

ピンサー型パラジウム錯体系イオン液体の合成と物性

(山口東理大工*、神戸大院理**) ○舟浴佑典*、金重光貴*、井口眞*、細川仁**、持田智行**

Preparation and properties of ionic liquids comprising cationic palladium pincer complexes

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi*, Kobe Univ.***) ○Yusuke Funasako*, Koki Kaneshige*, Makoto Inokuchi*, Hitoshi Hosokawa**, Tomoyuki Mochida**

【序】 近年、構成要素に金属を含む機能性イオン液体の開発が盛んに行われている。演者らは過去に、分子脱着などの反応性を示す機能性液体の開発を目的として、パラジウムキレート錯体からなるイオン液体を報告した¹⁾。しかし、これらの塩は双極子モーメントの大きいカチオンを含むため、結晶中では二量体を形成しやすく高融点 ($T_m = 62\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$)である。本研究では、イオン液体を構成する分子の双極子モーメントが液体物性に及ぼす影響を明らかにするために、ピンサー型パラジウム錯体をカチオンとする 4 つの塩 (図 1) を合成した。これらの塩は、骨格の形状を保ったまま補助配位子を変化させることができるため、カチオンの双極子モーメントの効果を比較するのに適している。そこで、得られた塩について熱物性および溶媒極性を評価し、構造との相関について検討した。

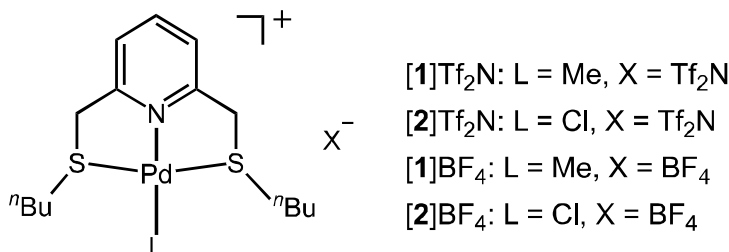


図 1. ピンサー型パラジウム錯体系イオン液体の構造式.

【実験】 2,6-ビス(クロロメチル)ピリジンとブタンチオールを塩基存在下で反応させ、配位子を合成した。この配位子と Pd(cod)(L)Cl (L = Me, Cl)から対応する Cl 塩を合成した後に、LiTf₂N もしくは NaBF₄ とアニオン交換することで目的の塩を合成した。得られた塩について DSC 測定および Reichardt's 色素を用いた溶媒極性測定を行った。[2]BF₄ については、単結晶 X 線構造解析を行った。

【結果と考察】

1. 熱物性

各塩のガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m)、融解エンタルピー (ΔH_m)、融解エントロピー (ΔS_m)を表 1 に示す。[1]Tf₂N、[2]Tf₂N はそれぞれ、室温で濃褐色もしくは橙色の液体として得られ、ガラス転移温度は $-47\text{ }^\circ\text{C}$ ([1]Tf₂N)、 $-23\text{ }^\circ\text{C}$ ([2]Tf₂N)であった。[1]BF₄、[2]BF₄は茶色もしくは橙色の固体であり、それぞれ $73.2\text{ }^\circ\text{C}$ ([1]BF₄)、 $141.5\text{ }^\circ\text{C}$ ([2]BF₄)で融解を示した。融解後の液

体を冷却すると、結晶化せずに $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[1]\text{BF}_4$)、 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[2]\text{BF}_4$)でガラス転移を示した。いずれの場合にも、 $[2]\text{X}$ は $[1]\text{X}$ に比べ高い相転移温度を示した。これは、Cl 配位子を含むカチオン ($[2]^+$)が Me 配位子を含むカチオン ($[1]^+$)より大きい双極子モーメントを持っていることが原因と考えられる。このことは、DFT 計算から見積もったカチオンの双極子モーメント ($[1]^+ : 5.0\text{ D}$, $[2]^+ : 10.9\text{ D}$)とも矛盾しない。

また、 BF_4 塩の融解エントロピーについて比較すると、 $[1]\text{BF}_4$ ($58.5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)、 $[2]\text{BF}_4$ ($62.2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)ともに同程度の値であった。分子形状が類似しており融解エントロピーが同程度であるにもかかわらず、後者の融点が高いのは、 $[2]^+$ の双極子モーメントが大きいために、強い分子間相互作用が形成されていることを反映しているものと推察される。

2. 溶媒極性

Reichardt's 色素を用いて算出した Tf_2N 塩の溶媒極性パラメーター (E^{N}_{T})はそれぞれ 0.51 ($[1]\text{Tf}_2\text{N}$)、 0.46 ($[2]\text{Tf}_2\text{N}$)であった。興味深いことに、 $[1]\text{Tf}_2\text{N}$ のほうがわずかに高極性であり、対応するカチオンの双極子モーメントとは逆の傾向であった。これは、双極子モーメントのより大きなカチオンがアニオンと強いイオン対を形成し、結果として溶媒極性を低下させたことが原因と考えられる。

3. 結晶構造

$[2]\text{BF}_4$ について、 $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ で単結晶 X 線構造解析を行った。パッキング図を図 2 に示す。結晶中ではカチオンとアニオンが b 軸方向に交互に配列していた。また、ピンサー錯体骨格やアニオンからなるイオン性層と、アルキル鎖長からなる非極性層が c 軸方向に交互に並んでいた。カチオンのピリジル水素とアニオン間には弱い分子間接触 (図 2, 点線)が認められたが、 π - π 相互作用やパラジウムキレート錯体系イオン液体で見られたような二量体の形成は見られなかった。

表 1. DSC 測定から求めた各塩の熱力学的パラメーター。

	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (kJ mol^{-1})	ΔS_m ($\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)	T_g/T_m
$[1]\text{Tf}_2\text{N}$	-47				
$[2]\text{Tf}_2\text{N}$	-23				
$[1]\text{BF}_4$	-24	73.2	20.5	58.5	0.72
$[2]\text{BF}_4$	3	141.5	24.4 ^a	62.2 ^a	0.67

^a 固相転移と融解の和

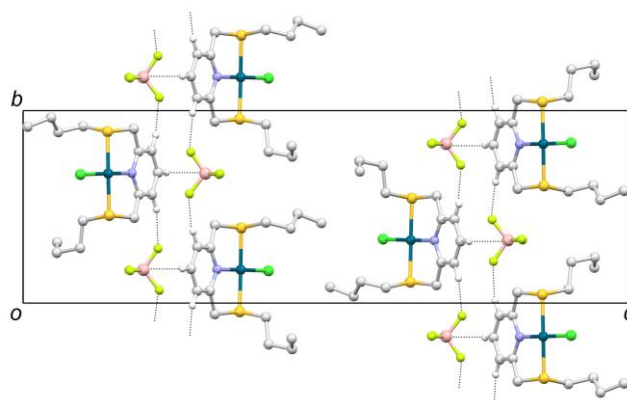


図 2. $[2]\text{BF}_4$ の a 軸投影図 ($-173\text{ }^{\circ}\text{C}$). 点線はカチオン-アニオン間の接触を示す。

【文献】

- 1) H. Hosokawa, Y. Funasako, T. Mochida, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 6864–6869.

2P022

水溶液中の下部臨界温度近傍におけるイオン液体 $[P_{4444}]CF_3COO$ の凝集状態
(千葉大院融合¹, 東農工大院工²) ○二田郁子¹, 森田剛¹, 岡藤亮佳², 大野弘幸², 西川恵子¹

Aggregation of ionic liquid, $[P_{4444}]CF_3COO$, in aqueous solution

near the lower critical solution temperature

(Chiba Univ.¹, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology²)

○Ayako Nitta¹, Takeshi Morita¹, Akiyoshi Okafuji², Hiroyuki Ohno², Keiko Nishikawa¹

【序】

イオン液体(IL)はアニオンとカチオンから構成され、100 °C 以下に融点を有する有機塩である。IL は難燃性、難揮発性といった従来の分子性溶媒では達成できない特異な性質を示すことから、水、有機溶媒に次ぐ、第三の液体として注目されている。また、3次元水素結合ネットワークを形成する水との、“変わりもの同士”の混合系についても、基礎から応用まで多くの研究が行われている。系の性質はILを構成するイオン構造に依存して大きく異なる。中でも温度に依存して可逆的に相溶・相分離するIL水溶液は、新規反応抽出溶媒などとしての利用が期待される。

IL の一種である Tetrabutylphosphonium trifluoroacetate ($[P_{4444}]CF_3COO$)の水溶液は $[P_{4444}]CF_3COO$ のモル分率 $x_{IL}=0.025$, 29.2 °C に下部臨界温度(LCST)を示す (Fig. 1)[1]。本研究は、LCST の臨界点近傍の水/ $[P_{4444}]CF_3COO$ の混合状態について、ゆらぎ[2]の観点から評価することを目的とする。ゆらぎは、粒子分布や濃度の局所的な不均一性を定量的に表現し、混合状態にメソスケールの情報を与える。小角 X 線散乱測定から得られる $I(0)$, 密度測定から得られる部分モル体積および等温圧縮率の3つのパラメータを組み合わせることで得られる[3, 4]。

【実験】

$[P_{4444}]CF_3COO$ は中和反応により合成し、臨界点近傍の $x_{IL}=0.016-0.079$ で $[P_{4444}]CF_3COO$ 水溶液を調整した。これらについて、20, 25, 28 °C で実験を行った。

小角 X 線散乱実験は高エネルギー加速器研究機構にある Photon Factory, BL-6A にて行った。試料セル本体はステンレス製、X 線窓は単結晶ダイヤモンドである。吸収係数はイオンチャンバーおよびフォトダイオードによる入射・透過光強度を同時測定する[5]ことで得た。散乱 X 線の検出器は半導体型2次元検出器 PILATUS 1M (DICTRIS)である。また、当研究室所有の振動管密度計 DMA 4500 および DMA HP (Anton Paar)を用い、密度の濃度および圧力依存性を測定した。測定精度は $\pm 0.00001 \text{ g cm}^{-3}$, 温度は $\pm 0.05 \text{ °C}$ で制御可能である。圧力範囲は 0.1-8.0 MPa で、1.0 MPa おきに測定した。

【結果と考察】

小角 X 線散乱測定より得られた散乱強度 $I(s)$ を、関数フィッティングにより散乱パラメータ $s=0$ へ外挿することで $I(0)$ の値を得た。Fig. 2 は 28 °C の散乱プロファイルである。臨界濃度近傍

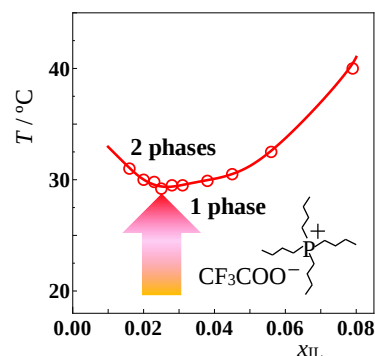


Fig. 1 Phase diagram of ionic liquid, $[P_{4444}]CF_3COO$ aqueous solution and the ion-structure of $[P_{4444}]CF_3COO$.

$x_{IL} = 0.025$ において、 s の小さい領域で $I(s)$ は大きく立ち上がりを示し、水/[P₄₄₄₄]CF₃COO 混合系の不均一性が增大していることを示した。

部分モル体積および等温圧縮率は、密度の測定データを濃度および圧力について微分することで得た。これらのパラメータから算出した密度ゆらぎを Fig. 3 に示す。得られた密度ゆらぎは、[P₄₄₄₄]CF₃COO と水を区別しない粒子分布の平均からのズレを表現している。 $\langle(\Delta N)^2\rangle/\bar{N}$ と定義され、粒子数 N について Δ は平均からの差、上付きバー(̄)は平均を表わす。臨界点近傍で著しく増大、相分離に向かって[P₄₄₄₄]CF₃COO の凝集していることが分かった。IL は水の 30 倍以上大きな部分モル体積を示す。凝集による粒子分布の不均一性に強く影響し、密度ゆらぎの値が非常に大きくなると考えられる。

さらにゆらぎは、Kirkwood-Buff のパラメータ[6]を用いて、[P₄₄₄₄]CF₃COO、水それぞれに注目した、個々の密度ゆらぎ $\langle(\Delta N_i)^2\rangle/\bar{N}_i$ (i = [P₄₄₄₄]CF₃COO または水(W))に分けることができる[7]。Fig. 4 に示した 28 °C の個々の密度ゆらぎから、[P₄₄₄₄]CF₃COO よりも水の方がゆらぎが 10 倍以上も大きいことが分かった。これより、[P₄₄₄₄]CF₃COO は多くの水を伴って凝集していると考えられる。実際、相分離後の[P₄₄₄₄]CF₃COO -rich 相には、[P₄₄₄₄]CF₃COO 1 イオンペアに対し水 7-14 分子が存在していることが報告されている[8]。当日は部分モル体積の詳細な解などを加え[9]、[P₄₄₄₄]CF₃COO と水の相互作用を含めて混合状態の議論を行う。

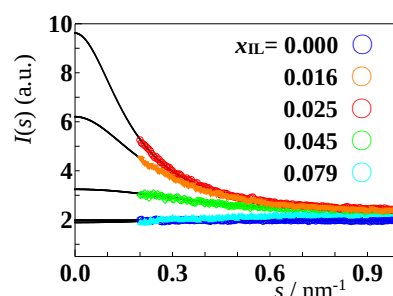


Fig. 2 The SAXS profile at 28 °C. $I(0)s$ are extrapolated values using fitting curves (solid lines).

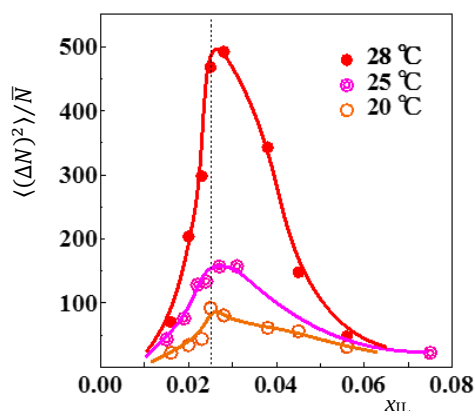


Fig. 3 Density fluctuation of [P₄₄₄₄]CF₃COO aqueous solution at 20, 25, and 28 °C. The fluctuation becomes larger with approaching the critical point.

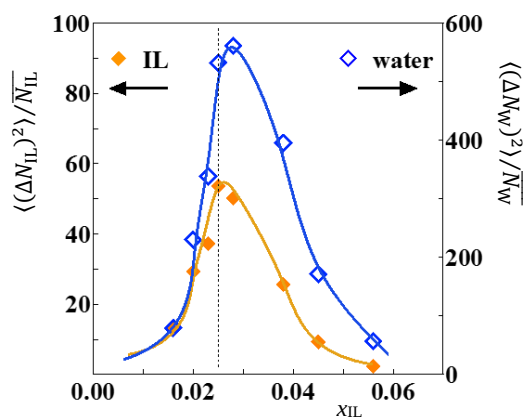


Fig. 4 Individual density fluctuations for IL and water (W) at 28 °C. Water shows inhomogeneity more than ten times larger than that of IL.

References

- [1] Y. Kohno, H. Arai, S. Saita, and H. Ohno, *Aust. J. Chem.*, **64**, 1560 (2011).
- [2] K. Nishikawa and T. Morita, *Mol. Sci.*, **6**, A0054 (2012).
- [3] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, 3004 (1970).
- [4] H. Hayashi, K. Nishikawa, and T. Iijima, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 134 (1990).
- [5] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 791 (2007).
- [6] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **19**, 774 (1951).
- [7] K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 50 (1986).
- [8] Y. Kohno and H. Ohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5063 (2012).
- [9] A. Nitta, T. Morita, S. Saita, Y. Kohno, H. Ohno, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **628**, 108 (2015).

トリメチルアミン-*N*-オキシド水溶液の軟 X 線発光スペクトルおよびその偏光依存性(広島大院理¹, 理研/SPring-8², 山口大院理工³, 広島大 QuLiS⁴)○佐々木 優^{1,2}, 堀川 裕加^{3,2}, 徳島 高², 岡田 和正^{1,2}, 大浦 正樹², 相田 美砂子^{1,4}Soft X-ray emission spectra of aqueous solutions of trimethylamine-*N*-oxide
and their polarization dependence(Hiroshima Univ.¹; RIKEN/SPring-8²; Yamaguchi Univ.³; QuLiS, Hiroshima Univ.⁴)○Yuu Sasaki^{1,2}, Yuka Horikawa^{3,2}, Takashi Tokushima², Kazumasa Okada^{1,2},
Masaki Oura², Misako Aida^{1,4}

【序論】

トリメチルアミン-*N*-オキシド (TMAO) はサメなどの海洋生物内の浸透圧調節物質であることが知られているが, TMAO がどのように機能して浸透圧を調節しているのかは未だに不明である。TMAO は水と強く相互作用するため, 浸透圧調節機能には水和構造が関係していると考えられる。そこで, 分子の内殻励起と脱励起から特定の原子周辺の電子構造を知ることができる軟 X 線分光を用いることで, TMAO と水との相互作用により生じる TMAO の電子構造の変化を観測する実験を行った。TMAO の水和構造の知見を得るため, TMAO 水溶液の濃度を変化させ, O 1s 領域の軟 X 線吸収・発光分光測定を行い, 比較のために TMAO との相互作用が小さいと考えられるジクロロメタン溶液に対しても同様の測定を行った。さらに, 溶媒による相互作用の大きさの違いや溶媒和した時の TMAO の軌道の対称性に関する知見を得るため, それぞれの溶媒での偏光依存性の比較を行った。

【実験】

実験は SPring-8 の BL17SU で Si₃N₄ 薄膜を窓材としたセルに試料溶液を循環させ行った。励起光として $h\nu = 533$ eV を照射し, LUMO $\leftarrow$ O 1s への遷移の後の緩和過程である発光を測定した。濃度依存性測定は TMAO のモル分率 $x = 0, 0.005, 0.011, 0.022, 0.047$ に調製した TMAO 水溶液と $x = 0.059$ のジクロロメタン溶液を用いた。偏光依存性測定では, 入射光の進行方向に対し 90° で床面に平行な位置に設置された検出器と入射光の偏光のなす角を θ とし, 入射光の偏光が垂直の場合は $\theta = 90^\circ$, 水平の場合は $\theta = 0^\circ$ とした。 $h\nu = 533$ eV の水平偏光または垂直偏光した放射光をそれぞれ $x = 0.020$ の TMAO 水溶液と $x = 0.067$ のジクロロメタン溶液に照射し, 発光スペクトルの偏光依存性を確認した。発光スペクトルの規格化には, 試料および窓材に含まれる窒素の N 1s 領域での全発光スペクトル強度を用いた。

【結果と考察】

図 1 に O 1s 領域での軟 X 線発光スペクトルの濃度変化を示す。TMAO 水溶液では TMAO (HOMO $\rightarrow$ O 1s) の発光ピークが 525.6 eV に存在する。一方, TMAO ジクロロメタン溶液では 525.8 eV にピークが現れる。このピーク位置のずれは, TMAO と溶媒との相互作用の大きさの違いを反映したものだと考えられる。TMAO ジクロロメタン溶液では 527.1 eV に水溶液にはないピークが観測された。この違いは TMAO を含む溶媒和構造全体の対称性の違い, または溶媒

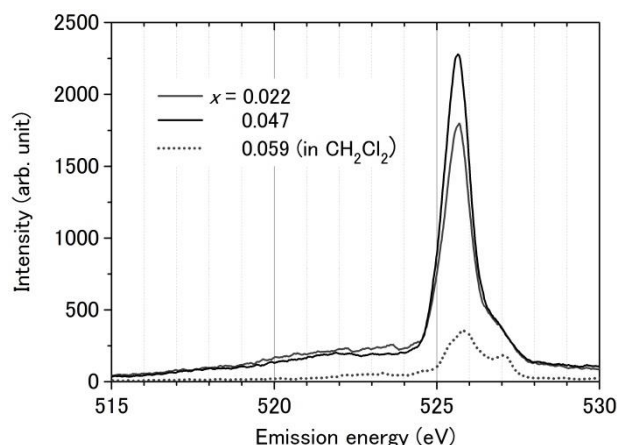


図 1. TMAO 水溶液およびジクロロメタン溶液の
軟 X 線発光スペクトルの濃度依存性

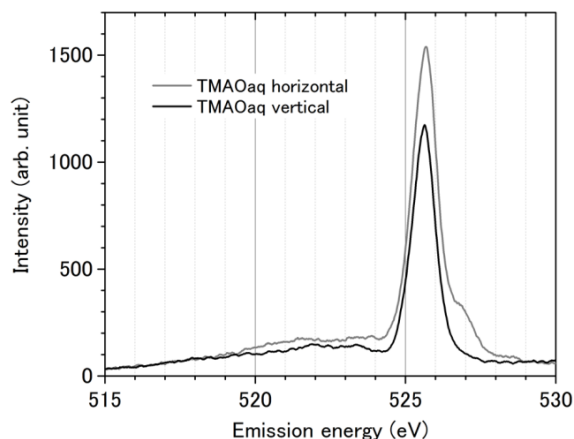


図 2. TMAO 水溶液の軟 X 線発光スペクトルの
偏光依存性

和数の異なる別の溶媒和構造があることが原因だと考えた。そこで、それぞれの溶媒中での TMAO の分子軌道の対称性について調べるため、偏光依存性測定を行った。TMAO 水溶液にそれぞれ水平偏光と垂直偏光を照射し、得られたスペクトルを図 2 に示す。発光強度に大きな違いがあるジクロロメタン溶液と水溶液に対し、TMAO の軌道の対称性について考察するために、次式で定義される異方性比 A を求めた[1]。

$$A = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)}$$

垂直偏光を照射した時の発光検出強度を $I(90^\circ)$ 、水平偏光を照射した時の発光検出強度を $I(0^\circ)$ とした。そして、ジクロロメタン溶液の 525.8 eV および 527.1 eV のピークの異方性比 A 、水溶液の 525.6 eV におけるピークの異方性比 A を比較した。異方性比 A を求める際、TMAO 水溶液に対して CLS 解析を行った[2]。CLS 解析は多成分の実測スペクトルから各成分スペクトルを抽出する解析法で、解析の結果、水和した TMAO を 1 成分とみなして解析を行うことが妥当だと分かった。TMAO 水溶液と純水の実測スペクトルから水和した TMAO の発光スペクトルを得た後、各偏光入射光に対する水和した TMAO スペクトルから異方性比 A を求めた。

ジクロロメタン溶液の 525.8 eV と 527.1 eV の 2 本のピークの異方性比 A はほぼ同じ値であることから、同じ軌道 (HOMO) からの遷移に対応するピークであると判断できる。このことから、ジクロロメタン溶液では、TMAO の溶媒和構造が 2 つあり、それぞれの溶媒和構造に対する発光エネルギーが異なるために 2 本のピークとして観測されたと解釈できる。水溶液の 525.6 eV のピークに関しては、ジクロロメタン溶液における 2 本のピークの異方性比 A と同様に負の値をとることから、同じ分子軌道 (HOMO) からの遷移に対応するピークであることが確認できる。したがって、水溶液中ではある 1 つの水和構造が特に安定であると結論づけられる。

[1] J. Forsberg et al., Phys. Rev. B. **79**, 132203 (2009).

[2] Y. Sasaki, Y. Horikawa, T. Tokushima, K. Okada, M. Oura, M. Aida, 第 31 回化学反応討論会, 1P22, 札幌 (2015 年 6 月).

軟X線発光分光による逆ミセル(CTAB/D₂O/CHCl₃)中の水の

水素結合状態観測

(山口大院・理工¹, 理研・放射光科学総合研究センター²)

○堀川裕加^{1,2}, 徳島高², 大浦正樹²

The study of swollen and dried P-NiPAm gel observed by soft X-ray absorption spectroscopy

(Yamaguchi University¹, RIKEN/SPring-8 center²)

○Yuka Horikawa^{1,2}, Takashi Tokushima², Masaki Oura²

【序】ナノメートルスケールの狭い空間に閉じ込められた水は、バルク水と比べて凝固点降下が起こったり、特定の向きに分子が配向したりなど、物性が大きく変化することが知られている。このナノ空間中の水の性質を分子レベルから明らかにしていくことは、化学物理的にも生化学的にも重要である。

逆ミセルを作製する際の水と界面活性剤の分子数比 $w = [\text{水}] / [\text{界面活性剤}]$ を変えることで容易に逆ミセルのサイズをコントロールできることから、逆ミセル中の水はナノ空間中に閉じ込められた水のモデル系として様々に研究されてきた。赤外分光法を用いた研究により、逆ミセル内にはミセル表面と相互作用している表面水と中心でバルク水と同じ状態であるコア水の 2 種類の水があることが提唱され、ミセルサイズが大きくなると観測スペクトルがバルク水のものに近づいていくことが調べられているが、水の水素結合ネットワークの観点からは明らかではない。

我々は軟 X 線発光分光を用いた研究により、常温常圧における水のスペクトルにピークスプリットが現れることを発見し[1]、温度変化や有機溶媒中の濃度変化による 2 つのピーク強度変化の観測から[2]、ice-like 構造(○)と distorted 構造(●)の 2 つの水素結合状態に関係しているピークだと解釈できることを示してきた(図 1)。そしてこのピークスプリットの起源については議

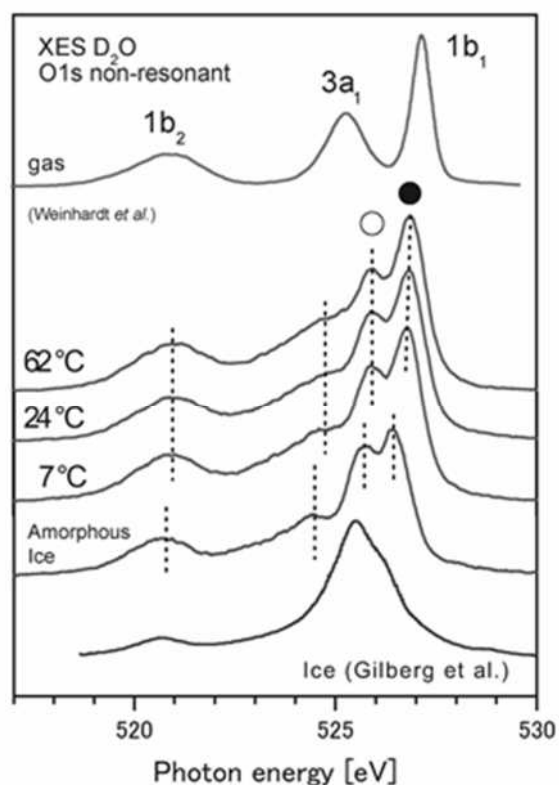


図 1 水(D₂O)の発光スペクトルの温度変化
参考に記載している Crystalline ice は H₂O

論が続いているが、これまでの結果からこの2つのピークは水素結合状態に非常に敏感であることが示された。そこでこのピーク強度比を指標にすることで一般的な手法では測定しにくい様々な環境下の水の状態がバルク水と比べてどう変化しているか調べることができると考え、サイズを変化させた逆ミセル中の水の軟 X 線発光スペクトルの測定を行ったので報告する。

【実験】測定は SPring-8 BL17SU a-branch の軟 X 線発光分光ステーションにて行った。逆ミセルは臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、クロロホルム、 D_2O を混合することで作製した。水の発光ピークのスプリットは H_2O でも D_2O でも同様に起こるが、形の変化が分かりやすいように今回は D_2O を用いて実験を行った。 $W=2\sim 40$ の範囲で複数試料を作製した。

【結果と考察】図 2 に 550eV 励起により測定した逆ミセル中の水の軟 X 線発光スペクトルを示す。

$W=20$ の場合はバルク水のスペクトルと同程度に 525.7eV の ice-like 構造に帰属されるピークが見られるが、 W をそれより小さくしていくとこの ice-like ピークが徐々に減少していく様子が観測された。また 521eV のピークも W が小さくなるにつれて高エネルギー側へ系統的にシフトしている様子が見られた。バルク水のピーク形状はガスの測定で見られる 3 つの軌道由来の 3 本ピーク (図 1 上参照) がエネルギーシフトしてずれて重なっていると考えているが (図 3)、ice-like 成分が減少したことにより 520.5eV 付近の $1b_1$ 成分も減るため全体としてのピークトップが高エネルギー側へシフトしていると説明できる。この結果から w が 20 以下となるような逆ミセル中では水分子は氷の 4 配位に近い ice-like 構造を取りにくくなっていることが分かり、表面水とコア水のモデルとも矛盾していないことが分かった。講演ではフィッティングによる 2 成分比率の変化も含めた詳細を報告する。

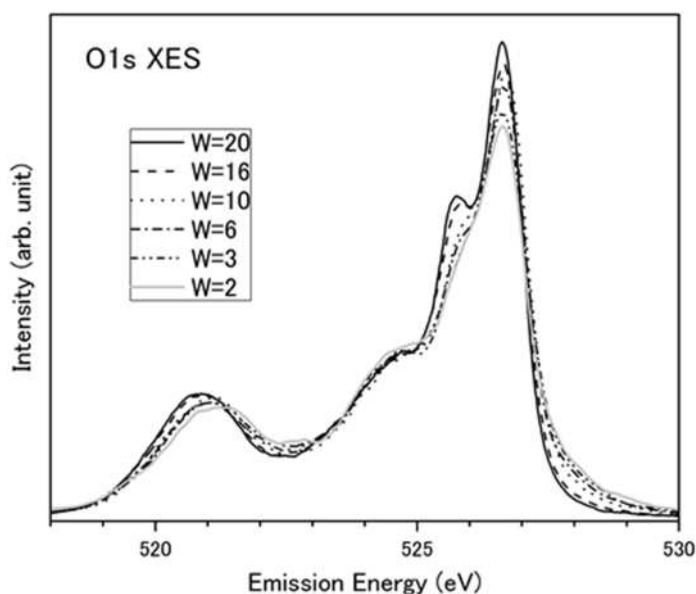


図 2 逆ミセル中の水(D_2O)の O 1s 軟 X 線発光スペクトル

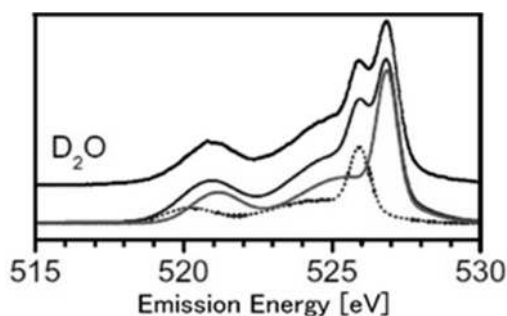


図 3 水の発光スペクトル中の 2 成分の解釈図

- [1] T. Tokushima *et al. Chem. Phys. Lett*, **460**, 387 (2008).
- [2] H. Arai *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1576 (2012).

2P025

スピントラッピング ESR と放射線照射を組み合わせた OH ラジカル

および O_2^- 消去能の測定

(都立産業技術研究センター) ○中川清子

Estimation of the counter-activity to eliminate OH radical and O_2^-
using ESR spin trapping combined with water radiolysis

(Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute) Seiko NAKAGAWA

〔序〕代謝の過程や紫外線の暴露などにより、生体内に生成する OH ラジカルや O_2^- などの活性酸素種は、酸化ストレスとなり発ガンを引き起こすことが知られている。このため、抗酸化性の高い食品・医薬品の開発が進められており、抗酸化能の評価に関する需要が高まっている。活性酸素種をスピントラップ剤で捕獲し、抗酸化物質の添加によるラジカルの減少を ESR で評価する手法は、特定の活性酸素種を生成させて測定できる、実際の生体内での反応系に近い等、の理由により正確な評価法として期待されている。

ESR 法において、多くの研究例では、過酸化水素の紫外線分解により OH ラジカルを生成法している。しかし、抗酸化物質の一種であるフェノール類では、光誘起により生成する励起状態から電子を放出することが知られている。放出された電子は過酸化水素と反応して OH ラジカルを生成するため、正確な消去能の評価ができない。一方、放射線防護の観点から、水の放射線分解で生成する OH ラジカルや O_2^- と化学物質の反応速度について、多くの研究が行われてきた。そこで、水の放射線分解と ESR 法を組み合わせた OH ラジカルおよび O_2^- 消去能の評価法を検討した。

〔実験〕水に放射線照射すると、OH ラジカル以外の活性種として、溶媒和電子やプロトンも生成する。溶媒和電子やプロトンはスピントラップ剤と反応するため、電子捕獲能の高い亜酸化窒素を添加して溶媒和電子を OH ラジカルに変換した。

スピントラップ剤 DMPO と抗酸化物質を溶解した水溶液を亜酸化窒素でバブリングし、送液ポンプでフローした。フローの途中で、直径 1cm の穴をあけた厚さ 5cm の鉛製コリメーターを通して X 線（電圧：450kV、電流：10mA）を照射した。照射した溶液は ESR 測定用の扁平セルに導入し、生成した DMPO-OH ラジカルを定量した。

O_2^- 消去能の評価では、ギ酸ナトリウムを使用して OH ラジカルを CO_2^- に変換後、溶存酸素に電荷移動させて O_2^- を生成させた。 O_2^- 生成には、高線量率での照射が必要のため、低エネルギー電子線照射（電圧：250kV、電流：1mA、照射速度：60m/min）を行った。また、DMPO- HO_2 ラジカルの寿命は数分と短いため、スピントラップ剤は CYPMPO を用いた。調整した水溶液 50uL を直径 5mm 高さ 2mm のステンレス容器に入れ、Al 箔をかぶせて、両面テープで照射用トレイに固定し照射した。照射した溶液は毛細管に採取し、生成した CYPMPO- HO_2 ラジカルを定量した。

〔結果および考察〕 抗酸化物質の添加量が増加するに伴い、トラップされたラジカルの生成量が減少した。スピントラップ剤と活性酸素種の反応速度を k_1 、抗酸化物質と活性酸素種の反応速度を k_2 、抗酸化物質無添加および濃度 $[S]$ で添加した時のラジカルの生成濃度をそれぞれ $[\text{ラジカル}]_0$ 、 $[\text{ラジカル}]_t$ とすると、

$$[\text{ラジカル}]_0/[\text{ラジカル}]_t \propto 1+k_2[S]/k_1[\text{スピントラップ剤}]$$
と表現できる。

$[\text{ラジカル}]_0/[\text{ラジカル}]_t$ を抗酸化物質とスピントラップ剤の濃度比に対してプロットすると切片を 1 とした一次の直線が得られ、傾きが活性酸素種消去能に比例する値となる。抗酸化物質とスピントラップ剤の濃度比に対する競争反応： $[\text{DMPO-OH}]_0/[\text{DMPO-OH}]_t$ および $[\text{CYPMPO-HO}_2]_0/[\text{CYPMPO-HO}_2]_t$ のプロットを図 1、2 に示す。図 1 から得られた傾きの比を表 1 に示す。得られた OH ラジカル消去能の比（第 3 カラム）は、パルスラジオリシス法で求められている OH ラジカルとの反応速度定数の比（第 5 カラム）とよく一致した。

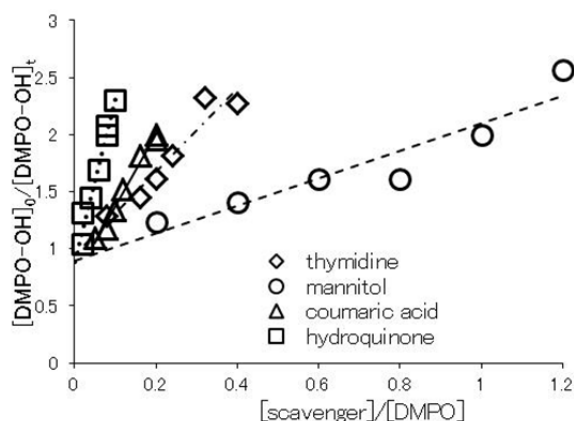


図 1 抗酸化物質と DMPO の競争反応

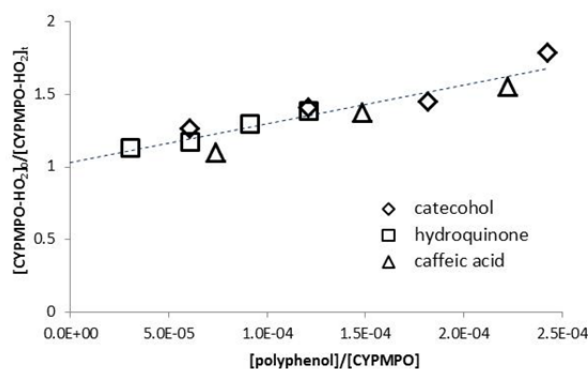


図 2 抗酸化物質と CYPMPO の競争反応

表 1 OH ラジカルとの相対反応速度比

reactant	apparent relative rate constant ^a	relative ratio ^b	rate constant ^c / $10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	relative ratio ^d
p-coumaric acid	6.3	1.00	8.7	1.00
hydroquinine	15.6	2.48	20	2.30
catechol	7.3	1.16	11	1.26
thymidine	3.6	0.57	4.8	0.55
mannitol	1.2	0.19	1.5	0.17

a. The value was obtained as a slope of the competition plot.

b. The apparent rate constant relative to that of p-coumaric acid obtained in this work.

c. The values were obtained by pulse radiolysis. ¹⁾

d. The rate constant relative to that of p-coumaric acid obtained in the previous studies.

参考文献：

- 1) G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, J. Phys. Chem. Ref. Data, 17 (1988) 513.

2P026

ピコ秒時間分解けい光分光法で観測した第2世代スチルベン dendrimer の分子内エネルギー移動：コア励起と dendron 励起の違い
(学習院大・理*、筑波大院・数理物質**) ○青木光哉*、高屋智久*、
片岡佳代子**、中里聡**、新井達郎**、岩田耕一*

Intramolecular energy transfer in stilbene dendrimers (G2) observed with picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy. : Difference between core excitation and dendron excitation
(Gakushuin Univ.*, Univ. of Tsukuba**) ○Koya Aoki*, Tomohisa Takaya*, Kayoko Kataoka**, Satoshi Nakazato**, Tatsuo Arai**, Koichi Iwata*

[序] スチルベン dendrimer は中心部に *trans* スチルベンのコア、その周りにベンジルエーテルが樹状に連なる dendron を持つ高分子である。スチルベン dendrimer に dendron の

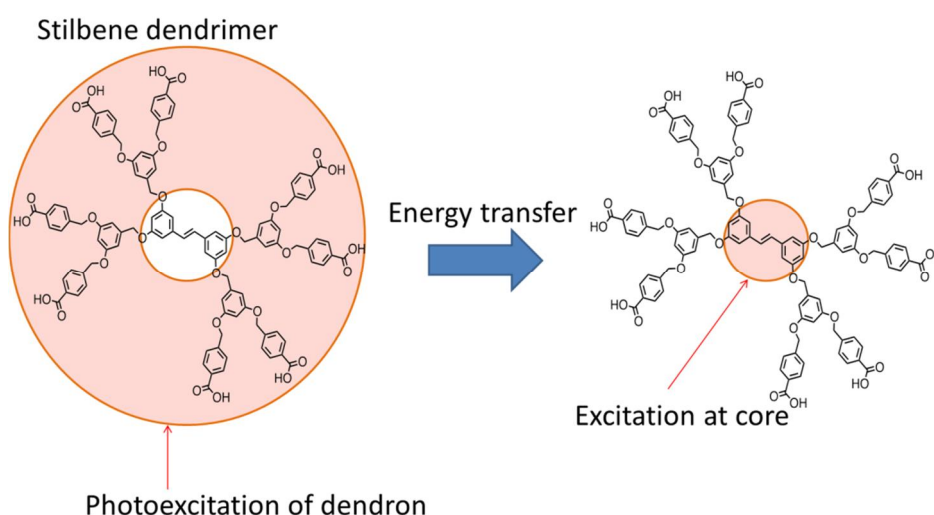


図1 スチルベン dendrimer の分子内エネルギー移動の概念図

吸収に対応する波長の光を照射すると、コアのスチルベンが *trans* 体から *cis* 体に異性化する。¹⁾ この光異性化反応は光照射によって生成した電子励起状態で dendron からコアへエネルギーが移動することにより進行したと考えられる (図1)。本研究では、ピコ秒時間分解けい光分光法によって第2世代スチルベン dendrimer における dendron からコアへのエネルギー移動を観測した。

[実験] スチルベン dendrimer を 280 nm (dendron を光励起するとき)、または 310 nm (コアを光励起するとき) のフェムト秒光パルス (パルス幅 40 fs 以下、繰り返し周波数 1 kHz) で光励起した。試料から集めたけい光を分光器で分析し、ストリ

ークカメラで検出した。脂溶性のスチルベン dendron と水溶性のスチルベン dendron の 2 種類を測定に用いた。脂溶性 dendron の場合はテトラヒドロフラン、水溶性 dendron の場合は KOH 水溶液を溶媒に用いた。

【結果と考察】 励起波長 280 nm で dendron を励起したときの水溶性スチルベン dendron の時間分解けい光スペクトルを図 2 に示す。光励起直後にはけい光の発光極大は 395 nm に観測された。極大波長は時間が経つにつれて長波長側にシフトした。コアと dendron を光励起したときのけい光帯の位置を時間に対してプロットした結果を図 3 に示す。

dendron を励起したときのけい光帯の長波長シフトの時定数は 20 ps であった。一方、コアを励起したときはけい光帯がシフトしなかった。このけい光帯の長波長シフトは脂溶性スチルベン dendron でも観測された。これらの結果から、dendron での電子励起状態のエネルギーが数十ピコ秒でコアへ移動すると推定した。

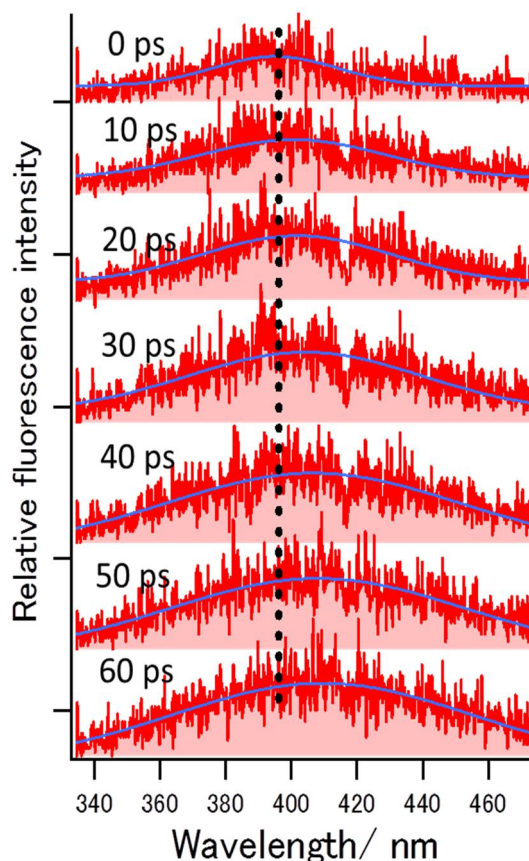


図 2 励起波長 280 nm で測定した水溶性スチルベン dendron の時間分解けい光スペクトル

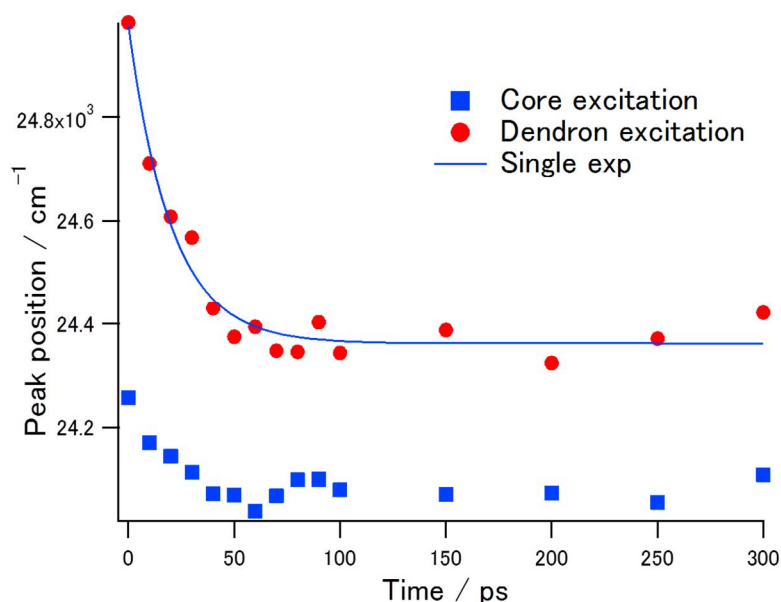


図 3 水溶性スチルベン dendron のコアと dendron をそれぞれ光励起したときのけい光帯の位置の時間依存性

【参考文献】 (1) Momotake, A.; Hayakawa, J.; Nagahata, R.; Arai, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1195-1200.

2P027

超高速電子移動反応と分子内核波束運動による ダイナミックスpekトル変調

(阪大院・基礎工¹, 立命館大・生命科学², JST さきがけ³)

○米田 勇祐¹, 南部 翔平¹, 竹内 英介¹, 長澤 裕^{2,3}, 宮坂 博¹

Ultrafast Intermolecular Electron Transfer Reaction and Dynamic Spectral Modulation by Coherent Nuclear Wavepacket Motion.

(Osaka University¹, Ritsumeikan University², JST PRESTO³)

○Yoneda Yusuke¹, Nambu Shohei¹, Takeuchi Eisuke¹,
Nagasawa Yutaka^{2,3}, and Miyasaka Hiroshi¹

【序】溶液中の電子移動(ET)反応に関する Marcus 理論では、非断熱的な ET 反応においては拡散的な溶媒和ダイナミクスが律速過程となることが予測される。しかし、強い電子的相互作用を持つ ET 系では、Marcus 理論の予測を超える高速 ET 反応も実験的に観測されている。また光合成反応中心のフェムト〜ピコ秒の超短時間領域で進行する超高速 ET に対しては、分子内振動と電子状態の相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆されている [1]。一般に光誘起 ET では、有限の寿命を持つ励起状態で反応が進行する。そのため電荷分離状態を高収率に生成するためには、大きな ET 反応速度定数が必須となる。このような高速 ET 反応を支配する因子を抽出することは単なる基礎的過程としての興味のみならず、光エネルギー変換等の電子移動を利用する系の構築に対しても重要な知見を与える。このような観点から、我々は超高速 ET を示す系に対して研究を行ってきた[2,3]。今回は、電子供与性溶媒 N,N-dimethylaniline (DMA)溶液中における 5,12-bis(phenylethynyl)-naphthacene (BPEN)の超高速 ET 反応系について、フェムト秒過渡吸収(TA)測定を行い、分子内核波束運動と超高速 ET 反応の関連性について研究を行った。この系では電子受容性の溶質分子である BPEN が電子供与性溶媒に囲まれているため、拡散的な溶媒和よりも高速に分子間 ET が進行することが期待できるとともに、溶質である BPEN は明確な振動構造を持つので、特定の振動準位間の遷移を選択的に励起・観測することができる。そのため、電子遷移の選択則から振動の対称性等の議論も可能であり、分子振動と ET の相関に関する詳細な知見を得ることを期待した。

【実験】再生増幅器付きチタンサファイアレーザー(Solstice, Spectra Physics)の出力をビームスプリッターで同強度の2つのビームに分割し、それぞれを非同軸型光パラメトリック増幅器(TOPAS-White, Light Conversion)に導入して得られた出力光を光源とした。一方は励起光(中心波長 560 nm、パルス幅 20-25 fs)とし、もう一方(中心波長 1000 nm)はサファイア板に集光して白色光を発生させモニター光として用いた。白色光は反射型フィルターにより2つに分割し、一方は観測光として、もう一方は参照光として、マルチチャンネルフォトダイオードアレイによりそれぞれ検出した。励起光と観測光の光 Kerr 効果の測定結果に基づき、過渡吸収スペクトルの群速度分散を補正した。

【結果・考察】 Fig. 1 には BPEN/DMA 系の過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。比較のため電子移動反応が進行しない

1-chloronaphthalene (1-CN) 溶液中の結果も示した。ここに示した 590-640 nm の信号は、誘導放出(SE)の二つ目の振動構造に対応する。1-CN 中では、SE が溶媒の慣性応答もしくは分子内緩和によって 1 ps 以内に長波長シフトしていることがわかる(Fig. 1a)。一方、超高速 ET 反応が起こる DMA 中(Fig. 1b)では、ET 反応によって数ピコ秒以内に SE が消光されているのが確認できる。また、どちらの溶媒中においても、過渡吸光度の時間変化は、 310 cm^{-1} (振動周期 109 fs) の振動によって変調を受けていることが確認できる。この波長領域においては基底状態の吸収が存在しないため、観測された振動は励起状態の振動に帰属することができる。コヒーレントな核波束運動による SE への影響をより詳細に理解するため、Fig. 2 には SE のピークの過渡吸光度と波数を時間に対して三次元的にプロットした。この図では、SE の強度が強いほど過渡吸光度は小さい。非反応性溶媒の 1-CN 中(Fig. 2a)においては、ピーク強度とピーク波数の両方がコヒーレントな核波束運動によって変調を受けていることが確認できる。また、SE の強度は高波数側の Franck-Condon (FC) 状態に近い領域ほど強く、分子内核波束運動や溶媒和、構造緩和によって低波数側にシフトするほど SE 強度は弱くなる。一方、超高速 ET 反応の起こる DMA 中(Fig. 2b)においては、極大波数は変調されるが、強度変調はほとんど起こっていないことがわかる。このことは、エネルギーの高い FC 領域に存在するポピュレーションが超高速 ET 反応によって即座に消光されていることを示している。また、BPEN と DMA 間の強い相互作用によって電気双極子モーメントも変化し、蛍光強度の変調に影響をおよぼしている可能性がある。講演では、量子化学計算によって得られた BPEN の振動モードと、ET 反応との関連性を含めて議論を行う。

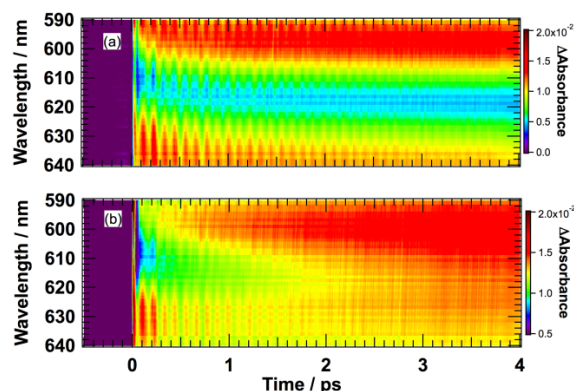


Fig. 1. Contour plots of transient absorbance of BPEN in (a) 1-CN and in (b) DMA.

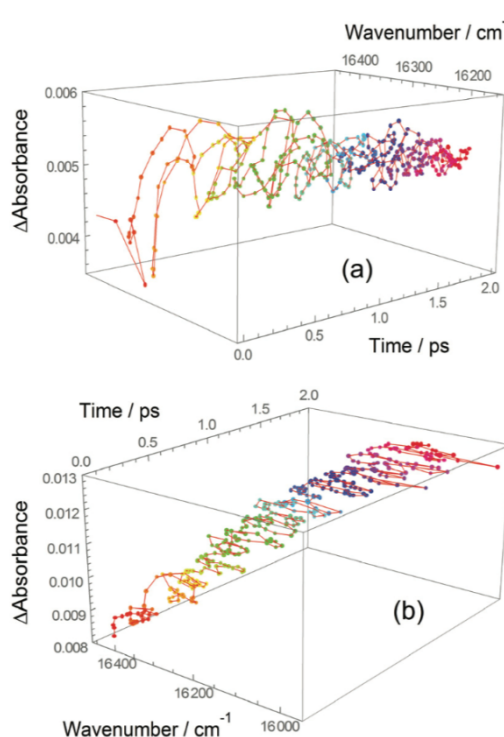


Fig. 2. Time evolution of transient absorbance at the second maximum of SE spectrum of BPEN in (a) 1-CN and in (b) DMA plotted against peak wavenumber and time.

[1] F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, et al., *Nature Chemistry*, **6** (2014) 706.

[2] Y. Nagasawa, Y. Yoneda, H. Miyasaka, et al., *Chem. Phys.*, **442**, (2014) 68.

[3] Y. Yoneda, et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem>.

時間分解赤外分光法による鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の 光励起ダイナミクスの解明

(東工大院理工¹、JST/さがけ²) ○向田達彦¹、田中誠一¹、腰原伸也¹、恩田健^{1,2}

Excited-state dynamics of an Iron(II) Spin-Crossover Complex Studied by Time-Resolved Infrared Spectroscopy (Tokyo Tech¹, JST-PRESTO²)

○Tatsuhiko Mukuta¹, Sei'ichi Tanaka¹, Shin-ya Koshihara¹, Ken Onda^{1,2}

【序論】2価の鉄錯体は、1重項の低スピン状態と5重項の高スピン状態を光によって相互変換できる(光誘起スピנקロスオーバー転移)ため、様々な光磁性材料への応用が期待されている。近年では、光触媒などに広く使われているルテニウム錯体などの希少金属の代替物質としても研究がなされている。2価の鉄錯体が示す光誘起スピנקロスオーバー転移のダイナミクスは、図1に示す $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy=2,2'-bipyridine)などを対象とし、種々の時間分解分光法によって研究がなされてきた。現在のところ、基底状態が低スピン状態である $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MLCT(Metal-to-Ligand Charge Transfer)吸収帯を光励起すると、素早く項間交差が起こり、約 200 fs 程度で高スピン状態に至ると考えられている[1]。これらの研究は可視領域や X 線領域の時間分解分光によるものが多く、赤外領域の時間分解分光による研究例は少ない。そこで、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を対象として時間分解赤外分光測定(TR-IR: Time-resolved infrared spectroscopy)を行い、配位子の構造の観点から光誘起スピנקロスオーバー転移のダイナミクスを解明することを目的として研究を行った。

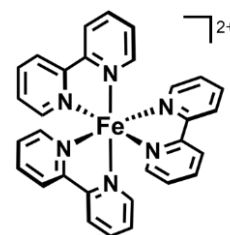


図 1: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の構造

【実験】TR-IR 測定は、広帯域のフェムト秒パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った[2]。チタンサファイア再生増幅器の出力(時間幅 120 fs)を分割し、光パラメトリック増幅(OPA)および和周波発生(SFG)もしくは差周波発生(DFG)によって変換することにより、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の MLCT 吸収帯の吸収極大に対応する波長 520 nm のポンプ光と、中赤外領域のプローブ光を得た。試料を透過したプローブ光は、分光器によって分散させた後に 64 チャンネル MCT アレイ検出器によって検出した。測定試料としては、Sigma-Aldrich 社製の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ を 1 mM アセトニトリル溶液として使用した。DFT 計算は Gaussian 09 を用いて行った。交換相関汎関数としては B3LYP を使用した。鉄の基底関数としては LanL2DZ、炭素、窒素、水素の基底関数としては 6-31G(d)を使用した。

【結果と考察】図 2 (a)に $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起 2 ps 後および 50 ps 後における TR-IR スペクトルを示す。図 2 (b)に DFT 計算によって求めた 5 重項状態の振動スペクトルを示す。TR-IR スペクトルと DFT 計算の結果は良く一致しているため、この結果を利用して TR-IR スペクトル上で観測されたピークの基準振動モードへの帰属を行った。

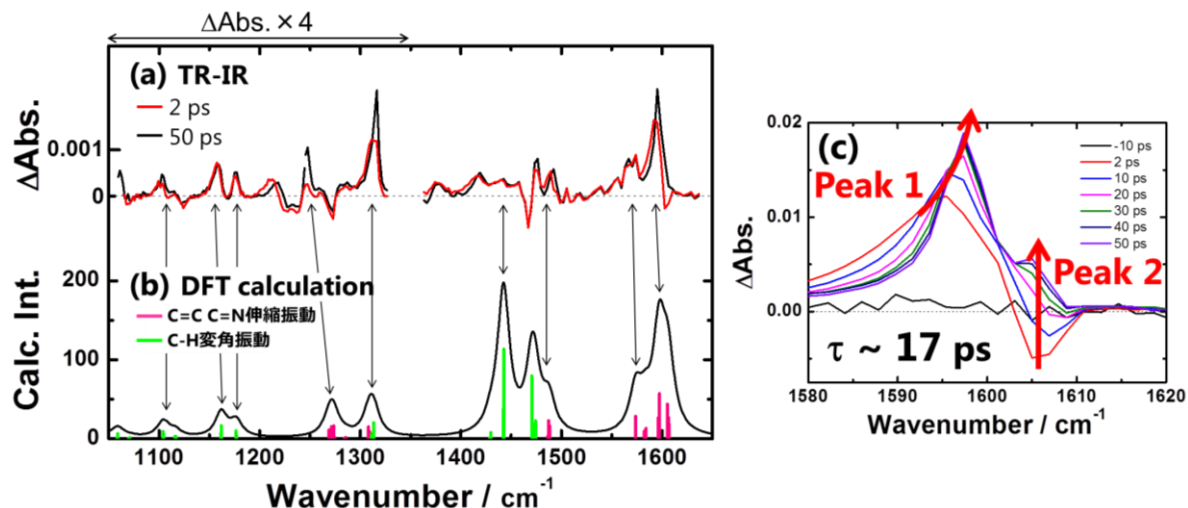


図 2: (a)光励起後 2 ps 後および 50 ps 後における $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TR-IR スペクトル
(b)DFT 計算によって求めた 5 重項状態の振動スペクトル (c)1600 cm^{-1} 付近のピークの時間依存

続いて各ピークの詳細な時間分解測定を行った結果、図 2 (c)に示す 1600 cm^{-1} 付近の Peak1 が約 17 ps の時定数で高波数シフトし、それと同時に Peak2 が出現することが明らかになった。これらのピークは C=C および C=N 伸縮振動に帰属され、同様の基準振動モードに帰属されるその他のピークも高波数シフトを示した。我々の知るところ、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ について約 17 ps の時定数で起こるダイナミクスが報告された例はない。

我々のグループではこれまで $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を対象として研究を行っており、bpy 配位子の C=C および C=N 伸縮振動に帰属されるピークが配位子の電荷変化に敏感であることを見出している[3]。また、時間分解 X 線分光の結果等を踏まえると、ピコ秒の時間領域では 5 重項励起状態であると考えられる[4]。以上の事実を踏まえると、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光励起スピנקロスオーバー転移過程において、高スピン状態とは電荷分布が異なっていると推定される、5 重項の中間状態が関与していると考えられる(図 3)。

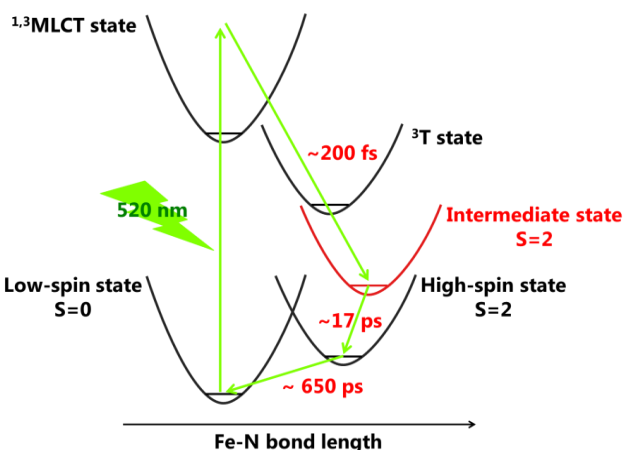


図 3: $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の光誘起スピנקロスオーバー転移

【参考文献】

- [1] Spin-Crossover Materials: Properties and Applications Eds. M. A. Halcrow, (John Wiley & Sons, West Sussex, 2013)
- [2] T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, et al., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 2481
- [3] T. Mukuta, S. Tanaka, A. Inagaki, et al., in preparation.
- [4] W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergman, et al., *Nature*, **2014**, 09, 345

時間分解赤外分光法による

 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ 異性体の励起状態特性の解明

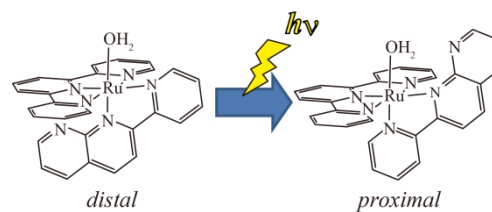
(東工大院理¹, 新潟大², JST さきがけ³) ○田中 誠一¹, 高橋 宏輔², 平原 将也²,
腰原 伸也¹, 八木 政行², 恩田 健^{1,3}

Characterization of the excited states of $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$
isomers in aqueous solution using time-resolved infrared spectroscopy

(Tokyo Tech¹, Niigata Univ.², JST-PRESTO³) ○Sei'ichi Tanaka¹, Kosuke Takahashi²,
Masanari Hirahara², Shin-ya Koshihara¹, Masayuki Yagi², Ken Onda^{1,3}

【序論】人工光合成において水の酸化分解を促進する金属錯体のひとつにルテニウムアコ(II)錯体がある。このアコ錯体の中でFig. 1 に示した $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ には *distal* / *proximal* の 2 つの異性体が存在しており、光照射によって *distal* 構造から不可逆的に *proximal* 構造へと変化することが報告されている^[1]。酸化作用は *distal* 体の方がはるかに高く、酸化触媒の実用化のためには光異性化反応を押さえることが必要となる。この異性化反応は分子構造的な特徴と量子化学計算から *distal* 体の ³MLCT 状態から、 OH_2 配位子が解離した 5 配位型のペンタ中間体を経由することで引き起こされている可能性が予測されている^[2]。そこで、本研究では触媒反応環境下に近い水溶液中における *distal* および *proximal* - $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$ の光異性化ダイナミクスを時間分解赤外 (Time Resolved Infrared: TR-IR) 分光法により明らかにした^[3]。

【実験】室温溶液状態での TR-IR スペクトル測定と量子化学計算を行った。TR-IR スペクトルはポンププローブ法を用いて観測した。ポンプ光源には ps 領域ではチタンサファイアレーザーの 2 倍波である 400 nm を、ns 領域では YAG レーザーの 2 倍波である 532 nm を用いた。また、プローブ光には光パラメトリック増幅器の差周波によって発生した約 1000~2000 cm^{-1} の赤外光を用いた。これを D_2O で調製した溶液試料に照射し、プローブ光の透過光を多チャンネル MCT 検出器によって観測することで TR-IR スペクトルを得た。量子化学計算は MPW1/PW91 LanL2DZ レベルの構造最適化と基準振動計算を行い、比較によって振動帰属を行った。



$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})\text{OH}_2]^{2+}$
Fig. 1 研究対象分子

distal

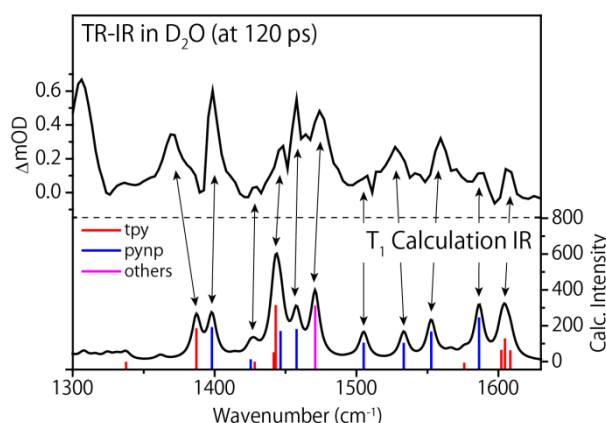


Fig. 2 重水中の TR-IR スペクトル

【結果と考察】 Fig. 2 に重水中の *distal*- [Ru(tpy)(pynp)OH₂]²⁺ のTR-IRスペクトルを示す。スペクトルには量子化学計算による振動スペクトルのシミュレーション結果と、配位子ごとの振動の分類をバースペクトルで併記している。全体的に量子化学計算の結果と良く一致しており、量子化学計算の構造最適化と基準振動計算の結果が妥当であることが分かる。*proximal*体でも同様に量子化学計算と良い一致を示していた。また、分子軌道計算の結果から、観測された電子状態はpynp配位子への³MLCT遷移であると帰属された。これらの結果を用いて光異性化反応の検証を行うため、S₀およびT₁状態の構造を比較することにした。Fig. 3 にその結果を示す。図中にはT₁(³MLCT)状態の構造に半透明でS₀状態の構造を重ねて示している。図中pynp配位子がS₀状態で平面であったのに対し、T₁状態で大きく歪んでいることが分かる。一方*proximal*体はOH₂配位子に多少の変化が生じていたが特筆すべき変化はない計算結果が得られた。歪んだpynp配位子は*proximal*体側へねじれるような変化であり、この構造が光異性化反応のペンタ中間体の引き金になっていると考えられる。*distal*と*proximal*体でS₀状態の構造に大きな差異がないことから、両者で³MC状態はS₀状態から同程度のエネルギー位置にあると考えるとFig. 5のような光異性化反応のエネルギーダイアグラムが予測できる。まず光励起によって*distal*体は準安定な³MLCT状態に遷移する。この状態はpynp配位子が大きく*proximal*側に歪んでいることで不安定であり、反応中間準位である³MC状態を経由し、OH₂配位子が脱離しペンタ中間体となり、最終的に*proximal*体へと異性化する。一方で*proximal*体側は光励起しても分子内水素結合によってかなり安定な³MLCT状態に変化するためS₀状態に直接的に緩和する。観測された両異性体の励起状態寿命(*distal*体 $\tau = 9.7$ ns, *proximal*体 $\tau = 6.9$ ps)もこのモデルと一致しており、この解析結果の正当性が裏付けているものと考えている。

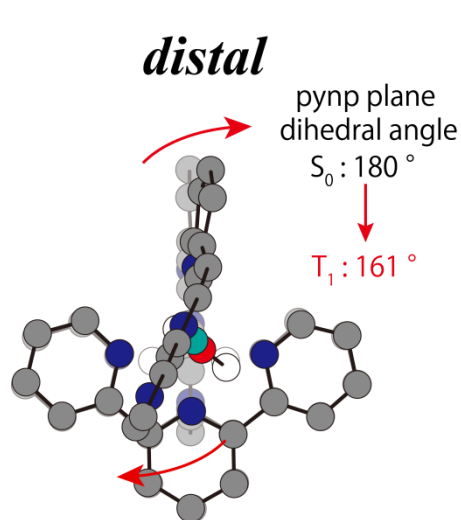


Fig. 3 S₀とT₁状態の構造比較

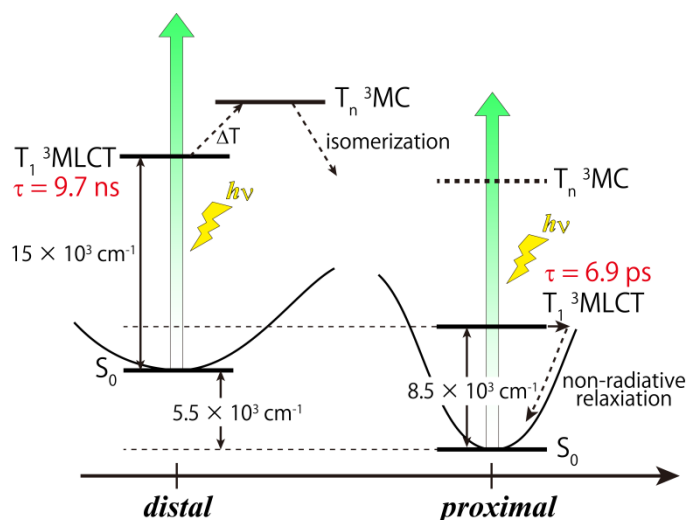


Fig. 4 光異性化反応エネルギーダイアグラム

【参考文献】

- [1] H. Yamazaki ; et al *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **133**, 8846.
- [2] M. Hirahara ; et al *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6354,
- [3] S.Tanaka ; et al *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* in press

ビス(*N,N*-ジアルキルアミノ)アレーンの光物理的性質に対する
立体配座の影響

(東工大理工*、京大 FIFC**、九大先導研***) ○佐々木 俊輔*、鈴木 聡**、
諸熊 奎治**、井川 和宣***、小西 玄一*

The effect of conformation on photophysical properties of
bis(*N,N*-dialkylamino)arenes

(Tokyo tech.*、Kyoto univ. FIFC**, Kyusyu univ. IMCE***) ○Shunsuke Sasaki*, Satoshi
Suzuki**, Keiji Morokuma**, Kazunobu Igawa***, Gen-ichi Konishi*

【序】分子内に強いドナー、アクセプターを有する π 電子共役系や、分子内に異性化可能な二重結合を有するスチルベン類縁体は、その光物理的性質をコンホメーションに応じ大きく変化させる。このような分子系は立体障害や架橋等の立体的制約で励起状態の電子状態をコントロール出来るため種々の機能性分子の設計に用いられる。¹ 加えて、局所的な粘度、分子運動性等、周囲の立体的環境に対する高い応答性を利用し、生体等へのイメージング材料²にも応用されている。このような強い構造-物性相関は、ねじれた電荷移動状態 (TICT) の生成や、円錐交差を経由する高速の内部変換等に起因する。従って、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの様な単純な芳香族炭化水素にドナー又はアクセプターのどちらかが置換しただけの、古典的な蛍光色素ではほとんど見出されてこなかった。一方で近年我々は、ねじれた芳香族アミンに注目し、興味深い構造-物性相関を見出しつつある。³ そこで本研究では、Chart 1 に示す単純な芳香族アミン系の光物理的性質と、その立体配座との相関について、理論、実験の両面から検討した。

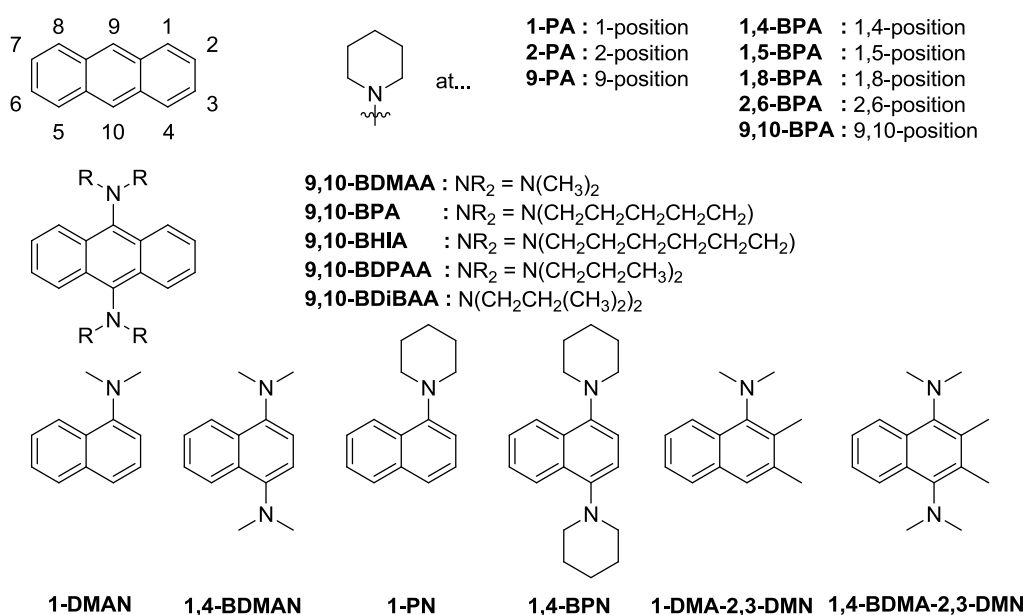


Chart 1. Chemical structures of *N,N*-dialkylaminoarenes used in this work.

【結果・考察】まず、アントラセン環にピペリジル基が1つないしは2つ置換した **PA** および **BPA** の位置異性体を合成し、その蛍光挙動を検討した (Chart 1 上段)。その結果、**1,4-BPA** および **9,10-BPA** のみが凝集誘起発光 (AIE) を示し (Fig. 1)、ストークスシフトも対応する一置換体と比較し飛躍的に増大することが明らかとなった。これは、**1,4-BPA** および **9,10-BPA** が光励起後の構造緩和でエネルギーを大きく変化させ、又その蛍光量子収率も周囲の立体的環境に強く依存することを示唆している。TDDFT 計算 (ω B97X-D/6-311G(d,p)) により、**1,4-BPA** の $8000\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$ 程度のストークスシフトは向かい合うピペリジル基同士の立体反発に因る事が示された。**9,10-BPA** については、種々のアルキル類縁体を合成し (Chart 1 中段) その発光挙動を検討した所、準安定な励起種の存在が確認された (Fig. 2a-b)。TD-DFT 計算の結果、**9,10-BDMAA** 及びその類縁体は S_1 の最安定構造で TICT を示すことが明らかとなった。従って準安定状態は共平面構造を取ろうとするもう一つの電荷移動状態であることが示唆される。Fig. 2a-b から、アルキル基が長い程、共平面な電荷移動状態に関わる吸収、蛍光が強くなることが分かる。これはモンテカルロ計算および TD-DFT 計算により、アルキル鎖の高い自由度が共平面構造を促進することに起因していることが明らかとなった。加えて、このような単純な芳香族アミンの TICT 状態およびこれに起因する凝集誘起発光は、ナフタレン系でも起きることが示されたのでこれも併せて報告する。

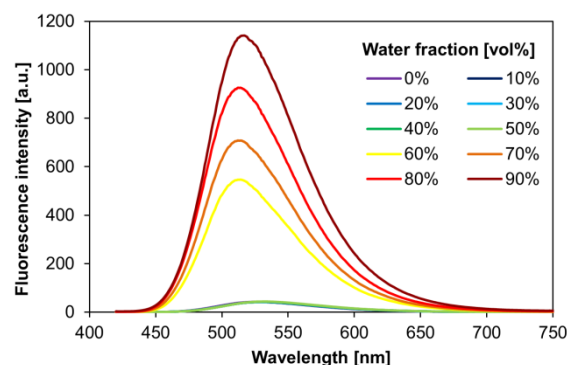


Fig. 1. Fluorescence spectra of **9,10-BPA** in THF/water mixtures.

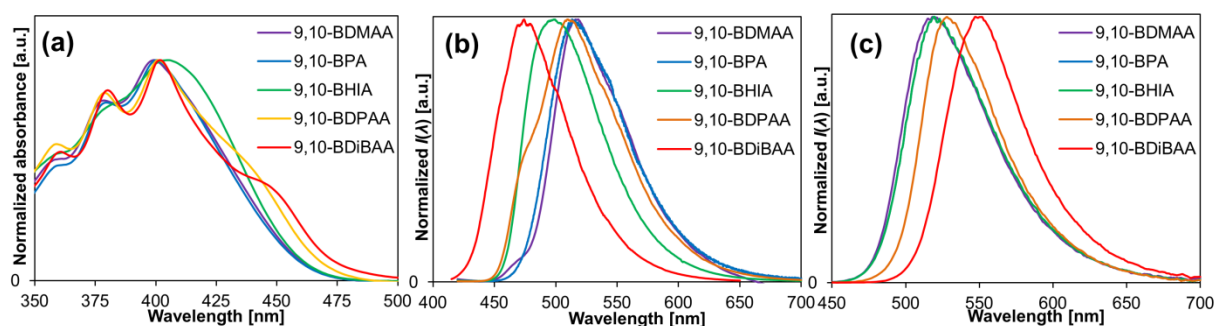


Fig. 2. (a) absorption spectra of toluene solution at 298 K, (b) fluorescence spectra of toluene : diethyl ether = 1 : 1 (v/v) solution at 77 K and (c) fluorescence spectra of polycrystalline solids of alkyl analogs of **9,10-BPA** at 298 K.

【参考文献】

1. Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2014**, 8, 332.
2. Z. Yang, J. Cao, Y. He, J. H. Yang, T. Kim, X. Peng, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4563.
3. S. Sasaki, K. Hattori, K. Igawa, G. Konishi, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 4898.

2P031

ラジカル型フタロシアニン希土類錯体及び単分子磁石の 励起状態における磁気相互作用

(阪大院・理)○坂口裕太郎, 木崎和郎, 冬広明, 福田貴光, 石川直人

Magnetic interactions in excited states of phthalocyanine - lanthanide complexes with radical
(Osaka Univ.) ○Yutaro Sakaguchi, Kazuro Kizaki, Akira Fuyuhiko,
Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa

[序論]

希土類元素は 4f 電子が原子内に局在化し、全角運動量により基底状態が縮退しているため、配位子場に置かれることで様々な磁気異方性を生じる。石川らはフタロシアニン二層型錯体の中心金属が Tb, Dy の場合において、強い磁気異方性を得ることにより単分子磁石の挙動を示すことを初めて報告した¹。

フタロシアニン(Pc)は環状の π 電子系で非縮重の HOMO と 2 重に縮退した LUMO を持ち、可視領域に Q 帯と呼ばれる HOMO - LUMO 遷移に対応した強度の強い吸収帯が観測される。励起状態が二重に縮退しているので軌道角運動量に由来する磁気モーメントを持つ。この磁気モーメントを磁気円二色性分光法(MCD)により検出・定量することが出来る。

Pc 二層型希土類錯体は光励起により、Pc 由来の軌道角運動量 L と 4f 電子由来の全角運動量 J を持つ特異な系である。最近、当研究室で Pc 二層型希土類錯体アニオン種 $[Pc_2Ln]TBA$ について、この軌道角運動量の磁気モーメントと全角運動量の磁気モーメント間の相互作用について研究が行われた。本研究ではアニオン種を酸化して得られるラジカル種 $[Pc_2Ln]$ について、MCD の温度および磁場依存性の測定を行った。ラジカル種は L と J に加え Pc 由来のスピン角運動量 S を持つ系である。可視領域に HOMO - LUMO 遷移に対応した Q 帯と NIR 領域に SOMO - LUMO+1 に対応した吸収帯が観測される。本発表では主に Y, Tb, Dy の同構造錯体について報告する。

[実験]

MCD 測定は Oxford 社 SM4000 型 Spectromag を組み込んだ日本分光社製 J-720 円二色性分散計により行った。Pc 二層型錯体 $[Pc_2M]$ ($M = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) は PMMA にドープリ、分光測定に供した。

[結果と考察]

(1)Y 錯体 $[Pc_2Y]$

配位子励起状態の情報を得るため、4f 電子を持たない Y 錯体の MCD 測定を行った。14000 - 16000 cm^{-1} 付近に吸収帯(Q 帯)が確認される。印加磁場 1T において 100K から 1.5K の温度範囲で Q 帯の MCD 測定を行ったところ。100K では $\mu_l/\mu_o = 1.67$ であり、低温側で MCD 強度がわずかに減少し、1.5K で 0.86 倍となった。f 電子を持たないにもかかわらず低温で μ_l/μ_o が減少しているため、 π 電子系の軌道角運動量 L とスピン角運動量 S の相互作用が存在すると仮定してシミュレーションを行った。L - S 相互作用は $-0.18 cm^{-1}$ と負の値であった。すなわちラジカル種には反強磁性的な L - S 相互作用が存在していると考えられる。

(2) Tb 錯体[Pc₂Tb]

f⁸電子($J=6$)を持ち、最低副準位は $J_z = \pm 6$ (J_z は J の4回対称軸への射影)である²。角運動量ベクトルはPc面と垂直な方向に向いた容易軸方向型磁気異方性を持つ。低温においてMCDスペクトルが増大した。(Fig. 1)Q帯に対する励起状態の磁気モーメントは100Kで $a_1/d_0=1.89$ でPc₂Yの100Kでの値と同様であった。1.5Kでは3.3倍に増大した(Fig. 2 上)

これはJとLが強磁性的に相互作用すると仮定することで解釈が出来る。J-L相互作用とL-S相互作用が存在する仮定してシミュレーションを行った。J-L相互作用は 1.1cm^{-1} , L-S相互作用は -1.0cm^{-1} であった。

(3) Dy 錯体[Pc₂Dy]

f⁹電子($J=15/2$)を持ち、最低副準位は $J_z = \pm 13/2$ である。角運動量ベクトルがPc面と垂直な方向に向いた擬容易軸型である。100Kで $a_1/d_0=1.34$, 1.5Kで -1.6 倍となった。(Fig. 2 下)

擬容易軸型磁気異方性であるにも関わらず、低温における a_1/d_0 の符号が逆転するというTb錯体とは明らかに異なる挙動が観測された。J-L相互作用, L-S相互作用を仮定してシミュレーションを行ったところ、J-L相互作用は -0.50cm^{-1} , L-S相互作用は -0.74cm^{-1} であった。Tb錯体と異なりJ-L相互作用の値が負であるため、反強磁性的相互作用であると考えられる。

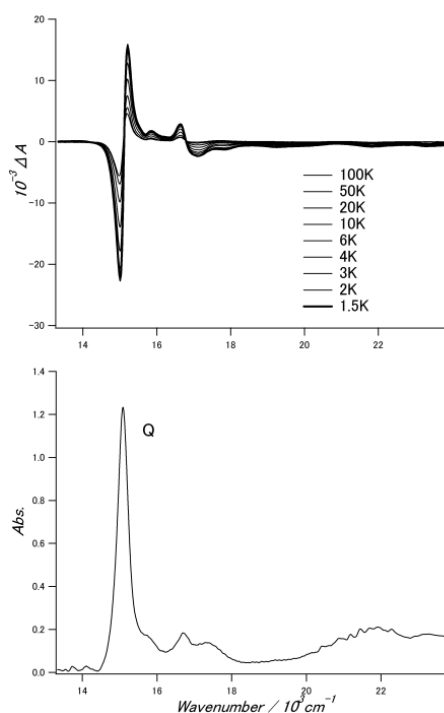


Fig.1 Pc₂Tb について

上:MCD(1T)

下:吸収スペクトル

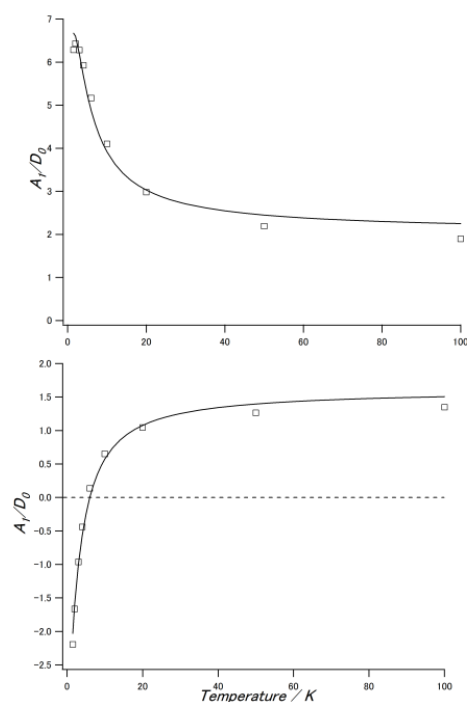


Fig.2 a_1/d_0 の温度変化

実験値(□)とフィッティング(—)

上:Tb 下:Dy

(1)Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694-8695.

(2)N.Ishikawa, M.Sugita, T.Okubo, N.Tanaka, T.Iino, and Y.Kaizu, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2440-2446.

分子動力学シミュレーションによる 2次元ラマン分光の実験解析：CHCl₃/CCl₄ 溶液

（京大院・理^{*}）

○趙 珠延^{*}, 谷村吉隆^{*}

Analysis of 2D Raman spectroscopy experiments using molecular dynamics simulations : CHCl₃/CCl₄ liquid

（Graduate School of Science, Kyoto Univ.^{*}）

○JO JuYeon^{*}, Tanimura Yoshitaka^{*}

1993年にY. TanimuraとS. Mukamelにより提案された2次元ラマン分光は[1]、系にレーザーパルスを3回照射することにより従来のラマン分光では得られなかった系の非調和性や非線形性に対する情報が得られる分光法である。低振動数領域での振動分光が測れるため[2]、液体の分子間振動を2次元ラマン分光法で調べることに実験的にも理論的にも注目が集まった。さらにA. TokmakoffとG. R. Flemingはヘテロダイン検出法を用いた2次元ラマン分光の実験に成功し、分子間振動に続き分子内振動についても調べられる可能性を与えた[3]。しかし、2次元ラマン分光の実験にはターゲットにしている5次のシグナル以外に3次のシグナルも結果として同時に出てしまうカスケードニングという問題が内在し、今までに意味のある実験結果としては二硫化炭素、ベンゼン、ホルムアミドなどのいくつかの液体に対してしか得られていない。

今年、Y. Silberbergらにより新しい実験法でカスケードシグナルを抑えた2次元ラマン分光の研究が報告された[4]。彼らは四塩化炭素とクロロホルムの液体及びそれらの混合系で200 cm⁻¹から700 cm⁻¹までの分子内の振動モードについて調べたのである。結果の2次元ラマン分光のスペクトルに、それぞれの液体の分子内振動のモード間カップリングシグナルは出ているが、混合系でカスケードシグナルに相当する両液体間の振動モードカップリングシグナルは出ていない。

本研究では分子動力学シミュレーションを用い、四塩化炭素とクロロホルム液体の分子内振動の2次元ラマン分光シグナルを計算する。2次元ラマン分光の実験で観測される物理量は2つの時間変数を含む3体の非線形応答関数である。

$$R^{(5)}(t_1, t_2) = \langle \{ \Pi(t_1, t_2), \{ \Pi(t_1), \Pi(0) \}_{PB} \}_{PB} \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\Pi(t)$ は時刻 t での系全体の分極率で、 $\{ \}_{PB}$ はポアソン括弧である。本研究では非平衡・平衡ハイブリッド分子動力学法[5]を用いてこの応答関数を計算するため、平衡MDから得られたトラジェクトリと外力を与えて時間発展させた非平衡MDから得られたトラジェクトリが必要である。これらのトラジェクトリの生成にはGromacsパッケー

ジを使う。分極率の計算は式 (2), (3), (4) で与えられているよう Direct Reaction Field method を用いる [6]。

$$\Pi = \sum_a \pi_a \quad (2)$$

$$\pi_a = \alpha_a - \sum_{b \neq a} \alpha_a \tilde{T}_{ab} \pi_b \quad (3)$$

$$\tilde{T}_{ab} = \frac{3f_1(s_{ab})\mathbf{r}_{ab}\mathbf{r}_{ab} - f_2(s_{ab})r_{ab}^2\mathbf{I}}{r_{ab}^5} \quad (4)$$

ここで、 Π は系全体の分極率で π_a は原子間相互作用を含んだ原子 a の分極率、 α_a は原子 a の分極率、 $\tilde{T}_{ab}$ は指数型の減衰関数を含んだ双極子・双極子相互作用のテンソルを表す。長距離力の影響を正しく与えるために力場の計算に加え、さらに分極率の計算にもエワルド和を取り入れる。周波数領域で表されている実験結果との直接比較、また振動モード間のカップリング現象を直接観測するためには得られた応答関数にフーリエ変換を行う必要がある。

発表では四塩化炭素とクロロホルム液体の分子内振動に対する 1 次元ラマン分光スペクトル及び 2 次元ラマン分光プロファイルを計算し、実験結果との比較を行う。特に 2 次元ラマン分光のシグナル強度比を他の液体と比較することで今後の実験や計算において有益な情報を与えられる。

[参考文献]

- [1] Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993).
- [2] K. Tominaga and K. Yoshihara, Phys. Rev. Lett. **74**, 3061 (1995).
- [3] A. Tokmakoff and G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **106**, 2569 (1997).
- [4] H. Frostig, T. Bayer, N. Dudovich, Y. C. Eldar and Y. Silberberg, Nat Photonics **9**, 339 (2015).
- [5] T. Hasegawa, Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **125**, 074512 (2006).
- [6] S. Saito, I. Ohmine, J. Chem. Phys. **119**, 9073 (2003).

液体中における時間依存分布関数の分子理論

(京大院工*, 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット**)

○ 笠原 健人*, 佐藤 啓文*,**

Theory of time-dependent pair distribution function in molecular liquids

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ESICB, Kyoto University**)

○ Kento Kasahara*, Hirofumi Sato*,**

【緒言】

液体中における2分子の相対運動は、多様な溶液内の動的化学過程を理解する上で最も基本的な要素の一つである。例えば、拡散律速反応では二分子の相対運動のダイナミクスが本質的な役割を果たす。この相対運動を特徴付ける相関関数の一つが時間依存分布関数 (time-dependent pair distribution function; TDPDF) であり、2つの時刻の2分子の相対的な配置の相関を記述する。TDPDFを求めることにより、溶液内における分子間の水素結合寿命 [1] や、細孔内での分子輸送 [2] などについて、より直感的な理解が可能になることが期待される。

液体構造の時間発展を記述する別の相関関数として van Hove 相関関数 (動的構造因子) があり、空間的に固定した視点から眺めた溶媒分布の時間変化を表す。この関数に関する定式化は現在に至るまで精力的に行われている [3]。一方、TDPDF に関しては、van Hove 相関関数に比べて定式化が遅れているのが現状であるが、近年、Chong らは Zwanzig-Mori 射影演算子法を用いて、分子を球で近似した液体 (単純液体) における TDPDF に対する厳密な一般化 Langevin 方程式を導出した [4]。分子の形状を考慮した液体 (分子性液体) に関する定式化は、分子内自由度の取り扱いの複雑さのため未だなされていないが、分子の個性に由来する多様な化学過程に適用するためには、分子性液体への理論の拡張は不可欠であると考えられる。そこで、本研究では、一般化 Langevin 方程式と液体の統計力学理論に基づき、相対運動ダイナミクスの分子理論の開発を行う。

【理論】

系として、分子 A と B (サイト数 N) と無限個の溶媒分子からなる液体系を考える。分子 A (位置 $\mathbf{r}_A$, 速度 $\mathbf{v}_A$) 周囲の分子 B の i サイト (位置 $\mathbf{r}_i$, 速度 $\mathbf{v}_i$) に関する TDPDF $G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ は次式で定義される。

$$G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv V \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Ai}(t)) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{Ai}(0)) \rangle. \quad (1)$$

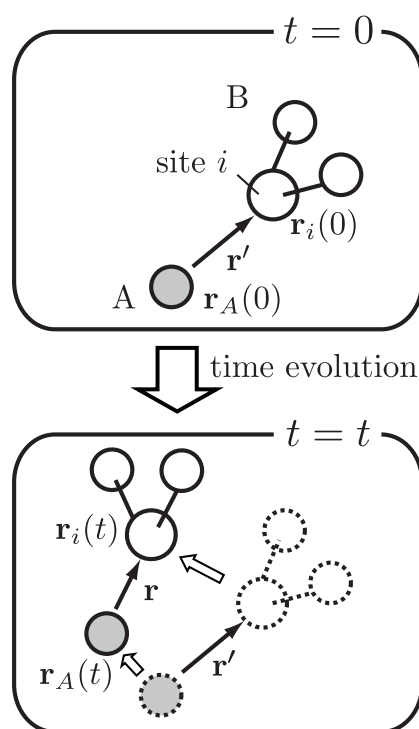


Fig. 1: 時間依存分布関数 (TDPDF) の概念図。

ここで, $\mathbf{r}_{Ai}(t) \equiv \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_A(t)$, V を系の体積と定義した. $\langle \rangle$ は統計力学平均を表す. $G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ は, 時刻 $t = 0$ でサイト i が A から眺めて $\mathbf{r}'$ に存在し, それが時刻 $t = t$ で $\mathbf{r}$ に存在する確率を表す (Figure 1). TDPDF に関する一般化 Langevin 方程式を導くために, 運動変数 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ として,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{bmatrix} \rho(\mathbf{r}, t) & \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix}^T, \quad (2)$$

を採用する. T は転置を表す. $\rho(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ は密度場, current 場であり, それぞれの i 成分を次式で定義する.

$$[\rho(\mathbf{r}, t)]_i = \rho_i(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Ai}(t)), \quad [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)]_i = \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_{Ai}(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Ai}(t)). \quad (3)$$

$\mathbf{v}_{Ai}(t)$ はサイト i の相対速度である. ベクトルの内積を $(A, B) \equiv V \langle AB^\dagger \rangle$ ($\dagger$ は随伴) で定義すると, 相関関数行列 $\mathbf{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv (\mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \mathbf{A}(\mathbf{r}', t))$ に関する一般化 Langevin 方程式が射影演算子法により与えられる.

$$\frac{d}{dt} \mathbf{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = - \int d\mathbf{r}'' i\Omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \mathbf{C}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', t) - \int d\mathbf{r}'' \int_0^t d\tau \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - \tau) \mathbf{C}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \tau). \quad (4)$$

$i\Omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は collective frequency, $\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ は memory 関数である. $i\Omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $\rho(\mathbf{r})$, $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ に関する static な相関関数を計算することにより具体的な表式を導出することが出来る.

相関関数行列 $\mathbf{C}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ の $(\rho\rho)$ 成分が TDPDF 行列 $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ である. さらに, $(j\rho)$ 成分 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \equiv (\mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}'))$ に注目し, $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ に関して式 (4) を書き下すと次式ようになる.

$$\frac{d}{dt} G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = - \nabla \cdot \mathbf{H}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{H}_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = & - \frac{k_B T}{m_A} \left[\nabla G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) + \frac{1}{k_B T} G_{ii}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \nabla U_i(\mathbf{r}) \right] \\ & - \frac{k_B T}{m_i} g_i(\mathbf{r}) \sum_l \int d\mathbf{r}'' \nabla w_{il}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') g_l^{-1}(\mathbf{r}'') G_{li}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', t) \\ & - \sum_l \int d\mathbf{r}'' \int_0^t d\tau \mathbf{K}_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', t - \tau) \mathbf{H}_{li}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \tau). \end{aligned} \quad (6)$$

ただし, 導出過程で current-current 相関関数の分子 B のサイト間の相関を無視している. これは, それぞれのサイトの並進運動で回転運動を implicit に表現できるという仮定に基づいている [5]. $U_i(\mathbf{r})$ はサイト i に関する potential of mean force, $g_i(\mathbf{r})$ は分子 A 周囲の i の分布関数である. $w_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は分子内相関関数であり, 分子の形状を記述する.

単純液体の場合, 式 (5), (6) は Chong らが導出した式と一致する. 式 (5), (6) を連立させることで, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ を消去し, $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ に関して閉じた方程式が得られる. さらに, 導出した方程式に Markov 近似や慣性項の無視等の系統的な近似を課すことにより, 分布関数 $g_i(\mathbf{r})$, 拡散係数を input として, TDPDF を計算可能な枠組みが構築できると考えられる.

【参考文献】

- [1] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock, and P. Hamm, *Chem. Phys.*, **266**, 137 (2001).
- [2] V. J. van Hijkoop, A. J. Dammers, K. Malek, and M. Coppens, *J. Chem. Phys.*, **127**, 085101 (2007).
- [3] K. Kasahara and H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **140**, 244110 (2014).
- [4] S.-H. Chong, C.-Y. Son, and S. Lee, *Phys. Rev. E*, **83**, 041201 (2011).
- [5] F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4619 (1992).

2P034

新規カテコール縮環 TTF 誘導体およびこれらを基盤とした

有機伝導体の合成と構造、物性

(東大物性研) ○寺師 拓也, 上田 顕, 森 初果

Syntheses, structures, and properties of novel catechol-fused TTF derivatives and organic conductors based on them

(ISSP, The Univ. of Tokyo) ○Takuya Terashi, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】近年我々は、固体中での電子物性と水素結合相互作用の相関現象に注目し、テトラチアフルバレン(TTF)にカテコールが縮環した水素結合性電子ドナー分子 Cat-TTF 誘導体を設計・合成し、これを用いた有機伝導体の開発研究を行っている[1-4]。中でも、エチレンジチオ基(-SCH₂CH₂S-)を有する H₂Cat-EDT-TTF やエチレンジオキシ基(-OCH₂CH₂O-)を有する H₂Cat-EDO-TTF は、図 1 に示したように、酸化された 2 つの Cat-TTF 分子が [O⋯H⋯O]⁻¹ 型の強い水素結合によって連結された特異なユニット構造を形成し、前者はユニットのみからなる純有機伝導体 κ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂ [2] を、後者はカウンターアニオンを含む β'-[H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄ [3] を与えた。さ

らにκ-H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の水素結合部を重水素置換したκ-D₃(Cat-EDT-TTF)₂ においては、低温下 ($T < 185$ K) で [O⋯D⋯O]⁻¹ 水素結合部の重水素が片方の酸素原子側に偏り、これに伴いユニット内の TTF 骨格間で電荷が不均化する動的な水素結合—電子相関現象が観測されている[4]。

そこで、このように水素結合とπ電子が興味深い相関関係を持つ Cat-TTF 誘導体において、置換基によるπ電子系の変化が電子物性や集合体構造にどのような影響を及ぼすかを調査するために、今回新規ドナー分子である無置換体 H₂Cat-TTF およびベンゼン環が縮環した H₂Cat-Benzo-TTF を設計・合成(図 2)し、これらを用いた伝導体の作製に取り組んだ。

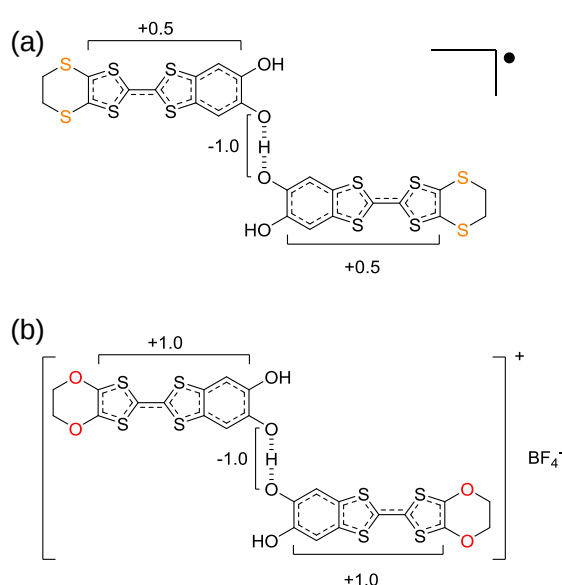


図 1. 水素結合ユニットと電荷状態

(a) H₃(Cat-EDT-TTF)₂

(b) [H₃(Cat-EDO-TTF)₂]BF₄

【結果と考察】図2に示す2種の新規 Cat-TTF 誘導体は、文献[1]を参考にして対応するケトン体を用いて同様のルートで合成した。第一酸化電位($E^1_{1/2}$)は無置換体、ベンゾ体のそれぞれで 0.35 V、0.51 V(vs. SCE)となり、エチレンジチオ体である H₂Cat-EDT-TTF ($E^1_{1/2}$ = 0.40 V(vs. SCE)[1])と比較すると、無置換体はドナー性が向上、ベンゾ体は低下していることが示唆された。第一、第二酸化電位の差($\Delta E = E^2_{1/2} - E^1_{1/2}$)は無置換体、ベンゾ体、エチレンジチオ体でそれぞれ 0.35 V、0.28 V、0.25 V であることから、無置換体にすることで π 共役系が縮小し、オンサイトクーロン反発は増加すると考えられる。またベンゾ体については自然濃縮法により、水分子を含んだドナー分子の橙色板状単結晶が得られ、X 線構造解析の結果、図3に示すような結晶構造を有することが明らかとなった。すなわち、図3(a)に示すようにドナー分子は *ac* 面において水分子を介した水素結合(水色)により連結され、また図3(b)に示すヘリングボーン型に積層していた。これはエチレンジチオ体 H₂Cat-EDT-TTF が、水分子を含まずドナー分子が π ダイマーを形成した κ 型の結晶構造を有する[1]ことと対照的である。この違いはベンゾ縮環により分子の平面性が向上し、立体障害が H₂Cat-EDT-TTF に比べ減少したことが影響すると考えられ、伝導体結晶においても集合体構造の変化が期待できる。現在、これらの新規 Cat-TTF 誘導体を用いて電解酸化法により有機伝導体結晶の作製を行っており、発表ではその結晶構造および電子物性についても報告する予定である。

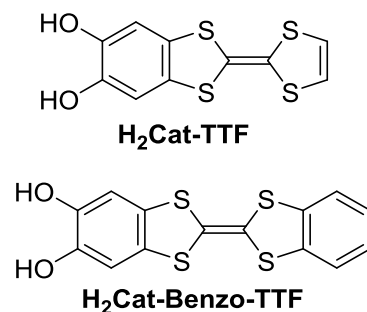


図2. 今回合成した
新規 Cat-TTF 誘導体

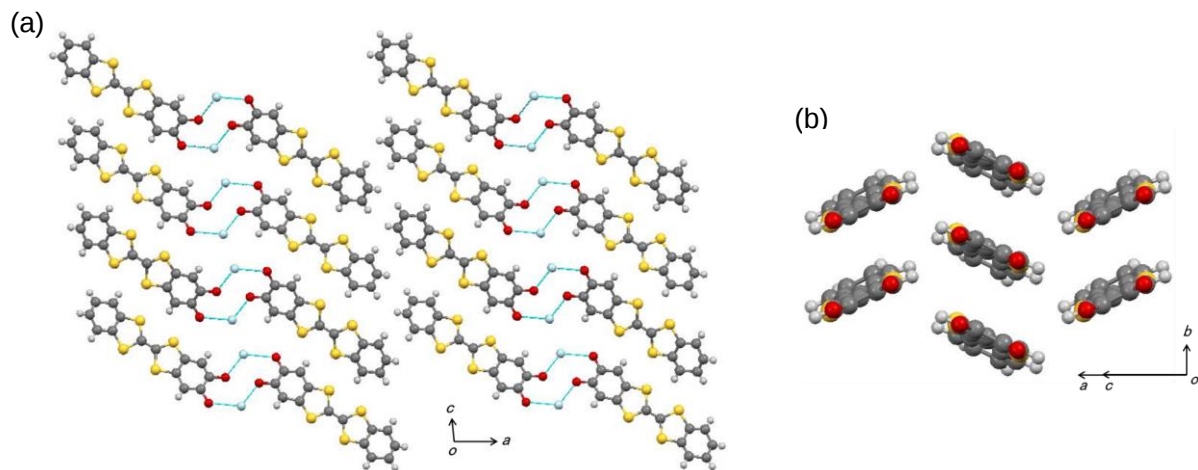


図3. H₂Cat-Benzo-TTF·H₂O の結晶構造

(a) *b* 軸方向から見た水素結合様式 (b) ヘリングボーン構造

【参考文献】

- [1] Kamo, H.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385.
- [2] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344.
- [3] Yoshida, J.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15557.
- [4] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184.

2P035

カテコール部分構造を有するベンゾチエノベンゾチオフェンの合成と物性

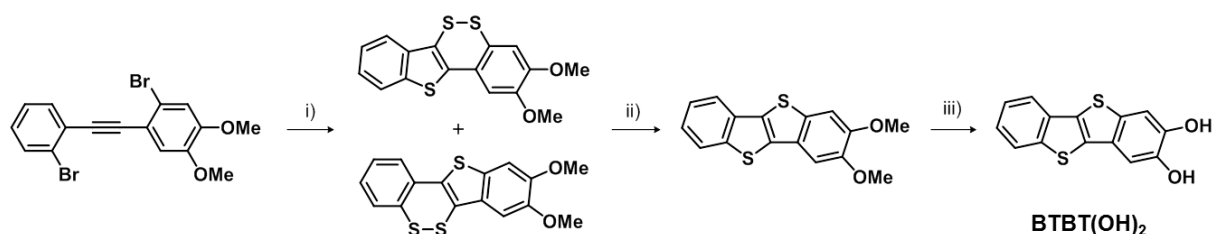
(東大物性研) ○東野 寿樹, 吉田 順哉, 上田 顕, 森 初果

Synthesis, structures, and physical properties of catechol-substructured benzothienobenzothiophene

(ISSP, The University of Tokyo) ○Toshiki Higashino, Junya Yoshida, Akira Ueda, Hatsumi Mori

【序】ベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) は電気伝導に有利な電子構造と分子配列をもち、置換基の導入により高いキャリア移動度 ($\mu \sim 45 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) や液晶性を示すことから、プリントドエレクトロニクスへ向けた有機半導体材料として期待されている[1]. 一方で、BTBT を電子ドナー材料として用い、無機アニオンと組み合わせた有機伝導体(BTBT)₂PF₆およびその類縁体は、高い室温伝導度 ($\sigma_{\text{rt}} \sim 1500 \text{ S cm}^{-1}$) と金属的挙動を示す[2]. このように BTBT は有機伝導体材料としても大変興味深い反面、ドナー性が弱いことから安定に形成できる伝導体が限られている. そこで、ドナー性の向上と分子間の水素結合形成による構造安定化を狙い、カテコール部位を含有した BTBT 誘導体 (BTBT(OH)₂) を設計した. これにより、BTBT 伝導体における置換基効果による電子構造と分子配列の制御および構造—物性相関の解明について検討するとともに、カテコール部位の水素結合能を活用した純有機単成分伝導体の開発[3]やプロトン—電子協奏現象の開拓[4]を目指す. 本発表では、新規ドナー分子の合成と物性、無機アニオンと組み合わせた電荷移動塩の構造と物性について報告する.

【実験】BTBT 誘導体を経路 1 に従って合成し、電気化学特性を CV 法で評価した. 支持電解質とともに電解酸化することで電荷移動塩を作成した. 解析した結晶構造を用いて、MOPAC の AM1 モデルに基づき遷移積分および強結合近似でバンド構造を計算した. 電気抵抗率の温度依存性は四端子法で測定した.



経路 1. BTBT(OH)₂ の合成. (i) *t*-BuLi, S/THF, (ii) Cu, (iii) BBr₃/CH₂Cl₂.

【結果と考察】合成した BTBT(OH)₂ の CV 測定の結果、一組の準可逆な酸化波が観測され、酸化電位は 0.88 V (vs. SCE) と見積もられた. これにより、HOMO 準位はおよそ -5.32 eV ($E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{onset}} - 4.44$) [5] と求まり、無置換 BTBT (-5.65 eV)[2a]と比較してドナー性の向上が確認された.

中性分子の単結晶 X 線構造解析の結果、(BTBT(OH)₂)₂·H₂O の組成で水分子を含み、大きな二面角(124.8°)の θ 構造が確認された (図 1). 一般に、 θ 型配列における二面角の増大は一次元性を助長する傾向にあるが[6], この系においては *p* および *q* 方向の短い S···S 接触(それぞれ 3.609, 3.582 Å)により二次元相互作用を保っている. また、 θ 型配列から明らかなように、BTBT(OH)₂ は二次元層内で head-to-head で均一に積層している. このような分子配列の制御については、カテコール部位と水分子を介する二次元的な O—H···O 水素結合が大きく寄与していると考えられる.

n-Bu₄N·ClO₄ を支持電解質に用いた電解結晶成長の結果、黒色針状結晶が得られ、単結晶 X 線構造解析から、(BTBT(OH)₂)₂ClO₄ の組成が確認された. カラム内において BTBT(OH)₂ は

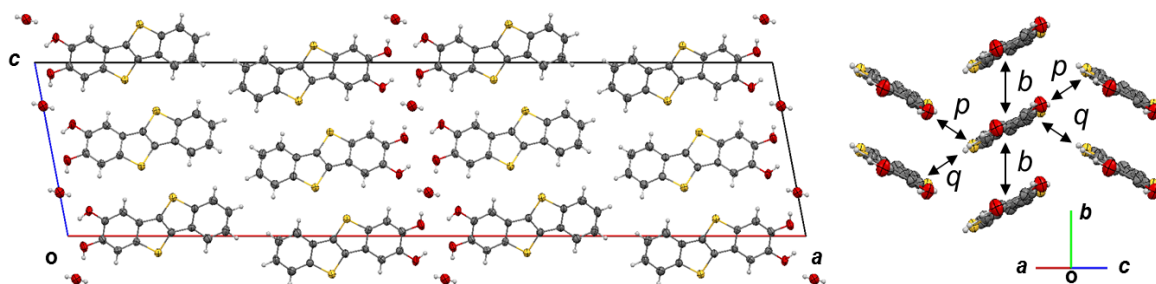


図 1. $(\text{BTBT}(\text{OH})_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造 (左) と分子配列 (右).

遷移積分: $b = 21.2$, $p = -21.8$, $q = -23.5$ meV.

head-to-tail に積層しており (図 2), $b/2$ に相当する $3.326 \text{ \AA}$ の面間距離で均一に積層している. カラム間の短い $\text{S} \cdots \text{S}$ 接触が存在しない一方で, カテコール部位と ClO_4 アニオン間には $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 水素結合が形成され, 分子配列の安定化に寄与している.

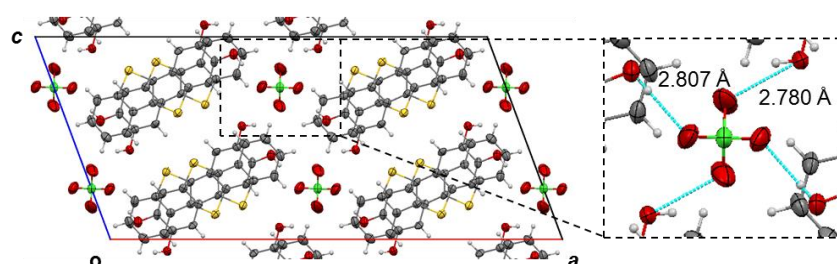


図 2. $\beta\text{-(BTBT}(\text{OH})_2)_2\text{ClO}_4$ の結晶構造と水素結合.

$\text{BTBT}(\text{OH})_2$ は ring-over-bond 型の積層様式をとり, 分子長軸方向から投影すると, 分子配列は β 型であることが確認された (図 3). また, 中性の $\text{BTBT}(\text{OH})_2$ は平面であるのに対し, $+0.5$ 価になることでわずかに湾曲している. カラム内の一種類の遷移積分に加え, カラム間方向にもわずかな相互作用があり, バンド幅 0.4 eV 程度の擬一次元バンドを形成している (図 3). 室温伝導度は 100 S cm^{-1} を超え, 室温以下では金属的に振る舞い, 60 K 以下では数 meV の活性化エネルギーで絶縁化する. 以上のように, 水素結合能の付与により, BTBT 塩における新規な分子配列を実現し, $\text{BTBT}(\text{OH})_2$ が金属的な有機伝導体の構築に有用であることを示した.

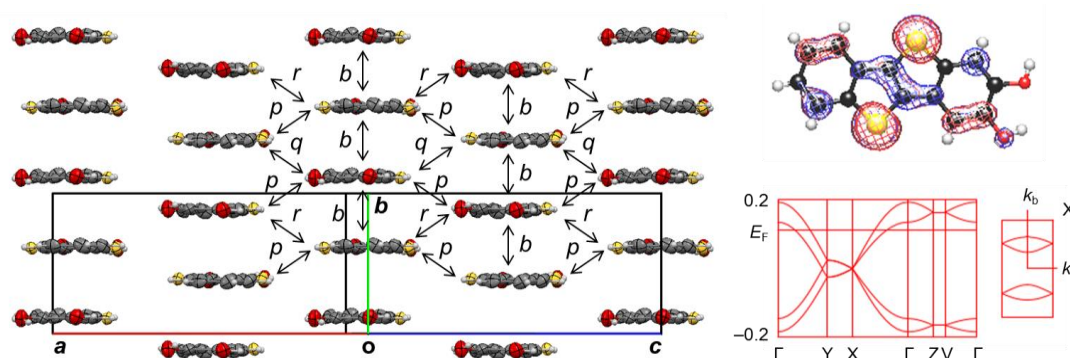


図 3. $\beta\text{-(BTBT}(\text{OH})_2)_2\text{ClO}_4$ の分子配列 (左) と HOMO のバンド構造 (右).

遷移積分: $b = 91.0$, $p = -2.77$, $q = -13.6$, $r = -13.1$ meV.

【文献】 [1] a) Y. Yuan *et al.*, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3005; b) H. Iino *et al.*, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6828. [2] a) T. Kadoya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 17818; b) T. Higashino *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3985. [3] T. Isono *et al.*, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344. [4] A. Ueda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12184. [5] H. Meng *et al.*, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1778. [6] H. Kojima *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 84, 1049.

β相有機伝導体におけるノンストライプ電荷整列

(東工大院理工) ○森 健彦

Non stripe charge order in β-phase organic conductors

(Tokyo Institute of Technology) ○Takehiko Mori

【序】有機伝導体 β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ (図 1 (a)) では 90 K における金属・半導体転移温度以下でチェッカーボード型電荷整列(図 1(b))が出現することが知られている[1]。ところが最近 NMR によってこれとは別の異常金属相の存在が示唆された[2]。これは θ 相において、ストライプ電荷整列による絶縁相と金属相との間に、ノンストライプ電荷整列を伴った異常金属相が出現することを彷彿とさせる[3]。そこで本研究では β 相におけるノンストライプ型電荷整列の出現の可能性について検討した。

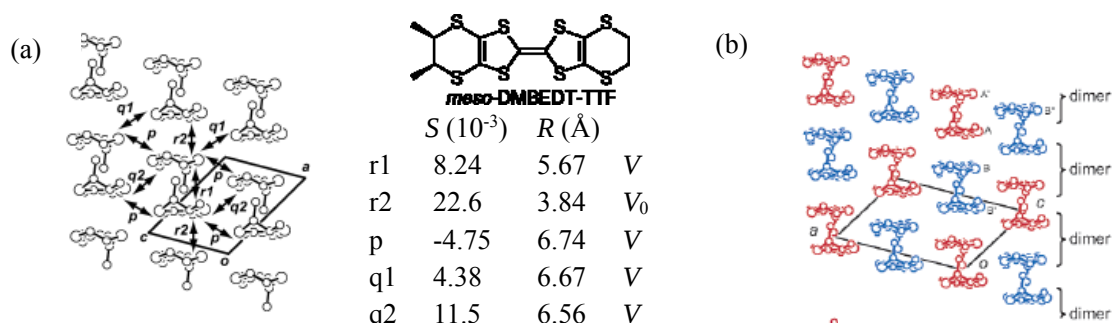


図 1. β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の (a) 分子間相互作用と、(b) チェッカーボード電荷整列。

赤い分子は 1+ に近く、青い分子は 0 に近い電荷をもつ。

【結果と考察】電荷整列の原動力となる分子間のクーロン相互作用 V は、分子の重心間の距離 R に反比例する[4]。 β 相は二量体の強いスタック構造であるので、 R は二量体内 r_2 だけが小さい(図 1(a))。そこで二量体内を V_0 、他をすべて V とおいて、拡張ハバードモデル

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

を考える。 $t \rightarrow 0$ とおいた原子近似で第 2 項と第 3 項による古典的ポテンシャルエネルギーを計算すると、スピン分極のない平均場近似では $n_{i\uparrow} = n_i/2$ であることに注意して、2 分子あたり

$$\text{ユニフォーム金属: } E = \frac{U}{8} + \frac{V_0}{4} + \frac{5V}{4} \quad \text{チェッカーボード: } E = \frac{U}{4} + V$$

$$3 \text{ 倍周期ノンストライプ: } E = \frac{3U}{16} + \frac{3V_0}{16} + \frac{15V}{16} \quad \text{逆チェッカーボード: } E = \frac{U}{4} + \frac{V_0}{2} + \frac{V}{2}$$

となる[3,5]。したがって最も安定な相は、 U, V_0, V の大小関係によって図 2 のようになる。

U が大きい場合はすべての分子が電荷 1/2+ をもったユニフォーム金属相が安定である。 V が相対的に大きくなると c 軸方向の周期が 2 倍になったチェッカーボード相が安定になるが、これは電荷の多い分子がジグザグ方向に並んだ θ 相の horizontal 相に似たストライプ相とみることもできる。対称性により、チェッカーボード相は非磁性である。 V_0 と V の大きさがあまり変わらないときには c 軸方向の周期が 3 倍になったノンストライプ相が安定になる。ここでチェッカーボード

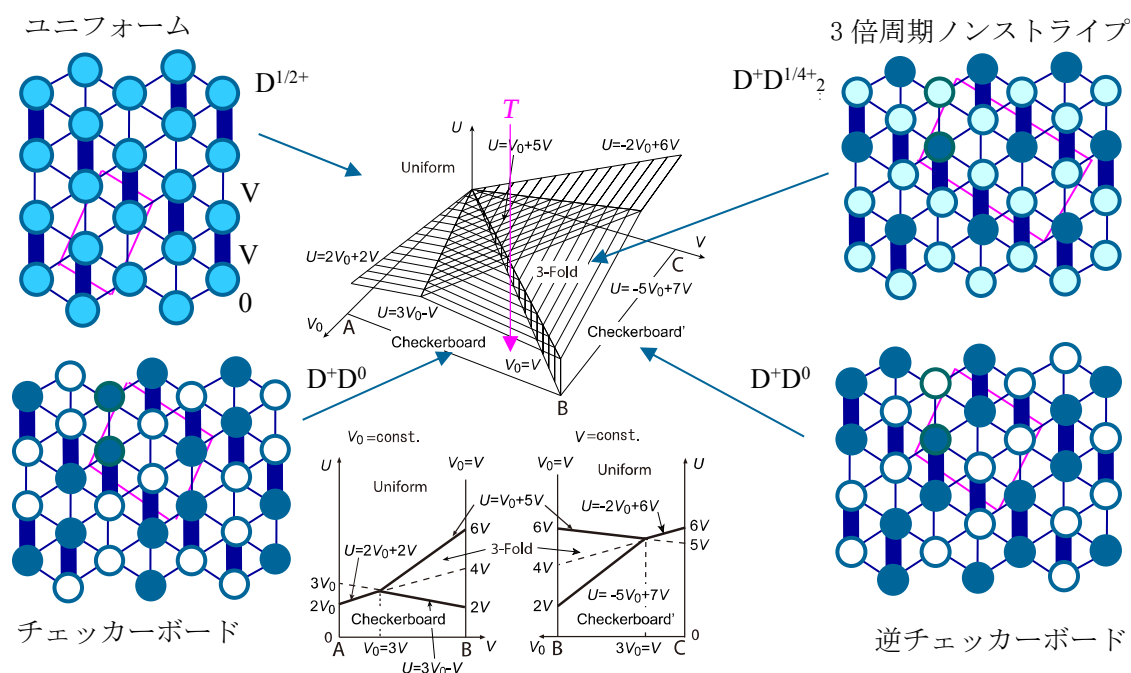


図 2. β 相の電荷整列パターンとその相図 ● : $1/2+$ 、● : $1+$ 、○ : 0

相では電荷リッチのペアが c 軸方向に 11 、 00 と交互に並んでいるのに対して、 10 、 00 、 01 と 3 倍周期で並び、電荷リッチの分子は桂馬飛び状になっている。 θ 相の場合と同じように、ノンストライプ相は $D^+D^{1/4+}$ という半端な電荷をもっているため、異常金属相として振る舞う。ノンストライプ相は $V_0 < 3V$ で出現するが、分子間距離(図 1(a))より $V_0 \sim 2V$ 程度が予想されるので、ノンストライプ相が出現することが予想される。逆チェッカーボード相は $V_0 < V$ の場合に二量体内に電荷が集中した相である。その他の 2×2 などのパターンは安定領域をもたない。高温ではエントロピーの大きいユニフォーム相がより安定となるので、図 2 の U 軸は温度とみなすこともできる。したがって、高温から金属相 $\rightarrow$ ノンストライプ電荷整列による異常金属相 $\rightarrow$ チェッカーボード相、が順に出現することが予想される。

以上のように、二量化の強い β 相においてもノンストライプ電荷整列相が安定に存在することが明らかになった。この場合、二量化の強さ V_0/V が θ 相の場合の異方性と同じような役割を果たし、この比が 3 倍を超えなければノンストライプ相が現れる。チェッカーボード相は horizontal 相に似た一種のストライプ相とみなすことができる。

[1] Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1459 (2006); *Chem. Commun.* **2004**, 2454.

[2] 井上, 日本物理学会年会 2015 春(早稲田大) 24aAB-2.

[3] T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1469 (2003).

[4] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2243 (2000).

[5] 森, 分子エレクトロニクス基礎 化学同人 (2013).

部分分子置換した κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ の ESR 測定

(山梨大学*, 分子科学研究所**, 東北大学金属材料研究所***)

○谷戸雄弥*, 米山直樹*, 中村敏和**, 佐々木孝彦***

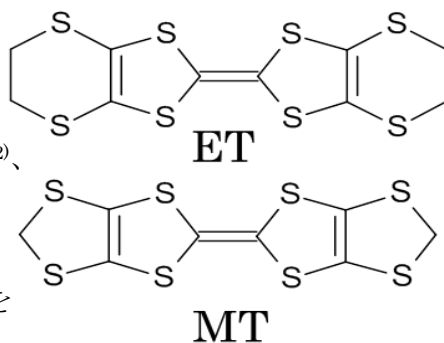
ESR measurement of partly molecular substituted
 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$

(Univ. of Yamanashi*, IMS**, Tohoku Univ., IMR***)

○Yuya Yato*, Naoki Yoneyama*, Toshikazu Nakamura**, Takahiko Sasaki***

【序】

κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ はドナー分子 BEDT-TTF(ET)が強く二量体化した構造を有するダイマーモット絶縁体の一つであるが、三角格子のフラストレーションの影響で極低温でも長距離秩序を示さない量子スピン液体としての基底状態を有していると考えられている¹⁾。これまで我々は、 κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ のドナーをより小さいドナー分子 BMDT-TTF(MT)で部分分子置換することで、ET ダイマーの空間反転対称性を壊し、それによってフラストレーションを抑制することを試みてきた。静磁化率は、MT1 %添加塩では未置換塩と異なり 5 K 以下で磁化率がゼロに向かうように見えるが²⁾、静磁化率では結晶を複数個用いていることとあわせて試料依存性が大きく、系統的な実験が難しい。そこで今回は単結晶 1 個を用いて ESR によるスピン磁化率の実験を行った。



【実験】

MT を 0, 1, 10 % 添加した κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ を電気化学的酸化還元法により結晶育成した。支持電解質は κ' 相が育成されない KCN, Cu^ICN, 18-crown-6 の組み合わせを用いた³⁾。実験は低温 ESR 測定を X-band ESR(Bruker 社製 E-500)とクライオスタット(ESR910)を用いて行った。それぞれ単結晶 1 個を用いて静磁場は伝導面に平行とし、1.5—20 K の温度範囲で実験を行った。

【結果と考察】

まず、得られた結晶は抵抗測定²⁾と今回の ESR の結果から κ 型ではないことを確認した。未置換塩(以下 0 % 塩)と 1 % 添加塩の ESR 信号を Fig.1 に示す。0 % 塩では 1.5—20 K の全温度域で ESR 信号ははっきり観測され、過去の報告例³⁾を良く再現している。温度の低下に伴い線幅(Fig.2(b))は先鋭化し、スピン磁化率(Fig.2(a))は T→0 K で有限にとどまるふるまいをする。これに対し 1 % 添加塩では 3.5 K 以下で ESR 信号が測定感度以下まで小さくなり急に

消失するという結果が得られた。これは静磁化率の結果とも一致する²⁾。二つの 1 % 添加塩(#1, #2)の線幅にやや試料依存性があるものの、スピン磁化率については再現性のある結果が得られた。さらに 10 % 添加塩ではスピン磁化率は逆に増加する。以上の結果は、不純物分子 MT の添加により量子スピン液体状態が抑制され、非磁性の基底状態が発現したことを示唆している。すなわち、MT の添加により局所的にフラストレーションが解消され、1 % 添加塩では singlet 的な基底状態になっている可能性が高い。また、10 % 添加塩では乱れの影響が強すぎるため、孤立した局在スピンの生成したと考えられる。

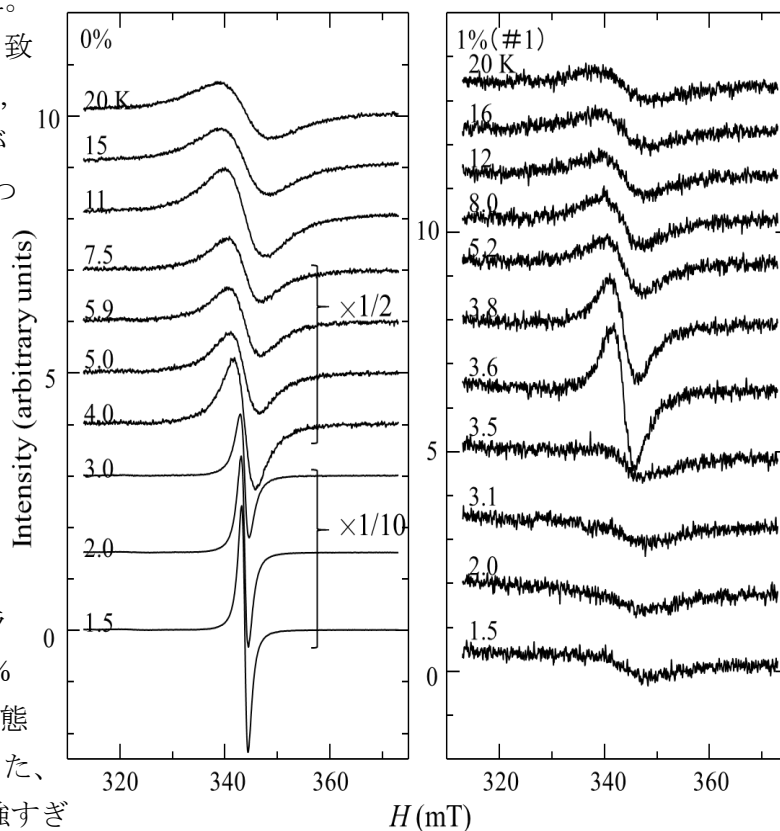


Fig.1 ESR の信号強度

【参考文献】

- 1) Y. Shimizu et al.,
Phys. Rev. Lett., 91
(2003) 107001.
- 2) N. Yoneyama et al.,
日本物理学会, 2012 年
秋季大会, 20pEB-7
- 3) T. Komatsu et al.,
J.Phys. Soc. Japan
65,5, 1340(1986).

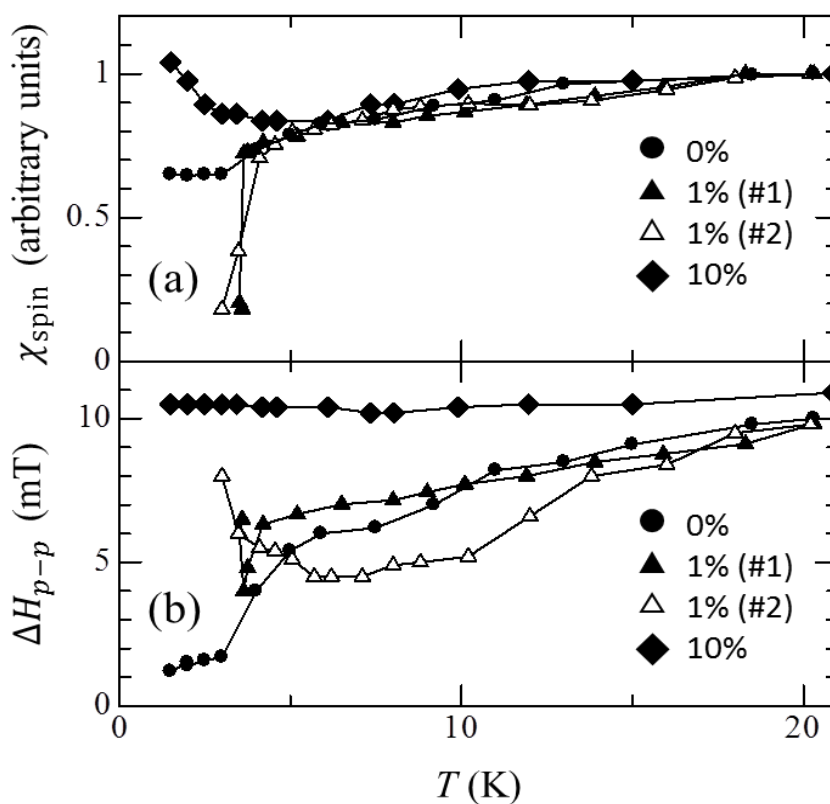


Fig.2(a) スピン磁化率と(b) 線幅の温度依存性

(EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_(1-x)の低温電子状態

(阪大院理) ○西山史桂, 今城周作, 山下智史, 坏広樹, 中澤康浩

Low temperature electronic state of (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_(1-x)
(Graduate School of Science, Osaka University)

○Fumiyoshi Nishiyama, Shusaku Imajo,

Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

【序論】 κ -(BEDT-TTF)₂X 系と呼ばれる一連の物質群では、化学的または物理的圧力が電子構造に影響を与え、特に圧力印加によるバンド幅の変化によって超伝導制御ができる。しかし一部には κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ や κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈ 等のように、物質の不定比性によってドナーの平均価数が変化しその結果バンドフィリングが実効的な 1/2 充填からずれ、バンドフィリング制御によって超伝導が発現するものも存在する。

本系は、ドナーである EDT-TTF (Figure 1) が β 型に積層し、アニオンである [Hg₃I₈]₂⁻ (= Hg₂I₆⁻ + HgI₂) は同一箇所を major subchain と minor subchain と呼ばれる同一種のアニオンで占有する。これらの chain は、向きが丁度反対となった関係で、占有率の多い(major)、少ない(minor)によって特徴付けられる(Figure 2)。試料によっては major subchain と minor subchain の占有率の和は 1 と

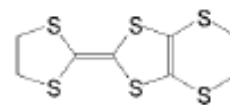


Figure 1 EDT-TTF

ならず、 $1-x$ (x は vacant positions) といった欠陥を伴う不定比化合物になることがある。先行研究(Table 1)^{[1][2]}では常圧下で金属超伝導転移($T_c = 8.1$ K)する結晶

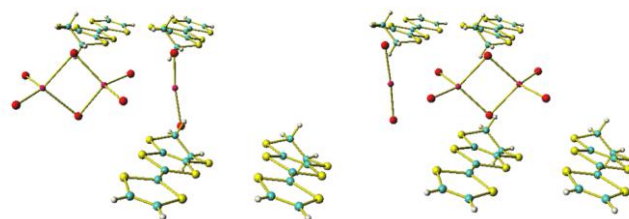


Figure 2 minor subchain major subchain

(crystal 1)、常圧下で金属絶縁体転移するが、グリース圧で金属超伝導転移する結晶(crystal 2, crystal 3)、常圧下で金属絶縁体転移する結晶(crystal 4)が得られている。超伝導の発現機構は x の差による僅かなドーピングの作用というよりは、アニオン鎖の disorder によることが

示唆されている^[2]。本研究では、これらの塩について構造と物性の関係を詳細に調べることを目的として実験を行った。

【実験】 電解法を用いて(EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_(1-x)の結晶作成を行った。H 型セルを用い、

Table 1 Occupancies of the [Hg₃I₈]₂⁻ Positions^[2]

crystal	1	2	3	4
major position	0.910(2)	0.922(2)	0.945(2)	1.00
minor position	0.063(2)	0.059(2)	0.036(2)	0
total occupancy	0.973(3)	0.981(3)	0.981(3)	1.00
vacant positions, x	0.027(3)	0.019(3)	0.019(3)	0

定電流法($0.5\ \mu\text{A}$)を用いた。電解質に $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{HgI}_3$ と HgI_2 を1:1~1:2のモル比で用いた(先行研究^[2]では1:0.5のモル比)。電気抵抗測定は、カーボンペーストを用いて、四端子法によって行った。磁化率測定には、SQUIDを用いた。X線構造解析にはRigaku R-Axis/FR-Eを用いて測定し、yadokariにて解析した。

【結果と考察】

得られた結晶の中には①15~30 K付近で金属-絶縁体転移する結晶と、②常圧下で金属超伝導転移する結晶($T_{\text{onset}} = 4\sim 5\text{ K}$)が見られた(Figure 3)。

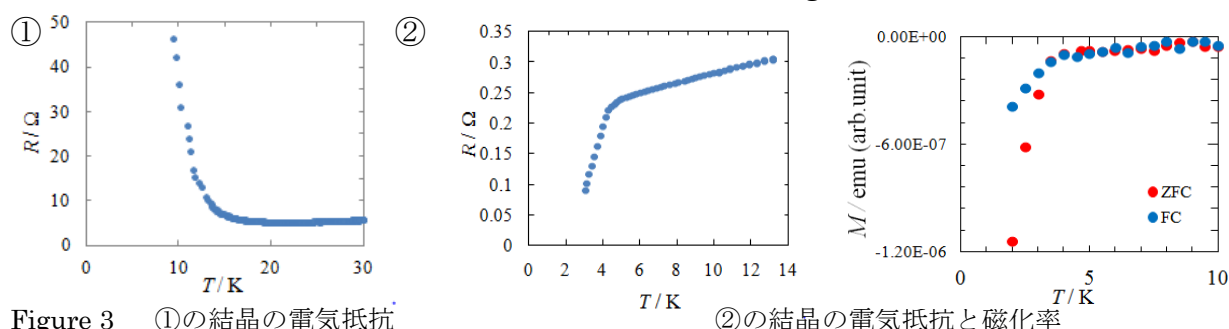


Figure 3 ①の結晶の電気抵抗

②の結晶の電気抵抗と磁化率

これらのサンプルのX線結晶構造解析を行ったところ、①の結晶は先行研究のTable 1と同じ性質をもつ結晶であったが、②の結晶に関してはTable 1に示した先行研究のいずれの結晶とも違い、minor position がずっと大きく vacant positions はX線結晶構造解析の誤差範囲内で0であった(Table 2)。

major position	0.93	major position	0.79
minor position	0.06	minor position	0.21
total occupancy	0.99	total occupancy	1.0
vacant positions	0.01	vacant positions	0

Table 2 ①の結晶のX線構造解析($R = 0.050$)

②の結晶のX線構造解析 ($R = 0.060$)

②の結晶は、先行研究に比べて多くの HgI_2 を用いた電解合成を行った時に得られたため、 HgI_2 の添加により minor position や、vacant positions を制御できる可能性が開けた。この系が数%のドーピングによって超伝導となる(vacant positions が小さいものの実際は0でないと仮定した場合)のか、アニオン鎖のdisorderによって引き起こされて超伝導となる(先行研究で考えられている機構)のか、まだ明らかではない。現時点では、先行研究のように vacant positions を制御できていないため、アニオン鎖と超伝導状態の関係についてはこれから明らかにしていきたい。超伝導状態の発現機構は定かではないが、アニオン鎖の僅かな変化によって超伝導転移を制御できる系であることがわかった。

【参考文献】

- [1] Elena I. Zhilyaeva, et al. *Synth. Met.* 2004, 140 (2-3), pp 151-154
- [2] Elena I. Zhilyaeva, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7 (12), pp 2768–2773

陰イオン部位を持つドナー [EDO-TTF-(CH₃)PO₃H]⁻ の合成(京大低物セ¹, 京大院・理²) ○上中 敬太^{1,2}, 石川 学¹, 中野 義明¹, 矢持 秀起¹Synthesis of a donor with an anion moiety, [EDO-TTF-(CH₃)PO₃H]⁻(LTM, Kyoto Univ.¹, Grad. Sch. Sci. Kyoto Univ.²)○Keita Uenaka^{1,2}, Manabu Ishikawa¹, Yoshiaki Nakano¹, Hideki Yamochi¹

本研究は、電荷移動錯体中に複数種のドナー分子を共存させることにより、電子状態の自由度を増大させ、外部の刺激によって異種ドナー分子間での電荷の再分配が起きる等の新規な機構に基づく電子相転移を発現させることを目指している。一般に、複数種のドナー分子を含む錯体は結晶構造に乱れを含むが[1]、本研究では乱れを避け、周期構造に基づく新規な物性を発現させるため、Figure 1 に示したように、錯体中の対イオンの位置に第 2 のドナー分子が規則的に取り込まれることを期待し、陰イオン部位を持つドナー分子の合成を計画した。

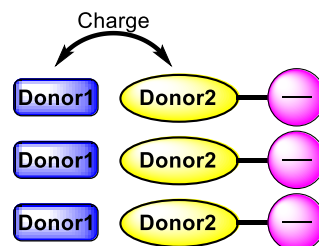
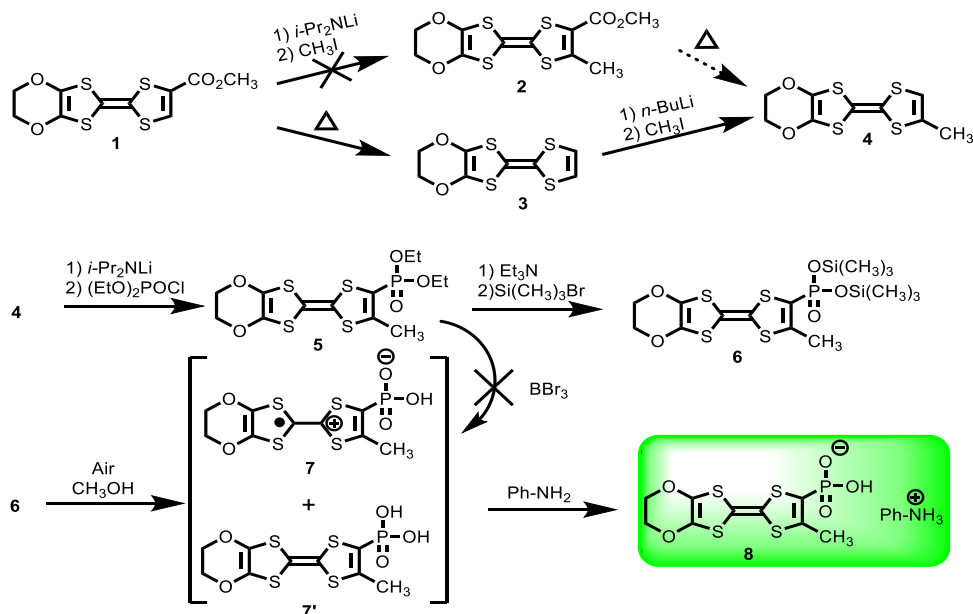


Figure 1. 標的とする錯体の結晶構造と、電荷の再分配の例。

陰イオン部位の候補として、pKa の小さな Brønsted 酸残基に着目した。Brønsted 酸残基はその種類によっては、電解条件下脱離することが報告されている [2]。そこで、本研究では外場への敏感な応答を示す EDO-TTF (3) 骨格に、電解条件に耐えることが報告されているホスホン酸残基と TTF 部分の化学的安定性を保つためのメチル基を導入した、[PhNH₃]⁺[EDO-TTF-(CH₃)PO₃H]⁻ (8) を検討することとした [3, 4]。

本発表では、Scheme 1 に示した 1 を出発原料とした 8 の合成を報告する。この経路での反応生成物の内、6 に対して脱トリメチルシリル反応を行った生成物の元素分析の結果を Table 1 にまとめた。Figure 2a にこの生成物と 8 の IR スペクトルを示した。



Scheme 1. 目的化合物 8 の合成経路。

8 のスペクトルは DFT 計算からの予想とよく一致していたが、**6** からの反応生成物は **7** に対する計算結果とは大きく異なったスペクトルを与えた。**6** からの反応生成物のスペクトルの内、C=C 伸縮振動の領域に着目すると各

実測ピークの位置は TTF 骨格が +1 価と 0 価の場合の中間に位置していた。さらに、4000 cm^{-1} に幅広の吸収帯が観測されたことから、この生成物中では TTF 部位が部分酸化状態になっていると予測された (Figure 2b)。

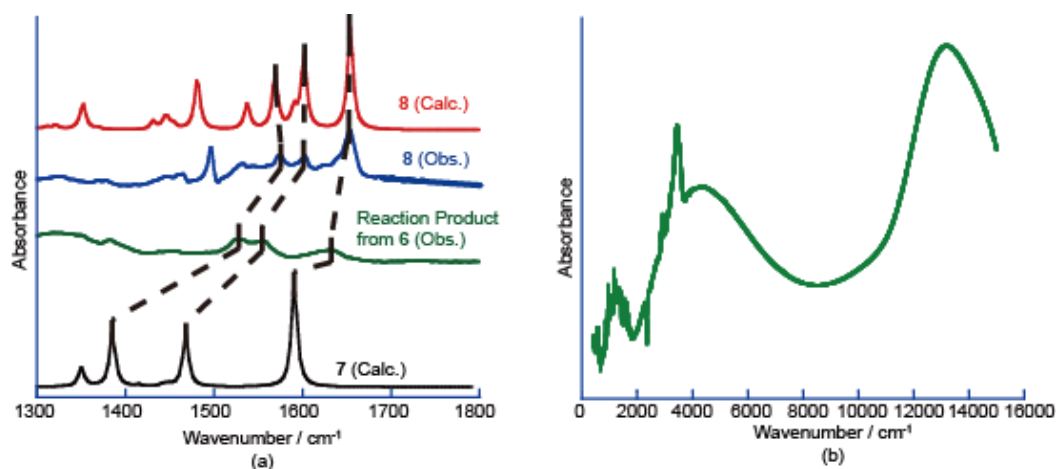


Figure 2. (a) **6** からの反応生成物と **8** の IR スペクトル、及び、(b) **6** からの反応生成物の IR-NIR スペクトル (実測は KBr 法、計算は B3LYP/6-31G(d,p) による)。

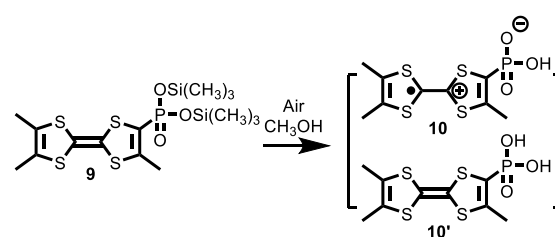
この部分酸化状態は、**9** についての報告において、**9** に対する同様の脱保護基反応で **10** と **10'** の混合物が得られたと推定されていることから、今回の **6** からの反応でも双性イオン **7** と中性種 **7'**

の混合物が得られ、部分酸化状態が実現されたと考えられる (Scheme 2) [3]。この **7** と **7'** を含む混合物と推定される黒色粉末とアニリンの反応

生成物を、 ^1H NMR の結果から **8** であると推定した (^1H -NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ from TMS 2.23 (d, $J=2.4$ Hz 3H), 4.30 (s, 4H), 6.49-6.57 (m, 3H), 7.00-7.02 (m, 2H) アミノ基とホスホン酸基由来の H は、[3] に示された類似化合物と同様に確認できなかった)。当日は、**8** 以外のアンモニウム塩の合成についても報告する。

【参考文献】

[1] C. S. Jacobsen *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **18**, 905-921 (1978). [2] M. Fourmigue *et al.*, *Chem. Rev.*, **104**, 5379-5418 (2004). [3] A. Dolbecq *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1275-1282 (1996). [4] M. Chollet *et al.*, *Science*, **307**, 86-89 (2005)



Scheme 2. 化合物 **9** の脱保護反応。

2P040

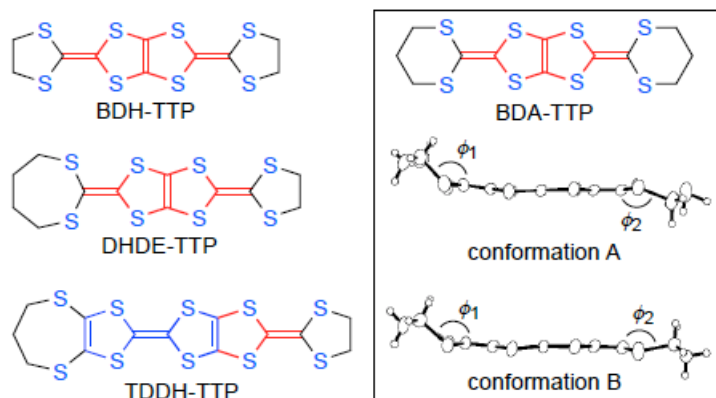
含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた 分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理¹, 阪大院・理²) ○西内 麗花¹, 角屋 智史¹, 坪 広樹²,
山田 順一¹

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Donor Molecules with a Sulfur-Containing Seven-Membered Ring

(Univ. of Hyogo¹, Osaka Univ.²) ○Reika Nishiuchi¹, Tomofumi Kadoya¹, Hiroki Akutsu²,
Jun-ichi Yamada¹

【序】我々は、金属状態を発現する BDH-TTP の外側のジチオラン環(含イオウ五員環)をジチアン環(含イオウ六員環)に拡大した BDA-TTP を用いて、常圧・圧力誘起超伝導体の開発に成功している。BDA-TTP 超伝導体では、BDA-TTP のジチアン環がとるイス型配座の多様性(コンホメーション A と B)が電子相関制御に重要な役割を果たしている[1]。一方、BDH-TTP の外側のジチオラン環をジチエパン環(含イオウ七員環)に拡大した DHDE-TTP の電荷移動(CT)塩では、I₃ 塩が 260 K 付近まで金属的性質を示すが、この他に作製した CT 塩は半導体的挙動を示すことを報告している[2]。しかし、これらの CT 塩の構造解析には成功していない。今回、DHDE-TTP の CT 塩におけるジチエパン環がどのような立体配座をとっているかを明らかにするため、I₃ 塩、PF₆ 塩 ($E_a = 65$ meV), AsF₆ 塩 ($E_a = 53$ meV) の構造解析とバンド計算を行い、さらに π 電子系が拡張された TDDH-TTP の合成を成し遂げて、その CT 塩の作製と伝導度測定を行ったので発表する。



【実験と結果】DHDE-TTP の I₃ 塩におけるドナー分子は α タイプで配列しており(図 1 (a)), 二つの独立したドナー分子(A と B)が、かさ高いジチエパン環の存在にもかかわらず、head-to-head で

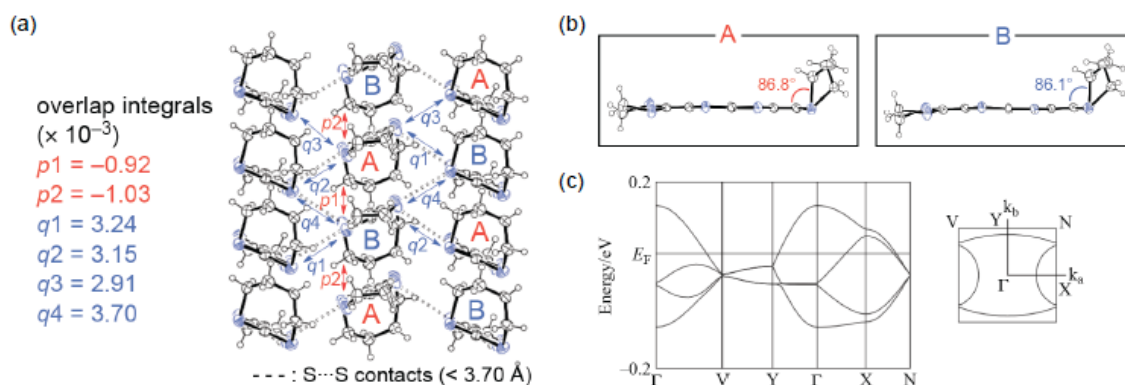


図 1. α -[DHDE-TTP]₂I₃における(a)ドナー配列, (b)ドナーの分子構造, (c)バンド構造.

交互にスタックしていた。A 分子では、ジチエパン環のイオウ原子を含めた分子平面にジチエパン環のトリメチレン基が 86.8°で結合しており、B 分子での相当する結合角は 86.1°であった。重なり積分値はスタック内よりスタック間のほうが大きく、バンド計算からは閉じたフェルミ面が導かれた。

図 2 (a)に、DHDE-TTP の PF₆ 塩における β タイプのドナー配列を示す。ドナー分子のトリメチレン基は分子平面の両側から結合しており、その構造は、I₃ 塩における A 分子と B 分子の構造と比較すると平面性を帯びているが、スタック様式は head-to-tail であった。スタック内の重なり積分値に基づくドナー分子の二量化は $p1/p2 = 2.14$ であり、バンド計算からはスタック方向に開いたフェルミ面が計算された。

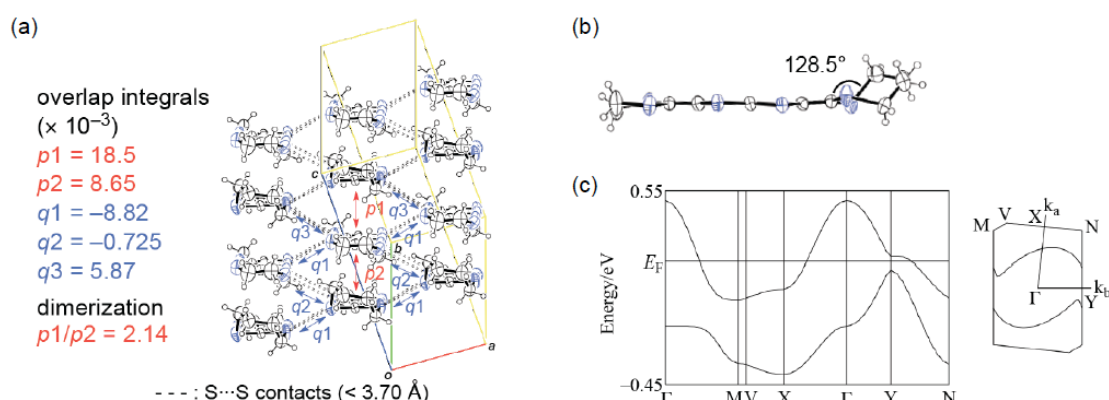


図 2. β -[DHDE-TTP]₂PF₆における(a)ドナー配列, (b)ドナーの分子構造, (c)バンド構造.

DHDE-TTP の AsF₆ 塩におけるドナー分子は λ タイプで配列しており (図 3 (a)), 二つの独立したドナー分子 (A と B) が head-to-tail (…BAABB A…方式) でスタックしていた。A 分子と B 分子におけるトリメチレン基の片側は分子平面とほぼ平行に結合していたが、A 分子と B 分子ではもう一方の結合角が異なっていた。スタック内の重なり積分では、 $p1$ の値が $p2$ 値と $p3$ 値のおよそ二倍であった。バンド計算からはスタック方向に開いたフェルミ面が計算された (図 3 (c)に示したフェルミ面における赤の破線で囲った箇所は開いている)。

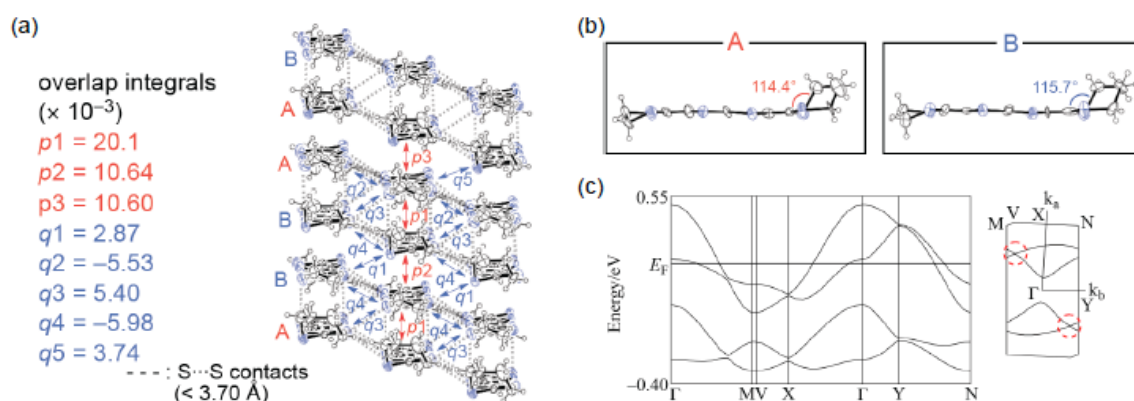


図 3. λ -[DHDE-TTP]₂AsF₆における(a)ドナー配列, (b)ドナーの分子構造, (c)バンド構造.

TDDH-TTP の合成とその CT 塩の作製・伝導性は、当日報告する。

【参考文献】 [1] J. Yamada, H. Akutsu, *Crystals*, **2**, 812 (2012). [2] J. Yamada *et al.*, *Synth. Met.*, **135-136**, 539 (2003).