が期待されており、近 年盛んに研究されている。一方、d⁹電子配置の銅(II) 錯体は通常発光を示さない。そこで本研究では、銅(I) 錯体中での電荷移動により発光特性を制御すること





を考え、新規アクセプター性配位子 L₄₄ (Fig. 1)を設計し、L₄₄ とヨウ化銅(I)からなる錯体の合成を試みた。得られた錯体に関して単結晶 X 線構造解析、DSC、IR スペクトル、磁化率、発光スペクトルを測定したところ、ピリジン環の回転運動を示唆する構造転移と、発光特性のON/OFF がカップルする特異な相転移を示すことが分かったので報告する。

【実験】

配位子 L_{44} は、4,4'-ジピリジルケトンとマロノニトリルをイソプロパノール中での脱水縮合 により合成した。銅錯体1は、H字型セルを用い、ヨウ化銅(I)と配位子 L_{44} のそれぞれアセト ニトリル溶解を拡散させることで黒色ブロック状結晶として得た。単結晶 X 線構造解析には Bruker APEX II Ultra を用いた。磁化率測定は Quantum Design MPMS-XL を用いて 10–300 K の 温度範囲で行い、発光スペクトル測定には JASCO FP-6600 Spectrofluorometer を用いて 78–290 K の温度範囲で行った。

【結果と考察】

錯体1はヨウ化銅と配位子L44の拡散法により、黒色ブロック状結晶として得た。273Kで

錯体 1 の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 晶系は正方晶、空間群は $P4_2/mnm$ であり、格子 定数は a = 7.4824(5)、c = 27.365(3) Å であった。 結晶構造は銅二原子、ヨウ素二原子からなる二 核ユニットを配位子 L_{44} が架橋配位した一次元 鎖状配位高分子[{ $Cu_2(\mu-I)_2$ }(L_{44})₂]であることが 分かった (Fig. 2)。この一次元配位高分子は c 軸 方向へ互いに直交して積層していた。また、錯 体中の配位子 L_{44} の 4-pyridyl 部位には互いに直 交した位置に等価に存在するディスオーダーが 存在した。配位子の結合長の比較を行ったとこ



Fig. 2 The crystal structure of **1**. All disordered atoms are shown.

ろ、錯体 1 中の配位子 L_{44} の C=C 二重結合の結合長は 296 K で 1.341 Å であり、中性状態の 値に相当していた。また、室温で IR スペクトルを測定したところ、C=N 伸縮に対応する吸収 が 2230.3 cm⁻¹に見られたため、錯体 1 中の配位子 L_{44} は中性状態であり、銅イオンは一価で あることが明らかとなった。90 K で単結晶 X 線構造解析を試みたが、超格子反射のため結晶 構造を解くことができなかった。そこで超格子の温度依存性を確認したところ、213 K 未満で 何らかの転移が起こっていることが示唆された。さらに、DSC 測定の結果も何らかの転移を 支持していた。金属一配位子間の電荷移動転移の可能性を明らかにするために、磁化率の測 定を行ったところ、10–300 K で $\chi_M T$ の値がほぼ 0 であった。従って錯体 1 中の配位子 L_{44} は 中性、銅イオンは一価のままであり、電荷移動転移はないことが分かった。一方、転移を繰 り返しても結晶の質に変化がなく可逆であるため、大きな構造変化を伴わない配位子 L_{44} の 4-pyridyl 部位の回転運動に関連する転移である可能性が示唆された。現在固体 ¹H NMR の検 討を行っている。

232 nm の励起波長を用いて錯体 1 の発光スペクトルを測定したところ、78 K で約 340 nm と 450 nm に発光極大が観測された (Fig. 3 (a))。発光極大波長における発光強度の温度依存性 を検討したところ (Fig. 3 (b))、温度上昇に伴い発光強度は減少していくが、約 340 nm の発光 は室温でも僅かに観測された。一方、昇温、冷却過程ともに 210 K 以上で約 450 nm の発光極 大が観測されなくなった。約 450 nm の発光の有無が切り替わる温度域と超格子の出現温度が 近いことから、発光挙動と構造転移に関連があると考えられる。つまり約 450 nm の発光過程 は錯体 1 中の配位子 L_{44} の 4-pyridyl 部位の束縛回転に関係していると考えられる。4-pyridyl 部位がディスオーダーしていない配位子 L_{44} 単体の発光スペクトルを測定したところ、室温で 445 nm に発光極大が見られたことから、錯体 1 の約 450 nm の発光は配位子 L_{44} によるものと 考えられ、約 210 K 以上の高温相では 4-pyridyl 部位の束縛回転の存在による無輻射緩和のた め、消光したと考えられる。

臭化銅錯体[Cu₂(µ-Br)₂(L₄₄)₂](2)の単結晶 X 線構造解析からヨウ化銅錯体 1 と同形であることが分かったので、ハロゲン置換効果についても併せて報告する予定である。





 シクロデキストリンに包接されたスピロピランから生成した フォトメロシアニンの分光学的研究
(東農工大院・農,東農工大院・連農)○和田智将,高柳正夫,吉村季織 Spectroscopic studies of photomerocyanine produced from spiropyran included in cyclodextrin
(Graduate School of Agriculture • TUAT, UGSAS • TUAT)
○Tomomasa Wada, Masao Takayanagi, Norio Yoshimura

【序】スピロピラン (SP) の一種 (1,3,3-Trimethylindolino-6'nitrobenzopyrylospiran, Fig. 1) は、フォトクロミズムを示す 無色の化合物である.溶液中で紫外光照射によりフォトメ ロシアニン (PMC, Fig. 1) に異性化して発色する. PMC は、 暗所で熱的にあるいは可視光照射により無色の SP に戻る. 光異性化で生成した溶液中の PMC はソルバトクロミズム を示し、溶媒の種類 (極性と水素結合能) によって吸収極 大波長 (λ_{max}) が変化する[1].また暗所で熱的に SP に戻る 速さにも溶媒依存性があることが見出されている[1].本研 究では、SP を環径の異なる三種のシクロデキストリン (α -CD, β -CD および γ -CD) に包接させた錯体を合成し、紫 外光照射によって CD 内で生成した PMC の吸収極大波長と

外先照射によってCD内で生成したPMCの吸収極大波長と その熱的減衰速度を測定した。得られた結果を溶液での実 験結果と比較することにより、SP-1とPMCの間の異性化反



Fig. 1 Molecular formulas of spiropyran (SP) and photomerocyanine (PMC)

応が CD への包接によりどのような影響を受けるのかを詳細に検討した.

【実験】SP(東京化成製)および α -CD, β -CD, γ -CD(いずれもシクロケム製)は、いずれ も入手したまま用いた.各 CDの水溶液(0.01 mol/L)50 mL と、各種溶媒(Cyclohexane, Methanol, Acetonitrile)に溶かしたSP溶液(0.001 mol/L)5 mL を混合し、超音波(120 W) で 60 分間処理した.沈殿として得られた包接化合物を吸引濾過し、105 ℃の恒温乾燥機 中で 12 時間乾燥させた.この包接化合物に波長 365 nm,強度 1274 μ W/cm²の紫外光(ア ズワン,SLUV-6)を照射して,CD 中のSPをPMCに変化させた.発色した包接化合物(CD に包接された PMC)の拡散反射スペクトルを、紫外可視近赤外分光光度計および積分球 ユニット(JASCO, V-570 および ISN-470)により測定した.得られたスペクトルは、ク ベルカームンク変換により吸光度表示のスペクトルとした.次に、紫外光照射により生成 した PMC の吸収強度を固定波長で繰り返し測定することにより、熱的減衰を観測した. このとき、温度調節器(ペルチェ素子を用いて自作)により試料の温度をさまざまに変化 させ、それぞれの温度での減衰速度を測定した.

【結果と考察】得られた三種の CD 錯体のいずれもがフォトクロミズム(紫外光照射による 発色および可視光照射による脱色)を示すことが確認された.また,紫外光照射により発 色した錯体が熱的に減衰すること(光照射することなく色が消えること)が,肉眼による 観察および固定波長で吸収強度の経時変化を観察することにより確認された.

PMC/CD 錯体と種々の溶媒中の PMC の λ_{max} を Table 1 に示す.溶液中の PMC の λ_{max} は溶媒 との相互作用により変化し,溶媒の極性あるいは水素結合能が強くなるほど短波長側へシフトし, Methanol, Ethanol, Acetonitrile, Acetone, Tetrachloromethane, Cyclohexane 中でそれぞれ 527, 545, 558, 567, 610, 579 と 610 nm であると報告されている[1]. α-, β-, γ-CD 錯体中での PMC の λ_{max} はそれぞれ 546, 596, 564 nm に観測された. これらの比較から CD 中の PMC が感じる極

1D14

性の大きさは α -CD 中で最大であり, γ -CD 中, β -CD 中の順に小さくなっていると考えられる.

Fig. 2 に 50 °C での Methanol 溶液中, β-CD 包接 錯体中の PMC の λ_{max} での吸光度の減衰曲線を示す. PMC の SP へのは半減期は Methanol 中でおよそ 60 sec, β-CD 中ではおよそ 2550 sec ほどであった. 溶 液中での PMC の減衰速度は,極性または水素結 合能が大きいほど遅くなることが報告されてい る[1]. 一方, λ_{max} が Methanol < β-CD なので, PMC が感じる極性は β-CD 中のほうが小さい. β-CD 中 の PMC が小さな極性を感じながらもゆっくりと 減衰するのは,溶液中と CD 中との差によるもの、 すなわち CD による立体障害のためだと考えら れる.

PMC から SP への熱的な戻りの反応の速度の温 度依存性を 20-70 ℃, 10 ℃刻みで測定し、アレ ニウスプロット(Fig. 2)の傾きから反応障壁の 高さを求めた. Table 2 に, アレニウスプロット から見積もった SP 包接錯体の反応障壁を示す. PMC→SPの反応障壁の高さはα-, β-, γ-CDの順に 小さくなることがわかった. 溶液の場合, 反応障 壁の高さは PMC の λ_{max} と相関があり、 λ_{max} が短 波長側ヘシフトすると障壁が高くなる.しかし今 回の測定では障壁の高さは PMC-1 が感じる極性 の大きさの大小関係とは一致せず, CD 環の径の 大きさと相関した. すなわち CD 環が小さいほど PMC-1→SP-1 の反応障壁が高くなった. 溶液で は、*A*max が長波長になると(すなわち溶媒の極 性あるいは水素結合能が小さくなると), PMC→ SPの反応は速やかに進むようになり、反応の障 壁は低くなる.しかし CD 中では障壁の高さと λ_{max} の大小の関係は必ずしも一致しておらず, λmax に関係した分子間相互作用よりも CD によ る立体障害の効果のほうが PMCの減衰反応に与 える影響が大きいと考えられる. CD 中の熱的な 反応が受ける効果は,極性あるいは水素結合能で はなくて, 主に立体障害果であることがわかった.

Table 2 Estimated barrier heights ofreverse reaction of PMC

inclusion compl	ex barrier height/J
α-CD	9.3×10 ⁴
β-CD	6.4×10^4
γ-CD	6.0×10 ⁴
	工 光曲光皮体

[1] 柏村翔, 東京農工大学農学府修士論文, 2009.

Table 1 λ_{max} of PMC in various solvents and cyclodextrins

and cyclodextrins	
solvent or host	$\lambda_{\rm max}({\rm nm})$
Methanol	527
Ethanol	545
Acetonitrile	558
Acetone	567
Tetrachloromethane	610
Cyclohexane	579,610
α-CD	546
β-CD	596
γ-CD	564
0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 - 0.1	—β-CD
0	0000 10000 1000
0 2000 4000 6000	8000 10000 1200

time/s Fig. 2 Absorption time shifting of PMC in Methanol and β -C D (50°C)



Fig. 3 Arrhenius plots for the reverse reaction of PMC to SP

第一原理計算による導電性多孔質配位高分子の設計

(京大院・理¹, JST-CREST²) ○小松 徳太郎¹, テイラー ジャレド M.^{1,2}, 杉浦 佑¹, 北川 宏^{1,2}

Design of conducting porous coordination polymer based on first-principles calculations

(Graduate School of Science, Kyoto University¹, JST-CREST²) ○Tokutaro Komatsu¹, Jared M. Taylor^{1,2}, Tasuku Sugiura¹, and Hiroshi Kitagawa^{1,2}

【序】

多孔質配位高分子(PCP)は、金属イオンが多官能配位子で三次元的に架橋された結晶性 材料であり、設計性の高いナノスケールの細孔を有する。PCPは、ガス貯蔵材料[1]、分離 材料[2]、触媒[3]をはじめとする応用が期待され、精力的に研究されてきたが、電気伝導度 は最も高いもので10⁻² S・cm⁻¹オーダーである[4]。一方で、細孔を有しない配位高分子、 あるいは1次元/2次元架橋配位高分子の場合、1S・cm⁻¹以上の高い電気伝導度を示すも のもいくつか報告されている[5]。PCPの電気伝導を妨げる要因を特定し、ドーピングにより 高い電気伝導度を示す PCPの設計指針を得るため、第一原理計算による電子構造解析を 行った。

【モデルと計算方法】

CASTEP ver. 7 [6]を使用して、平面波を基底関数とする密度汎関数法計算を行った。PBE 交換相関汎関数[7]とウルトラソフト擬ポテンシャル[8]を用い、構造最適化の際の平面波の カットオフエネルギーは 300 eV、シングルポイント計算の場合は 380 eV とした。 計算対象とした PCP の結晶構造を図1に示す。金属イオンと配位子の置換、および水素の 付加には Materials Studio を用いた。

構造最適化に際して、スピン配置または配位子の置換基が対称性を低下させる場合を除いて、結晶構造解析で報告されている対称性を保存した。また、格子定数も最適化した。







図 1: 計算対象とした多孔質配位高分子の結晶構造。(a) MIL-140A、(b) MIL-53、(c) MOF-76。金属イオンはそれぞれ Zr⁴⁺、Cr³⁺、Y³⁺である。

【結果と考察】

計算対象とした PCP はいずれも、伝導バンドおよび価電子バンドのバンド幅が 0.2 eV 以下 だった。従って、ドーピングや光照射によりキャリアを生成しても、局在化してしまい、電気伝 導にほとんど寄与しないと予想される。

バンド幅が狭い原因は、配位子と金属イオンのフロンティア軌道レベル差にあることが分かった。以下、MIL-140Aを例として説明する。図2に示すように、価電子バンドの上部は主に配位子の酸素と π 軌道からなっており、中心金属である Zr⁴⁺の成分はほとんど含まれていない。同様に、伝導バンドの下端は1.5 - 2 eV にあり、配位子の π *軌道で構成されている。一方、Zr⁴⁺の 4d 軌道は3 - 4.5 eV にあり、配位子の π *軌道より約 1eV 高いレベルにあるため、混成して幅広い伝導バンドを形成することができない。従って、MIL-140A に導電性を付与するためには、より LUMO レベルの高い配位子を用いるか、Zr⁴⁺より深い空軌道レベルをもつ金属イオンを用いれば良いと考えられる。

当日は、価数の等しい金属イオンおよび配位子で置換した効果についても報告する。



PDOS / states • eV -1

図 2:MIL-140A の部分状態密度。 左から順に、 Zr、 Zr を c 軸方向に梯子状に架橋している酸素、 b 軸方向と[1 1 0]方向に架橋しているテレフタル酸の酸素、 および炭素の寄与。

【参考文献】

- [1] (a) Rowsell, J.L.C. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, *44*, 4670. (b) Matsuda, R. *et al.*, *Nature* 2005, *436*, 238. (c) Chen, B. *et al.*, *Inorg. Chem.* 2004, *43*, 8209.
- [2] (a) Tanaka, D. et al., Angew. Chem., Int. Ed. 2008, 47, 3914. (b) Ma, S. et al., Angew. Chem., Int. Ed. 2008, 47, 4130. (c) Maji, T. et al., Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 3269.
- [3] (a) Maggard, P.A. et al., Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 2553. (b) Wu, C.D. et al., J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 8940. (c)Kitaura, R. et al., Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 2684. (d) Seo, J.S. et al., Nature 2000, 404, 982.
- [4] (a) Kobayashi, Y. et al., Chem. Mater. 2010, 22, 4120. (b) Talin, A.A. et al., Science 2014, 343, 66.
- [5] (a) Givaja, G. et al., Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 115. (b) Kambe, T. et al., J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 14357. (c) Huang, X. et al., DOI: 10.1038/ncomms8408
- [6] Clark, S. J. et al., Z. Kristall. 2005, 220, 567.
- [7] Perdew, J.P. et al., Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865.
- [8] Vanderbilt, D., Phys. Rev. B, 1998, 41, 7892.

スピンクロスオーバーCo酸化物の新しい光励起状態 (東エ大院理工)沖本洋一

Novel photo-excited state in spin crossover cobaltites (Tokyo Institute of Technology) Yoichi Okimoto

【序】 近年、物質にフェムト秒レーザ光を照射し、系に内在する新しい電子相を創成するタイプの研究が盛んに行われている。中でも、ペロブスカイト型マンガン酸化物やスピンクロスオーバー鉄錯体などは、光照射によって電荷・スピンの自由度が相転移を起こすことが知られており、光による電子相制御(光誘起相転移)の典型例として注目されている。我々は現在、このような光誘起相転移の新しい研究対象として、ペロブスカイト型コバルト酸化物に注目している。この系は、Co³⁺イオン中の6個のd電子が結晶場とフント結合の競合により低スピン(t2g⁶)、中間スピン(eg¹t2g⁵)、高スピン(eg²t2g⁴)といった多彩な磁気状態をとる。また、その異なるスピン状態間を温度や圧力などの外部パラメータの変化により異なるスピン状態間の転移を発生させられること(スピンクロスオーバー転移)で注目を集めている物質群である。本講演では、数あるスピンクロスオーバーCo系の中からPro.5Cao.5CoO3を選び、その電子状態を光で制御する我々の試みについて報告する。

【実験】3 次元ペロブスカイト型構造をもつ Pro.5Ca0.5CoO3 は、 $T_c \sim 90$ K で Co³⁺のスピン転移(低スピン⇔中間スピン)をともなう金属絶縁体相転移を発現することで知られている[1]。この系の低スピン状態(30K)においてフェムト秒レーザパルス(λ =800 nm)を照射し、その光励起後の反射率の相対変化を 0.5 eV-2.0 eV の範囲でポンプ・プローブ反射分光法を用いて調べた。励起光は、再生増幅されたモードロック Ti サファイアレーザの基本波(λ =800 nm)を用い、反射率変化を見るプローブ光は optical parametric amplifier (OPA)を用いて 800 nm の光パルスを変換することにより得た。実験に用いた試料は東工大応用セラミクス研究所の伊藤満グループより提供された。

【結果と考察】図1(a)に、Pro.5Cao.5CoO3の0.5 eV-2.0 eVの波長領域における光照射後の反射率の相対変化($\Delta R/R$)の時間プロファイルを示す[2]。光励起後すぐに(~Opsで)、 $\Delta R/R$ はすべての波長で瞬間的に増大しているが、これは光誘起金属相の生成を反映したものである[2]。注目すべきは、その後の $\Delta R/R$ の時間変化の様子が、プローブ波長に大きく依存している点である。0.5 eVでは、光励起後増大した反射率はそのあとゆっくり増大していくが、プローブ光の格子エネルギーが増大していくにつれて、

 $\Delta R/R$ の大きさは徐々に減少 し、かつブロードなピーク構造 が出現し、左側に向かって動い ていくことがわかった。また、 **Δ***R*/*R* の時間変化はおよそ 30ps で変化が飽和してしまうこと も明らかになった。これらのピ コ秒スケールにおける反射率 変化ダイナミクスは、始め試料 表面のみで創られた光誘起金 属ドメインが、図2に描かれ ているように、試料の奥行き 方向に成長していくというモ デルで理解できる。図1(b)は、 そのドメインが奥行方向に伝 播した距離 d^{PI}と電磁気学解析 から計算した $\Delta R/R$ の値の関係 である。また、成長したドメイ ンは d fin=130 nm まで進むと止 まると仮定している。この計算 結果は、d^{PI}が時間とともに増



図1 800 nm のレーザ光照射後の Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃の 反射率の相対変化の時間プロファイル(a)と数値シミ ュレーションの結果(b).



図 2 光励起後の **Pr**_{0.5}**Ca**_{0.5}**CoO**₃ 表面における光誘 起金属相の生成と奥行方向への伝播の様子。

大していると見れば、Δ*R*/*R*の時間プロファイルの形状、変化量および波長依存性を半 定量的に良く説明しており、図2で示されたようなドメイン伝播モデルが妥当である ことを示している。

更に、反射率変化の時間プロファイルは励起光の強度にも大きく依存する。同様の 解析から、そのドメイン成長の速度が励起光の強度増大にともない増大していくこと も分かっており[3]、当日はその加速現象についても言及しつつ、Pr_{1/2}Ca_{1/2}CoO₃で見ら れる光誘起相転移の詳細について議論する。

本研究は、深谷亮、石川忠彦、恩田健、腰原伸也 (以上、東工大院理工)、伊藤満 (東工大応セラ研)の各氏との共同研究である。

【参考文献】

[1] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh, P. Ganguly, M. Oguni, Y. Shimojo, Y. Morii, and

- Y. Ishii, Phys. Rev. B 66, 052418 (2002).
- [2] Y. Okimoto, et al., Phys. Rev. Lett. 103, 027402 (2009).
- [3] Y. Okimoto et al., Phys, Rev. B 83, 161101(R) (2011).

ペリレン単一ナノ結晶のフェムト秒顕微過渡吸収分光 (愛媛大・院理工)〇石橋千英,朝日 剛

Femtosecond transient microspectroscopic study on perylene single nanocrystal

(Ehime Univ.) OYukihide Ishibashi and Tsuyoshi Asahi

【序】

ナノ粒子の光学特性や光物性は、粒子サイズや形状及び周辺環境に強く依存するこ とが知られている。そのためナノ粒子を一つ一つ個別に計測する必要があり、既に高 感度計測が可能な蛍光分光を利用した単一粒子計測が行われている。一方で、観測対 象の制約が少ない過渡吸収分光も、貴金属ナノ粒子を対象に単一粒子計測が行われて いる。我々は、これまでにレーザー発振器のみを光源とした透過型顕微過渡吸収分光 測定装置を構築し、マイクロメートルサイズの有機微結晶の励起状態ダイナミクスの 解明を行ってきた。今回は、回折限界よりも小さな有機ナノ結晶の励起状態ダイナミ クスの測定を可能にするために、後方散乱光を用いた顕微過渡吸収測定装置を構築し、 平均粒径 200 nm のペリレンナノ粒子の測定を行った。

【実験】

光源には、フェムト秒チタンサファイヤ発振器(790 nm、1W、80 MHz)を用いた。発振器の基本波を二つ に分け、一つは BBO 結晶により第二高調波(395 nm) を発生させ、励起光として用いた。もう一方の基本波 は、フォトニッククリスタルファイバーに集光するこ とでフェムト秒白色光を発生させ、観測光として用い た。バンドパスフィルターにより適切な波長に選択し た観測光は、励起光と同軸で顕微鏡に導入し、対物レ ンズ(x60、NA=0.70)によりサンプルに集光した。1 µm 以下の有機微結晶に対して過渡信号の取得を可能にす るために、従来の透過光検出ではなくサンプルからの



散乱・反射した光をアバランシェフォトダイオードとロックインアンプを組み合わせ て検出した(図1)。サンプルのペリレン単一ナノ結晶は、再沈殿法により作製した ペリレンナノ粒子水分散液(平均粒径:200 nm、サイズ分布:100~500 nm)をガラ ス基盤上に100 μL 滴下し、スピンコート(2000 rpm、60 s)することにより作製した。 【結果と考察】

ペリレン結晶の励起状態緩和過程を詳細に 議論するために、粒径が約1µmのペリレン単 一微結晶の観測波長 630 nm および 690 nm に おける過渡散乱信号の時間変化を測定した(図 2)。観測波長 690 nm における時間変化は、 装置の応答関数で信号が現れ、1.7 ps の時定数 で回復し、一定成分を示した。一方、630 nm における信号は、1.6 ps の時定数で単調減衰を 示し、励起後 15 ps 以降では一定成分を示し た。ペリレン微粉末の過渡拡散反射測定の結 果を考慮すると、本実験で得られた約 1.6 ps の時定数は、ペリレン結晶の free exciton から self-trapped excition (エキシマー) への緩和に帰属できる。



図 2. 観測波長 630 nm 及び 690 nm におけるペリレン単一ナノ粒子の過 渡吸光度の時間変化.実線はパルス幅 を考慮したコンボリューション解析 結果を示す.

図3にペリレン単一ナノ結晶の630 nmにおける過渡散乱信号の時間変化を示す。 図中に示す画像は、観測したナノ結晶の暗視野像である。過渡散乱信号は、図2の微結晶の630 nmにおける時間変化と同様に、装置の応答関数よりもわずかに遅れて減衰し、励起後10 ps以降は一定成分を示した。パルス幅を考慮したコンボリューション解析から、この単一ナノ結晶における減衰の時定数は、1.6 psであった。他のペリレンナノ結晶を1粒子ずつ測定した結果、エキシマー生成時間が粒子ごとに異なる傾向がみられた。図4にエキシマー生成時間と励起後20 psにおける過渡信号強度の相関を示す。過渡信号強度が弱い場合、エキシマー生成時間が短くなる傾向がみられた。これは、信号強度が結晶体積に比例すると考えられるので、ナノ結晶のサイズが小さくなるとエキシマー生成が速くなることを示唆している。



図3. ペリレンの単一ナノ結晶における観 測波長 630 nm の過渡散乱信号の時間変化. 実線はパルス幅を考慮に入れたコンボリュ ーション解析結果を示す. 図中の画像は測 定した単一ナノ結晶の暗視野照明像である.



図4. 励起後 20 ps での過渡信号強度 とエキシマー生成の時定数との相関.

共有結合性有機骨格構造(COF)のスピンダイナミクス研究

(新潟大 機器分析セ¹・分子研²・総研大³) 古川 貢¹, 中村 敏和^{2,3}, 陳龍³, 江東林^{2,3}

Spin Dynamics Study of Covalent Organic Framework

(Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.¹ • Institute for Molecular Science² • The Graduate Univ. for Advanced Studies³) <u>Ko Furukawa</u>¹, Toshikazu Nakamura^{2,3}, Chen Long², Jiang Donling^{2,3}

【序】

近年,有機分子を構成要素 とした共有結合性有機骨格構 造(Covalent Organic Framework) が注目を集めている. COFは, ナノスケールの細孔を持った 結晶性の物質であり,触媒能や 光機能といった機能性を示す ことで注目されている.[1]近 年,これらの COF 物質群に, ドナー・アクセプターの概念を 導入することで,光誘起伝導性



物質が開発されている. [2] 現 図 1. 光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF. 在までに、①COF 骨格にドナー・アクセプターを導入した COF(*M*Pc-*X*-COF (*M* = Zn, Ni, Cu, *X* = NDI, PyDI), 図 1), ② 骨格と細孔にドナー・アクセプターを導入した COF(C₆₀@ZnPc-COF, 図 1)の 2 種が開発され、それぞれは光誘起伝導性を示すことが 知られている. [3, 4] これらの光誘起機能性のメカニズムを解明することを目的に、 *M*Pc-*X*-COF (*M* = Zn, Ni, Cu, *X* = NDI, PyDI)および C₆₀@ZnPc-COF の時間分解 ESR を測 定しスピンダイナミクスを調べた.

【実験】

励起レーザーには、Continuum 製 surelite II の Nd:YAG レーザー(355nm)を使用し、 Stanford DG535 パルスジェネレータによって ESR シグナル検出器と同期させた. 励起 レーザーの波長可変は BBO 結晶を利用して行った. 時間分解 ESR は、Bruker E680 スペクトロメーターにて測定した.

【実験結果】

図2に、励起レーザー(700 nm)における ZnPc,および ZnPc-NDI-COF における時間 分解 ESR スペクトルを示した. ZnPc では、ゼロ磁場分裂が観測された.また、スペ

クトルシミュレーションにより, S=1とするこ とで実測を再現できたので、励起3重項と見な せる. 一方で, ZnPc-NDI-COF の場合には, 極 めて線幅の狭い1本の信号が観測された.この 信号は光照射前には観測されていないので、光 励起による信号であることは間違いない. 光励 起後に極めてスピン間距離の長い状態を観測し たことを意味している. つまり, 得られた信号 は光励起後の電荷分離状態を帰属することがで きる.時間依存性は電荷分離状態の減衰を示し ており、これより電荷分離状態の寿命はおよそ 870 µs (80 K)と見積ることができる. アクセプタ ーとして PyDI を使用した ZnPc-PyDI-COF にお いても同様な実験を行った結果, 電荷分離状態 に由来する信号を観測することができ、寿命は 40 µs (10 K)と見積ることができた. このように 大きな寿命の違いを解釈するために、量子化学 計算により最適化構造を調べた.その結果, ZnPc-PyDI-COFでは、ZnPcとPyDIの2面角が 0 度となるが, ZnPc-NDI-COF では, およそ 40 度となることが明らかになった. ドナーとアク セプター間の重なり積分の違いにより寿命が異 なると言え, MPc-X-COF 系は骨格構造を反映し た光誘起伝導性 COF とみなせる.

励起レーザー(700 nm)にて C₆₀@ZnPc-COFの スペクトル. (b) ZnPc-NDI-COF および 時間分解 ESR スペクトルを図 2(c)に示す. この (c) C₆₀@ZnPc-COF の 2 次元時間分解 場合にも, MPc-X-COF 系と同様な線幅の狭い電 ESR スペクトル.



図 2. (a)ZnPc の 1 µs 後の時間分解 ESR

荷分離状態に由来する信号を観測することができた. Cm を導入していない ZnPc-COF では、線幅の狭い信号は観測することができておらず、C60を導入した効果である.

また信号強度の C₆₀の濃度と相関を調べたところ、明確な比例関係にあることも実験 的に示すことができた.従って C₆₀@ZnPc-COF 系は,細孔を利用したドナー・アクセ プター系とみなすことができる.

この他に,現在は中心金属依存性についても同様に調べている.当日は,光誘起 伝導性メカニズムについて、詳細に議論する予定である.

- [1] A. P. Cote *et al.*, *Science*, **2005**, 310, 1166 1170.
- [2] D. Jiang et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 14510 14513.
- [3] S. Jin et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 2017 2021.
- [4] L. Chen et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 9806 9809.

レニウム(IV)単核および混合原子価レニウム(III,IV)二核錯体の 単結晶 ESR スペクトルと電子状態:プロトンー電子同期連動系

(阪市大院・理¹, 東京理科大院・理²)○中川 朋樹¹, 山根 健史¹, 佐藤 和信¹, 杉崎 研 司¹, 神崎 祐貴¹, 豊田 和男¹, 塩見 大輔¹, 吉澤 真², 田所 誠², 工位 武治¹

A study of electronic structures of mononuclear rhenium(IV) and binuclear rhenium(III,IV) complexes in mixed-valence states by single-crystal ESR spectroscopy: Synchronized proton-electron transfer systems

(Grad. Sch. Sci., Osaka City Univ.¹, Grad. Sch. Sci., Tokyo Univ. Sci.²)
○Tomoki Nakagawa¹, Takeshi Yamane¹, Kazunobu Sato¹, Kenji Sugisaki¹,
Yuki Kanzaki¹, Kazuo Toyota¹, Daisuke Shiomi¹, Makoto Yoshizawa²,
Makoto Tadokoro², Takeji Takui¹

【序】

プロトンと電子の同期移動は光合成や呼吸などの生体系の重要な過程でみられ、燃料電池などの電気化学デバイスでも用いられている[1]。しかしその機構は未だ十分には解明されておらず、機構解明のための様々な研究がなされている。その現象に関する多くの研究は溶液系に対して行われており、固体状態の研究はまだ少ない[2]。ビイ



図1 レニウム(IV)単核錯体1およびレ ニウム(III,IV)二核錯体2

ミダゾレート金属錯体は配位子を介して水素結合を形成することが可能であり、プロトンー電子同期移動のモデル化合物の一例である [3,4]。今回、我々は図1に示したビイミダゾール配位子を有するレニウム(IV)単核(1)および混合原子価レニウム(III,IV)二核錯体(2)の単結晶 ESR スペクトル測定を行い、電子状態を考察した。 【実験】

ESR 測定は、マイクロ波輻射場を静磁場の方向に対して垂直方向、あるいは平行 方向に照射することが可能であるデュアルモード共振器を装着した Bruker BioSpin 社製 ESP300/350 (X-band CW-ESR 分光器)を用いて、ヘリウム温度で行った。温 度制御は、Oxford 社製 ESR910 ヘリウム移送式温度コントローラで行い、単結晶 ESR スペクトルの角度依存性は単軸ゴニオメーターを用いて 3 つの直交する軸それぞれ の周りに単結晶を回転させることにより観測した。ESR スペクトル解析には、 MATLAB のツールボックスである EasySpin(Ver.5.0.2)[5]を利用して磁気的パラメ ータを決定した。 【結果と考察】

X線結晶構造解析の結果、図2に示すよう にレニウム(IV)単核錯体1の単結晶は単斜晶 系で結晶内に二種の異なる分子配向を持ち、 レニウム(III,IV)二核錯体 2 の単結晶は三斜 晶系で反転対称中心を持つ単一の分子配向 のみから形成されていることが分かる。図3 に、ヘリウム温度で観測した錯体1と2の単 結晶 ESR スペクトルを示す。単核錯体1お よび二核錯体 2 のヘリウム温度での単結晶 ESR スペクトルにはレニウム金属の核スピ ン I= 5/2 に由来する 6本の超微細結合分裂 がそれぞれ二種類観測された。単核錯体1に 関しては結晶内の二種の分子配向によるス ペクトルの重ね合わせである(サイト分裂) と考えられる。一方、二核錯体2に関しては 磁気的に非等価な2つのレニウム錯体の重ね 合わせであることを示しており、すなわち極 低温では混合原子価錯体 Re(III)-Re(IV) と Re(IV)-Re(III) の二種類の局在化状態をと ることを直接示唆するものである。二種類の



図 2 X 線結晶構造解析による錯体 1 お よび 2 の単結晶内の分子配向



図3 錯体1および2のヘリウム温度で の単結晶 ESR スペクトル

レニウム錯体の単結晶 ESR スペクトルの角度依存性は、*g* テンソル、超微細結合テンソル、および微細構造テンソルの異方性に由来し、シミュレーションによる ESR スペクトル解析から2つの錯体はどちらも | *D* | 値が 45 GHz 以上という大きな微細分 裂定数を持つことが分かった。

二核錯体 2 における極低温での磁気的に非等価な二種類の ESR スペクトルは温度 の上昇に伴い 18 K以上で合体し、磁気的に区別することが困難となる。これは温度 上昇に伴いイミダゾール配位子を介したプロトン-電子同期移動の速度が上昇し、 ESR 測定で二核錯体 2 の二種類の局在化状態を区別できなくなったためであり、活 性化障壁エネルギーを求めることができた。錯体の磁気的テンソルの量子化学計算の 結果については当日述べる。

【参考文献】

[1] S. Hammes-Schiffer, A. V. Soudackov, J. Phys. Chem. B 2008, 112, 14108–14123.

[2] P. Higel, F. Villain, M. Verdaguer, E. Rivière, A. Bleuzen, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 6231–6234.

[3] M. Tadokoro, T. Inoue, S. Tamaki, E. Fujii, K. Isogai, H. Nakazawa, S. Takeda, K. Isobe, N. Koga, A. Ichimura, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938–5942.

- [4] O. S. Wenger, Acc. Chem. Res., 2013, 46, 1517–1526.
- [5] S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson. 2006, 178, 42-45.