

一次元開殻分子集合系における開殻因子と 三次非線形光学物性の理論的研究

(奈良高専物質化学工学*、阪大院基礎工**)

○米田京平*、吉田航*、松井啓史**、松下尚之**、永海貴識**、中野雅由**

Theoretical study on open-shell character and nonlinear optical properties of one-dimensional aggregates composed of open-shell molecules

(Department of Chemical Engineering, NITNC*, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University**)

○Kyohei Yoneda*, Wataru Yoshida*, Hiroshi Matsui**, Matsushita Naoyuki**,
Nagami Takanori**, Masayoshi Nakano**

【序】近年、我々は新規な非線形光学（NLO）物質として開殻分子系に着目し、その機構解明やそれに基づく新規物質設計を行ってきた。NLO 物性は将来のエレクトロニクス、フォトンクスにおける非常に重要な基礎物性の 1 つであり、高効率 NLO 物質の創製やその機構解明を目指した研究が数多くなされてきたが、従来対象とされてきた NLO 物質の殆どは閉殻分子系に基づくものであった。我々は特に一重項ジラジカル分子系に関して、i) 三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率 γ が開殻性の指標であるジラジカル因子 (y) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) ジラジカル因子が中間の値を持つ系が、閉殻系 ($y=0$) や完全開殻系 ($y=1$) に比べ大きな γ 値を有すること、をモデルおよび実在ジラジカル分子系に対する量子化学計算の結果に基づき明らかにした[1]。また、単純なジラジカル系だけでなく、複数のラジカル対からなるマルチラジカル系について検討したところ、さらに大きな γ 値の増大が期待されるとともに、マルチラジカル性と γ 値の関係が荷電やスピン状態に顕著に依存することが理論的に予測されている[2]。

また我々は、実在一重項ジラジカル系の一種であるジフェナレニル分子 IDPL が、二量体を形成した際に各モノマー上の不対電子を介して共有結合的な強い分子間相互作用を示すこと、それに伴い分子間にわたる π 共役電子の拡張が γ 値の増大に強く寄与することを理論計算から見出した[3]。IDPL における強い分子間相互作用は、固体結晶中の IDPL が通常の C-C 原子間における van der Waals 半径の和 (3.4 Å) を大きく下回る分子面間距離 (3.137 Å) を示すという測定結果[4]からも実験的に明らかとなっている。

これらの結果は、単体では有限系である開殻分子が、クラスターや固体結晶中では大規模なマルチラジカル構造を有する可能性を示唆しており、今後の NLO 材料の設計を目指した新

たな展開として、単体での開殻分子系だけでなく、マルチラジカル分子集合系を用いた新規高効率 NLO 物質の創出が期待できる。以前の研究で我々は、マルチラジカル分子集合系の最も単純な実在系モデルの 1 つとして、単体ではモノラジ

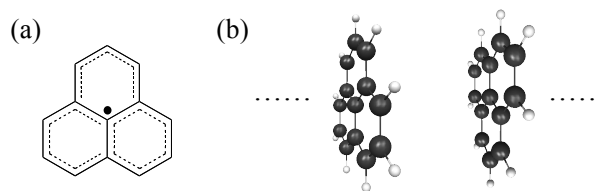


図 1. フェナレニル分子 (a) および π - π スタック構造からなる一次元集合系 (b)

カル系であるフェナレニル分子 (図 1a) の一次元 π - π スタッキング構造体 (図 1b) について検討した結果、分子面間距離の小さな領域において、系は共有結合的な非常に強い分子間相互作用を示すと同時に、中間的なマルチラジカル性を示す際、通常の単分子マルチラジカル系と同様、 γ 値が大きく増大することが判明した[5]。そこで本研究ではこの一次元フェナレニルラジカル分子集合系において、その荷電状態依存性について調査する。

【計算方法】 π - π スタッキング構造を持つフェナレニル分子 6 量体を対象系とし、この中性系および、+2 価、+4 価、+6 価イオンについて計算を行った。ジラジカル因子および第二超分極率 γ の計算は、LC-UBLYP 法にて行う。ジラジカル因子を非占有自然軌道 LUNO+ i ($i=0,1,\dots$) の占有数 $n_{\text{LUNO}+i}$ と定義し、系のマルチラジカル性を複数のジラジカル因子 y_i に基づき解析する。また γ の分子長軸方向成分を、静電場下で算出された分子の全エネルギーを用いた Finite-Field (FF) 法により求めた。全ての計算において、基底関数は 6-31G*を用いた。

【結果と考察】両系の y_i 値 ($i = 0,1,2$) および γ 値を表 1 に示す。系の一重項基底状態は、中性系は 3 つの y_i 値が中間的な値をとる中間ヘキサラジカル系であるのに対し、イオン化により系は、+2 価イオンではテトララジカル系、+4 価イオンではジラジカル系、+6 価イオンでは閉殻系へと状態が変化していることがわかる。これは、イオン化によりラジカル電子対が取り去られていることを示している。また、荷電状態の変化によって γ 値も顕著に変化し、+2 価イオンでは 15 倍以上の巨大な増大を示す一方、+4 価イオンでは非常に大きな負の値をとることが判明した。なお、閉殻状態

である+6 価イオンでは極めて小さな値をとる。以上より、マルチラジカル分子集合系の荷電状態変化は NLO 物性の高効率な制御法として期待される。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys.*

Rev. Lett. **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013); C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012). [3] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005); M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [4] K. Yoneda, M. Nakano et al., *Chem.–Eur. J.* **20**, 11129 (2014).

表 1. 各系のジラジカル因子 y_i と第二超分極率 γ

	y_0 [-]	y_1 [-]	y_2 [-]	γ [$\times 10^6$ a.u.]
中性	0.761	0.422	0.274	3.44
+2	0.706	0.335	0.016	52.5
+4	0.745	0.006	0.006	-715
+6	0.000	0.000	0.000	0.0372

2C12

Preyssler 型ポリオキソメタレート中のイオン移動に由来する

誘電物性

(広島大院・理¹、広島大 IAMR²、広島大キラル物性拠点³、山口大院・理工⁴、東京農工大院・工⁵)○加藤 智佐都¹、町田亮¹、Maryunina Kseniya^{1,3}、井上 克也^{1,2,3}、網島 亮⁴、帯刀 陽子⁵、西原 禎文^{1,2,3}

Dielectric properties relating ion movement in Preyssler-type polyoxometalate

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ.², Center for Chiral Science, Hiroshima Univ.³, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ.⁴, Graduate school of Engineering, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology⁵) ○Chisato Kato¹, Ryo Machida¹, Kseniya Maryunina^{1,3}, Katsuya Inoue^{1,2,3}, Ryo Tsunashima³, Yoko Tatewaki⁴, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

【序】

通常、強磁性や強誘電性などの強的物性は、原子や分子間の磁気交換相互作用や双極子モーメントに基づく長距離秩序によって発現する。そのため、一つの原子または分子のみで強的物性は発現し得ないと考えられてきた。しかし Mn12 多核錯体の登場によって、一つの分子であたかも強磁性体のような磁気ヒステリシスが発現することが D. Gatteschi らによって報告された^[1]。この物質は一軸性の大きなスピン量子数を有しているため、磁気モーメントの反転にエネルギー障壁を超える必要がある。このエネルギー障壁は、交流磁化率の虚部に現われる周波数に依存したピークから計算することができる。また、エネルギー障壁よりも十分に低い温度では量子磁気トンネリングを伴う磁気ヒステリシスを示すことから、量子デバイスや量子コンピュータへの応用が期待されている。一方で、強誘電体は強磁性体よりも広範なデバイス応用が期待されているにもかかわらず、単分子で誘電ヒステリシスを示す物質は未だ発見されていない。そこで本研究では、単分子磁石のエネルギー構造を基に単分子で誘電ヒステリシスを示す物質の開発を目指した。

本研究ではランタノイドイオンを内包した Preyssler 型ポリオキソメタレート

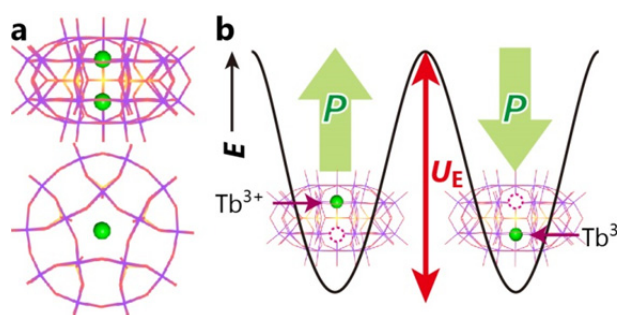


Figure 1. (a)Preyssler 型ポリオキソメタレートの構造 (b)内包イオンの位置による分極方向の二極小ポテンシャル図

(POMs) に着目した。POMs は分子性の金属酸化物クラスターであり、Preyssler 型 POM は $[M^{n+} \subset P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)}$ で表されるリング状構造を有している (Fig. 1a)。リング内部に金属イオン (M^{n+}) を一つ内包することができ、内包されたイオンの安定サイトは内部空間の二ヶ所に存在している。すなわち、内包イオンが分子内の安定サイト間を移動することで分極モーメントの反転が可能であり、その間にエネルギー障壁が存在すれば単分子磁石と同様のエネルギー構造を再現することが可能となる (Fig. 1b)。

【実験】

ランタノイドイオンを内包した POM 分子の合成はすでに報告されている方法を用いて行った^[2]。得られた粉末試料を水で再結晶することによって目的の単結晶を得た。これを用いて単結晶 X 線構造解析を行い、構造を決定した。得られた試料について低温 IR スペクトル測定、誘電率の温度依存測定、分極-電場 (P - E) 測定、分極の温度依存測定を行い内包イオンの分子内移動およびそれに由来する電気物性について評価した。

【結果・考察】

まず、 Tb^{3+} イオンを内包した Preyssler 型 POM について IR スペクトルの温度依存性を調査した。その結果、POM 分子中のイオンサイト周りの結合に帰属されるピークにおいて、温度の低下に伴うシフトが観測された (Fig. 2)。また、 1110 cm^{-1} 付近に新しいピークの出現も観測された。これらの変化の原因として、高温では内包イオンが高速で安定サイト間を移動しているために等価な状態となっていた周囲の結合が、温度の低下に伴い内包イオンが片側に局在化することで対称性が破れたことが考えられる。さらに、誘電率の温度依存測定を行ったところ、 $250\sim 300\text{ K}$ において周波数に依存するピークの分散が観測された (Fig. 3)。このグラフからアレニウスプロットを作成しエネルギー障壁とブロッキング温度を見積もった結果、それぞれ 0.450 eV 、 206 K ($f=1\text{ Hz}$) となった。

当日は、イオン移動が観測された系と観測されなかった系の Preyssler 型 POM を比較し、分子内イオン移動に由来するより詳細な誘電物性について議論する。

【参考文献】

- [1] R. Sessoli *et al.*, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
 [2] I. Creaser *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1573 – 1578.

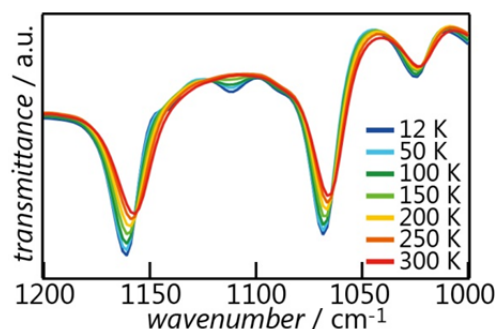


Figure 2. Tb^{3+} イオン内包 POM の低温 IR スペクトル

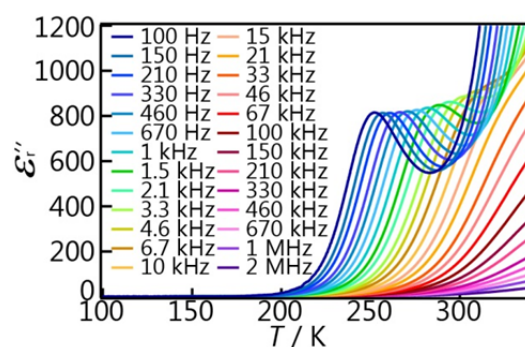


Figure 3. Tb^{3+} イオン内包 POM の誘電率温度依存変化

2C13

キラルなアルキルアミド基を導入したピレンの分子集合構造と誘電物性
(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

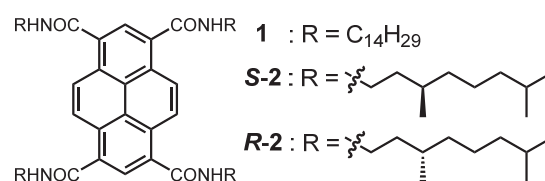
○姉帯 勇人¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Molecular Assembly Structures and Dielectric Properties of Pyrene Derivative bearing Chiral Alkylamide Groups

(Graduate School of Engineering, Tohoku University¹ and IMRAM, Tohoku University²)

○Hayato Anetai¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】当研究室では、ピレンにテトラデシルアミド基を導入した多機能性分子 **1** を新規に合成し、それらの物性に関する報告を行っている。^[1] 分子 **1** は、室温付近で



ディスコティックヘキサゴナルカラムナー相(Col_h)と呼ばれる液晶相を発現し、Col_hでの電場一分極(*P-E*)測定で強誘電体に特徴的なヒステリシスループを示す。これは、カラム方向に形成したアミド基間の分子間水素結合が、交流電場に応答して分極反転する結果である。また、分子 **1** は CHCl₃ 溶液中で、無置換のピレンでは観測されない濃度に依存した特異なエキシマー発光を示した。この発光変化は、超分子構造の変化に起因すると考えられるが、その詳細なメカニズムは不明である。

そこで本研究では、キラルな分岐アルキル鎖を有するアルキルアミド基をピレンに導入した分子 **S-2** と **R-2** を新規に合成し、キラリティー由来の分子集合体構造の変化とその誘電物性について分子 **1** との比較検討を行ったので報告する。

【実験】分子 **S-2** と **R-2** 合成は、分子 **1** と同様に行った。分光測定は、分子 **1**、**S-2** および **R-2** を CHCl₃、メチルシクロヘキサン(MCH)、THF またはトルエンに溶解させ、UV-vis および蛍光スペクトルの濃度依存性の測定から比較検討を行った。また、分子 **S-2** と **R-2** の CD スペクトルの濃度依存性の測定から、溶液中における分子集合挙動の変化を評価した。バルク物性に関しては、分子 **S-2** と **R-2** の相転移挙動を調べるために DSC 測定を行った。また、分子 **1** と分子 **S-2** の混晶を作成し、*P-E* 曲線の測定か強誘電物性の発現について検討した。

【結果と考察】分子 **S-2** と **R-2** の収率は、それぞれ 24 と 40 %であり、どちらも黄色固体として単離され、365 nm の UV ランプを照射すると黄緑色に発光した。

溶液状態では、分子 **1**、**S-2** および **R-2** は、同一溶媒の UV-vis および蛍光スペクトルにおいて同じ濃度依存性を示した (Fig. 1a)。しかしながら、溶媒を変化させる

とスペクトルは大きく変化した。 1×10^{-4} M の分子 **S-2** 溶液では、MCH とトルエンではエキシマー発光(500 nm 付近)のみが見えるのに対して、 CHCl_3 では弱いモノマー発光(400 nm 付近)が確認され、THF では強いモノマー発光が出現した(Fig. 1b)。以上の溶媒に依

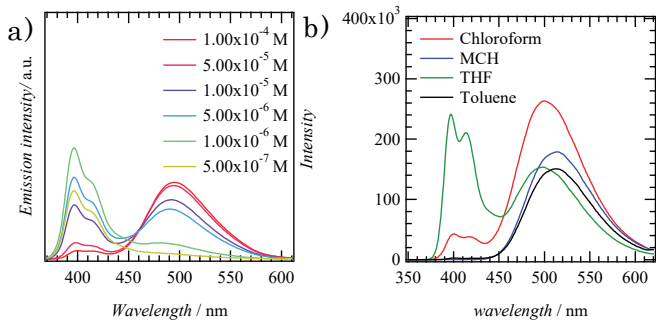


Fig. 1 **S-2** の蛍光スペクトル測定 a) 濃度依存性と b) 溶媒依存性

存した発光変化の起源について調べるため、CD スペクトルの測定を行った。 CHCl_3 中では、分子 **S-2** と **R-2** は対称的なスペクトル形状となった。従って、分子 **S-2** と **R-2** は、それぞれ対称関係にある螺旋会合体を形成することが分かった。また、 CHCl_3 と MCH の **S-2** の CD スペクトルを比較すると、同じ分子であるにも関わらず、逆向きの螺旋会合体を形成し、その強度も 30 倍近く増加していた。この結果より、MCH 中では CHCl_3 で形成される螺旋会合体とは異なる構造秩序の高い逆向きの超分子会合体を形成し、これが発光特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

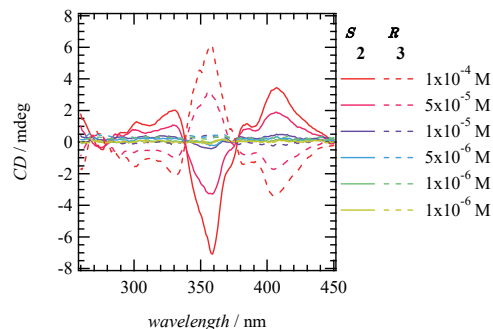


Fig. 2 **S-2** および **R-2** の CD スペクトル(CHCl_3)

バルクでは、分子 **1** が室温付近で固相— Co_h 相転移を示したのに対し、分子 **S-2** と **R-2** はどちらも明確な相転移挙動を示さなかった。次に、強誘電体へのキラリティー導入の観点から、分子 **1** と **S-2** の混晶を作成した。混晶の相転移温度は、分子 **1** の割合の減少に伴い低下し、分子 **1** の割合が 20 % 以下になると、液晶相は消失した。そこで、液晶相を発現する $(\mathbf{1})_{0.9}(\mathbf{S-2})_{0.1}$ 混晶の *P-E* 測定を試みた所、**S-2** のみの場合と同様な常誘電的な結果となった。一方、 $(\mathbf{1})_{0.99}(\mathbf{S-2})_{0.01}$ の場合ではヒステリシスが出現し、強誘電性が確認された。キララル構造は、強誘電性を強く支配していると考えられる。

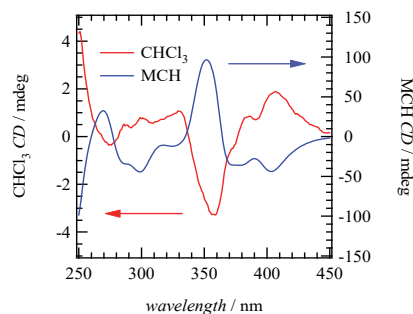


Fig. 3 **S-2** の CD スペクトルの溶媒依存性

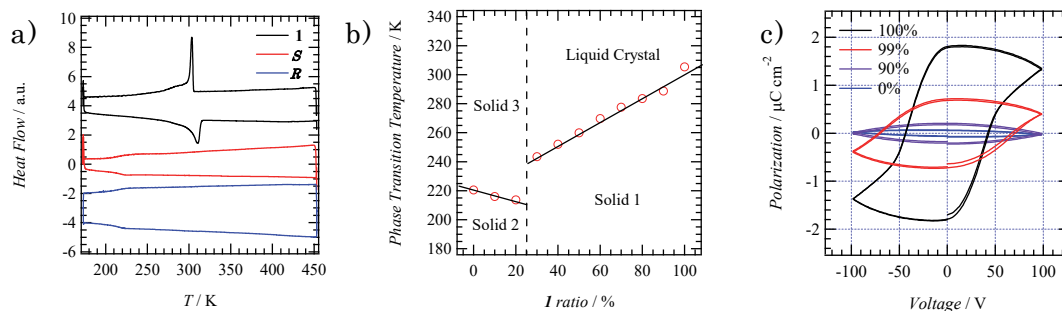


Fig. 4 バルク物性 a) DSC 曲線 b) 分子 **1** と **S-2** の混晶の相図 c) *P-E* 測定
参考文献 [1] H. Anetai, T. Takeda, T. Akutagawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1813.

2C14

アルキルアミド鎖を導入した三回対称性分子が形成する 分子集合体構造と誘電物性

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)

○赤羽 悟¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}

Molecular Assembly Structure and Dielectric Property of Three-fold Symmetrical Molecules with Alkylamide Chain

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

○Satoru Akahane¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 芳香族トリアルキルアミド誘導体は、 π - π 相互作用と vdW 相互作用および分子間水素結合に起因したナノファイバーやデスクロティックカラムナー液晶相といった一次元分子集合体を形成し、アルキルアミド基の分極反転に由来した強誘電物性を発現する事が報告されている^{[1], [2]}。当研究室では、水素結合性の分子集合体における配列および分子運動制御と多重機能性発現へのアプローチとして、多様な π 電子骨格にアルキルアミド基を導入している^[3]。本研究では、非平面構造を有する三回対称性分子に 3 本のアルキルアミド基を導入した分子 **1** と **2** を合成し、その分子集合体構造と誘電物性に関する検討を行ったので報告する。

【実験】 分子 **1** および **2** は、対応するアルコールおよびアミンをアセトンまたはジクロロメタン中で酸クロリドと反応させることで合成した。両分子の相転移挙動を TG および DSC によって評価し、その分子集合体構造を偏光顕微鏡観察および VT-PXRD 測定から検討した。また、交流インピーダンス法による誘電物性の測定および分極-電場曲線の測定から、分子集合体中における動的挙動について検討した。

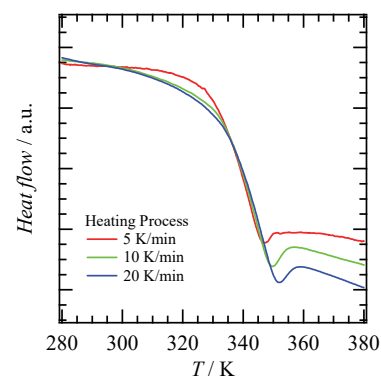
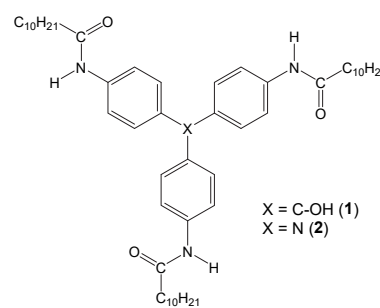


Figure 1. 分子 **1** の DSC

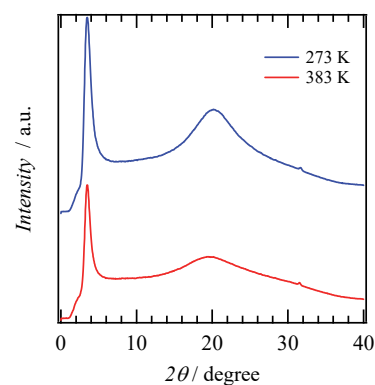


Figure 2. 分子 **1** の PXRD

【結果と考察】分子 **1** の DSC 曲線は、340 K 近傍で温度掃引速度に依存したベースラインのシフトを示し、偏光顕微鏡観察および PXRD パターンから、この温度域でガラス-柔粘性結晶間の転移を伴う事が明らかとなった (Figs. 1 and 2)。また、誘電率測定では 340 K 付近から誘電率の虚部 ϵ_2 の増加が見られ、周波数に依存した誘電ピークの極大が出現した (Fig. 3)。この誘電緩和から得られる緩和時間 τ は、非アレニウス型の温度依存性を示し、VFT 式 (eq. 1) により、 $T_0 = 329$ K と算出された (Fig. 4)。以上の誘電緩和挙動から、ガラス転移温度以上においてアルキルアミド基の熱活性型の分子運動の存在が示唆される。一方、分子 **2** では、明瞭な結晶-等方性液体間の相転移が 483 K に出現し、分子集合体構造が分子 **1** とは大きく異なると考えられる (Fig. 5)。アルキルアミド置換トリフェニルアミン誘導体は、分子が一次元に配列することで、中心骨格の三回対称性に由来したねじれスメクチック型のパッキング構造をとることが報告されている^[4]。しかしながら、分子 **2** の誘電率測定では、アルキルアミド基の回転運動に由来した誘電異常は見られなかった (Fig. 6)。当日の発表では、分子中心骨格の分子構造に由来したパッキング様式の変化と分子運動の自由度に関する考察を行う。

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

【記号】 τ : 緩和時間, τ_{∞} : 高温極限における緩和時間, B , T_0 : フィッティングパラメーター

【参考文献】[1] Y. Yasuda, *et al.*, *Chem. Lett.* **1996**, 25, 575.
 [2] R. P. Sijbesma, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6892.
 [3] H. Anetai, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 6, 1813. [4] N. Giuseppone, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11382.

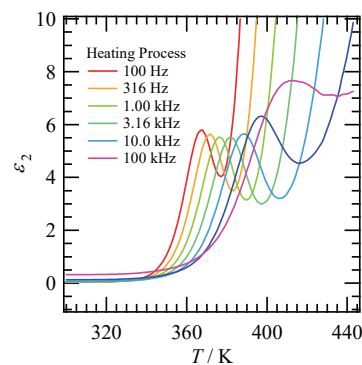


Figure 3. 分子 **1** の誘電率 (ϵ_2) の温度一周波数依存性

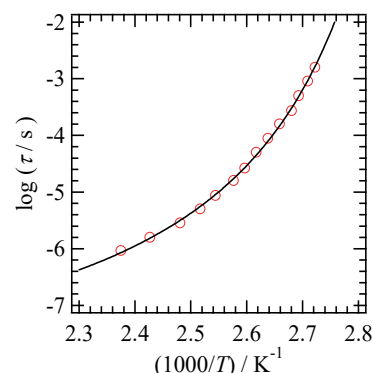


Figure 4. 分子 **1** の緩和時間の温度依存性

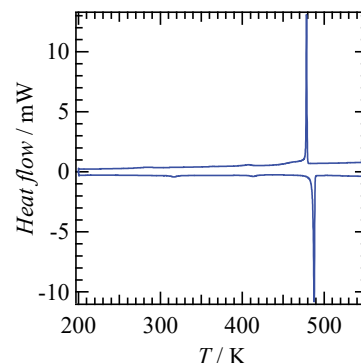


Figure 5. 分子 **2** の DSC

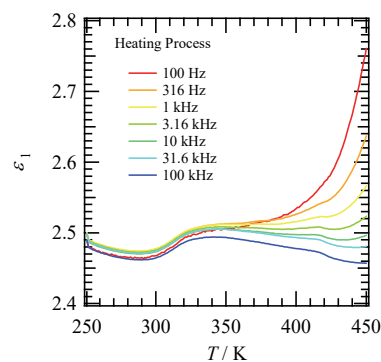


Figure 6. 分子 **2** の誘電率 (ϵ_1) の温度一周波数依存性

分子性結晶におけるプロトン移動と強弾性機能の発現

(東北大院・工¹, 東北大・多元物質科学研究所²)○内川翔太¹, 安田陽¹, 星野哲久^{1,2}, 武田貴志^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Proton-Transfer and Ferroelasticity in Molecular Crystals

¹ Graduate School of Engineering and ² IMRAM, Tohoku University)○Shota Uchikawa¹, Akira Yasuda¹, Norihisa Hoshino^{1,2}, Takashi Takeda^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】強弾性体は、結晶内に2つ以上の配向ドメインが存在し、結晶に機械応力を加えることで結晶中のドメイン配向のスイッチングが可能である。強弾性体に加える応力の大きさに依存して、結晶変形の大きさやドメイン比率がヒステリシス曲線に従って変化することから、メモリや力学的センサへの応用が期待されている。これまで、無機結晶を中心に多くの強弾性体が報告されているが、有機分子から構成される分子結晶においては、その報告例は僅かである。我々は、有機強弾性体の分子設計指針を確立するため、分子間水素結合を有する三種類の分子性強弾性体 (ホウ酸 $B(OH)_3$),¹ n -ペンチルアンモニウムリン酸塩 ($C_5H_{11}NH_3^+ \cdot H_2PO_4^-$),² 四角酸 ($C_4H_2O_4$),³ に着目し、そのドメインスイッチングメカニズムの検討を行った。

【結果と考察】X線結晶構造解析の結果、ホウ酸結晶は bc 面内に2次元水素結合レイヤーを形成し、レイヤーが a 軸方向にスタックした構造を有していた。単結晶への応力印加試験から、ホウ酸結晶のドメインスイッチングが a 軸方向へのせん断力に対応していることを明らかとした (Fig. 2a~d)。単結晶に

加えた応力に対して2種のドメインの存在比率をプロットすると、強弾性体に特有なヒステリシス曲線が得られた (Fig. 2e)。以上の結果と結晶構造から、ホウ酸結晶のドメインスイッチングのメカニズムに関する考察を行った。ホウ酸結晶のドメインバウンダリーは互いに 150° 傾いており、この角度は a 軸方向を逆転させた単位格子が成す角度と一致する事から、ホウ酸結晶の隣り合うドメインは a 軸方向が逆転していると考えられる。Fig. 3aに、 a 軸を逆転させた2種類のドメインからなるホウ酸結晶の模式図を示した。両ドメインを水素結合レイヤーに垂直な方向から投影すると、プロトン配置のみが反転していることが示された (Fig. 3b and 3c)。このことから、ホウ酸結晶ではドメインスイッチングに伴うプロトン移動が生じていると示唆

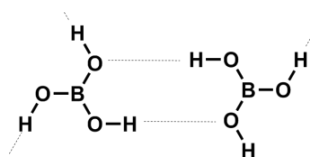


Fig. 1 ホウ酸分子の構造

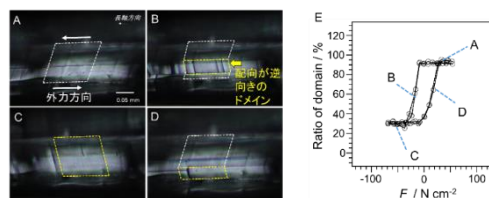


Fig. 2 ホウ酸結晶の機械的刺激に対する応答(A~D) 強弾性ヒステリシス曲線(E)

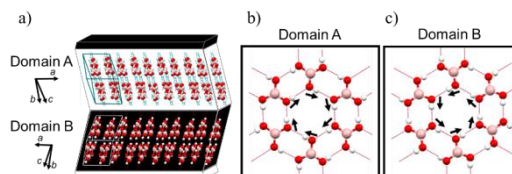


Fig. 3 ホウ酸結晶のドメイン配向の模式図(a)

およびそれぞれのドメイン内の水素結合様式(b and c)

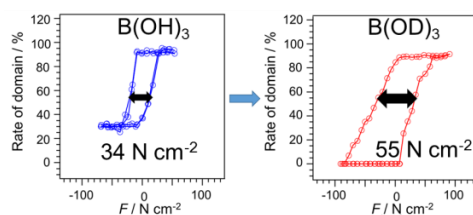


Fig. 4 軽水素体(a) と重水素体(b)のヒステリシス曲線

される。水素結合性プロトンがドメインスイッチング挙動に与える影響を調べるため、重水素化したホウ酸結晶 $B(OD)_3$ を用いて強弾性ヒステリシス曲線の測定を行った。結果、重水素体のヒステリシス曲線は軽水素体のヒステリシス曲線と比べ、ヒステリシス幅が増加する傾向がみられた(Fig. 4)。これは、ドメインスイッチングのメカニズムに分子間水素結合を形成するプロトンの移動が関与していることを支持している。

n -ペンチルアンモニウム(C_5ADP)単結晶に対しても同様な検討を行った。X線構造解析の結果、 C_5ADP 結晶は ac 面内に $H_2PO_4^-$ の2次元の水素結合シートを形成し、それに垂直に $C_5H_{11}NH_3^+$ が配置したバイレイヤー構造を形成していた。偏光顕微鏡を用いて、 C_5ADP 結晶を b 軸方向から観察すると、明るさの異なる2種のドメインが観察された(Fig. 6b)。また、2種のドメインは c 軸方向のせん断力に対応して、その比率を変化させた。2種のドメイン比率を加えた応力に対してプロットする事で、強弾性体に特徴的なヒステリシス曲線を観測した(Fig. 8 青色のプロット)。異なる2種のドメイン間の関係を調べるため、 C_5ADP 単結晶のラウエ写真を確認すると、ブラック反射が2つに分裂していた。各スポットを指数付けすると、2種のドメインは互いに a 軸で 180° 回転した関係にあることが判明した(Fig. 7)。これらの2つのドメインを比較すると、図中点線で示すプロトン配置のみが変化している事が判明し、 C_5ADP 結晶においても、ドメインスイッチングに伴う水素結合性プロトンの移動が生じていた。 C_5ADP の重水素置換体 C_5ADP-d を作製し、強弾性ヒステリシス曲線を測定したところ、重水素体のヒステリシス幅は軽水素体に比べ増加していた (Fig. 8)。以上の結果から、 C_5ADP においてもリン酸のプロトン移動がドメインスイッチングに関係していると考えられる。

水素結合性の分子性強弾性体において、ドメインスイッチングの際にプロトン移動を伴う分子配列様式の反転が生じる事が示された。二次元的な分子間水素結合とプロトン移動を可能にする-OHユニットの存在が、協奏的なプロトン移動を伴うドメインスイッチングを実現していると考えられる。以上の知見は、分子性強弾性体のさらなる分子設計指針として有効であると期待する。発表当日は、同様な二次元水素結合ネットワークを有する四角酸についても報告を行う予定である。

【参考文献】

- [1] V. K. Wadhawan, *Mat. Res. Bull.* **1978**, *13*, 1-8
- [2] J. Kroupa, A. Fuith, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 4119-4121.
- [3] I. Suzuki, K. Okada, *Solid State Commun.*, **1979**, *29*, 759-762

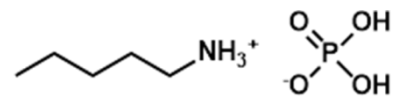


Fig. 5 C_5ADP 分子構造

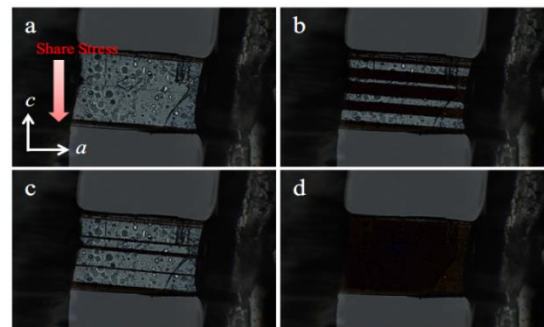


Fig. 6 C_5ADP の機械的刺激に対する偏光顕微鏡写真の変化

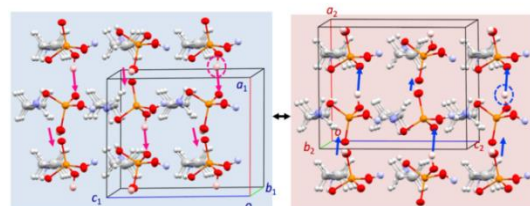


Fig. 7 C_5ADP の2種のドメインの関係

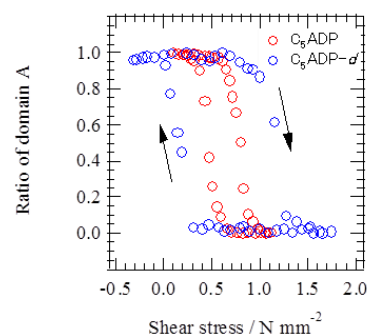


Fig. 8 C_5ADP および C_5ADP-d のヒステリシス曲線

特異な強誘電性を示す有機柔粘性イオン結晶の開発

(北大院・総化¹, 北大院・理²)

○大山口英明¹, 下条啓文¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of organic plastic ionic crystals showing unique ferroelectricity

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University¹,
Faculty of Science, Hokkaido University²)

○Hideaki Oyamaguchi¹, Takafumi Shimojo¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2},
Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】外部電場のない状態でも一定の分極（自発分極 P_s ）が保持され、その中でもある閾値（抗電場 E_c ）以上の外部電場を印加することによってその向きを反転できる物質を強誘電体という。これまでの強誘電体はチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛などのペロブスカイト型構造を持つ無機酸化物がほとんどであったが、それらの多くは有害な鉛や希少元素を含んでいるため、現在その代替材料の開発が強く求められている。特に有機物からなる分子性強誘電体は、環境への負荷が少ないだけでなく、その可溶性により、無機強誘電体では困難な、フレキシブルな有機エレクトロニクスデバイスの素子としての応用も期待されるため、近年大いに注目されている。

代表的な分子性強誘電体の一つとして有機イオン結晶が挙げられる。有機イオン結晶は有機物のカチオンあるいはアニオンとその対イオンから構成され、両イオンを独立に設計することで多様な物質を容易に作り出すことが可能である。これまでにピリジンやイミダゾールといった平面かつ円形に近い構造を持つ有機アミンからなるイオン結晶のいくつかは、極性カチオンの結晶中での面内回転運動に伴う分極反転により、強誘電体となることを見出されている。本研究では従来の円盤型分子ではなく球状骨格を持つ有機カチオンを用いることで新たな強誘電体の開発を行った。

【実験】有機塩基と酸との中和によりイオン結晶を合成した。合成したイオン結晶の粉末を用いて、エタノールなどを溶媒とした蒸発法によって単結晶を作製した。得られた単結晶に対し X 線結晶構造解析、DSC 測定、誘電率測定などを行うことで、その結晶が強誘電体となるかどうか検討を行った。

【結果・考察】我々は1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン（キヌクリジン）と過レンニウム酸との中和から得られるイオン結晶（図1）が、極性を持つキヌクリジニウムイオンの回転運動とそれに伴う結晶の対称性の変化により、他の分子性強誘電結晶にはない特異な強誘電性を発現することを見出した^[1]。DSC測定により、345 Kと367 Kに相転移が存在し、単結晶を用いた分極-電場相関測定では、345 Kから367 Kの温度範囲において強誘電体特有のヒステリシス曲線が観測された（図2）。この強誘電相の結晶格子は、立方晶が1本の体対角線に沿って僅かに歪んだ三方晶系（菱面体格子、 $a = 6.360(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.912(3)^\circ$, 空間群 $R3m$, 350 K）で、その1本の体対角線を極性軸とする極性構造となる。一方、368 K以上になると、両イオンは各サイトで等方的な回転運動を行い、常誘電性の柔粘性結晶相へと変化し、結晶は立方晶系（ $a = 6.3881(11) \text{ \AA}$, 空間群 $Pm\bar{3}m$, 380 K）の塩化セシウム型構造となる。一般に分子性結晶は、結晶構造の対称性が低く、結晶の特定の方向にしか分極が現れないが、この化合物の場合、高温の柔粘性結晶相ですべての結晶軸が等価な立方晶系の構造となるため、電場印加により結晶の配向と分極方向を3次元的に制御することが出来る（図3）。本講演では、結晶構造の対称性の変化に伴って発現するこの特異な強誘電性について分極-電場相関測定の結果などと共に報告する予定である。

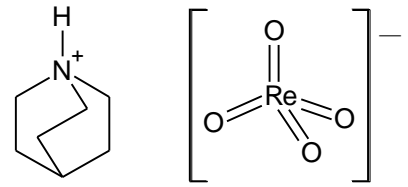


図1. キヌクリジニウムイオン（左）、過レンニウム酸イオン（右）。

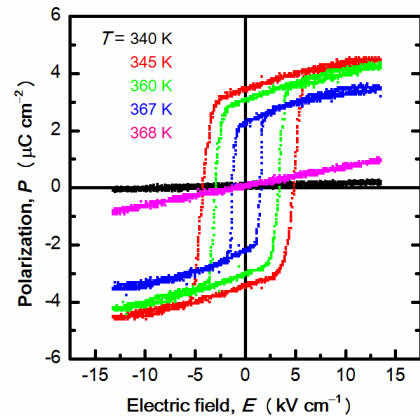


図2. 単結晶の分極-電場ヒステリシス。

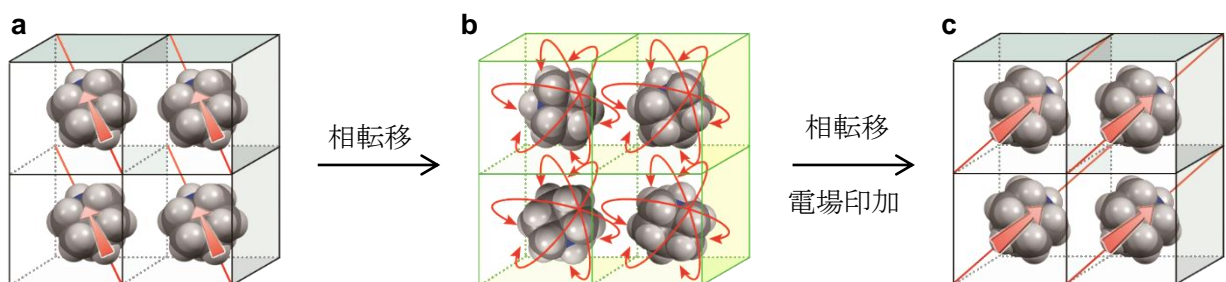


図3. 電場印加による分極方向の変調. a. 強誘電相（電場印加前）. b. 柔粘性結晶相. c. 強誘電相（電場印加後）。

[1] J. Harada, S. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, T. Inabe, *Nature Chem.* in press. (2016) DOI : 10.1038/NCHEM.2567

様々な外部刺激応答性を有するヘキサアザペンタセン誘導体の光物性と構造変化

(九大院薬¹、JST さきがけ²、京大化研³)

○廣田淳子¹、白井一晃¹、古賀登¹、高谷光³、唐澤悟^{1,2}

Photophysical Property and Structural Change of Hexazapentacene Derivatives in Response to Various External Stimuli

(Graduate School of Pharmaceutical Science, Kyushu Univ.¹, JST PRESTO², Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.³)

○Junko Hirota,¹ Kazuteru Usui,¹ Noboru Koga,¹ Hikaru Takaya,³ Satoru Karasawa^{1,2}

【序論】当研究室では π 共役系のキノリン環やナフチリジン環に電子供与 (Donor) 性置換基のアミノ基と電子求引 (Acceptor) 性置換基のトリフルオロメチル基を有する push-pull 型発光化合物についてその溶液中及び、固体での発光特性について検討を行ってきた。このような push-pull 型発光化合物は励起状態で電荷分離を起こし、溶媒の極性などの外部環境に応答して発光波長が変化する。また、結晶状態においても加熱やスクラッチング、溶媒蒸気などの外部刺激によって発光波長が変化することを報告している。2, 4, 9, 11 位にトリフルオロメチル基を有するジナフチリドピペラジン誘導体 (DNP, Fig. 1) は溶液中において 6, 13 位の脱プロトン化により 631 nm と近赤外領域に近い極大波長及び 60% の高い量子収率を示す。一方で pH12 以上の強塩基性条件にしなればならず、生体への応用には課題があった。そこで今回、6, 13 位のアミノ基を酸化することで中性条件での長波長発光を目指した。

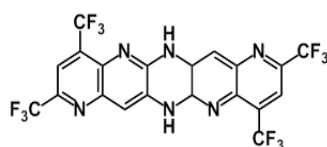


Fig 1. DNP の分子構造.

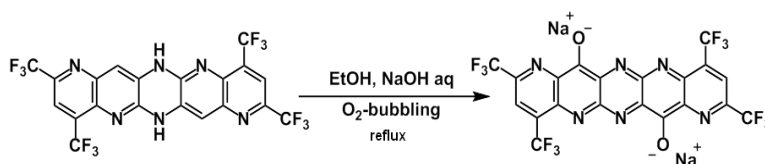


Fig 2. DH-HAP の合成スキーム.

【方法】 Fig 2 に示すように DNP を EtOH 中、塩基性条件下で O₂-bubbling を行った後、4°C で静置する事によって 6, 13 位が酸化され 7, 14 位に酸素原子が付加したジヒドロキシヘキサアザペンタセン誘導体 (DH-HAP) を緑色固体として得た。この DH-HAP について溶液中での pH 応答性を吸光度及び蛍光測定によって検討を行った。また、様々な再結晶条件を試みて得られた 4 種類の単結晶の X 線結晶構造解析及び単結晶に KBr を加え grinding (すりつぶし操作) を行ったサンプルについて、様々なスペクトル法 (IR、固体 NMR、拡散反射、XAFS) を用いて DH-HAP の電子と分子構造の変化の検討を行った。

【結果・考察】

①溶液中における pH 応答性：

98%DMSO 溶液の蛍光スペクトルより、DH-HAP は塩基性条件下で 719 nm の近赤外領域に蛍光を示した(Fig 3)。一方で酸性条件下では 551 nm に極大蛍光波長を示し、吸収スペクトルも酸性、塩基性及び中性条件では大きく異なっていた。この事から DH-HAP は酸性、中性、塩基性条件下で電子状態が異なるだけでなくその構造も変化していることが示唆された。

②結晶状態における構造：

X 線結晶構造解析結果から 5, 12 位の窒素周りの結合角を比較したところ、得られた 4 種類の結晶は 2 つの骨格に分類できた(Fig 4)。A-DH-HAP はペンタセン骨格であり、分子はジアニオンになっていた。一方で N-DH-HAP はキナクリドン骨格であり、分子は中性だった。それぞれの結晶の固体吸収スペクトルから A-DH-HAP は 719 nm に極大吸収を持ち、N-DH-HAP は約 530 nm に極大波長を示すことを明らかとした。この事から溶液中での pH 応答性実験での 719 nm の蛍光はペンタセン骨格に由来し、551 nm の蛍光はキナクリドン骨格によるものだと考えられる。

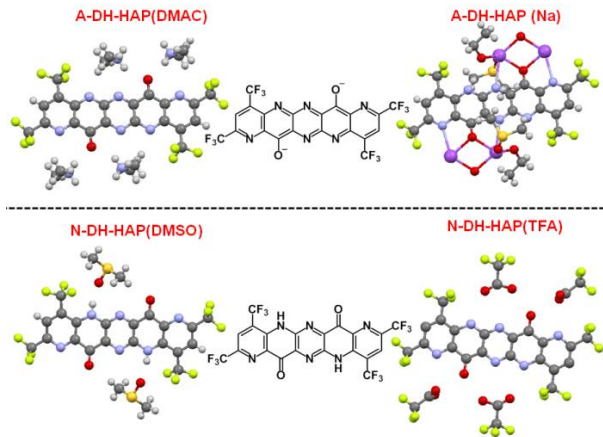


Fig 4. DH-HAP の X 線結晶構造解析結果.

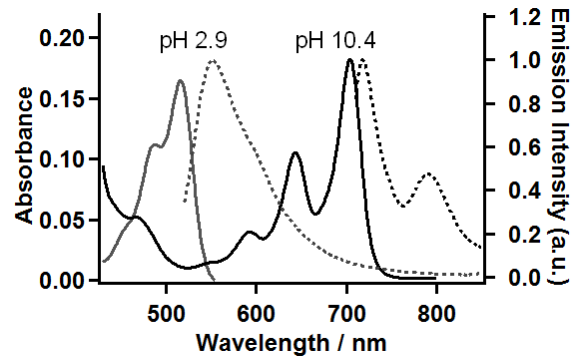


Fig.3. DH-HAP の pH 2.9 と 10.4 における吸収 (実線) と蛍光スペクトル (破線) .

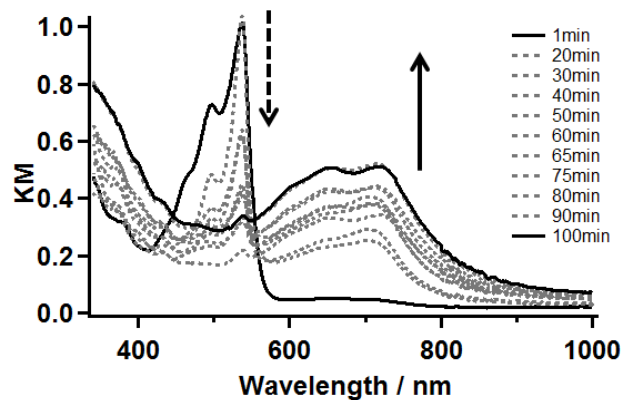


Fig 5. N-DH-HAP の grinding による吸収の経時変化.

③Grinding による電子状態と構造の変化：

N-DH-HAP の固体を KBr と共に grinding することによって固体吸収スペクトルの変化を確認した。Grinding 開始直後は N-DH-HAP に由来する 530 nm の吸収が見られるのに対し、長時間の grinding を行うことによってその吸収の減少と共に 720 nm の吸収の上昇が見られた(Fig 5)。この変化はキナクリドン型からペンタセン型への電子構造変化を示唆している。このサンプルについて O K-edge XAFS 測定を行ったところ、grinding 後のサンプルではカルボニル酸素由来のピークが消失し、ヒドロキシ基由来の遷移が観測され grinding による電子構造の変化が確認された。

2C18

アリールスルホンアミド基を有するアントラキノン：特異な電子状態と

溶媒吸着能を有する結晶構造

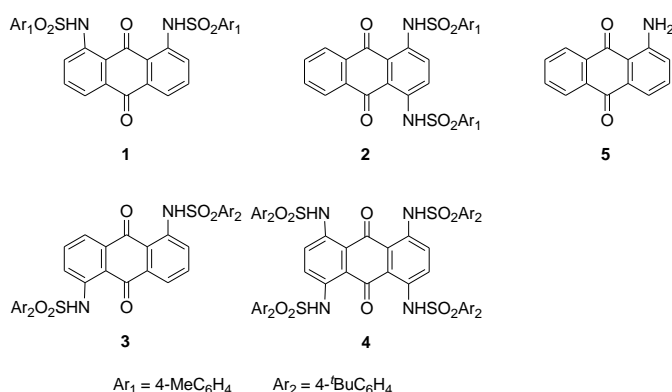
(東北大多元研¹; 北大電子研²; 山口大院医³) 武田 貴志¹, 野呂 真一郎²,
鈴木 康孝³, 川俣 純³, 中村 貴義², 芥川 智行¹

Arylsulfonamide-substituted anthraquinone: Unique electronic properties and
crystal structures with sorption properties

(IMRAM, Tohoku Univ.¹; RIES, Hokkaido Univ.²; Grad. Sch. Med., Yamaguchi Univ.³)
Takashi Takeda,¹ Shin-ichiro Noro,² Yasutaka Suzuki,³ Jun Kawamata,³ Takayoshi
Nakamura² and Tomoyuki Akutagawa¹

【序】有機 π 電子系の電子状態の制御は、主に π 電子骨格の電子状態と電子求引性・電子供与性置換基の導入により行われる。置換基の種類が限定的であること、新規化合物の合成には多くの試行が必要であることから、より簡便な電子状態の制御手法の開拓は有機電子材料の分子設計の可能性を広げると期待される。従来、置換基間の非共有結合性相互作用は、分子の電子状態の制御に寄与しないと考えられているが、我々は、これまで着目されてこなかった水素結合性の非共有結合性相互作用が分子の電子状態に大きく影響を与えることを明らかにした。構造的に混み合ったアリールスルホンアミド

ド基をアントラキノン(AQ)に導入した化合物 **1-4** において、電子受容性が大幅に向上することを見出した。また、化合物 **1-4** はスルホンアミド基の置換位置のわずかな違いによって多様な結晶構造を与えた。特に化合物 **1** および **4** からなる結晶は、溶媒選択的な吸着・包接現象を示すことが明らかとなった。



【実験】化合物 **1-4** は、対応するクロロ AQ とベンゼンスルホンアミドを酢酸銅共存下で反応させることで得た。光学特性および酸化還元特性は、UV-Vis スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー(CV)法により行った。化合物 **1-4** を種々の溶媒より再結晶し、得られた単結晶を用いて X 線構造解析を行った。溶媒吸脱着実験は、**1**・MeCN 結晶を熱処理し溶媒分子を除去した結晶を用いて、気相拡散による溶媒吸着後に TG 測定による溶媒再吸着のスクリーニングを行い、最終的に吸着等温線の測定を試みた。

【結果・考察】図 1 は、分子 **1-4** および比較化合物である AQ の CV チャートを示す。分子 **1-4** の還元電位は、AQ と比較して約 0.5 V ほど正にシフトし、電子受容性が大幅に向上した。この事は、1-アミノアントラキノン(**5**)が -1.0V に第一還元波を示し AQ よりも電子受容性が低い事とは対照的である。図 2 に分子 **1** の ORTEP 図を

示す。嵩高い置換基によりアミノプロトンがカルボニル側に配向されており、効率的な分子内水素結合の形成による電子状態への摂動により「電子供与基を入れたにもかかわらず電子受容性が増加する」珍しい現象が起きたと考えられる。

次に分子 **1-4** の UV-Vis および蛍光スペクトルを図 3 に示す。AQ と比較して、非常に大きなスペクトルのレッドシフトが観測された。これは分子内のドナー・アクセプター部位間での電荷移動相互作用による結果と考えられる。AQ は蛍光を示さないが、分子 **1-4** は蛍光を示すことが確かめられた。特に、分子 **2** と **4** では、蛍光量子収率 10% 程度の長波長の発光が観測された。分子内水素結合性置換基が AQ 吸光団周りに配置されることで振動失活が抑制されたためと考えられる。また、塩基の添加によるクロミズム挙動も観測された。

分子 **1-4** は置換位置とその数の違いによって、多様な結晶構造を与えた。図 4 は、**1**・MeCN 結晶のパッキング様式を示す。 π ダイマーがカラムを形成し、MeCN は 2 つの π -dimer カラムが成す一次元チャンネル内に配置されていた。この溶媒和結晶は、可逆な溶媒選択的な吸脱着現象を示した。MeCN およびプロピオニトリルでは、モル比 1:1 で可逆な吸脱着が生じる事が確かめられた。一方、よりアルキル鎖の長いニトリル誘導體や類似の分子鎖長を有するハロゲン化アルキル、アルコール、水、ヘキサンは全く吸着しなかった。XRD 測定および吸着等温線測定より、この溶媒吸脱着はゲート吸着機構によるものと考えられ、溶媒ゲストとホスト分子間の共同的な水素結合相互作用によってチャンネルの開閉が実現されていると示唆される。

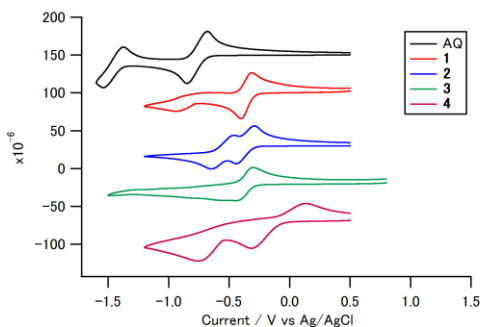


図 1 分子 **1-4** の CV チャート



図 2 分子 **1** の ORTEP 図

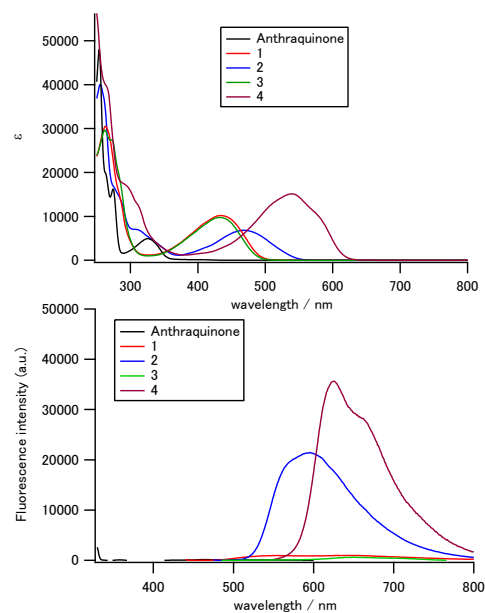


図 3 分子 **1-4** の UV-Vis(上)および蛍光(下)スペクトル

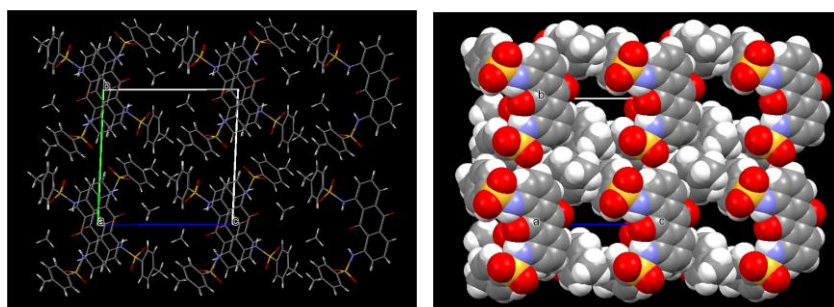


図 4 **1**・MeCN 結晶の結晶構造：ユニットセルの *a* 軸投影図(左)および一次元カラム内に存在するアセトニトリル分子を除いた CPK モデル

2C19

ずれ応力によるジアリールエテン結晶の可視光誘起フォトクロミズム

(市立山口東理大・工) ○井上 健、舟浴 佑典、井口 眞

Red-Shifted Photochromism of Diarylethenes Induced by Shear stress

(Dept. of Appl. Chem., Fac. of Eng., Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi)

○Takeshi Inoue, Yusuke Funasako, Makoto Inokuchi

【序】

フォトクロミック分子であるジアリールエテンは、紫外光の照射によって開環体から閉環体へと異性化、呈色し、可視光の照射によって開環体に戻り退色するフォトクロミズムを示す。

本研究では、3種のジアリールエテン CMTE、PFCP、BFCP (図1) で、常圧では紫外光を必要とする開環体から閉環体への光異性化が、ずれ応力下では可視光で誘起されることを見出し、ジアリールエテンのフォトクロミズムに対する応力効果と応力下のフォトクロミズムの機構について報告する。

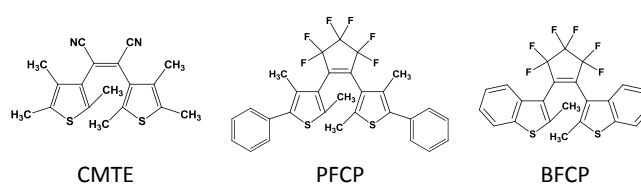


Figure 1. Molecular structure of diarylethene CMTE, PFCP and BFCP

【実験】

ジアリールエテンはヘキサンから再結晶し、乳鉢で粉末状に磨り潰した試料を用いた。静水圧実験ではダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使用し、SUS301 ガスケット($\phi=0.5$ mm)、圧力媒体はフロリナート 70 と 77 の混合液(1:1)を用いた。圧力はルビー蛍光法で決定した。ずれ応力実験では DAC 型回転式高圧セルを使用し、上下のアンビル間で粉末状試料を加圧後、下アンビルを回転させることでずれ応力を発生させた。ずれ応力下の光照射実験は、朝日分光製 LAX-Cute を使用した。分光測定には Lax-Cute と PMA-12 (浜松ホトニクス製マルチチャンネル分光器) を組み合わせた可視領域の吸収スペクトルと Renishaw Ramascope System 1000 (励起光 780 nm) を用いたラマンスペクトルの測定を行った。

【結果と考察】

図2に CMTE の常圧(a, b)及び、ずれ応力下(c, d, e)において光照射したときの色変化と吸収スペクトルを示す。常圧の固相の黄色の開環体(図2(a))には紫外域から 460 nm 付近を端とする吸収 A が見られるが、紫外光の照射によって赤色の閉環体(図2(b))への異性化に伴って、520 nm に極大を持つ吸収 B が現れる。これに対して、ずれ応力が作用した開環体は僅かに橙色(図2(c))となり、さらに、500 nm の可視光照射によって、暗赤色(図2(d))へと変化し、紫外域の吸収 A は 530 nm までレッドシフトし、560 nm に極大をもつ吸収 B を生じた。可視光照射前のずれ応力下のスペクトル(c)には吸収 B は見られず、開環体を保持

している。スペクトル(c)から(d)への変化は、ずれ応力と可視光による閉環体の生成を示している。最後に、常圧に戻すと暗赤色から赤色(図 2(e))に変わり、吸収 A、B ともに短波長に移動し、図 2(b)に示す閉環体の形状と同一となった。また、減圧後は、500 nm の可視光照射によって吸収 B が消失し、赤色から黄色(開環体)へのフォトクロミズムも観察された。

PFCP、BFCP においてもずれ応力下の可視光による光異性化が観察された。PFCP と BFCP の開環体へずれ応力を作用させると、吸収 A の端がそれぞれ 370 nm から 440 nm、380 nm から 420 nm へと移動した。ここに 400 nm の可視光を照射することで吸収 B が現れることから、閉環体への光異性化を確認した。

上述のように、CMTE と PFCP、BFCP の結晶は、ずれ応力による吸収帯のレッドシフト

によって、CMTE で 500 nm、PFCP と BFCP では 400 nm の可視光の吸収が可能となり、紫外光に代わって可視光で光異性化が誘起されることが明らかとなった。

応力の分子構造に対する作用を考察する。ずれ応力が異性化に係る結合に強く作用することが、ラマンスペクトルから示唆された。パーフルオロ基を持つジアリールエテンは結晶中のフォトクロミズムと反応炭素原子間距離の関係性が示されており²⁾、0.42 nm 以下の PFCP (0.396 nm) は結晶中でフォトクロミズムを示すが、0.42 nm 以上の BFCP (0.435 nm) は示さない。また、BFCP の単結晶 X 線構造解析では静水圧による炭素間距離の短縮が報告されている³⁾。これらの報告から BFCP はずれ応力による吸収帯のレッドシフトに加えて、炭素間距離が短くなることで、常圧では観察されない固相でのフォトクロミズムを誘起できたと考えられる。炭素間距離の短縮は CMTE や PFCP でも起きていると考えている。応力下の可視光誘起フォトクロミズムは、等方的な静水圧では観察されず、異方的なずれ応力を必要とすることを示している。

発表では、3 種類のジアリールエテンのずれ応力下のフォトクロミック特性を色の変化と光学スペクトルから報告し、ずれ応力下の可視光誘起フォトクロミズムの機構について考察する。

1) T. Inoue, M. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 671.

2) S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida, M. Irie, *Chem. Commun.*, **2002**, 2804.

3) C. H. Woodall, S. K. Brayhaw, S. Schiffrers, D. R. Allan, S. Parsons, R. Valiente, P. R. Raithby, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 2119.

本研究は JSPS 科研費 25410101 の助成を受けたものです。

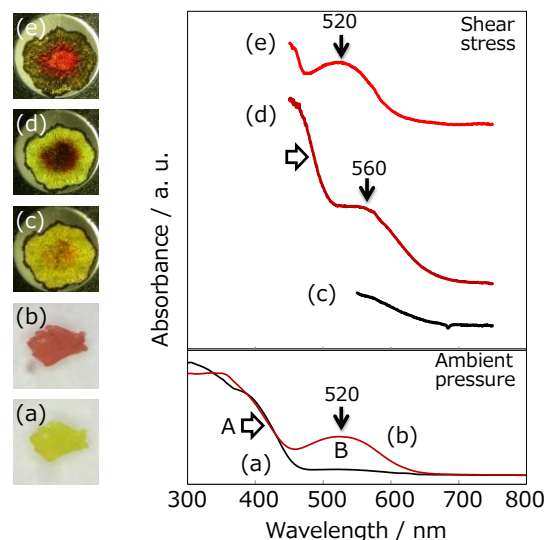


Figure 2. Coloration and Absorption spectra of CMTE: (a) the open-ring and (b) closed-ring isomers in KBr pellets; (c) the open-ring isomer under shear stress (d) the 500 nm light-induced colored state under shear stress; and (e) after releasing stress to ambient pressure.

2C20

カチオン性スピロピランを内包した無機層状化合物のクロミズム特性

(市立山口東理大・工) ○舟浴佑典、下西恭介、高木章広、井口眞

Photochromic and piezochromic behavior of clay minerals incorporating cationic spiropyran

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi) ○Yusuke Funasako, Kyosuke Shimonishi, Akihiro Takaki, Makoto Inokuchi

【序】 代表的なフォトクロミック分子であるスピロピラン類は、溶液中で紫外光を照射することによって、黄色の SP 型から赤色もしくは紫色の MC 型へと異性化を示す。また、可視光を照射することで元の SP 型へと戻る。さらに、カチオン性のピリドスピロピラン (**PSP**⁺)を含む塩は、結晶中においても同様のフォトクロミズムを示す (図 1a)。当研究室ではこれまで、スピロピランやジアリールエテンなどのフォトクロミック結晶に応力を作用させることで、特異的な異性化挙動を示すことを見出してきた。そこで本研究では、**PSP**⁺をスメクタイト系粘土鉱物 (図 1b)の一種であるモンモリロナイト (**Mont**)やスメクトン SA (**SSA**)と複合化させ、結晶状態とは異なる雰囲気下での光および応力応答性を検討した。スメクタイト系粘土鉱物はアニオン性のケイ酸層状構造の間に交換可能な陽イオンを有するため、種々のカチオンを内部に取り込むことが可能である。本研究では同一原料を用いて、**PSP**⁺をナノシート層間に導入した複合膜と、ナノシート凝集体間に導入した凝集膜の 2 種類を合成し、集合状態と異性化挙動の相関を明らかにした。

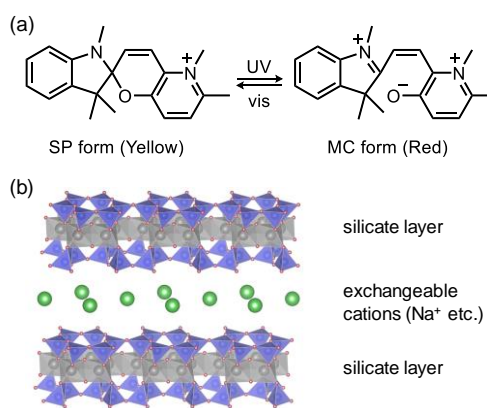


図 1. (a) **PSP**⁺の構造式とフォトクロミズム、
(b) スメクタイト系粘土鉱物の結晶構造。

【実験】 **Mont** の水分散液を 1 時間超音波処理し、**[PSP]I** 水溶液と混合後メンブレンフィルターでろ過することで膜厚 2 μm 程度の複合膜 (**H-Mont**)を得た。また、**[PSP]I** の MeCN 溶液中に **Mont** を分散させろ過することで凝集膜 (**A-Mont**)を得た。**SSA** についても同様の方法で 2 種類の試料を合成した。得られた試料について、吸収スペクトルからフォトクロミズム挙動を明らかにした。ダイヤモンドアンビル高圧セル (静水圧下)、もしくは回転式高圧セル (ずれ応力下)を用いて、応力下における異性化挙動についても検討した。

【結果と考察】

1. 合成と基本的性質

H-Mont および **A-Mont** について、イオン交換前後の母液の吸収スペクトル変化から **PSP**⁺カチオンの充填率を見積もった。**H-Mont** の原料比 ([**PSP**]I と **Mont** の仕込み比) が 70% までは充填率も同程度であったが、80% 以上では原料比よりも低い値を示し、かつ大きなばらつきが見られた (図 2)。これは、イオン交換前の **Na**⁺ に比べ **PSP**⁺ のサイズが大きいためであると考えられる。超音波未処理の **A-Mont** ではさらに充填率は低い値を示した。**H-SSA** についても **H-Mont** と同様の傾向が見られた。

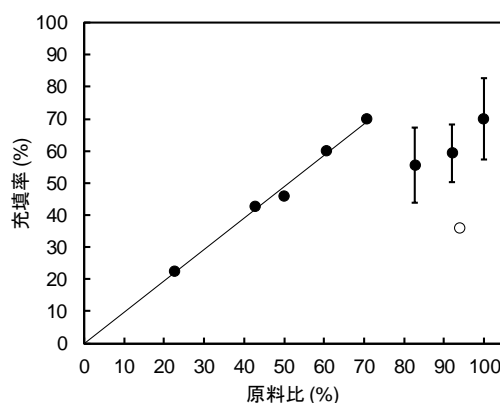


図 2. **H-Mont** および **A-Mont** における原料比と充填率の関係。●: **H-Mont**, ○: **A-Mont**.

2. クロミズム特性

H-Mont および **A-Mont** について、光照射時における異性化挙動について検討した。黄色の **H-Mont** (充填率 43%) に 365 nm の UV 光を照射しても目立った変化は見られず、7 時間後にはわずかに濃黄色となった。吸収スペクトルでは 416 nm のピーク強度の増大が見られ、異性化後の MC 型がプロトン化された化学種の吸収極大波長と一致した。一方、黄色の **A-Mont** (充填率 41%) では、3 分程度で極性溶媒中と同様の SP 型から MC 型への異性化が認められた。**H-Mont** および **A-Mont** に静水圧やずれ応力を作用させても、光照射時と同様にそれぞれ濃黄色、紫色への色変化を示した。

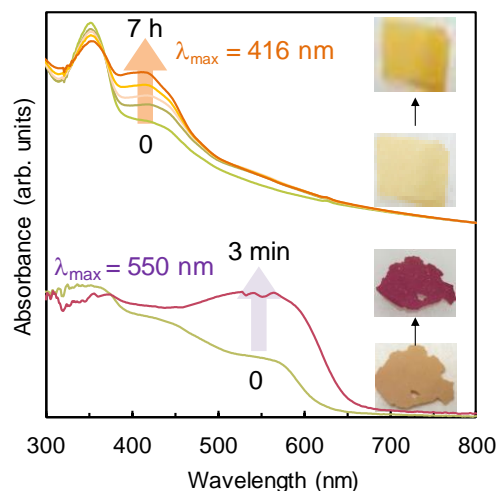


図 3. **H-Mont** (上) および **A-Mont** (下) の UV 光照射時における吸収スペクトルおよび色変化の様子。

H-Mont の特異な異性化挙動は、天然物由来の **Mont** 層内に含まれるプロトンが異性化後の **PSP**⁺ と反応したことに起因する。**H-Mont** は合成過程の水分散と超音波処理によって **PSP**⁺ と **Mont** ナノシートが緻密な積層膜を形成しているのに対し、**A-Mont** では凝集体の内部や表面に **PSP**⁺ が付着したような集合状態をとっているため、**Mont** 層内のプロトンと反応する度合いが異なることが原因と考えられる。このことは、試料の SEM 観察による結果とも一致する。実際に、合成粘土鉱物である **SSA** を用いた場合には、プロトン化は見られなかった。

以上のように、異なる方法で合成した **PSP**⁺-粘土鉱物複合体の集合状態と異性化挙動の相関を明らかにした。

【文献】

- (a) T. Inoue, M. Inokuchi, *Chem. Lett.* **2015**, 7, 911; (b) T. Inoue, M. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 671.