

3C01

インドメタシン-シメチジン固体混合物の FTIR スペクトルに対する 特異値分解を用いた相互作用変化の解析

(東京理大・薬¹)

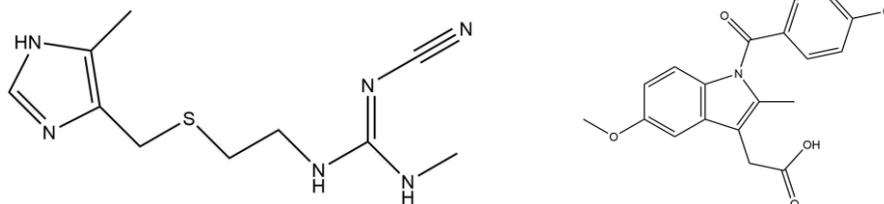
○桑島 航¹, 八巻 康宏¹, 塩野 香奈子¹, 島田 洋輔¹, 後藤 了¹

The Mathematical Analysis of FTIR Spectra of Indomethacin- Cimetidine Mixture for Drug-Drug Interaction Change

(Fac. Pharm. Sci., Tokyo Univ. Sci.¹)

○Kuwashima Wataru¹, Yamaki Yasuhiro¹, Shiono Kanako¹,
Shimada Yohsuke¹, Goto Satoru¹

【背景】昨今医薬品の作用増強や副作用軽減を目的として多剤併用療法がおこなわれる。多剤併用療法では、複数の医薬品を同時に投与するが、Lidocaine-Indomethacin 混合物の加熱による複合体の形成 [1]や、他の医薬品との同時投与による Indomethacin の分配係数の上昇 [2]など、投与の際に薬物分子間相互作用によって本来医薬品が持っている作用に加え、想定外の作用が生じる可能性があるため、これを解明することは重要な課題である。本研究では、医薬品分子間相互作用およびそれによって生じる物理化学的性質の変化のモデルとして、Indomethacin (IND, m.p. : 428~435 K) - Cimetidine (CIM, m.p. : 412~417 K) 混合物で生じる分子間相互作用に着目し、FTIR 微分スペクトルの解析を試みたので報告する。



Cimetidine

Indomethacin

Fig.1. Cimetidine および Indomethacin の構造式

【方法】様々な温度で加熱し、常温に戻した IND 単独、CIM 単独およびそれらの 1:1 混合物について KBr 錠剤法を用いて錠剤とし、その錠剤について FTIR スペクトルを測定した。その微分スペクトルについて複雑なスペクトルの変化を明確にするため、得られた微分スペクトルに特異値分解を用い解析を行った。また、解析結果に対して $y=a+b/(1+\exp(-k(T-T_0)))$ の経験式から相転移温度 (T_0) を定義した。ここで、 a は曲線のベースライン高さ、 b はシグモイドの幅、 k は曲線の傾きに関するパラメーターであり、ここで算出した y の最大値を y_{\max} 、最小値を y_{\min} とする。

【結果・考察】微分スペクトルの特異値分解を用いた解析から、1:1 混合物では微分スペクトルのピーク減少以外に高温で加熱することで増加した微分スペクトルのピークの存在を示す成分が得られた (Fig.2)。またこれらのプロットについて、上記の経験式を用いて算出した T_0 はピークの減少 (●)・増加 (○) どちらでも 383 K であった。一方、CIM および IND 単独ではそれぞれの融点付近の温度でピークの減少を起し、 T_0 は 416.5 K および 439.8

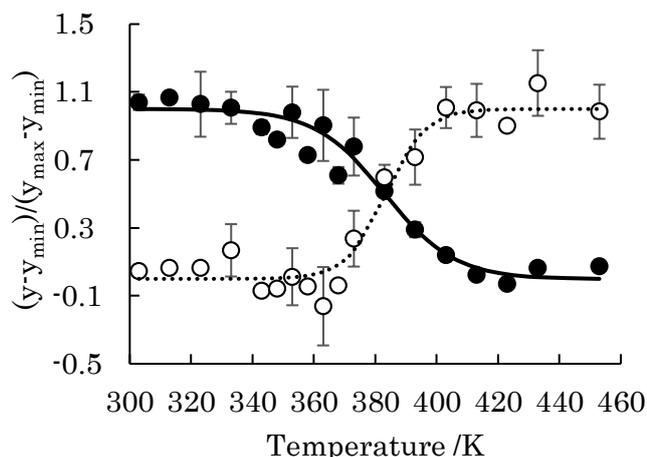


Fig.2. 加熱による CIM-IND1:1 混合物の変化

K であり、1:1 混合物は単独より 30 K 以上 T_0 が低下した。また特異値分解の結果から再現した 1:1 混合物、CIM および IND を高温で加熱した場合の FTIR スペクトルでは、CIM の C≡N 結合および IND カルボン酸の C=O 結合によるピーク位置が 1:1 混合物とそれぞれ単独の場合とは異なった (Fig. 3)。これらの結果から 1:1 混合物では単独と比べ相転移温度がより低くまたその反応は緩やかであった。再現した各 FTIR スペクトルにおいて、CIM 中ニトリル基の C≡N 結合のピークおよび IND 中カルボキシル基の C=O 結合のピークが低波数側にシフトしていることから、CIM のニトリル基が作用することで、IND の結晶形に変化が起きたことが分かる。また、IND のカルボキシル基と CIM の相互作用によって生じた結合が、IND 同士の水素結合を阻害することでより低い温度で相転移が起きている。

【結論】以上から特異値分解は複雑な変化を示す FTIR スペクトルやその微分スペクトルを用いた薬物分子間相互作用の解析に非常に有効であると考えられる。

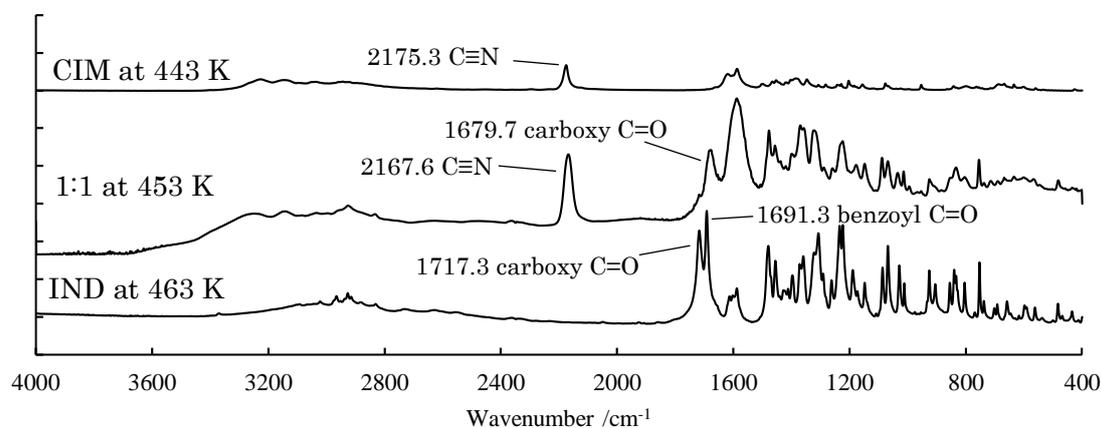


Fig. 3. 再現 FTIR スペクトル

【参考文献】

1. Shimada, Y.; Goto, S.; Uchiro, H.; Hirabayashi, H.; Yamaguchi, K.; Hirota, K.; Terada, H., *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*. **2013**, *102*, 590-596.
2. Tateuchi, R.; Sagawa, N.; Shimada, Y.; Goto, S., *Journal of Physical Chemistry B*. **2015**, *119* (30), 9868-9873.

ヨウ素を包接したシクロパラフェニレンの温度誘起構造変化
および電場誘起抵抗変化の観測

(JST-ERATO*, 名大院理**, 名大 WPI-ITbM***) ◦尾崎仁亮*, 坂本裕俊*, 伊丹健一郎***,***

Thermally-induced structure change and Electric-field-induced conductivity
change in iodine containing cycloparaphenylene

(JST-ERATO*; Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.*; Nagoya Univ. WPI-ITbM***)

◦Noriaki Ozaki*, Hirotohi Sakamoto*, Kenichiro Itami***,***

【序】近年、一次元細孔などの微小空間中に包接された分子が、通常とは異なる化学的・物理的性質を示す例が報告されている。この現象は、微小空間内では、分子がバルクとは異なった配列を形成することに起因しており、分子配列の制御によって、機能性を制御することができるという可能性を示すものである。この観点から、細孔径の厳密な制御が可能であり、包接した分子の配列を原子レベルで厳密に制御できることが期待される[n]CPPは、機能性材料の設計と、その特性の制御に有用である。本研究では、[10]CPPにヨウ素を導入した試料を作成し、その構造の温度・電場への応答性を調べ、電場による相転移と、それに基づく電気抵抗の変化を観測した。

【実験】[10]CPPの粉末と、固体ヨウ素をクロロホルムに溶解し、風乾することで、赤色の[10]CPP \supset I単結晶を得た。本試料を用い、123 Kで単結晶構造解析を行った。構造の温度依存性の検討には、放射光を利用した粉末X線回折(XRD)、ラマンスペクトルを用いた。また、電場への応答性は、粉末XRD、ラマンスペクトル、インピーダンス解析によって調べた。

【結果と考察】単結晶構造解析の結果、本試料中では、[10]CPPはヘリングボーン型の構造に集積し、*b*軸方向に沿って一次元の細孔構造を形成していた。この細孔中には、ヨウ素分子(I₂)が互いに平行に整列し、一次元の特異的な配列を形成していた(図1)。本試料のラマンスペクトルを測定すると、~200 cm⁻¹および~100 cm⁻¹に、ヨウ素に由来するピークが観測された。これらは、それぞれI₂およびI₄に帰属されるピークであり、室温において、これらの2つの状態のヨウ素が混在していることがわかった。続いて、試料の温度を変えながらXRDパターンを測定すると、全体のパターンは大きく変わ

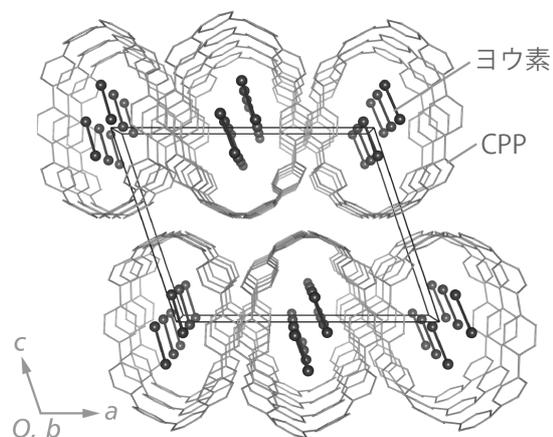


図1. [10]CPP \supset Iの結晶構造.

らないものの、格子の収縮・膨張に伴うピークのシフトの他に、ピークの消失や出現が観測され、構造変化が示唆された (図 2)。また、ラマンスペクトルの温度依存性を調べると、ヨウ素に帰属されるピークが低波数へシフトすることが観測されており、冷却によって電荷移動を伴うヨウ素の構造変化が生じることがわかった。続いて、粉末試料の伝導度を測定した。500 mV の直流電圧を印加しながら電流値を連続して測定すると、印加直後には 6.7×10^{-4} A の値であったが、これは徐々に増加し、400 分後には、 4.9×10^{-1} A に達した。これは電圧印加による伝導度の向上を示唆している。そこで、インピー

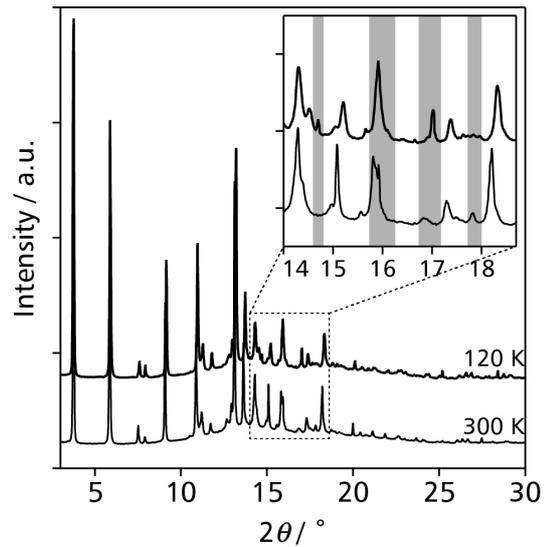


図 2. 120 K および 300 K における粉末 XRD パターン.

ダンス解析によって電圧印加前後の試料粉末の電気伝導度を調べると、 $1.7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ から $5.7 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ へ、300 倍もの大きな抵抗の減少が観測された (図 3a)。続いて、本現象のメカニズムを調べるため、電圧印加を行いながら、ラマンスペクトルの測定を行った。特にヨウ素の振動に由来にするピークに注目すると、電圧印加前の試料については、 $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ に I_2 に帰属されるピークが観測されたが、電圧印加によりこのピークが消失し、 I_4 に帰属される $< 100 \text{ cm}^{-1}$ のピークが強くなった (図 3b)。これは、電圧印加によって、CPP 分子とヨウ素の間での電荷移動が生じたことを示している。加えて、電圧印加を行いながら粉末 X 線回折の測定を行うと、ピーク強度比が著しく変化した (図 3c)。構造の温度依存性の測定より、本試料では電荷状態と結晶構造が強く関連していることがわかっており、これを考慮すると、観測された電場応答性は、電圧印加により変化した電荷状態が、構造変化と協同効果により安定化されるために生じたと考えられる。

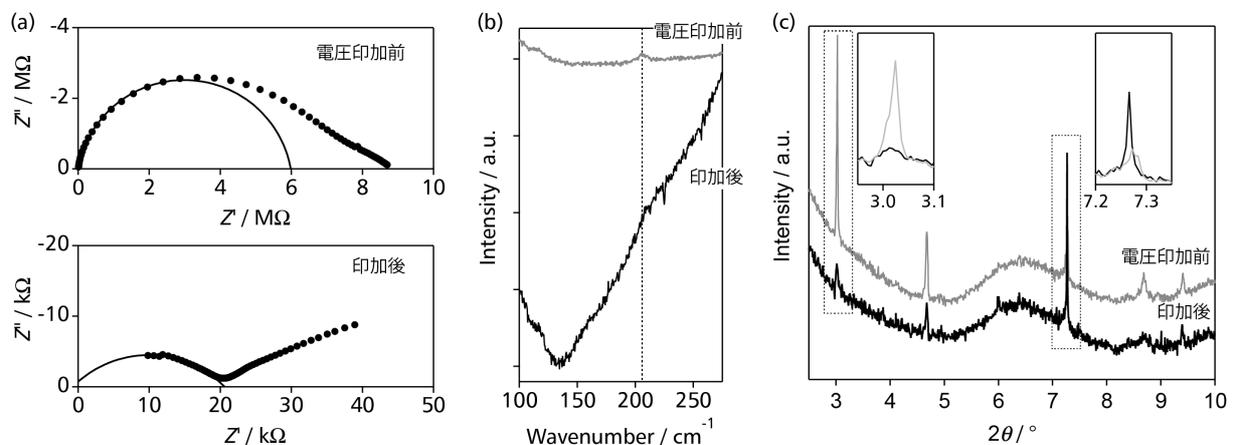


図 3. [10]CPP/I の電場応答. 電圧印加前後の (a) Nyquist プロット, (b) ラマンスペクトル, および (c) 粉末 XRD パターン.

結晶内に空孔を有する x-LiPc の誘電特性とガス吸脱着特性

(熊本大院・自然¹, 東北大・多元研², 北大・電子研³)○西 美樹¹, 星野 哲久², 野呂 真一郎³, 芥川 智行², 松田 真生¹

Dielectric property and gas adsorption and desorption characteristics of a porous x-LiPc crystal

(Kumamoto Univ.¹, Tohoku Univ.², Hokkaido Univ.³)○Miki Nishi¹, Norihisa Hoshino², Shin-ichiro Noro³, Tomoyuki Akutagawa², and Masaki Matsuda¹

【序】大きな π 共役系化合物である Phthalocyanine (Pc) が一電子酸化され、その中心に Li イオンが導入された $\text{Li}^+(\text{Pc})^-$ ラジカルは、一次元のカラム構造を形成し、積層様式によって α -、 β -および x-form の3つの多形を示すことが知られている (Figure 1)。我々は現在までに、 α -および β -Li(Pc)の誘電率測定より、高温領域においてLiイオンの運動を示唆する誘電緩和の発現を見出している。Cole-Cole プロットも高温部でのみ擬半円形の軌跡を示したことから、温度増加に伴ってLiイオンが動的になり、電場印加により電気双極子モーメントが誘起されているのではないかと考えられる¹⁾。

多くの金属 Pc は α -、 β -form の積層を示すが、Li(Pc)はNi(Pc)Iなどのカウンターアニオンをもつ高導電性部分酸化塩で見られるような²⁾、x-form と呼ばれる多形ももつ珍しい系である。Figure 2 に示すように x-Li(Pc)はカラム間に空孔を有しており、酸素の有無によって Pc ラジカル間の磁氣的相互作用が変化することが報告されているが³⁾、詳細なガス吸着挙動を評価した例はない。本研究では、x-Li(Pc)に特化し、Li イオンの運動に起因した誘電応答や、x-Li(Pc)に存在する空孔へのガス吸脱着特性のガス種依存性を評価すべく実験を行った。

【実験】 $\text{Li}_2(\text{Pc})$ を原料に TBAP を支持電解質として電気分解法にて x-Li(Pc)を作製した。X線構造解析により、目的の x-Li(Pc)が得られていること確認した。単結晶またはペレットを用いて 1k-1M Hz の周波数領域での交流インピーダンスを測定し、誘電応答の評価を行った。

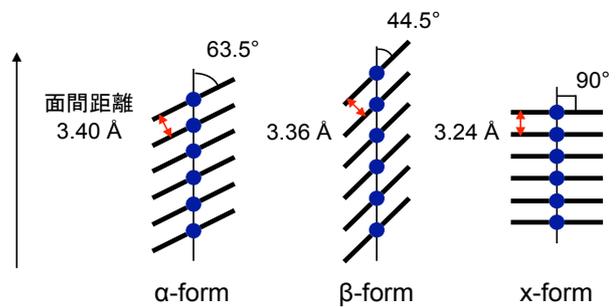
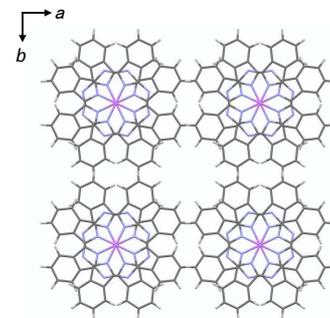
Figure 1 α -、 β -および x-Li(Pc)の積層様式。

Figure 2 x-Li(Pc)の結晶構造 (//c)。

また、室温、77 K における酸素、窒素ガスの吸脱着特性を評価した。

【結果と考察】 x-Li(Pc)の 150-450 K における誘電率測定をロータリーポンプ使用真空下で行ったところ、昇温過程において 280 K 付近に誘電率の異常が観測された (Figure 3)。このピークは単結晶、ペレットのいずれにおいても再現よく見られたが、測定温度領域を 250-450 K に変えたところ、280 K 付近のピークは消失し、さらに、より真空到達度の高いターボ分子ポンプを用いた場合にもこのピークは消失した。また、他の 2 つの多形である α -、 β -Li(Pc)

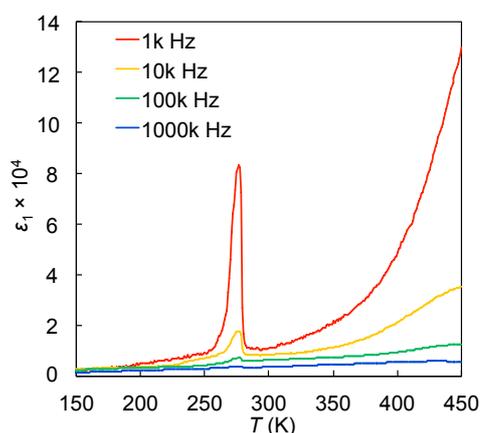


Figure 3 x-Li(Pc)のロータリーポンプ使用真空下での誘電率の温度依存性。

を用いて同条件下 (150-450 K、ロータリーポンプ) で測定を行った際にはピークが観測されなかったことから、280 K 付近の誘電率の異常は測定室内にわずかに残留していた極性分子である水が x-Li(Pc)の空孔内に吸着しているために生じたものだと考えられる。そこで、x-Li(Pc)の室温での単結晶 X 線構造解析を見直したところ、空孔内に水分子の存在が確認され (Figure 4)、 R 値も減少した。また、窒素吹き付けにて冷却した 100、200 K における構造解析では空孔内に窒素分子の存在が確認され、 R 値は劇的に減少した。

空孔内に酸素分子が取り込まれる可能性が指摘されていたにも関わらず、これまでに報告されている x-Li(Pc)の結晶構造において空孔内にガス分子が存在する例はなく、我々も誘電率測定を行い空孔内の水分子に由来した異常を観測するまでは水分子の存在を見落としていた。このことから、x-Li(Pc)の高いガス吸着能が見過ごされているのではないかと考え、窒素、酸素ガスの吸脱着測定を行ったところ、77 K において x-Li(Pc) 1 mol あたり窒素分子 0.8 mol、酸素分子 1 mol の吸脱着が見られた。窒素分子よりも酸素分子に対して明確に高い吸着能を示している点について、x-Li(Pc)の π ラジカルが常磁性酸素分子と磁気的な相互作用をした結果である可能性に注目している。その他、詳細については当日報告する。

【参考文献】

- 1) 分子科学討論会 2015, 西美樹等.
- 2) T. Inabe, and H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5503.
- 3) M. Brinkmann, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 675.

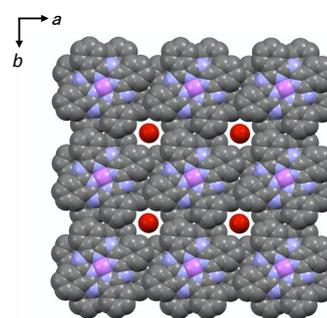


Figure 4 空孔内に水分子を含む x-Li(Pc)の結晶構造 (//c).

金属錯体系イオン液体の光反応による 配位高分子および多核錯体の生成

(神戸大院理^{*}, 東理大院総化^{**}, 東理大理^{***}) ○富永拓海^{*}, 上田嵩大^{*}, 持田智行^{*}, 青木健一^{**},^{***}

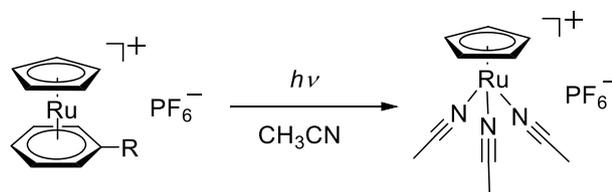
Formation of functional coordination compounds by photochemical reactions of metal-containing ionic liquids

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University^{*}, Graduate school of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science^{**}, Faculty of Science, Tokyo University of Science^{***})

Takumi Tominaga^{*}, Takahiro Ueda^{*}, Tomoyuki Mochida^{*}, Ken'ichi Aoki^{**},^{***}

1. 序論

イオン液体とは融点が 100 °C 以下の塩を指し、難揮発性、難燃性、高イオン電導性などの特徴を持つ。そのため反応溶媒、電解液などへの応用が期待されている。当研究室では、金属錯体由来の高い機能性を持つイオン液体を実現する目的で、サンドイッチ型錯体をカチオンとするイオン液体の開発を行ってきた。本研究では、UV 光照射によって固体に変化するイオン液体の開発を目的として、サンドイッチ型錯体 $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{arene})]^+$ の光反応に注目した。この錯体にアセトニトリル溶液中で UV 光を照射すると、arene 配位子が脱離し、アセトニトリルが配位した錯体 ($[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{NCCH}_3)_3]^+$) を生成することが知られている (Scheme 1)¹。本研究では、この光反応機構を利用することにより、UV 光照射によって配位高分子または多核錯体に転換するイオン液体 ($[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{H}_5\text{R})][\text{B}(\text{CN})_4]$, R = Et, Bu) を開発した (Fig. 1)。これらのイオン液体の熱物性と光反応性、および光反応生成物の構造・物性を検討した。



Scheme 1. Photochemical reaction of $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{arene})]\text{PF}_6$ in acetonitrile.¹

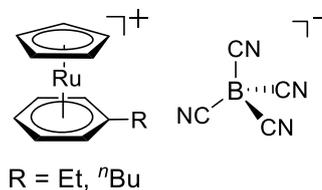


Fig. 1. Chemical formulas of ionic liquids synthesized in this study.

2. 実験

目的のイオン液体は、対応する PF_6 塩のアニオン交換によって合成した。イオン液体の熱物性を DSC と TG で評価した。光反応性の検討は、イオン液体単体およびメタノール溶液に対して UV 光を照射することによって行った。光反応で生成した固体について、窒素、二酸

化炭素、水素のガス吸脱着能を評価した。

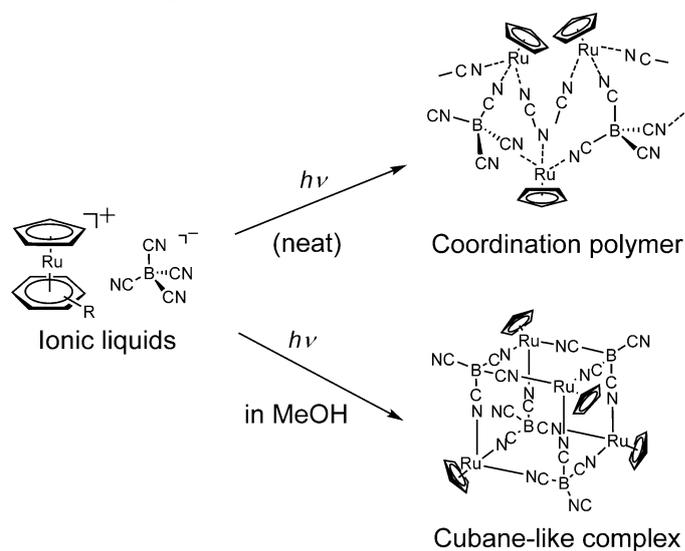
3. 結果と考察

得られた塩のうち、エチル置換体とブチル置換体はいずれも室温イオン液体であった。これらの液体を石英板に挟み、直接 UV 光を照射すると、1 時間程度で配位高分子へと変化した。一方、イオン液体のメタノール溶液に対して UV 光を照射すると、多核錯体が生成することがわかった (Scheme 2)。

イオン液体に直接 UV 光を照射して生成した配位高分子は、アモルファス固体であった。この反応では光照射によって arene 配位子が脱離し、代わりにアニオンのシアノ基が Ru に配位するため、架橋構造を持つ配位高分子が形成される。赤外およびラマンスペクトルによってもアニオンの配位が確認された。脱離した arene 配位子は、ヘキサンでの洗浄により除去可能であった。77 K における窒素吸脱着測定から、生成した固体は多孔性物質であることがわかった (Fig. 2)。BET 比表面積はいずれも $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であった。この配位高分子をアセトニトリル中、arene 配位子共存下で加熱すると、元のイオン液体を再生することができた。

一方、イオン液体のメタノール溶液に UV 光照射を行うと、淡黄色の単結晶が徐々に析出した。X 線構造解析の結果、この結晶はキューバン型構造を持つ四核錯体であることが判明した。この錯体は再結晶が可能であり、溶媒に応じて擬似多形を示し、種々の溶媒を取り込んだ結晶を与えた。この錯体はほとんど窒素を吸着しなかったが、錯体一ユニットあたり約 2.6 個の水素分子を吸脱着可能であった。

以上、本研究では、光反応性を組み込んだ金属錯体系イオン液体を開発し、光照射の際の条件に応じて、異なるトポロジーと機能を有する金属錯体固体を選択的に生成できることを明らかにした。



Scheme 2. Transformation scheme from ionic liquids to coordination polymer and cubane-like complex.

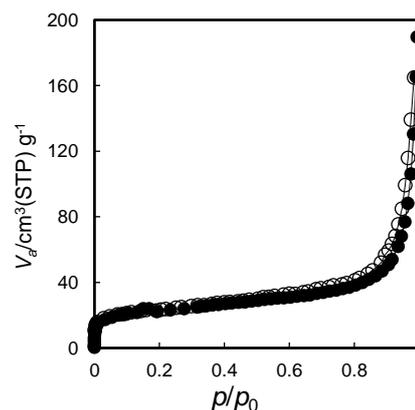


Fig. 2. N_2 adsorption isotherm of a coordination polymer formed from $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{H}_5\text{Et})][\text{B}(\text{CN})_4]$.

文献

- 1) B. M. Trost and C. M. Older, *Organometallics*, **21**, 2544–2546 (2002).

$[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{L})]_n (\text{L}=\text{pyz}, \text{dabco})$ のエチレン吸蔵特性とエチレン分子の運動状態

(北大院総化¹・北大院理²) ○眞田孝輔¹・丸田悟朗²・景山義之²・武田定²

Adsorption of ethylene gas into $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{L})]_n (\text{L}=\text{pyz}, \text{dabco})$ and
molecular motion of ethylene

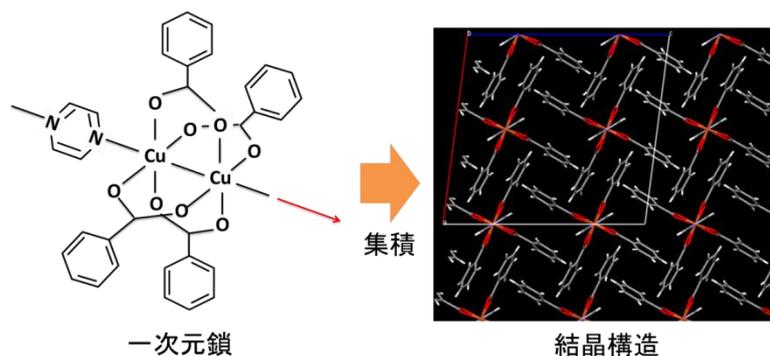
(Grad. Sch. Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹・Fac. Sci., Hokkaido Univ.²)

○SANADA, Kosuke¹; MARUTA, Goro²; KAGEYAMA, Yoshiyuki²; TAKEDA, Sadamu².

(緒言)

当研究室では、金属イオンに銅、配位子に安息香酸とピラジンをもつ、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ (pyz 錯体) に関する研究を進めてきた。この錯体は、2核の安息香酸銅がピラジンで連なり、1次元鎖を形成し、この1次元鎖どうしの相互作用により、集積する(図1)。図1の結晶構造では、赤い矢印が紙面に垂直な方向を向いて集積した様子を示している。この鎖間の相互作用は比較的弱いので、気体吸蔵の際、錯体結晶は体積を変える。特に、二酸化炭素を吸蔵する場合、錯体結晶は大きく体積変化することが先行研究^[1]で明らかにされた。二酸化炭素吸蔵時、pyz 錯体の式量あたりの体積 (V/Z) は、 804.8 \AA^3 から 863.5 \AA^3 と 7% も体積変化する。

吸蔵状態においては、二酸化炭素分子どうしの電気四極子相互作用も錯体の安定性に寄与していると考えられる。よって、二酸化炭素の四重極 ($3.79 \text{ D \AA}^{[2]}$) よりも大きな四重極を持ったエチレン ($4.33 \text{ D \AA}^{[2]}$) を用いて、pyz 錯体の気体吸蔵実験を行った。また、錯体の配位子を pyz から dabco へと置換し、配位子の対称性や芳香族性の違いによる、エチレン吸蔵特性の変化を調べた。



(図1) pyz 錯体の一次元鎖と集積構造

(実験)

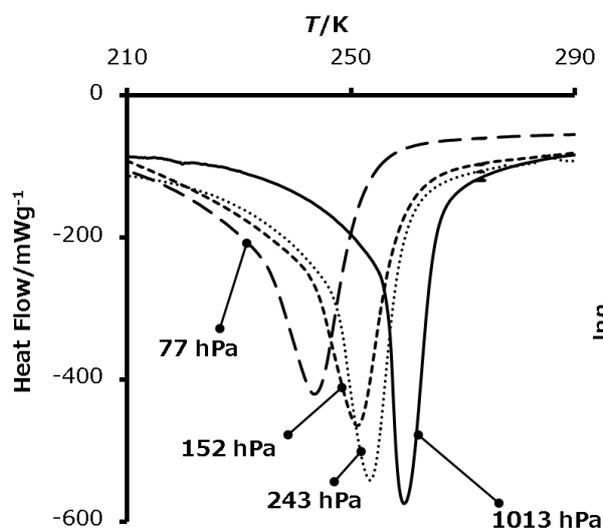
(1) pyz 錯体、dabco 錯体に対し、エチレンとヘリウムの混合気体を用いた DSC 測定を行った。エチレンの分圧を下げながら実験を行うことで、昇温過程における構造相転移ピークとオンセットが低温方向にシフトする。そのときのエチレン分圧の自然対

数とオンセット温度の逆数をプロットした傾きから、直線近似によりエチレン吸蔵錯体結晶からのエチレンの気化熱を求めた。

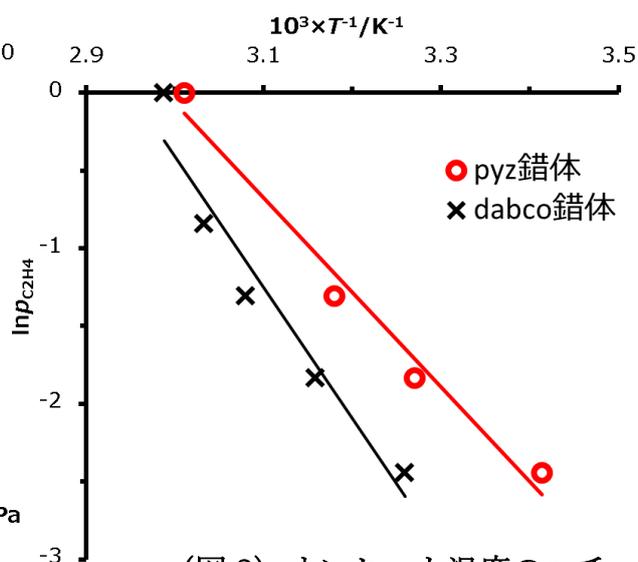
(2)dabco 錯体の粉末試料に対し、重水素化エチレンを用いて固体重水素核 NMR 測定を行う予定である。dabco 錯体は、室温付近でエチレンを吸蔵する。室温付近において、エチレン分子が錯体結晶中でどのような運動状態にあるのかを調べる。

(結果)

(1) pyz 錯体について、ヘリウムとエチレンの混合気体を用いて行った DSC 測定の結果を図 2 に示した。また、図 3 のプロットは、クラウジウスクラペイロンの式でよく説明できる。直線の傾きから、錯体結晶からエチレンの気化熱は、pyz 錯体で $51 \pm 5.5 \text{ kJmol}^{-1}$ 、dabco 錯体で $70 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ と求めた。いずれの値も、エチレン分子 1 mol あたりの値である。この値を ΔH_{Gas} とし、錯体結晶格子の構造変化のみの熱量変化を ΔH_{Host} 、錯体結晶 1 mol あたりのエチレン吸蔵量を $n \text{ mol}$ 、エチレン 1 気圧の時の DSC 測定から求まる熱量変化を ΔH_{DSC} とする。これらの物理量を用いると、近似的に等式 $\Delta H_{\text{DSC}} = n\Delta H_{\text{Gas}} + \Delta H_{\text{Host}}$ が成立する。この等式に、個別に測定した ΔH_{DSC} 、 n 、 ΔH_{Gas} をそれぞれ代入すると、pyz 錯体では $\Delta H_{\text{Host}} = -28 \text{ kJ/mol}$ 、dabco 錯体では $\Delta H_{\text{Host}} = -30 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた (錯体 1 mol あたり)。これより、両錯体ともエチレン吸蔵後の錯体格子そのものは不安定化していることが分かる。



(図 2) 混合気体を使った pyz 錯体の DSC 測定



(図 3) オンセット温度のエチレン分圧依存性

(2) 重水素化エタノールの脱水反応により、重エチレンを合成した。得た重水素化エチレンを用いて、dabco 錯体の固体重水素核 NMR 測定を行い、エチレンの dabco 錯体中での運動状態を調べる。詳細は、当日報告する予定である。

(参考文献)

- [1] S. Takamizawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3783-3792
- [2] Jarden Vrabec, *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105(48), 12126-12133

分子性半導体の界面電子伝導と圧力効果

(京都大院・工) ○関 修平

Electron Transport at Interfaces of Molecular Semiconductors

(Department of Molecular Engineering, Kyoto University)

1948年のEleyによるフタロシアン結晶の半導体性、1950年代の井口らによる芳香族化合物結晶の半導体性、また1970年代に白川らによる良質なPolyacetylene膜の伝導性に関する報告をきっかけに共役系が発達した低分子・高分子有機半導体の開発が進み、半導体性を示す共役材料を用いたデバイス(OFET, OLED, 有機薄膜太陽電池(OPVc)など)への応用、実用化が注目を集めている。これらのデバイスの動作において、電荷を輸送し、発光・光電変換などの機能を発現するほとんどの局面が、①電極-有機半導体・②有機半導体相互・③有機半導体-絶縁体の界面で引き起こされている。したがって、界面における電荷キャリアのダイナミクスは、有機半導体に限らず、従来の無機半導体も含めて最も重要な課題であると認識され、これまで素子特性解析やインピーダンス分光法¹といった巨視的電流解析技術、あるいは光電子分光法²や顕微分光法³などの界面状態の直接解析法が広く展開されてきた。

界面構造の特殊性を指摘した、“God made the bulk; surfaces were invented by the devil.”⁴にあるように、界面の半導体材料の構造・電子状態を、“そのまま”、“触らずに”計測する技術開発の重要性については、特に上記の有機半導体素子の重要性が増す現代において自明であろう。

ここで、従来の無機・酸化物半導体材料と比較して、有機分子性材料を中心とした半導体素子開発における決定的な差異は、その破格に大きい構造自由度(分子構造・積層構造の両者)にある。これは、近年科学論文として報告される新しい有機半導体化合物群の例を見れば明らかであり、冒頭に述べたフタロシアンニンの例から、たとえばTangらによる1970年代中盤のOLEDに至るまで、およそ四半世紀の間に半導体性を示す有機化合物の報告が数100例にとどまっていたのに対し、21世紀を迎えてからわずか14年の間に、有機分子・高分子半導体の報告事例は 10^5 を超えている⁵。これは、言わずもがな、「誰よりも迅速に」有機半導体化合物群をスクリーニングする技術の開発が、将来の我が国の新しい材料開発におけるイニシアティブを担保することは想像に難くない。極めて洗練された上述の分析・解析手法は、半導体工学の観点から深く検証されてきているが、材料のバリエーションがケタ違いに大きい有機半導体材料の徹底的なスクリーニングを行うには、その評価におけるスループットが決定的に充足しておらず、

(電子物性評価者数)×(スループット) ≪ (開発される有機半導体のバリエーション) (1)

なる関係にある。この材料開発における本質的かつ数的な問題点を鑑み、我々はあらゆる伝導特

¹ M. Itagaki, 表面化学, **2012**, 33, 64

² K. Seki, *et al. Adv. Mater.* **1999**, 11, 605

³ J. Yarwood, *et al. App. Spectroscopy*, **1925**, 34, 1784

⁴ Quoted from the transcript of Prof. Dr. Schroder, **1991**.

⁵ Sci. Finder (*Chem. Abstract*).

性・電荷移動度評価法の中で最も効率的なスクリーニングを可能とする時間分解マイクロ波伝導度測定法 (Time-Resolved Microwave Conductivity Measurement: TRMC 法)⁶の開発を行ってきた。

物性の界面における特異性は、たとえば近年の歪みシリコンの例を紐解くまでもなく、有機・無機材料の垣根を越えた本質的課題である。特に分子性有機半導体材料においては、界面相互作用が決定的な構造変調を引き起こす。長鎖高分子材料でさえ、高度に洗練された Flory-Huggins 理論をもとにすれば、固体中の高分子骨格の高次構造が、界面をその特異点とすることが古くから指摘されている (Fig. 1)。

共役骨格を有する高分子を用いた有機半導体素子では、「骨格がどの程度曲がり」、「どの程度揺らぎを起こすか」が、その素子特性に直結することが明らかでありながら、それを定量的・非破壊で評価する術がほとんど無い⁷。そこで本研究では、電子デバイスの性能を左右する最も重要な物理量：電荷移動度 $\mu(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ に着目し、「誰よりも速く」、「正確に」、「完全実験的に」、「非接触で」、かつ「非破壊」で定量する一連の解析手法を考案し、TRMC@Interfaces⁸ / TRMC@Transformation⁹として展開を目指している二つの解析手法について紹介する。

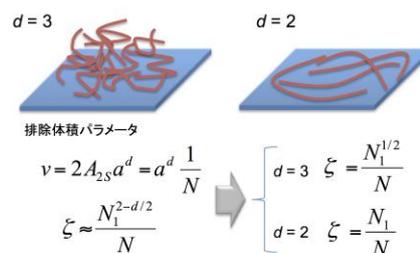


Fig. 1 高分子構造の界面特異性と排除体積

⁶ S. Seki, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11093; *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1193; *Nature Commun.* **2015**, *6*, 8215; *Nature Commun.* **2015**, *6*, 7786; *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3718; *Nature Chem.* **2014**, *6*, 690; *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2694 (2013); *Science*, **2011**, *334*, 340.

⁷ J. Terao, T. Tada, S. Seki, *et al.* *Nature Commun.* **2013**, *4*, 1691

⁸ Y. Honsho, S. Seki, *et al.* *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3182; W. Choi, S. Seki, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 033302; Y. Tsutsui, S. Seki, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9624; Y. Tsutsui, S. Seki, Y. H. Geerts, *et al.* *Adv. Mater.* **2016**, DOI: 10.1002/adma.201601285.

⁹ Y. Noguchi, S. Seki, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 7219; T. Mondal, S. Seki, S. Ghosh, *et al.* *Macromolecules*, **2015**, *48*, 879.

共有結合二量体のシングレットフィッションダイナミクスの理論研究

(阪大院基礎工¹, 阪大院理²) ○伊藤 聡一¹, 永海 貴識¹, 久保 孝史², 中野 雅由¹

Theoretical study on singlet fission dynamics in covalently-linked systems

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹, Graduate School of Science, Osaka University²) ○Soichi Ito¹, Takanori Nagami¹, Takashi Kubo², Masayoshi Nakano¹

【序】シングレットフィッション(singlet fission, SF)は π 共役分子などの色素集合体において、一重項励起子が二つの三重項励起子へと分裂する、電子励起状態における状態遷移過程である¹。SFを起こすためには、(i)色素の励起状態エネルギー準位マッチング、(ii)色素間の π 軌道重なり相互作用(=電子カップリング)、(iii)振電相互作用が重要になると考えられている。(i)について、我々は開殻性を用いた分子設計指針を提案し、またこれにより種々の分子を設計してきた²。(ii)については様々な単結晶および多結晶においてその相互作用の違いが引き起こす効果について調べられてきた。一方、これら固相と比べ、色素間の相互作用を容易に制御できる利点から、化学結合で二つの色素を繋いだ、共有結合二量体のSFが研究されてきた。最近、我々は、この共有結合二量体SF系において、様々な大きさの電子カップリングの系を設計する指針を理論的に見出した³。また、(iii)についても tetracene 二量体モデルを用いてSFに重要となる振電相互作用を明らかにした⁴。本研究では、(i)の条件を満たすことが知られている terylene を用い^{2b}、文献[3]の方法に基づいて設計した種々の分子内SF系をモデル系として、それらの電子状態、および励起状態ダイナミクスの詳細を明らかにする。特に、従来あまり着目されてこなかった遷移双極子-遷移双極子型相互作用 J_{ex} のもたらす効果に着目する。これらにより、SF機構の理解の深化と有用なSF物質設計のための指針を得ることを目的とする。

【モデル系】考慮するモデル分子を Figure 1 に示す。これらは基本骨格として色素部分に terylene、橋部分に dihydro-*as*-indacene もしくは dihydro-*s*-indacene を持つ。図中赤線で示すように、*o*-、*m*-、*p*-位でそれぞれ色素と共役している。さらに、Figure 1 上段の三分子は色素二つが H-aggregate 的に配向し、下段の三分子は J-aggregate 的に配向している。

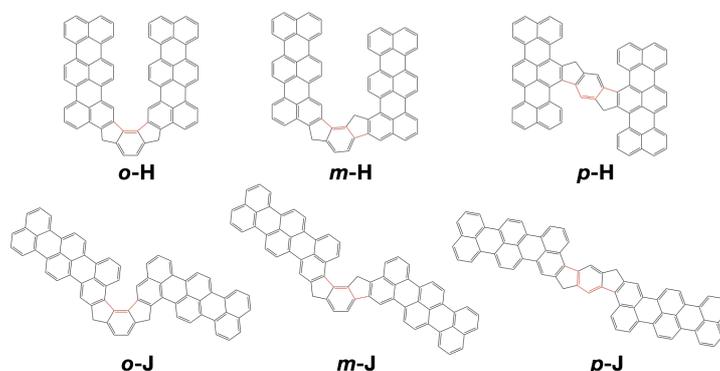


Figure 1. Molecular structure of covalently-linked singlet fission model systems. Red lines indicate π -conjugation between two chromophores through dihydroindacenes.

【結果】Figure 1 の分子に対し、電子状態計算を LC-BLYP/6-31G**により行った。電子カップリングの大きさの指標として、擬縮退二次摂動論に基づく有効SFカップリング V_{SF} をとり³、Table 1 にその結果を示す。 V_{SF} は H-型および J-型のそれぞれで、*o*-体 > *p*-体 > *m*-体の順であった。この傾向は以前に pentacene の二量体にて得られた結果とも一致する³。また J_{ex} は、色素間の距離が近い *o*-体で大きく、*p*-体で小さかった。その符号は Figure 1 上段の H-型で正、J-型で負であった。

以上の電子状態計算により得られた情報をもとに、マルコフ近似での量子マスター方程式^{5a}を用いて、片方の色素に一重項励起子が局在した状態を始状態とし、 $T = 300$ K での励起状態ダイナミクスを調べた。振電相互作用パラメータはこの種の縮環炭化水素系でよく用いられる、再配向エネルギー $\lambda = 50$ meV と特性振動数 $\Omega = 180$ meV を採用した。まず始めに、 $J_{ex} = 0$ とおいた仮想系を考え、これについて *o*-H と *o*-J の励起状態ダイナミクスの結果を Table 2 に示す。 $J_{ex} = 0$ の場

合、**o-H** と **o-J** はそれぞれ時定数 17.4 fs と 40.4 fs の非常に高速な SF を起こし、またその三重項収率 Φ_{SF} (収率 1 で一つの一重項励起子から二つの三重項励起子が生成することを示す)はそれぞれ 0.575 と 0.834 であった。これに Table 1 に示す J_{ex} を考慮して再度ダイナミクスを計算すると、SF 時定数は **o-H** で 0.2 倍に、**o-J** で 0.5 倍にそれぞれ小さくなった。また、その収率は **o-H** で 0.575 から 0.113、**o-J** で 0.834 から 0.778 へとそれぞれ減少した。**o-H** は **o-J** に比べて J_{ex} の大きさが二倍あり、これが **o-H** において **o-J** より顕著に J_{ex} の効果が現れた理由と関連していると考えられる。

以上の結果を相対緩和因子 (relative relaxation factor (RRF))^{5b} を用いて解析した。RRF は電子状態(固有状態)間の配置間相互作用と振電相互作用と関連しており、正味の遷移速度を与える。Figure 2 にその解析結果を示す。Figure 2(a) に示す diabatic state について J_{ex} 以外の各電子カップリング項を考慮し対角化すると、Figure 2(b)(c) から、**o-H** と **o-J** ではいずれも最低励起状態は TT が主寄与であることがわかる。また、このとき RRF は S_1S_0/S_0S_1 主寄与の二状態間が最大であり、TT 主寄与の状態へは低い方の S_1S_0/S_0S_1 主寄与の状態を主に経由することがわかった。一方、 J_{ex} を考慮すると、**o-H** では大きな J_{ex} による状態スプリットにより、最低励起状態が S_1S_0/S_0S_1 主寄与のものに入れ替わり、これへ向かう非常に大きな RRF が存在した(Figure 2(b)太線)。**o-J** では J_{ex} を考慮した場合、 J_{ex} の大きさが **o-H** ほど大きくなく、最低励起状態の交替は起こらず、TT 主寄与のままであった。これらの違いから、**o-H** においてのみ、 J_{ex} の効果により大きく TT 収率が低下したと考えられる。発表当日には *m*-体、*p*-体との比較、charge-transfer 状態のエネルギー準位依存性なども報告する。

Table 1. SF and transition dipole–transition dipole coupling constant [meV]

	SF coupling V_{SF}			J_{ex}		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
H	15.2	-0.3	-6.6	83.1	52.7	22.9
J	40.4	-0.1	7.8	-47.4	-35.5	-24.6

Table 2. SF time constant [fs] and yield by the second order quantum master equation

Molecule	SF time constant [fs]		SF yield $\Phi_{\text{SF}} (\leq 1)$	
	J_{ex} なし	J_{ex} あり	J_{ex} なし	J_{ex} あり
o-H	17.4	3.5	0.575	0.113
o-J	39.7	20.8	0.834	0.778

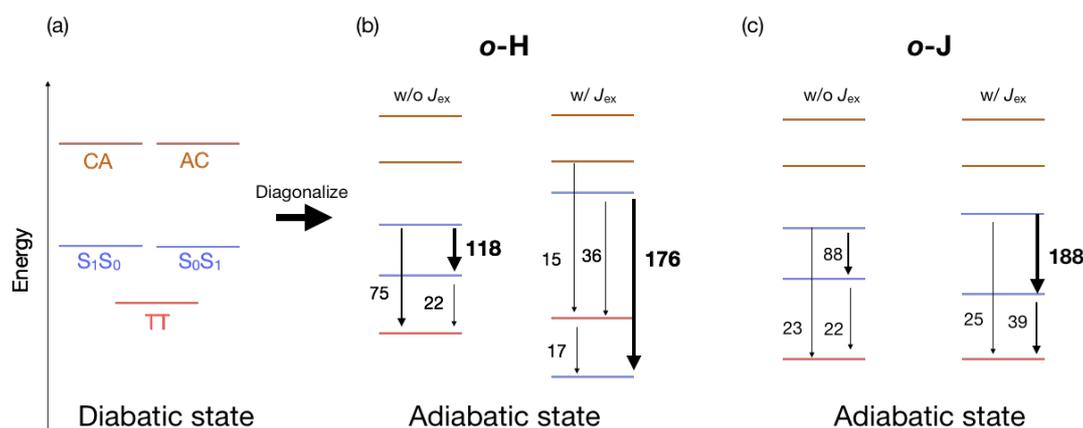


Figure 2. Diabatic energy of covalently-linked systems (a), adiabatic energy and relative relaxation factor (RRF) [ps^{-1}] in (b) **o-H** and (c) **o-J**. In (a), the red line indicates TT state, blue S_1S_0/S_0S_1 states and brown charge-transfer states (cation–anion and anion–cation pairs). In (b) and (c), the colors correspond to the main configuration in an adiabatic state. Small arrows indicate small RRF and big arrows large RRF.

【参考文献】 [1] J. Michl, M. B. Smith *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] (a) T. Minami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (b) T. Minami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719. [3] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Phys. Chem. A* **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpca.6b07153. [4] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972. [5] (a)中野、永海、伊藤、久保, 第 10 回分子科学討論会ポスター**1P-126** (2016) (b) M. Takahata, M. Nakano, H. Fujita and K. Yamaguchi *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 422.

ルブレン薄膜における一重項励起子分裂ダイナミクスの 集合構造依存性

(京大院・理) ○高橋翔太, 山田一斗, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰

Assembly structure dependence of singlet exciton fission dynamics in rubrene thin films

(Kyoto University) ○Shota Takahashi, Kazuto Yamada, Shunsuke Tanaka,
Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Yoshiyasu Matsumoto

【序】 一重項励起子分裂 (SF) とは、光励起によって生じた一重項励起子 (S_1) が、2つの三重項励起子 (T_1) に fs ~ ps の時間領域で分裂する過程であり[1]、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させる可能性があるとして注目を集めている。SF 過程は、中間状態としてトリプレット二量体が全体としてシングレットを形成する multiexciton 状態 ($1(TT)$) を経由すると考えられている。SF の速度を決定するのは S_0S_1 状態と $1(TT)$ 状態の電子的結合 $\langle S_0S_1 | H | 1(TT) \rangle$ であるが、ポリアセン系の分子では、2分子が HOMO→LUMO 遷移モーメントに平行な方向に slip stack した場合にこの電子結合は大きくなり、垂直な方向に slip stack した配置では対称性からゼロになる[2]。前者としてはペンタセン等の herringbone 構造を有する結晶が知られ、後者の例としてルブレン単結晶が挙げられる。我々はこれまでに $\langle S_0S_1 | H | 1(TT) \rangle$ がゼロと考えられるルブレン単結晶においても、対称性を破る振動モードの励起により超高速 SF が起きうることを見出してきた[3]。ルブレン分子は孤立状態ではテトラセン骨格の捻れた D_2 対称性の構造が安定構造であり、真空蒸着による成膜で形成される非晶質構造膜においては分子は捻れた構造をとっていると予想されている[4]。従って、非晶質膜においては先に述べた対称性による電子的結合の制約が著しく緩和されると期待され、SF を含む電子励起状態ダイナミクスの集合構造依存性を明らかにするために、非晶質ルブレン薄膜の過渡吸収測定を行った。

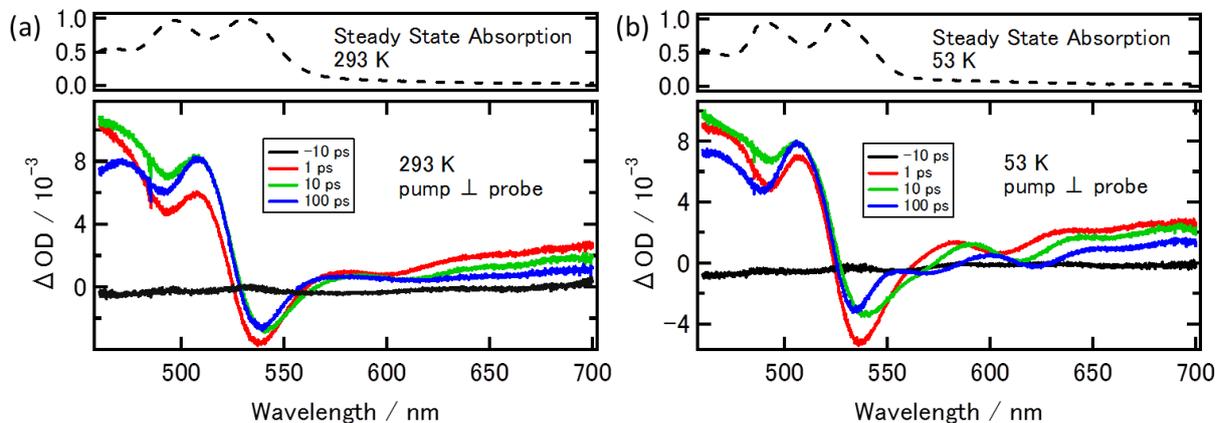


図1 異なる温度での非晶質膜ルブレンの過渡吸収スペクトル (a) 293 K (b) 53 K

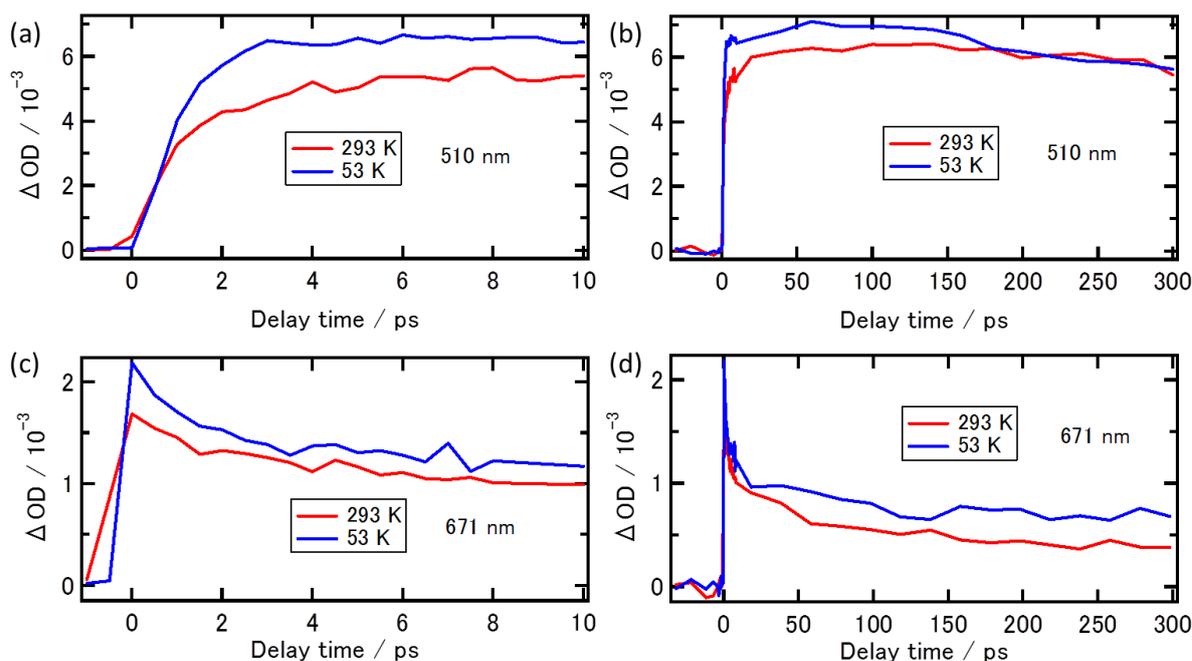


図2 (a),(b) 510 nmでの過渡吸収強度の時間変化 (c),(d) 671 nmでの過渡吸収強度の時間変化 (a),(c) $-1 \sim 10$ ps (b),(d) $-30 \sim 300$ ps

【実験】 非晶質ルブレ薄膜は、石英るつぼに入れたルブレ粉末 (Aldrich, 99.99 %) を高真空中で抵抗加熱し、室温の石英基板上に成膜した。蒸着速度と膜厚はそれぞれ 8 nm / min , 400 nm であった。試料はヘリウムクライオスタッド付きの真空セルに保持し、 53 K まで冷却できるようにした。過渡吸収分光測定は、Ti : Sapphire 再生増幅器 (800 nm , 1 kHz , 150 fs) の第二高調波 (200 fs , 1 mJ / cm^2) をポンプ光とし、基本波をサファイア板に集光して発生させた白色光をプローブ光として行った。

【結果・考察】 図1に 293 K および 53 K での過渡吸収スペクトルを示す。両者とも励起直後、 600 nm よりも長波長の領域に S_1 由来のブロードな吸収が観測され、その信号の減衰とともに 510 nm 付近の吸収量の増大が観測された。後者は $T_1 \rightarrow T_N$ 吸収に帰属され[5]、SFに伴う T_1 の増大に対応すると考えられる。図2に 293 K , 53 K における 510 nm , 671 nm の過渡吸収強度の経時変化を示す。単結晶ルブレ[3]では時定数約 25 ps の熱活性型 SF が顕著に観測されたが、非晶質膜ルブレでは SF の時定数は約 2 ps であり、その時定数・ T_1 収量に顕著な温度依存性は観測されなかった。従って、非晶質膜ルブレでは SF 機構は本質的に単結晶と異なっており、集合構造に依存した SF ダイナミクスが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] M. B. Smith, *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010).
- [2] M. B. Smith, *et al.*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 361 (2013).
- [3] K. Miyata *et al.*, *Ultrafast Phenomena XIX*, **162**, 218 (2015).
- [4] M. Kytka, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **130**, 214507 (2009).
- [5] L. Ma, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8307 (2012).

3C10

銅フタロシアニンナノロッドの励起状態ダイナミクス

(愛媛大・院理工) ○石橋千英、木原 諒、川崎 遼、朝日 剛

Excited-state dynamics of copper phthalocyanine nanorods

(Ehime Univ.) ○Yukihide Ishibashi, Ryo Kihara, Ryo Kawasaki, and Tsuyoshi Asahi

【序】

近年、量子ドットやシリコンなどの半導体材料のみならず、有機化合物においてもナノスフェア、ナノロッド、ナノワイヤなどが種々の手法で作製され、その光物性がサイズや形状によって異なると考えられる。サイズや形状に依存したナノ材料の光物性を評価するには、単一ナノ粒子レベルでの計測が必要である。これまでに我々は単一ナノ粒子の励起状態ダイナミクスを明らかにするために、レーザー発振器のみを光源とし、観測波長可変のフェムト秒顕微過渡吸収分光装置の開発を行ってきた。特に観測光の後方散乱光を利用した場合、透過光測定と比較して 20 倍以上高い感度をもって測定が可能であることを示した[1]。実際にペリレンの単一ナノ結晶（平均粒径 170 nm、サイズ分布 100 – 500 nm）の測定から、サイズに依存してエキシマー形成の速度が異なることを見出した[1]。一方で、我々は液中レーザーアブレーション法によりフラーレンやフラボノイ類などの有機化合物のナノ粒子を作製できることも報告してきた。最近、この手法により銅フタロシアニン誘導体において幅 40 nm×長さ 350 nm のナノロッドを作製できることを見出した。そこで今回は、液中レーザーアブレーション法により作製したフッ素化銅フタロシアニンのナノロッドの励起状態緩和過程を、フェムト秒顕微過渡吸収測定により単一粒子レベルで調べ、その結果について報告する。

【実験】

図 1 に自作のフェムト秒顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラムを示す。光源

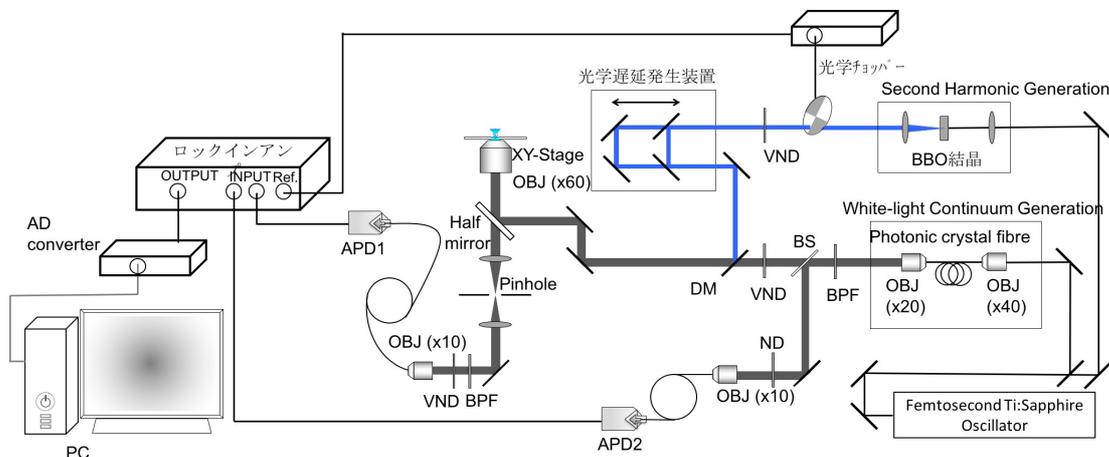


図 1. 自作のフェムト秒顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラム。

のフェムト秒チタンサファイヤ発振器 (795 nm、0.9 W、80 MHz) の基本波を二つに分け、一つを BBO 結晶に集光することにより第二高調波 (397 nm) を発生させ、励起光として用いた。励起光は光学遅延発生装置を通った後、倒立型光学顕微鏡に導かれ、60 倍対物レンズ (NA 0.70) により試料に集光した。もう一方の基本波を長さ 80 cm のフォトニッククリスタルファイバーに集光することでフェムト秒白色光を発生させ、これを観測光として用いた。バンドパスフィルター (幅 10 nm) により適切な観測波長に選択した観測光は、励起光と同軸で同じ 60 倍対物レンズによりサンプルに集光した。試料からの後方散乱光をアバランシェフォトダイオードとロックインアンプを組み合わせで検出した。

【結果と考察】

図 2 に液中レーザーアブレーション法により作製したフッ素化銅フタロシアニン (FCuPc) ナノロッドコロイドの吸収スペクトルと SEM 像を示す。吸収スペクトルから吸収ピークが 600 nm と 780 nm に観測され、 β 型銅フタロシアニンに帰属できる。SEM 像からは粒子の形状がロッド状になっており、幅はどれも 40 nm であるが、長さは 100 nm から 1 μ m と幅広い分布をもつ。このナノロッドコロイドを 10 倍に希釈し、ガラス基板上にキャストした試料を作製し、孤立した状態の FCuPc ナノロッドの過渡吸収測定を行った。図 3 にフェムト秒 397 nm 励起 (1 mJ/pulse、350 fs fwhm) による観測波長 530 nm における過渡吸収信号の時間変化を示す。観測波長 530 nm は、励起状態の吸収信号を観測している[2]。4 つのナノロッドの時間変化は、どれも時間の経過とともに励起状態の吸収の減衰が観測され、励起状態の緩和時間は、粒子ごとに異なる結果となった。発表では、この緩和時間のばらつきについて詳細に検討する予定である。

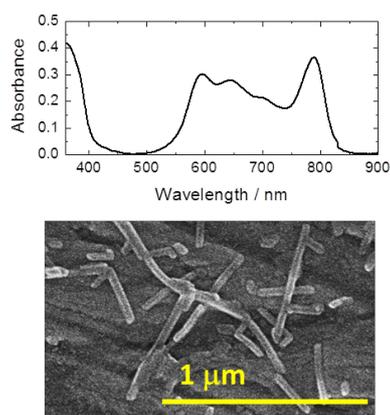


図 2. 作製した FCuPc ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルとその SEM 像

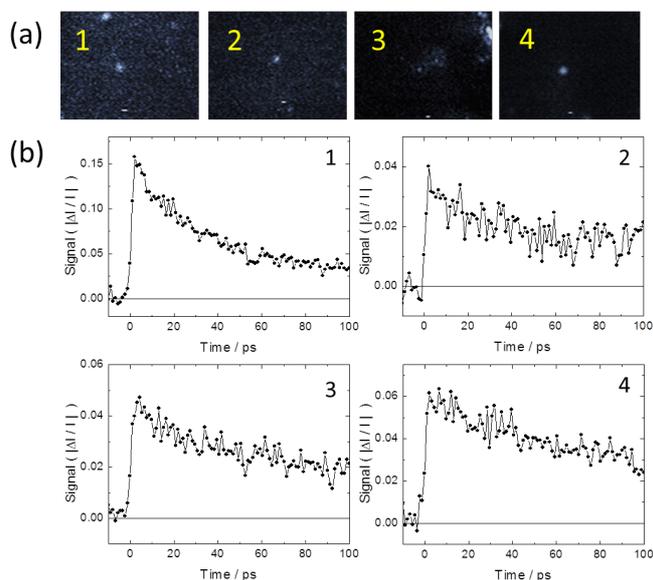


図 3. (a) 4 つの FCuPc ナノロッドの暗視野像。(b) 観測波長 530 nm における孤立した FCuPc ナノロッドの励起状態吸収の時間変化 (番号は暗視野像と対応)

[1] Y. Ishibashi, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016) pp 2951–2956.

[2] Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi and H. Masuhara, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **142** (2001) pp 197-207.