

二電子酸化型フタロシアニナトランタニド錯体における 4f 電子系と励起環状 π 電子系の相互作用

¹大阪大院・理

○下村優¹, 坂口裕太郎¹, 木崎和郎¹, 福田貴光¹, 冬広明¹, 石川直人¹

Interaction between 4f electrons and photo-excited cyclic π electrons in two-electron oxidized phthalocyaninato lanthanide complexes

○Yu Shimomura¹, Yutaro Sakaguchi¹, Kazuro Kizaki¹, Takamitsu Fukuda¹, Akira Fuyuhiko¹,
Naoto Ishikawa¹

¹ Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】

Phthalocyaninato lanthanide complexes have been attracted attention because of their electronic and magnetic properties. Lanthanide ion has a total angular momentum J which causes large magnetic anisotropy. Phthalocyanine ligand has an orbital angular momentum L in photo-excited state. The interaction between these angular momenta causes a great deal of interest.

In the previous research on complex **1**, we revealed existence of the J-L interaction in the two excited states in visible light range. However, because of the mixing of the excited configurations, the study of the mechanism had been complicated (Fig.1).

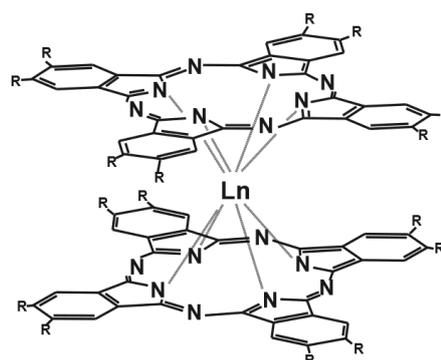
In order to simplify the situation, we performed two-electron oxidization of an analogue of **1**, and synthesized complex **2**, which is expected to have only one absorption band. Through measurement of magnetic circular dichroism (MCD), we determined the value of J-L interaction ($\Delta_{JL}=6.8\text{cm}^{-1}$). We found that the Δ_{JL} value is significantly increased by reducing the number of absorption band.

【序】

フタロシアニナトランタニド錯体は単イオン磁石として注目を集め¹⁾、現在、有機デバイスや量子コンピュータなどへの応用が期待されており、研究がなされている。

ランタニドイオンは配位子場下でも軌道角運動量が残存しており、スピン角運動量と結合することで全角運動量 J を有している。この J は 4f 電子に見られる大きな磁気異方性の源となっている。一方、配位子であるフタロシアニンは環状 π 電子系をもち、可視領域の $\pi-\pi^*$ 許容励起状態が二重に縮退しており、光励起により軌道角運動量 L を獲得する。

我々は、錯体 **1** がこれら 2 つの角運動量を併せ持つことから、2 つの角運動量間に相互作用が存在すると考え、研究を行ってきた。これまでの研究で、この 2 つの角運動量間には相互作用が存在することを、温度と磁場を変化させた磁気円二色性 (MCD) スペクトルから明らかにした²⁾。この相互作用を J-L 相互作用と呼んでいる。



Complex **1**. Ln= Tb, R=H
Complex **2**. Ln= Y, Tb, R=OBu

1は可視領域にエネルギーの近い吸収帯を2つもつが、それらは2つの異なる励起配置の配置間相互作用により生じている。2つの遷移の混ざりのため、J-L相互作用の機構解明が困難であった。本研究では、二電子酸化型の錯体2を合成することで、2つあった吸収帯の数を1つに減らし、より簡単な系でJとLの相互作用を明らかにすることを試みた (Fig. 1)。

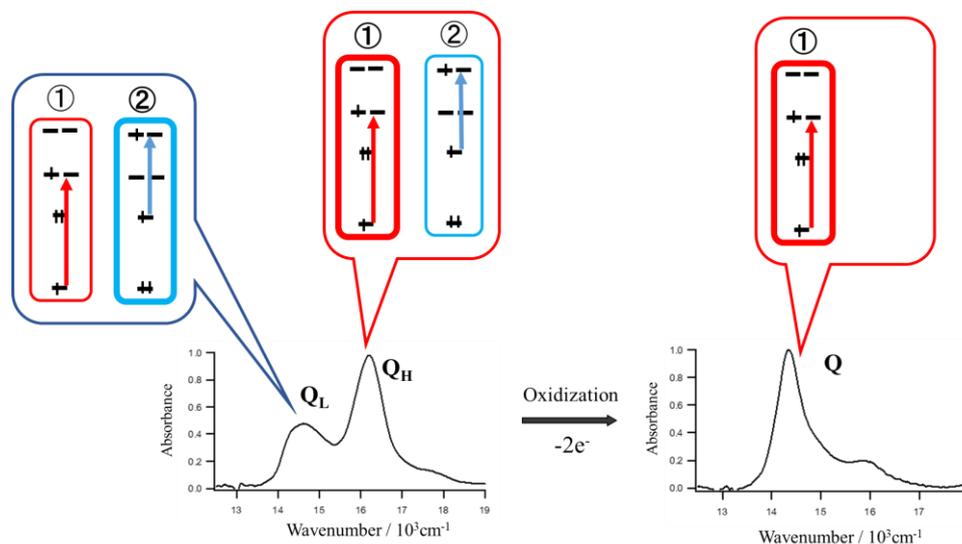


Fig. 1. Electronic transitions and energy level.
Right side is those of 1, and left side is those of 2.

【実験】

二電子酸化型無置換フタロシアニナトランタニド錯体の有機溶媒への溶解度の向上とカチオンの安定化のため、配位子であるフタロシアニンに電子供与基のブトキシ基を導入した化合物2を合成した。2をPMMAにドーピングした薄膜を作成した。

作成した薄膜のMCD測定はOxford SpectroMag SM4000-7型クライオスタットを組み込んだ日本分光J-720型CD分光器で行った。1.5Kから100Kの温度範囲、0T~6Tの磁場範囲で測定を行った。

【結果・考察】

2-Y, 2-Tbの吸収スペクトルにおいて吸収帯が1つに減少していることを確認した。これにより吸収帯の重なりや遷移の混ざりが解消されたため、簡単な系でJ-L相互作用を見ることができる。

2-YのMCD測定から、Jとの相互作用を含まないフタロシアニン由来のみのLを得ることができる。基底状態は縮退していないため、温度によるスペクトル強度の変化は見られず、磁場による強度変化は線形であった。

一方、2-Tbは2-Yと異なる挙動を示した。100Kから1.5Kに温度を変化させると、スペクトル強度が約9.3倍増大した。そして磁場による強度変化が非線形であった。この現象はJとLの量子化されている向きが同じであればエネルギー準位が安定化し、逆であれば不安定化するというJ-L相互作用の存在により説明できる。

得られたMCDスペクトルについてpseud-Voigt関数を用いた解析を行い、J-L相互作用の大きさ Δ_{JL} を算出した ($\Delta_{JL}=6.8 \text{ cm}^{-1}$)。この値は先行研究で求められた値 ($\Delta_{JL}=2.6, 1.4 \text{ cm}^{-1}$) より大きく、遷移の混合が消失したことに起因していると考えられる。現在、量子化学計算によるJ-L相互作用の機構について検討している。

【参考文献】

- [1] Naoto Ishikawa *et al.*, *Inorganic Chem.*, **2003**, 42 (7), pp 2440.
[2] K. Kizaki. *et al.*, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6168.

D π D型四重極分子TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTFの吸収及び発光 ソルバトクロミズム：N,N-ジメチルアミノフェニル誘導体との比較

¹産総研・電子光技術, ²産総研・CD-FMat

○園田与理子¹, 下位幸弘²

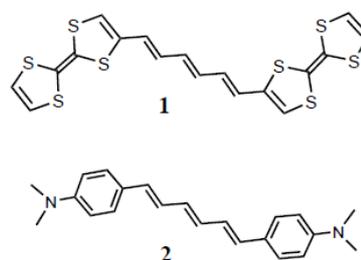
Absorption and Fluorescence Solvatochromic Behaviors of D π D Quadrupolar Molecules with TTF/NMe₂ Electron Donors and Polyenic π -Bridge

○Yoriko Sonoda¹, Yukihiko Shimoi²

¹ESPRIT, AIST, Japan, ²CD-FMat, AIST, Japan

【Abstract】 Absorption and fluorescence solvatochromic behaviors were investigated for two kinds of D π D quadrupolar molecules, TTF-CH=CH-CH=CH-CH=CH-TTF (**1**, TTF: tetrathiafulvalene) and Me₂NPh-CH=CH-CH=CH-CH=CH-PhNMe₂ (**2**). The lowest-energy absorption band of **1** clearly shows a negative solvatochromic shift and the absorption energy correlates well with the Onsager polarity function $f(\epsilon)-f(n^2)$. In contrast, the absorption band of **2** shows a trend of positive solvatochromic shift and the energy correlates only very weakly with $f(n^2)$. As for the fluorescence, positive solvatochromism is similarly observed for **1** and **2**. The emission energies correlate fairly well with $f(\epsilon)-f(n^2)$. The structures and natures of the excited states responsible for the absorption and fluorescence transitions are studied with the help of quantum chemical calculations.

【序】 電子供与(D)及び吸引(A)基間の光誘起電荷移動(CT)は有機分子における最も重要な光素過程の一つであり、双極子(DA)、四重極子(DAD, ADA等)から広く多極子分子の電子的励起状態の性質や光学特性を特徴づける上で重要な役割を果たしている。特にD π D型四重極分子は、溶媒極性等、周囲の環境に強く依存する(非)線形光学特性を示すことから、材料展開を視野に精力的に研究されている[1, 2]。本研究ではD π D分子における末端基のD



性の強さが溶液中の光学特性に与える影響についての知見を得る目的で、極めて強いD性で知られるテトラチアフルバレン(TTF)を有する新規分子**1**の吸収/発光ソルバトクロミズムを調査し、D性のより弱いN,N-ジメチルアミノ(NMe₂)フェニル基をもつ**2**の挙動と比較した[2]。さらに**1**の吸収/発光過程に関与する励起状態の構造と性質を明らかにするために、量子化学計算による基底及び励起状態の構造最適化を行い、各構造での励起エネルギー準位と電子遷移の性質を調査した。

【方法 (実験・理論)】 **1, 2**はホルミルTTFまたはNMe₂置換ベンズアルデヒドとビスホスホニウム塩とのWittig反応によりそれぞれ合成した[2]。紫外可視吸収スペクトルは島津UV-3150、蛍光スペクトルは日立F-7000を用いて高希薄条件下、空气中室温で測定した。量子化学計算は密度汎関数(DFT)及び時間依存(TD)DFT法を用い、PBE0/6-311G(d,p)レベルで行った。

【結果・考察】 **1** について、いくつかの異なる溶媒中での吸収スペクトルを図 1(a)に示す。いずれの場合にも 480 nm 付近にブロードな A1、355 nm 付近に弱い振動構造を有する A2 の 2 つのバンドが観測された。A1 は溶媒極性の増大とともに短波長シフトし、吸収エネルギー(ν_{a1})は Onsager polarity function $f(\epsilon)-f(n^2) = (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)-(n^2-1)/(2n^2+1)$ (ϵ :誘電率; n :屈折率) と直線的な相関を示す(図 1(b))。これは観測された負のソルバトクロミズムが主に **1** と溶媒分子との静電的相互作用(双極子-双極子、双極子-四重極子等)によることを示唆する。これに対し A2 は極性の増大とともに長波長シフトし、 ν_{a2} は $f(n^2)$ とよい相関を示した(図 1(c))。従って A2 の正のソルバトクロミズムは、**1** と溶媒との分散力に基づく相互作用に関連すると考えられる。一方、蛍光スペクトルはどの溶媒中でもブロードな形状であり、発光波長はヘキサン中の 631 nm からメタノール中の 782 nm まで、極性の増大とともに大幅に長波長シフトした。 ν_{a1} と同様、蛍光エネルギー(ν_f)は $f(\epsilon)-f(n^2)$ と強い相関を示したが、 ν_f の相関直線の傾きの絶対値は ν_{a1} での約 2 倍となった。**2** について、吸収は小さな正のソルバトクロミズムを示し、 ν_a は $f(n^2)$ とごく弱く相関するのに対し、蛍光は大きな正のソルバトクロミズムを示し、 ν_f は $f(\epsilon)-f(n^2)$ と強く相関した。

DFT 計算で得られた **1** の基底状態(S_0)の構造は C_1 対称であり、左右の TTF-CH 単結合周りのねじれ角は約 6 度である。TD-DFT 計算により、 S_0-S_1 (565nm, 振動子強度 $f = 0.595$)は主に HOMO \rightarrow LUMO 遷移、 S_0-S_5 (370nm, $f = 1.886$)は HOMO-2 \rightarrow LUMO 遷移と示され、それぞれ吸収スペクトルでの A1 及び A2 に対応すると考えられる。各軌道の広がりから、A1 は両端の TTF からトリエンへの対称的 CT 遷移、A2 は $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属される(図 2(a))。分子構造の高い対称性から、**1** の S_0 (及び S_1 の Frank-Condon 状態)における双極子モーメントは 0 となる。従って、上述の A1 のソルバトクロミズムは、主として **1** の四重極子と溶媒分子の双極子との静電的相互作用に起因すると考えられる。 S_0-S_1 遷移に伴う CT から示唆される、この遷移に伴う分子の四重極子モーメントの大きな変化はこれを支持する。D π D 型分子において、分子の四重極子モーメントに起因する吸収のソルバトクロミズムが明確に観測された例は殆ど報告がなく興味深い。**1** と **2** の吸収ソルバトクロミズムの相違は、おそらく TTF と NMe₂ 基の D 性の強さの差に帰せられる。

1 の S_1 における構造最適化により、左右の TTF-CH ねじれ角が約 5 度と 27 度の C_1 構造が得られた。この構造での S_1-S_0 (821nm, $f = 0.176$)は LUMO \rightarrow HOMO 遷移である。各軌道の広がりから、遷移に伴いトリエンから分子片側の TTF への CT が起こることがわかる(図 2(b))。従って、観測された蛍光ソルバトクロミズムは、励起状態での TTF-CH 単結合回転に伴う $C_1 \rightarrow C_1$ 構造緩和の結果生じた電荷分離状態の、溶媒による安定化(TICT)により理解できることが明らかになった。

【参考文献】 [1] F. Terenziani, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15742 (2006). [2] Y. Sonoda *J. Luminesc.* **187**, 352 (2017).

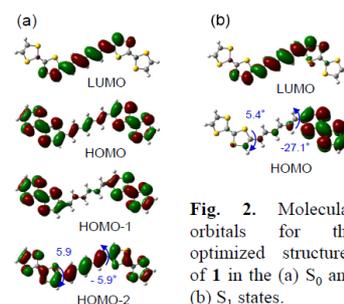
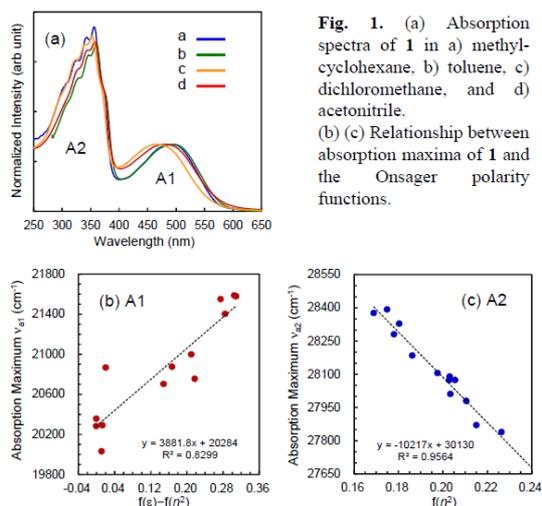


Fig. 2. Molecular orbitals for the optimized structures of **1** in the (a) S_0 and (b) S_1 states.

1P023

多色レーザー励起による多色多段階光反応過程の 選択的観測と励起光強度依存性

¹神戸大院理

○岸 佑弥¹, 和田昭英¹

The selective observation of multicolor multistep reaction process by using multicolor excitation and the dependence on excitation light intensity

○Yuuya Kishi¹, Akihide Wada¹

¹ Department of Chemistry, Kobe University, Japan

【Abstract】 For the study of photoreaction process, monochromatic pump-probe technique is one of effective methods to monitor and trace the reaction pathway. However, for the monochromatic method, it is difficult to observe a whole picture of photochemical reaction including multicolor and multistep reaction process. In this study, multicolor multistep photoreaction process of SR7B (one of azobenzene derivatives) induced by two color photoexcitation was observed by a home-built multicolor excitation two-dimensional spectrometer. By using this system, we succeeded to observe a multicolor and multistep reaction process as a cross-term signal. Characterization of the cross-term signal intensity based on excitation light intensity dependence will also be described in the presentation.

【序】従来の光反応の研究では、主に単色の光を励起光として用いたポンププローブ法で反応系の応答を観測してきた。しかし太陽光などの白色光によって実際に起こる光反応は多色多段階にわたるものもあり、単色光励起では反応の解析が困難であることもある。こうした多色多段階の反応を観測して理解することは反応経路全体を理解する上で重要な役割を果たす。先行研究^[1]では、Xeフラッシュランプから得られる白色光をファブリ・ペロー干渉計(FPI)に通すことで波長ごとに異なる周波数で変調をかけ、これを試料に照射することで励起波長ごとに過渡吸収を分離してprobe光と励起光からなる2次元過渡吸収スペクトルを観測することに成功した。しかし励起光の強度が弱く、多色多段階で起こる反応を変調和・差周波数を持つ交差項信号として直接観測することにはまだ成功していない。本研究では、白色光の代わりに2色のCWレーザーを用いて励起光強度の増大を図ることで多色多段階の反応を変調和・差周波数を持つ交差項として直接観測し、さらに交差項が持つ励起強度依存性などの特性を明らかにすることを目的とした。

【方法 (実験・理論)】測定システムの概要をFig. 1に示す。励起光には532nmと650nmのCWレーザー光を用いた。FPIは半透鏡が互いに平行になって向かい合った構造をしており、この干渉計の試料側の鏡をピエゾ素子(PZT)で30nmステップで掃引することで励起光の変調を行った。そして、白熱電球を光源とするprobe光によ

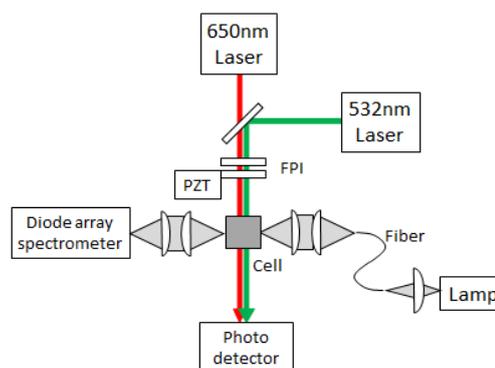


Fig.1. Measurement System

って得られる透過スペクトルをFPIのミラー間距離の関数として観測することで2次元インターフェログラムを得た。得られたインターフェログラムを各probe波長ごとにミラー間距離に対してフーリエ変換することで2次元過渡吸収スペクトル (probe波長 vs 励起周波数) を得た。各励起光の変調位相は試料を透過した励起光の強度変化から算出した。試料にはアゾベンゼン系の色素であるSR7B (Fig. 2) のアセトン溶液 (0.1mM) を用いた。SR7Bは2つのアゾ基を有するが、通常は両方のアゾ基がtrans配置を持つTT体 (1文字目が枠外のアゾ基の配置、2文字目がナフチル基側の赤破線枠内のアゾ基の配置を表す) として存在している。特にナフチル基側のアゾ基の配置 (trans/cis) によって分子の吸収波長が大きく変化することが分かっている^[1]。すなわち、Fig. 3のようにTT体やCT体は波長450~600nmの光を吸収してTC/CC体に異性化し、TC体やCC体は600~700nmの光を吸収して戻り反応が起こっていることが報告されている。

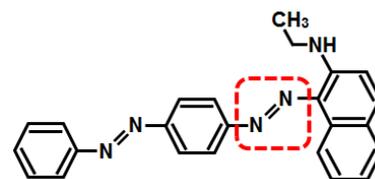


Fig.2. Molecular Structure of SR7B

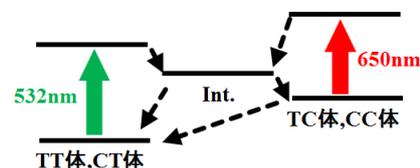


Fig.3. Photoreaction Network

【結果・考察】測定の結果得られた2次元過渡吸収スペクトルをFig. 4に示す。横軸はprobe光の波長、縦軸は励起光の周波数をあらわす。図より、励起周波数が550THz付近 (波長532nm) では2つの信号A、A'が観測され、その位相からそれぞれブリーチと過渡吸収であることが分かった。これはTT体が532nmの励起光によって光異性化を起こしTC体やCC体になったためにTT体の吸収の減少 (A) とTC体やCC体の吸収の増加 (A') が起きたことを示している。一方、励起周波数が450THz付近 (波長650nm) ではBとB'にそれぞれ過渡吸収とブリーチが観測された。これは532nmの励起光によって生成したTC体やCC体が650nmの励起光によってTT体に光異性化した戻り反応によって、TT体の吸収の増加 (B) とTC体やCC体の吸収の減少 (B') が起きていることを示している。さらに2色の励起光の変調差周波数・和周波数に対応する100THz、1000THz付近においてもそれぞれ信号C、C'が観測された。これは532nmの励起光と650nmの励起光の強度の積に対応する交差項信号であり、2色の励起光の両方が関与する2色2段階の反応を変調和周波・差周波数を用いた交差項として直接観測することに成功したことを示している。さらにこの交差項は650nm照射下で532nm励起光の強度を変化させることでFig. 5のような特徴的な変化を示すことを見出した。この挙動はFig. 3に示した5準位系モデルに基づいたレート方程式による解析の結果 (赤実線) とも挙動がよく一致した。

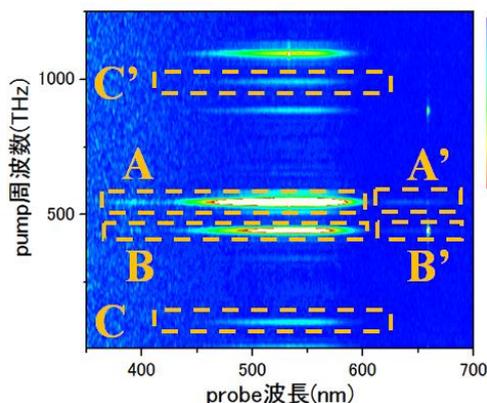


Fig.4. Two-dimensional Transient Absorption Spectrum

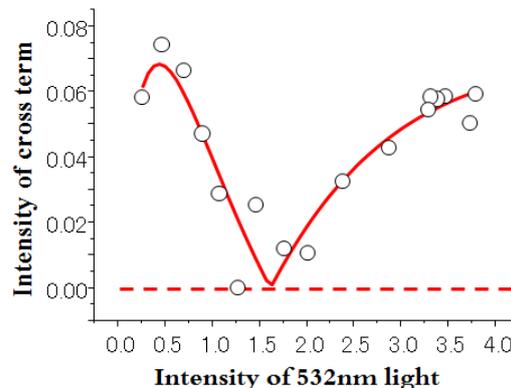


Fig.5. The Dependence of Cross Term on Excitation Light Intensity

【参考文献】

[1] H. Anzai, N.K.Joshi, M.Fuyuki, A.Wada. *J.Photochem.Photobiol.A: Chemistry* 332(2017) 364-370

メタノール/水混合溶液中における両親媒性シアニン色素の ファイバー状J会合体形成

¹阪市大院理, ²神戸大院理

○山本駿介¹, 三宅弘之¹, 津田明彦², 八ッ橋知幸¹, 迫田憲治¹

Fibrous J-aggregate formation of amphiphilic cyanine dyes in methanol/water mixed solutions

○Shunsuke Yamamoto¹, Hiroyuki Miyake¹, Akihiko Tsuda², Tomoyuki Yatsushashi¹, Kenji Sakota¹,

¹ *Division of Molecular Material Science, Osaka City University, Japan*

² *Department of Chemistry, Kobe University, Japan*

【Abstract】 Dye aggregates, in which dye molecules are regularly arranged, are formed by self-organization in solutions due to dispersion forces and/or hydrophobic effect [1]. Various kinds of dyes are known to form the aggregates whose optical absorption bands are narrowed and red-shifted with respect to the monomer band. These aggregates are called J-aggregate, named after Jelley, and the red-shifted absorption band is referred to as the J-band [1, 2]. DiIC₁₈(3) is one of the amphiphilic cyanine dyes applied for cell staining. However, the behavior of DiIC₁₈(3) in solutions has not been well explored. In this study, we used spectroscopic approach to obtain new insights into DiIC₁₈(3) aggregates. From absorption measurements, we found that DiIC₁₈(3) forms J-aggregates in methanol/water (M/W) mixed solvents, which depends on the solvent composition and concentration of DiIC₁₈(3). Linear dichroism measurements strongly suggest that the DiIC₁₈(3) J-aggregate has fibrous structures.

【序】 溶液中の色素分子は、分散力および疎水効果による自己組織化によって規則的に配向し、会合体を形成することがある [1]. 様々な色素が会合体を形成することが知られているが、なかでも、モノマーに比べてレッドシフトした位置に鋭い吸収バンドを与える会合体は J 会合体と呼ばれ、J 会合体由来の吸収バンドは J バンドと呼ばれている [1, 2]. 近年、クライオ電子顕微鏡法を用いて両親媒性色素分子 J 会合体の構造が観察され、二分子膜をもったナノチューブ構造やシート構造が見出された [2]. 両親媒性シアニン色素のひとつである DiIC₁₈(3) は、細胞染色によく用いられる一方で、溶液中における挙動については未解明な点が多い. そこで本研究では、メタノール/水 (M/W) 混合溶媒中における DiIC₁₈(3) の会合体形成に注目して、分光学的手法を用いて研究を行った.

【方法 (実験・理論)】 M/W 混合溶媒における DiIC₁₈(3) の可視吸収スペクトル, 蛍光スペクトル, および直線二色性 (LD) スペクトルを測定した. DiIC₁₈(3) のメタノールストック溶液を水およびメタノールと混合して、任意の組成比および濃度の測定試料を調製した. 混合する前に溶媒をすべて凍結脱気し、酸素の影響を排除した. 溶液の温度は、混合から測定終了まで一定に制御した. LD 測定のために、Jasco V-650 吸光分光光度計の光路に偏光板を挿入した. これを用いて、光学セルの中心 11×3mm の範囲に水平方向および鉛直方向の直線偏光を照射して、それらの吸収の差から LD スペクトルを得た.

【結果・考察】

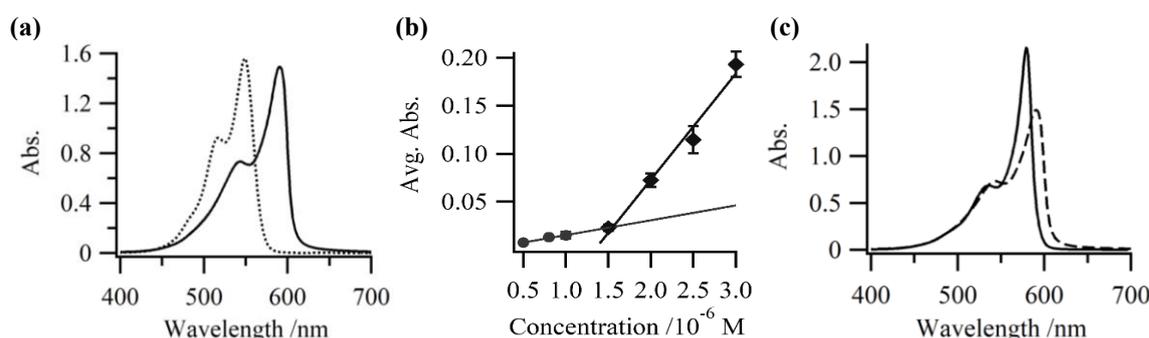


Fig. 1. (a) The absorption (Abs.) spectra of DiIC₁₈(3) in M/W = 100/0 % (v/v) (dotted) and M/W = 50/50 % (v/v) (solid). (b) The Abs. of DiIC₁₈(3) in M/W = 50/50 % (v/v) at 585.2 nm as a function of DiIC₁₈(3) concentration. (c) The Abs. spectra of DiIC₁₈(3) in M/W = 50/50 % (v/v) at 15°C (solid) and at 25°C (dashed).

DiIC₁₈(3) は、溶媒組成比 M/W = 50/50%(v/v) の混合溶媒中で、モノマーの吸収バンドよりも 40 nm レッドシフトした位置に強い吸収バンドを示した (Fig. 1a). これを DiIC₁₈(3) J 会合体の吸収バンドに帰属した. 一方, M/W = 50/50%(v/v) 以外の溶媒組成比では J 会合体の吸収がほとんど観測されなかった. このことから, DiIC₁₈(3) の J 会合体形成は溶媒の組成比に強く依存し, 貧溶媒である水の疎水効果が重要であることが示唆された. また, M/W = 50/50%(v/v) の混合溶媒において, J 会合体の吸収は 1.5×10^{-6} M を境に濃度に対して急激に増加した (Fig. 1b). つまり, DiIC₁₈(3) J 会合体の形成は, DiIC₁₈(3) の濃度変化に対して非線形的に依存することが分かった. また, 二次元相関分光法を用いて 25°C の吸収スペクトルの経時変化を解析した結果, J バンドが 3 本の吸収バンド (575, 585, 600 nm) から構成されていることが示唆された. 一方, 15°C に制御した溶液の吸収スペクトルは, 25°C のスペクトルに比べ J バンドのピークが約 10 nm ブルーシフトし, よりシャープで強い吸収を示した (Fig. 1c). この結果は, 溶液の温度を 15°C にすると, 600 nm の吸収バンドに対応する J 会合体が形成されないことを意味する. 溶液の温度変化に対するこのような振る舞いは, DiIC₁₈(3) J 会合体が複数の構造をもっており, それらの間に平衡が成り立っていることを示唆する. また, 溶液を攪拌しながら LD を測定した結果, J バンドと同じ領域に強い負の LD が観測された (Fig. 2). 溶液中にファイバー状の会合体が存在する場合, 攪拌によって溶液を流動させると, ファイバーは流れに沿って配向する. これにより溶液にマクロな異方性が発現し, 流れの方向とそれに直交する方向の 2 つの直線偏光の吸光度に有意な差が生じる [3]. したがって, 吸収バンドに LD が観測されることは, その吸収バンドに由来する化学種がファイバー構造をもつことを意味する. Fig. 2 に観測された負の LD は, 攪拌による対流に沿って J 会合体が鉛直方向に配向した結果, 溶液にマクロな異方性が生じたことを示しており, DiIC₁₈(3) の J 会合体がファイバー構造をもつことを強く示唆している. 会合に疎水効果が重要なことや, J 会合体形成の濃度依存性がミセル形成のそれと類似していることから, DiIC₁₈(3) の J 会合体はナノチューブ構造をもつと予想される.

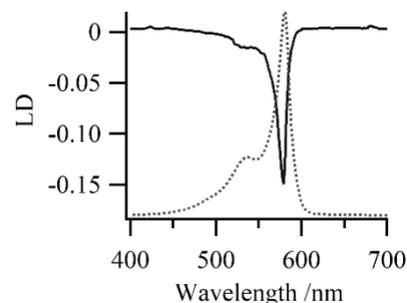


Fig. 2. LD (solid) and Abs. (dotted) spectra of DiIC₁₈(3) in M/W = 50/50 % (v/v) at 15°C.

【参考文献】 [1] F. Würthner et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3376-3410 (2011)., [2] S. Kirstein, S. Dähne, *Int. J. Photoenergy*, **2006**, 1-21 (2006)., [3] A. Tsuda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8198-8202 (2007).

逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型 フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体の酸化還元特性

¹青学大理工

○新井夏帆¹, 山本将也¹, 武藤克也¹, 阿部二郎¹

Redox properties of binaphthyl-bridged phenoxyl-imidazolyl radical complex showing negative photochromism

○Kaho Arai¹, Katsuya Yamamoto¹, Katsuya Mutoh¹, Jiro Abe¹

¹Department of Chemistry, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 Photochromism shows the reversible color change upon light irradiation. The photochromic imidazole dimers generate the colored biradical upon UV light irradiation. This photochromic behavior is attributed to the photoinduced homolytic bond cleavage of the C–N bond between the imidazole rings. On the other hand, it is reported that the C–N bond cleavage is also observed by the electrochemical reduction. That is, the imidazole dimers are unique molecules showing both photochromic and electrochromic reactions. In this study, we revealed the redox properties of the negative photochromic BN-PIC by spectroelectrochemistry. The stable colored form of BN-PIC isomerizes to the metastable colorless form via the biradical upon visible light irradiation. It was revealed that the bond cleavage reaction of this negative photochromic molecule proceeds by electrochemical reduction.

【序】 フォトクロミズムとは光照射によって生じる可逆的な色調変化のことを指す。通常の正フォトクロミズムでは紫外光照射により無色状態から着色への異性化が起こる一方、逆フォトクロミズムでは可視光照射で着色状態から無色への異性化が起こる。近年、我々はビラジカルを経由する逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (BN-PIC) を開発し、光照射によって得られる無色体が高速な熱戻り反応を示すことを明らかにした。結合解離反応は主に HOMO–LUMO 遷移に起因される S_1 状態から進行する。また、先行研究において、正フォトクロミズムを示すイミダゾール二量体の電気化学特性が報告されている。これらの分子の電気化学的一電子還元により、イミダゾール間の C–N 結合が自発的に開裂することでラジカルアニオンを生じ、さらに一電子還元が起こることで速やかにジアニオンを生成する。ジアニオンを酸化すると一つの酸化ピークが観測され、その電位において二電子酸化が起こり、ビラジカルが生成される。一方、逆フォトクロミック分子である BN-PIC の電気化学特性は現在明らかにされていない。本研究では、BN-PIC の着色体および無色体の HOMO と LUMO のエネルギー準位の直接的観測と、電気化学特性を調べることを目的とし、BN-PIC の電気化学測定を行った。

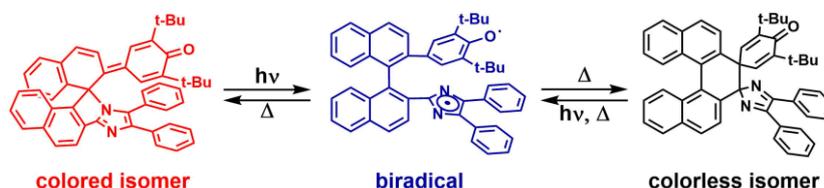


Figure 1. Photochromic reaction of BN-PIC.

【結果・考察】BN-PIC の最安定種である着色体を TBAPF₆ アセトニトリル溶液に溶解したものを試料溶液とした。無色体は着色体に 400-700 nm の白色光を照射することで得られた。それぞれの異性体についての電気化学特性を明らかにするために、それぞれの異性体について三電極系でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。電位を卑側に走査することで、着色体と無色体のどちらの異性体においても不可逆な還元ピークが観測された。それぞれの還元電位は -1.2 V、-1.8 V (vs. Fc/Fc⁺) であり、無色体は着色体よりも卑側に還元ピークを持つことが明らかになった。一方、着色体と無色体の酸化過程においてあらわれる酸化ピークは 0.86 V、1.04 V (vs. Fc/Fc⁺) に観測された。このことから、着色体と無色体の HOMO-LUMO ギャップは 2.0 eV、2.8 eV と算出され、HOMO および LUMO のエネルギー準位が実験的に明らかになった。また、還元過程について分光電気化学測定を行うことで、各電位での吸収スペクトル変化を調べた。それぞれの還元電位において、着色体のスペクトルに表れる特徴的な可視領域の吸収帯は減少し、着色体および無色体において新たに 400 nm に吸収をもつ、互いに類似した形状のスペクトルが得られた。これらの吸収スペクトルは HABI 誘導体のジアニオンのスペクトルに類似していることから、着色体と無色体では共に C-N 結合が開裂することで、同一のジアニオンが生成することが示唆された。ジアニオンを酸化すると二つの酸化ピークがあらわれ、段階的に酸化されていることが明らかになった。この段階的な酸化は BN-PIC の非等価なラジカル部位に由来すると考えられる。一段階目の酸化ピークが表れる電位を印加し続けると、650 nm 付近の吸収が増加した。DFT 計算の結果との比較から、フェノキシラジカルとイミダゾールアニオンから構成されるラジカルアニオンが生成していることが考えられる。二段階目の酸化が起こる電位においては、650 nm 付近の吸収が徐々に減少することが確認できた。この電位において、ラジカルアニオンの一電子酸化で短寿命ビラジカルが生成したのち、速やかに無色体および着色体を生成していると考えられる。以上のことから、逆フォトクロミック分子の C-N 結合開裂は電気化学的に生じることが明らかとなった。

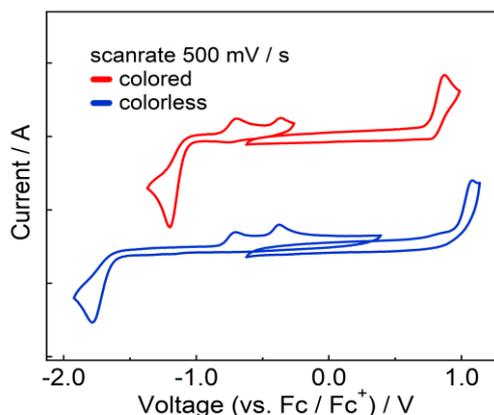


Figure 2. Cyclic voltammogram of the colored and colorless isomer of BN-PIC.

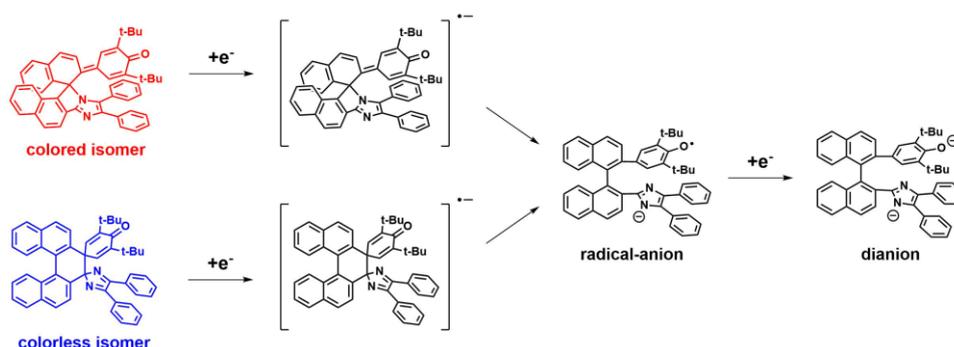


Figure 3. Electrochemical reduction behavior of BN-PIC.

【参考文献】

- [1] E. W. Oliver, D. H. Evans, J. V. Casper, *J. Electroanal. Chem.* **403**, 153 (1996).
- [2] K. Mutoh, E. Nakano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **116**, 6792 (2012).
- [3] E. Nakano, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **118**, 2288 (2014).
- [4] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 906 (2016).

ナフトピランの消色速度を調整するための新しい分子設計

青学大理工

○黒岩隼人, 稲垣佑樹, 武藤克也, 阿部二郎

Rational molecular design for controlling the reaction rate for the thermal back reaction of naphthopyrans

○Hayato Kuroiwa, Yuki Inagaki, Katsuya Mutoh, Jiro Abe

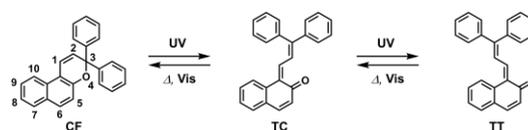
Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

【Abstract】

Naphthopyran is one of the T-type photochromic compounds which has been applied to commercially available photochromic lenses. Upon UV light irradiation, naphthopyrans generate two colored species, *transoid-cis* (TC) and *transoid-trans* (TT) isomers (Scheme 1). Though the TC isomer quickly returns to the initial colorless isomer, the fading rate of the TT isomer is much slower. The persistent color of the TT isomer is one of the crucial problems to be improved for the applications to fast photoswitchable materials. Recently, we have developed versatile strategy to reduce the formation of undesirable TT isomer by introducing an alkoxy group at 10-position of 3*H*-naphthopyrans. In this study, we designed novel naphthopyran derivatives which has cyclic aryl ether moiety to reduce the formation of the TT isomer and found that the reaction rate for the thermal back reaction of these naphthopyrans can be controlled by changing alkyl chain length of the cyclic aryl ether moiety.

【序】

ナフトピランは T 型フォトクロミック化合物の一つであり、紫外光照射により *cisoid-trans* (TC) 体と *transoid-trans* (TT) 体という 2 種の着色体を生じる (Scheme 1)。消色体 (CF) が紫外光を吸収すると

Scheme 1. The Photochromic Reaction of 3*H*-Naphthopyran

ピラン環の開環反応により TC 体を生成し、TC 体がさらに光子を吸収することで、C=C 結合のシストランス異性化を伴い TT 体を生成する。TC 体は速やかに元の CF 体に戻るのに対し、TT 体は熱的に安定であるため、熱戻り反応が極めて遅い。ナフトピランは発色濃度が高く、繰り返し耐久性も優れていることから調光レンズとして応用されているが、TT 体が生成することによる長時間の着色状態の残存が問題であった。また、ナフトピランは 3 位のフェニル基への置換基の導入によって発色色調を容易に制御することが可能であるが、この置換基の導入は TC 体の熱消色反応速度の変化も伴うため、望みの色調と熱消色反応速度をもつ化合物の開発は困難であった。以前、我々は 3*H*-ナフトピランの 10 位にアルコキシ基を導入することにより TT 体の生成の原因となるシストランス異性化を分子内水素結合によって抑制できることを見いだした [1]。本研究では、長寿命種である TT 体の生成を抑制するとともに、分子内水素結合の強さを調節することで TC 体の熱消色反応速度を制御することを目的とし、様々なアルキル鎖長の環状アリールエーテルを有するナフトピラン誘導体を設計した。この分子設計により、長寿命種である TT 体の生成率を減らすとともに発色色調とは独立に熱消色反応速度を制御することに成功した。

【方法】

着色体における水素結合の影響を調べるために環状アリールエーテルを導入した化

化合物 1~3 および 10 位にアルコキシ基を持たない参照化合物を合成し、トルエン溶液中、200 K において過渡種の ^1H NMR を測定した。励起光源として、UV LED (365 nm, 70 mW) を用い、光ファイバーで試料管の上部から紫外光を照射した。消色体がほぼ着色体へ異性化したことを確認した後、 ^1H NMR 測定を行った。二次元 NMR (H-H COSY) スペクトルをもとにオレフィン水素を帰属し、10 位の酸素原子との相互作用の大きさを調べた。

【結果・考察】

本研究では、アルキル鎖長が 1, 2, 3 の環状アリアルエーテルを有するナフトピラン誘導体 1~3 を合成した。トルエン溶液中での発色体の極大吸収波長における吸光度時間変化を Figure 2 に示す。1~3 において TT 体の生成率は約 10% にまで抑制されていることが確認された。また、TC 体の熱消色反応の半減期はそれぞれ 67 秒、16 秒、5 秒と算出され、架橋部位のアルキル鎖長が長くなるにつれ熱消色反応が高速化することが明らかとなった。Figure 3 に 200 K、トルエン溶液中における 1~3 の紫外光照射後の ^1H NMR スペクトルを示す。10 位にアルコキシ基を導入していない誘導体 (reference) と 1~3 を比較すると、ナフトピランの 10 位に酸素原子が導入されることによって、1 位のオレフィン水素のピークが低磁場シフトしていることが明らかとなった。このことから 1~3 の TC 体において、酸素原子とオレフィン水素が水素結合していることが示された [1]。さらに、TC 体の熱消色反応速度はオレフィン水素の低磁場シフトに伴って低速化した。これは、アルキル鎖長を変化させることによって、分子内水素結合の強さが変化し、それに伴って熱消色反応速度が影響を受けることを示唆している。このように、本研究では TC 体の熱消色反応速度をその他のフォトクロミック特性とは独立に制御することに成功し、ナフトピラン類における新たな分子設計指針を確立した。

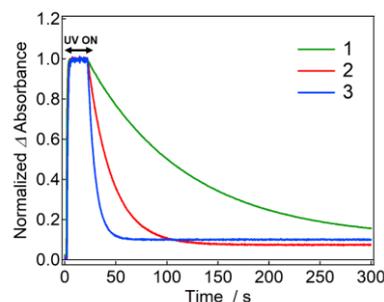


Fig 2. Time variation of the absorbance at λ_{max} of 1-3 in toluene under continuous UV light irradiation (365 nm, 440 mW/cm², 20 s) and subsequent thermal fading at 298 K after turning off the UV light irradiation.

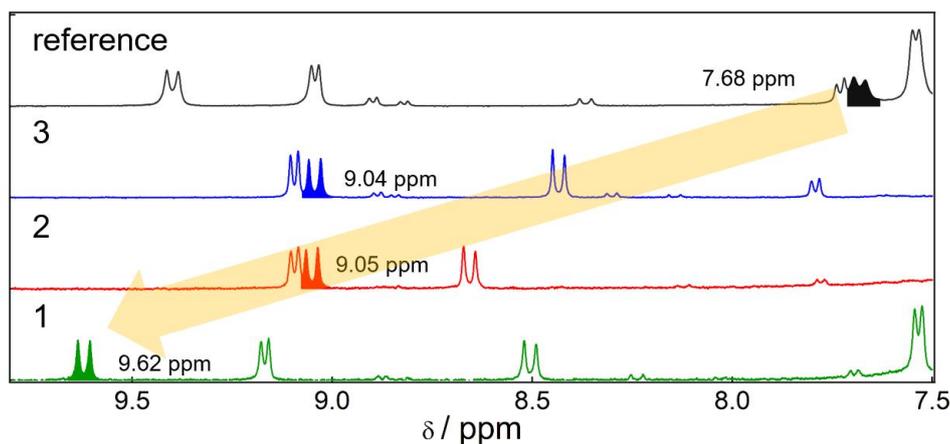


Fig. 3 ^1H NMR spectra recorded in toluene-*d*₈ at 200 K after turning off the UV light irradiation.

【参考文献】

[1] Y. Inagaki, Y. Kobayashi, K. Mutoh, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13429-13441.

時間分解赤外分光で観る芳香族ウレア-アセテートアニオン会合体の 光誘起プロトン移動

筑波大学 数理工学物質科学研究科

○本多駿斗, 近藤正人, 東ヶ崎慶, 西村賢宣, 新井達郎, 石橋孝章

Photo-induced proton transfer in aromatic urea-acetate anion complex monitored by time-resolved infrared spectroscopy

○Hayato Honda, Masato Kondoh, Kei Togasaki, Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai,
Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences University of Tsukuba

【Abstract】 Photo-induced proton transfer in 1-anthracen-2-yl-3-phenylurea-acetate anion (2PUA-AcO⁻) complex was studied by time-resolved infrared (TR-IR) spectroscopy. Upon photoexcitation of the complex, a CO stretch band of the 2PUA moiety in the complex was shifted to low wavenumber side. We assigned the shifted transient bands to the tautomer in the electronic ground state. The observed downshift is consistent with the bond-order decrease in the CO bond in the 2PUA moiety due to delocalization of lone pair electrons generated on the 2PUA as a result of the proton transfer. We also found that the rate of the back proton transfer in the electronic ground state was decelerated as the concentration of free AcO⁻ increased. The result implies that the free AcO⁻ influences the kinetics of the proton transfer.

【序】2PUA は、アントラセン基とフェニル基がウレア基の両側に結合した化合物である。2PUA は、ウレア基を通して酢酸イオン (AcO⁻) と水素結合し、2PUA-AcO⁻ 会合体を形成する (図 1)。この会合体は、光励起状態において 2PUA と AcO⁻ 間でプロトン移動を起こし、互変異性体を形成することが、過渡吸収 (TA) や時間分解蛍光測定で提案されている。

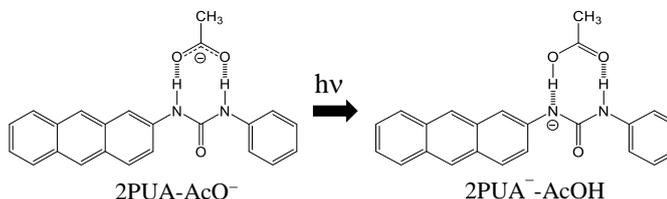


Fig .1. Photo-induced proton transfer in 2PUA-AcO⁻ complex

互変異性体を形成することが、過渡吸収 (TA) や時間分解蛍光測定で提案されている。[1] 我々は、光誘起プロトン移動に伴う分子構造変化を時間分解赤外 (TR-IR) 分光法によって検討している。[2PUA]=50 mM、[AcO⁻]=50 mM の濃度条件で測定した結果、会合体における 2PUA 部分および AcO⁻ 部分の CO バンドについて、プロトン移動を反映した波数シフトを観測した。[2]しかし、TR-IR 測定で得た互変異性体からの逆プロトン移動の時定数は、TA 測定で観られたものと異なっていた。本発表では、その要因を突き止めるため、濃度条件を TA 測定のものに近づけて行った実験結果を報告する。

【方法】2PUA とテトラブチルアンモニウムアセテートの DMSO 溶液を、355 nm 光で励起後の IR スペクトルの時間変化を AC 結合方式分散型 TR-IR 装置で測定した。

【結果と考察】まず、[2PUA]=50 mM、[AcO⁻]=50 mM の等濃度条件で行った TR-IR 測定結果を図 2A に示す。プロトン移動が起きると、2PUA-AcO⁻ 会合体が消失し、2PUA⁻-AcOH 会合体が生成する (図 1)。このとき、会合体の AcO⁻ 部分では、CO 基の結合次数が増大するため、振動バンドの高波数が期待される。また、PUA 部分では、プロトン移動後に N 原子

上に生じた非共有電子対の非局在化が起こり、CO基の結合次数が減少するため、振動バンドの低波数シフトが予想される。TR-IR 差スペクトルには、2PUA-AcO⁻会合体の AcO⁻部分と PUA 部分の CO 振動が変化したことを示す下向きのバンドが、1580 と 1632 cm⁻¹ にそれぞれ観測された。このそれぞれを、2PUA⁻AcOH 会合体の AcOH 部分と PUA 部分の CO バンドだと解釈すると、光励起により、AcO⁻部分では CO 振動バンドに 1580 から 1592 cm⁻¹ に高波数シフトが、PUA 部分では 1632 から 1620 cm⁻¹ に低波数シフトが起きたと考えることができ、予想と一致する。以上より、この条件で観測された IR スペクトルの変化がプロトン移動を反映したものと結論付けた。一方で、1632 cm⁻¹ のバンド強度の時間変化 (図 2A, 挿入図) から得た 2PUA⁻AcOH 会合体の寿命は約 6 μs であり、TA 法で報告された、100 μs とは大きく異なっていた。

次に TA 測定濃度条件に近づけた、[2PUA]=5 mM、[AcO⁻]=50 mM の AcO⁻過剰条件で行った TR-IR 測定結果を図 2B に示す。反応系で光反応を示すのは 2PUA-AcO⁻会合体のみであるにも拘らず、スペクトルの形状は大きく変化した。大きな違いは、1584 cm⁻¹ に大きな負のピークが現れたことである。この波数は、会合体を形成していない free の AcO⁻の CO 振動が現れる波数と一致していた。AcO⁻過剰条件では、光誘起プロトン移動とは別の、free の AcO⁻が関わった反応が起こり、目的のプロトン移動の観測を妨害する問題があることが分かった。その一方で、この妨害信号を除けば、会合体の PUA 部分の CO 振動を反映する 1632 cm⁻¹ の下向きのバンドや 1620 cm⁻¹ の上向きのバンドが観られており、等濃度条件で観られたスペクトル変化の成分が含まれていることが期待される。そこで、free の AcO⁻の IR スペクトルを利用して、負に出ている free 体 AcO⁻の妨害信号を取り除くことを試みた (図 3)。AcO⁻過剰条件で、光励起 1 μs 後に得た TR-IR 差スペクトルに、free の AcO⁻の IR スペクトルを足しこむことで得たスペクトルを図 3c に示す。このスペクトルは、等濃度条件で得たものと似た形状を示している。このことは、AcO⁻過剰条件で得た TR-IR スペクトルにも、等濃度条件で観測されたスペクトル変化の成分が確かに含まれており、この条件でもプロトン移動が起きていることを示している。AcO⁻過剰条件での 1632 cm⁻¹ のバンド強度の時間変化から得た時定数は 120 μs であり、TA で観測されたものと近い値であった。

以上より、本研究で得た IR スペクトルの変化は、TA で提案されたプロトン移動を反映したものと考えた。しかし、会合体内で起きる過程になぜ AcO⁻濃度依存性が生じたのかという疑問が残る。free の AcO⁻が会合体に凝集した影響であると現在考えている。

【参考文献】 [1] S. Ikedu et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 8227 (2011). [2] 本多ら, 11 回分子科学討論会 1P015.

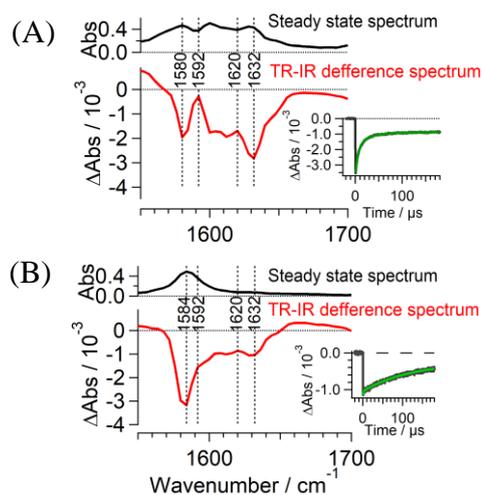


Fig.2. TR-IR spectra obtained under the conditions of (A) [2PUA]=50 mM, [AcO⁻]=50 mM and (B) [2PUA]=5 mM, [AcO⁻]=50 mM: (Top) IR spectrum before photoexcitation. (Bottom) TR-IR difference spectra at 1 μs after photoexcitation. (Inset) Time profile of band intensity at 1632 cm⁻¹.

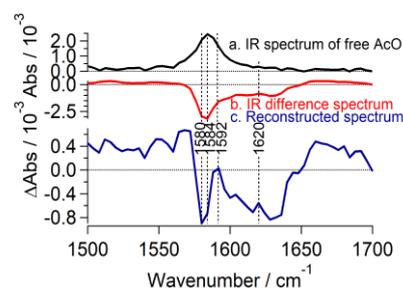


Fig.3. Reconstruction of TR-IR spectra.

ジアリールエテン誘導体の逐次2光子開環反応：中間状態の振動コヒーレンスの位相選択による反応収量の関係

¹阪大院基礎工, ²阪市大院工

○立井佑果¹, 五月女 光¹, 小島誠也², 宮坂 博¹

Relation between the stepwise two-photon cycloreversion reaction yield of a diarylethene derivative and the timing of the second excitation laser in the vibrational coherence

○Yuka Tachii¹, Hikaru Sotome¹, Seiya Kobatake², Hiroshi Miyasaka¹

¹ Department of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Department of Engineering, Osaka City University, Japan

【Abstract】 Diarylethene (DAE) derivatives shows reversible photoisomerization between the open- and closed-ring isomers. Our recent studies have revealed that stepwise/simultaneous two-photon excitation enhance the cycloreversion reaction yield of several DAE derivatives, compared with the one-photon reaction. This result indicates that the higher excited state attained by two-photon excitation plays an important role in this efficient cycloreversion reaction. In addition, it was also elucidated that the two-photon reaction amount was controlled by selecting the phase of the molecular vibration in the intermediate state populated by first excitation. In the present study, we applied transient absorption dichroism measurements in order to explore the details of vibrational and electronic coherence in the intermediate state in this two-photon reaction.

【序】 ジアリールエテン誘導体は光照射により開環体と閉環体間で可逆的な異性化反応を示すフォトクロミック分子の1つである。これらは高い反応性・耐久性、固相でも反応するという優れた特性を持ち、調光材や光メモリといった光機能材料への応用展開が期待されている[1]。これまでの我々の研究により、1光子開環反応収率が小さな誘導体は、2光子励起により遷移した高位励起状態から効率的な開環反応収率を起こすことを見出した。2光子励起のエネルギーに相当する紫外1光子励起によっては同様の反応増強が見られないことから、1光子過程では到達しにくい高位励起状態が重要な役割を果たしていることが明らかとなった[2-5]。また近年では、1光子目の励起によって中間状態に振動コヒーレンスを誘起させた後、異なるタイミングで2つ目のパルス照射することにより、分子振動の位相に合わせて反応量に変調される様子が確認された。本研究では、この多光子反応における中間状態の電子、振動コヒーレンスの反応に対する影響を調べるために、電子状態間の遷移を選択的に検出できる過渡吸収二色性測定を行った。

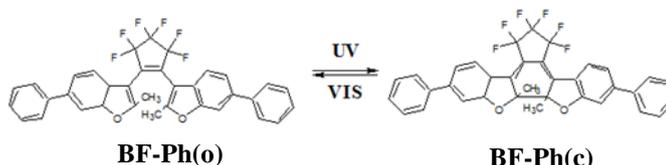


Figure 1. Photochromism reaction of **BF-Ph**

【実験】 Figure 1 に示す DAE 誘導体の閉環体、**BF-Ph(c)**の *n*-hexane 溶液を試料として用いた。過渡吸収二色性測定の励起光とプローブ光には、それぞれ2台の光パラメトリック増

幅器の出力(490 nm, 640 nm, 共に 100 fs)を用いた。励起光の偏光に対してプローブ光の偏光を 45 度にセットし、試料セルに照射した。試料透過後のプローブ光は偏光ビームスプリッタにより、励起光に対して平行な成分と垂直な成分に分割され、各々フォトダイオードにより同時検出した。得られた2通りの過渡吸光度 $A_{\perp}(t)$ 、 $A_{\parallel}(t)$ から式(1)で与えられる吸収の異方性 $r(t)$ を算出した。

$$r(t) = \frac{A_{\parallel}(t) - A_{\perp}(t)}{A_{\parallel}(t) + 2A_{\perp}(t)} \quad (1)$$

【結果・考察】 Figure 2 に各偏光配置で測定した過渡吸光度の時間変化を示す。過渡吸光度は2つの成分で減衰し、時定数はそれぞれ 100 fs と 12 ps であった。遅い成分の時定数 (12 ps) は S_1 状態の寿命に帰属される。励起後 1 ps 以内では過渡吸光度が時間に変調している様子が観測された。このことは中間状態である S_1 状態にコヒーレントな分子振動 (90 cm^{-1}) が誘起されたことを意味する。

Figure 3 に各吸光度変化から式(1)を用いて算出した吸収の異方性の時間変化を示す。 $r(t)$ は 100 fs と 40 ps の2成分で減衰し、40 ps の減衰は *n*-hexane 溶媒中における BF-Ph(c)の回転緩和に起因すると考えられる。一方、早い成分である 100 fs の減衰は励起後直ちに、電子状態が変化し遷移双極子モーメントの向きが迅速に変化していることを示す。理論計算による先行研究を踏まえると、この結果は励起直後に遷移する 1B 状態から対称性の異なる 2A 状態へ内部転換が起こっていることを実験的にとらえたものと言える。興味深いことに、異方性 $r(t)$ も時間に対して変調している様子が観測された。この変調の周期は過渡吸光度変化の変調周期 (440 fs) と同じであった。この結果はコヒーレント分子振動により電子状態も変調を受けており、BF-Ph(c)の逐次2光子開環反応では、中間状態における核配置だけでなく、電子状態の性質によっても高位励起状態に遷移後の反応収率が左右されると考えられる。講演では、分子が規則正しく配列する結晶状態の定常吸収の異方性についても議論する。

【参考文献】

- [1] M. Irie *et al.* *Chem. Rev.* **114**, 12174-12277 (2014)
- [2] H. Miyasaka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 753-754 (2001)
- [3] H. Sotome *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3272-3276(2017)
- [4] H. Miyasaka, S. Ito and Y. Ishibashi, "Photon-Working Switches", (Springer, Tokyo, 2017), pp.225-235.
- [5] H. Sotome *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17159-17167 (2017)

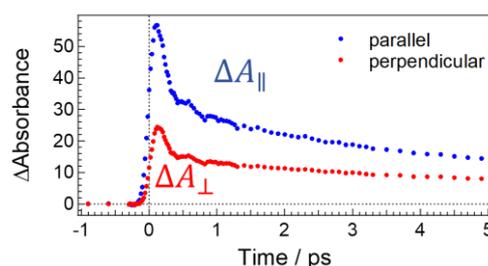


Figure 2. Time profile of transient absorbance change of BF-Ph(c) monitored at 640 nm excited at 490 nm.

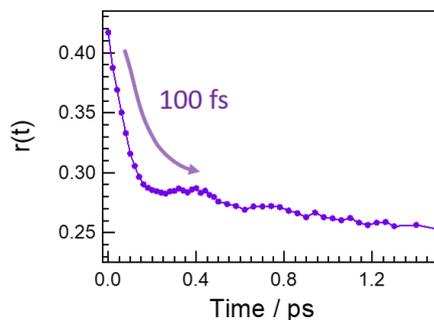


Figure 3. Anisotropy decay plotted as a function of delay times.

時間分解可視近赤外分光法で測定した SDSミセル水溶液中での*trans*-スチルベンの光異性化と光イオン化

¹学習院大理

○御領紫苑¹, 沖野隼之介¹, 高屋智久¹, 岩田耕一¹,

Photoisomerization and Photoionization of *trans*-Stilbene in SDS Aqueous Solution Observed by Time-resolved Visible-near IR Spectroscopy

○Shion Goryo¹, Shunnosuke Okino¹, Tomohisa Takaya¹, Koichi Iwata¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, Japan

【Abstract】 We observe the photoisomerization reaction of *trans*-stilbene in SDS aqueous solutions with time-resolved visible-near IR absorption spectroscopy. *trans*-Stilbene, insoluble in water, is solubilized in the hydrophobic portion of a SDS micelle. After the photo-irradiation, an absorption band of S₁ *trans*-stilbene is observed at 587 nm. The S₁ lifetime is about 100 ps, which corresponds approximately to the lifetime in the hexane solution. A Broad absorption band is observed in the longer-wavelength side of the S₁ state absorption. This absorption is probably caused by hydrated electrons ejected from *trans*-stilbene on its photoionization. We observe the photoisomerization and photoionization of *trans*-stilbene solubilized in SDS micelles.

【序】 *trans*-スチルベンは紫外光を吸収し、光異性化反応をおこす。この光異性化反応の速度定数は周囲の溶媒の粘度に依存して変化するので、*trans*-スチルベンの光異性化反応の速度定数を測定すると周囲の溶媒の粘度を推定することができる。光異性化反応の速度定数は、*trans*-スチルベンの最低励起 1 重項 (S₁) 状態の寿命から算出できる。*trans*-スチルベン S₁ 状態の寿命は、多くの場合時間分解可視近赤外分光法による蛍光寿命の測定によって求められている。

本研究では、フェムト秒時間分解可視近赤外分光法を用いて、SDS ミセルの疎水部に可溶化した *trans*-スチルベンの S₁ 状態を観測し、その寿命から SDS ミセル中の *trans*-スチルベン分子の周囲の環境を評価した。同時に、スチルベン分子の SDS ミセル中における光イオン化で生成する電子の溶媒和過程を観測することをめざした。

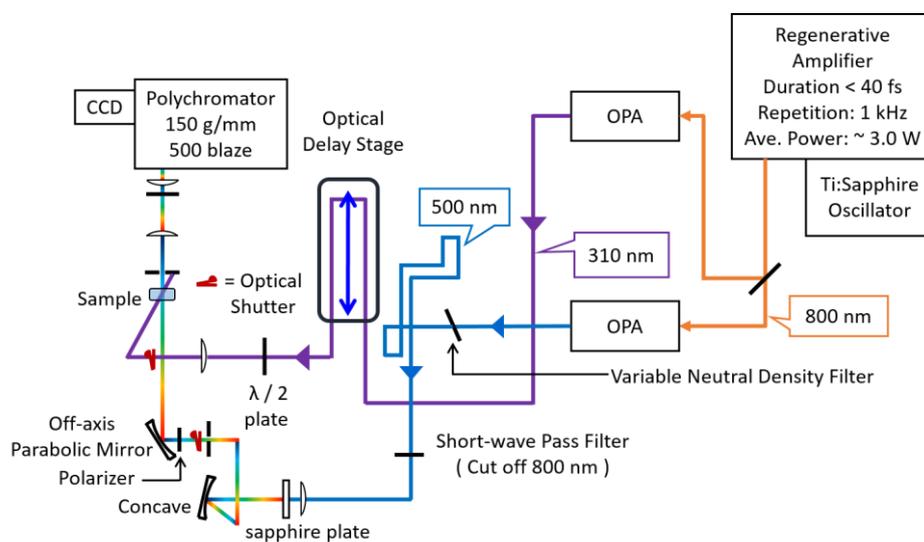


Fig. 1 Femtosecond time-resolved visible-near IR spectrometer.

【実験方法】測定に用いた実験装置を Fig. 1 に示す. 増幅された Ti:sapphire レーザーから出力された波長 800 nm のパルス光の波長を, 2 台の光パラメトリック増幅器(OPA)を用いて 310 nm および 510 nm に変換した. 310 nm のパルス光をポンプ光とした. 500 nm のパルス光を sapphire 板に集光して得られた白色光の 550-750 nm の範囲をプローブ光として用いた. 光学遅延ステージを用いてポンプ光とプローブ光の間の時間差を制御した.

【結果・考察】SDS ミセル中における *trans*-スチルベンの時間分解吸収スペクトルを Fig. 2 に示す. 587 nm 付近に吸収極大をもつ吸収帯を観測した. この吸収帯は, *trans*-スチルベンの S_1 吸収に帰属される. この吸収帯が時間の経過とともに減衰していく様子が確認され, その時定数は 100 ps 程度であった. ヘキサン溶液中での S_1 励起状態の寿命は 113 ps であることが報告されており[1], SDS ミセルの内部はヘキサン溶媒中に近い環境であることが示唆された. 587 nm の吸収帯の減衰過程では, 113 ps の成分に加えて 20 ps 以下の時定数で減衰する成分も観測された. これは, S_1 状態での振動冷却[2]を反映すると考えている.

遅延 300 ps 以降では, *trans*-スチルベン S_1 状態による吸収帯よりも長波長側に, 幅の広い吸収帯を観測した(Fig. 3). この吸収帯は *trans*-スチルベン S_1 状態が減衰した後も観測される. 吸収帯の位置と寿命から, *trans*-スチルベンの SDS ミセル中での光イオン化に伴って放出された電子の吸収帯を観測したと考えている.

【参考文献】

- [1] J. K. Rice, A. P. Baronavski, *J. Phys. Chem.* **96**, 3359 (1992).
 [2] S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **115**, 3256 (2001).

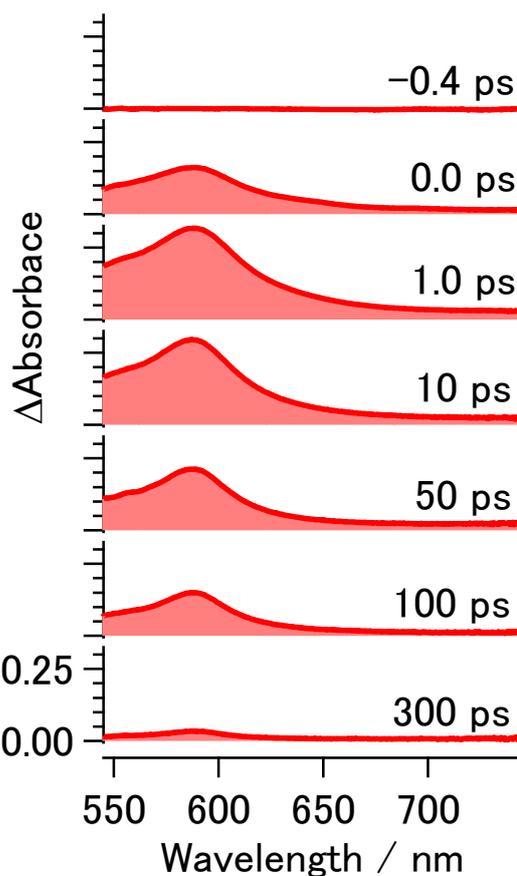


Fig. 2 Time-resolved absorption spectra of *trans*-stilbene in SDS aqueous solution at -0.4 to 300 ps.

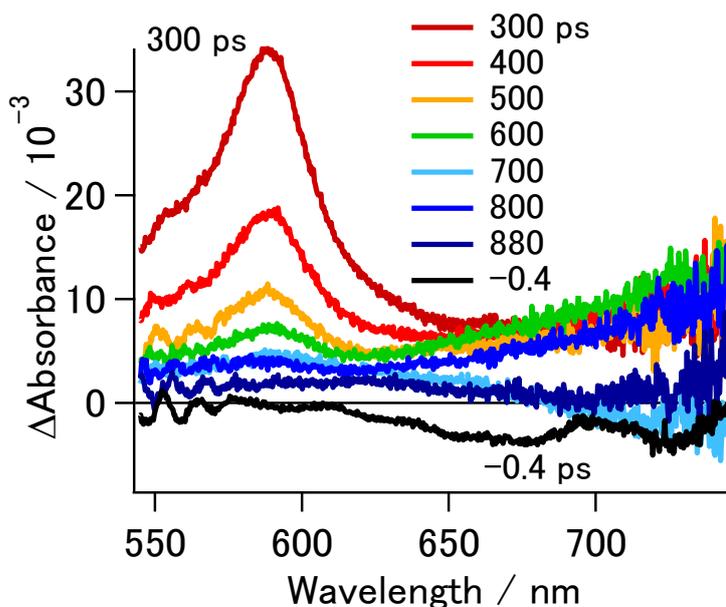


Fig. 3 Time-resolved absorption spectra of *trans*-stilbene in SDS aqueous solution at 300 to 800 ps.

テトラ[3,4]チエニレンテトラカルボン酸の 可逆的かつ選択的なエタノール吸着挙動

¹東北大院工, ²東北大多元研

○小澤優喬¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Selective and reversible ethanol adsorption behavior of tetra[3,4]thienylenetetra-carboxylic acid

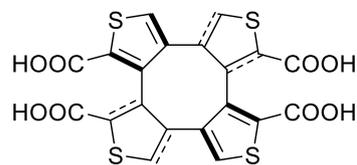
○Masataka Ozawa¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Cyclooctatetraene (COT) derivatives form tub-shape molecular structure. Introduction of the hydrogen-bonding sites to these molecules can form unique clathrate host-guest molecular crystals. In this work, we prepared tetra[3,4]thienylenetetra-carboxylic acid (**1**) and its host-guest crystals and their adsorption behaviors were examined. Recrystallization of **1** from various solvents such as methanol-H₂O, dioxane, ethanol, and so on yielded a variety of solvent clathrated host-guest crystals. Thermal annealing of these crystals afforded desolvated crystals (**1**_{desol}), which had similar crystal structure after the desolvation. The adsorption-desorption isotherms of **1**_{desol} for ethanol, 1-propanol, and 1-butanol were investigated. The gate-opening ethanol adsorption behavior was observed at $P/P_0 \sim 0.7$, whereas crystals **1**_{desol} hardly adsorbed both 1-propanol and 1-butanol. Crystals **1**_{desol} could selectively adsorb ethanol among linear primary alcohols of C_nH_{2n+1}OH.

【序】 tub 型の分子構造を有するシクロオクタテトラエン (COT) に水素結合性ユニットを導入した誘導体は、平面 π 電子系化合物とは異なる、ユニークな包接結晶の形成が期待される。我々は、置換基の導入が容易な COT 誘導体であるテトラ[3,4]チエニレンに着目し、カルボキシル基



Scheme1 Molecular structure of **1**

を 4 箇所に導入した化合物 **1** を新規に合成した。**1** を様々な溶媒から再結晶すると、それぞれの溶媒を包接した単結晶が得られ、ホスト分子 **1** と溶媒間の分子間水素結合が異なる多様な分子集合体構造が形成した。これらの包接結晶の脱溶媒に伴う構造変化および溶媒再吸着について検討を行ったので報告する。

【実験】 テトラ[3,4]チエニレンは、既報^[1]に従って合成した。テトラ[3,4]チエニレンに *n*-BuLi を作用させテトラアニオンとし^[2]、CO₂ と反応させることで **1** を合成した。**1** を水-メタノール、エタノール、ジオキサンなどの溶媒から再結晶を行い、単結晶 X 線構造解析による構造評価を行った。また、これらの結晶を加熱し溶媒脱離後のサンプル(**1**_{desol})の粉末 X 線回折および溶媒再吸着と吸着等温線の測定を行った。

【結果と考察】 Table 1 に、結晶化条件と結晶組成および構造の特徴をまとめた。メタノール-水から得られた単結晶は、5 分子の水を包接したレイヤー構造を形成し (Fig. 1)、**1** はカルボキシル基と水分子間の水素結合によって連結されていた。一方、ジオキサンから作

Table1 Crystallization conditions of **1** and the formula and assembly structure of clathrate crystals

Crystallization condition		Formula	Structure
Solvent	Temperature		
MeOH:H ₂ O(=1:1)	r.t.	(1)(H ₂ O) ₅	Layer
Dioxane	b.p. → r.t.	(1)(dioxane) ₃	Channel
EtOH	b.p. → r.t.	(1)(EtOH) ₄	Channel

製した単結晶は、3分子のジオキサンを包接しており、チャンネル構造を形成していた(Fig. 2)。水素結合はカルボキシル基と溶媒間で閉じており、**1**同士はチオフェン環を向かい合わせて配列していた。その面間距離は約 3.47 Å であり、 π - π 相互作用による **1** の1次元配列が形成していた。エタノールから成長させた単結晶は、4分子のエタノールを包接しており、ジオキサンとは異なるタイプのチャンネル構造であり(Fig. 3)、**1**の4つのカルボキシル基のうち3つがエタノール分子と水素結合し、残りの1つは隣り合う **1** のカルボキシル基と分子間水素結合によるダイマー構造を形成していた。このダイマー間のチャンネルスペースを埋めるようにエタノール分子が存在していた。

次に、溶媒和した結晶の溶媒吸脱着挙動を評価した。Fig. 4 は、結晶を加熱し溶媒脱離後の粉末(**1**_{desol})のPXRDパターンを示す。いずれも同じ回折パターンを示すことから、脱溶媒した結晶は同一の構造を有する事が示された。脱溶媒結晶をエタノール蒸気に曝すことで、再吸着能に関する評価を行った。エタノール蒸気に曝したサンプルのTG測定は、単結晶組成と一致する約4分子のエタノールに相当する重量減少が確認された(Fig. 5)。また、蒸気に曝した結晶のPXRDパターンは、単結晶構造解析からの計算結果と良い一致を示した。このエタノール吸着挙動を考察するために、吸着等温線の測定を行った(Fig. 6)。吸着過程では、 $P/P_0 \sim 0.7$ 付近から吸着量が急激に増加し、大きなヒステリシスとダイナミックな構造変化を伴うゲート吸着機構の存在が示された。また、直鎖アルコールである1-プロパノールと1-ブタノールの吸着等温線を測定したところ、吸着挙動が見られないことから、**1**は直鎖アルコールの中でエタノールを可逆的かつ選択的に吸着可能であることが示された。この理由として、**1**の形成する水素結合性チャンネルのサイズとゲスト分子長の一致が考えられる。

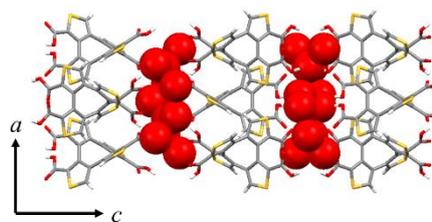


Fig. 1 Channel structure of **1** in crystals of **(1)(H₂O)₅**

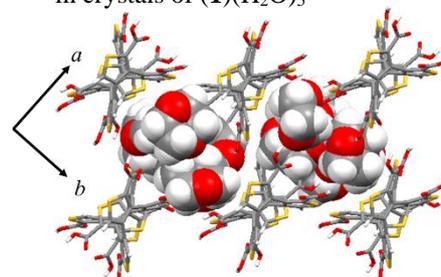


Fig. 2 Channel structure of **1** in crystals of **(1)(dioxane)₃**

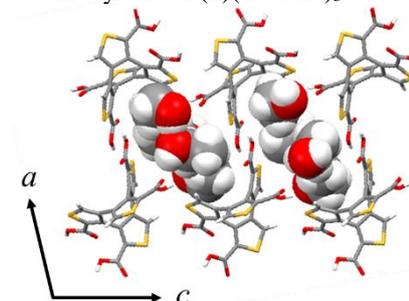


Fig. 3 Channel structure of **1** in crystals of **(1)(EtOH)₄**

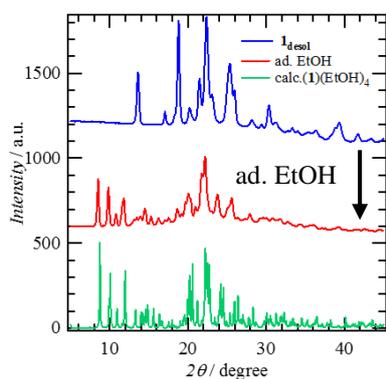


Fig. 4 PXRD patterns of **1**_{desol} before and after EtOH adsorption

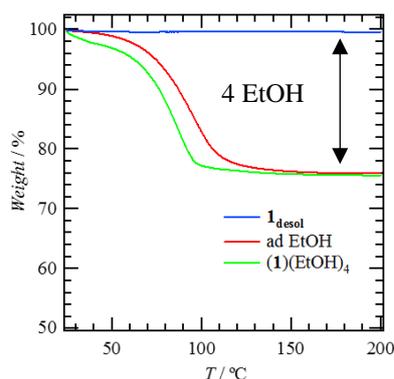


Fig. 5 TG charts of **(1)(EtOH)₄** and **1**_{desol} before and after adsorption EtOH

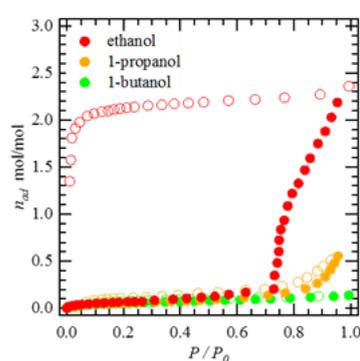


Fig. 6 Adsorption-desorption isotherms of **1**_{desol} for linear alcohols.

【参考文献】

- [1] Z. Zhou and T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 414, 119-127.
- [2] S. Zhang, X. Liu and H. Wang *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10002-10010.

異なる層構造を有するダブルレイヤー型多孔性磁性体の CO₂ 吸脱着による磁気秩序相変換

¹九大院理, ²名大院工
○芳野遼¹, 友景成美¹, 三島章雄², 大場正昭¹

Magnetic Phase Conversion through CO₂ Adsorption/Desorption of Double-Layer Type Porous Magnet Having Different Interlayer Structures

○Haruka Yoshino¹, Narumi Tomokage¹, Akio Mishima², Masaaki Ohba¹
¹ Graduate School of Science, Kyushu University, Japan
² Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan

【Abstract】 Porous magnets based on coordination polymer framework are expected to be chemo-responsive materials, interlocking porosity-related functions and magnetic properties. Here, we prepared new porous magnet, $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6](\text{AZDC})_{0.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**_H₂O; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine, AZDC = Azobenzene-4,4'-dicarboxylate). Compound **1**_H₂O formed double-layer type structure consisting of cationic 2-D layers extended by Fe^{III}-CN-Ni^{II} linkages, and AZDC²⁻ weakly linked two layers as a pillar-anion. Activated **1** exhibited metamagnetic behavior based on ferromagnetic intralayer interaction between Ni^{II} and low-spin Fe^{III} and antiferromagnetic interlayer interaction, and two-steps CO₂ adsorption with expanding interlayer separation. After CO₂ adsorption, **1** showed ferromagnetic behavior with T_C of 11.5 K. Furthermore, CO₂ pressure dependency of powder X-ray diffraction pattern and field dependency of magnetization revealed that the magnetic phase of **1** strongly depends on the interlayer distance. The magnetic phase was successfully converted through the structural change accompanying CO₂ adsorption by using new dianion-based porous magnet.

【序】 多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、金属イオンを有機配位子で架橋した化合物群であり、構成成分を適切に選択することで、骨格構造に様々な物理特性を付与することが可能である。特に、二次元シート構造を有する PCPs では、シート間の「構造柔軟性」を利用した物性や機能がこれまでに数多く報告されている^[1-3]。しかし、規則的細孔が存在する三次元構造体と比較した場合、二次元型 PCPs ではゲスト吸着に必要なホスト-ゲスト間の相互作用部位が十分に確保されておらず、分子吸着の観点では不利な面がある。そこで本研究では、カチオン性の二次元シート構造を有するシアノ架橋磁性体にジアニオンをシート間のピラー配位子として導入することで、二次元構造由来の構造柔軟性を保持しつつ、ゲスト吸着のための細孔空間が共存した新規の多孔性磁性体 $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6](\text{AZDC})_{0.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$ (**1**_H₂O; dmen = 1,1-dimethylethylenediamine, AZDC²⁻ = Azobenzene-4,4'-dicarboxylate) を合成し、気体分子の吸脱着に連動した磁気秩序相の変換を検討した。

【方法 (実験・理論)】 単結晶 X 線構造解析、IR スペクトル、熱重量測定、吸着測定、元素分析などから **1** の基本物性の評価を行い、ゲスト分子には骨格内のアゾ基との相互作用が期待される二酸化炭素 (CO₂) を選択した^[4]。**1** の CO₂ 応答性は、当研究室で独自に開発したガス圧制御下での *in situ* 物性同時測定システムを駆使した粉末 X 線回折測定 (PXRD)、および磁気測定を通して詳細かつ系統的に検討した。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析より、**1**·H₂O は Fe–CN–Ni 結合で展開された二次元シート間にピラーである AZDC²⁻ が存在することで double-layer を形成し、さらに *c* 軸方向に double-layers が積層した構造をもつことが分かった (Fig. 1)。PXRD パターンの測定から、骨格の層間距離は結晶水の脱離前後で可逆的に変化した。また、磁気測定から **1**·H₂O およびゲストフリー体 (**1**) は 10 K 付近でメタ磁性転移を示した。これは、シート内で Fe^{III} (low-spin) と Ni^{II} 間の磁気軌道の直交による強磁性的相互作用が働き、シート間では反強磁性的相互作用が働いて磁気モーメントがキャンセルされた結果である。196 K で **1** の CO₂ 吸着測定を行うと、組成あたり約 2 分子の CO₂ がゲート吸着現象を伴って段階的に吸着された (Fig. 2)。さらに CO₂ 雰囲気下における *in situ* の磁気測定から、CO₂ の吸脱着によるメタ磁性–強磁性間の可逆的な変換が観測された (Fig. 3)。**1** の磁気特性の変化より、CO₂ 吸着に伴って二次元シート間に働く磁氣的相互作用の変化が予想されたため、196 K で CO₂ 雰囲気下における PXRD パターンの圧力依存測定を行った。その結果、*P*_{CO₂} = 50 kPa における double-layer の層間距離は **1** と同様であったのに対し、ゲート吸着後 (*P*_{CO₂} > 85 kPa) では二次元シート間が大きく拡張していることが分かった。これより、シート間の磁氣的相互作用が、CO₂ 吸着体 **1**⇌CO₂ (50 kPa) では through-space の反強磁性的相互作用であるが、**1**⇌CO₂ (100 kPa) では dipole-dipole 相互作用が支配的な強磁性的相互作用に変化したことが示唆された。さらに磁化の磁場依存性では、**1**⇌CO₂ (100 kPa) は低磁場領域から速やかな磁化の増加を示し、強磁性的な磁気秩序相の形成が示唆された。一方、**1** および **1**⇌CO₂ (50 kPa) では、200 G 付近に変曲点が観測された。これはシート間の反強磁性的相互作用が外部磁場により打ち消され、スピンの反転していることを意味する。これらの結果より、磁化率の温度依存性を測定した弱磁場 (10 G) では、**1** と **1**⇌CO₂ (50 kPa) はメタ磁性体、**1**⇌CO₂ (100 kPa) は強磁性体であることを確認した。

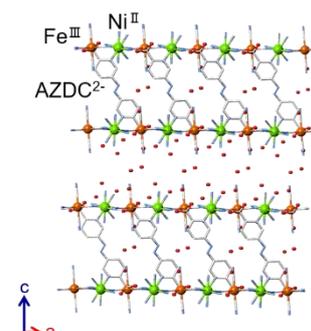


Fig. 1 Crystal structure of **1**·H₂O (dmen was omitted for clarity.)

以上、本研究では構造柔軟性と細孔空間を両立した新規の多孔性磁性体の合成に成功し、ガス圧制御雰囲気下での *in situ* PXRD および磁気測定を通して、気体分子の吸脱着による構造変化を駆動力とした可逆的な磁気秩序相変換を達成した。また、CO₂ 吸着に伴う構造と磁性の変化から、ガス吸着と磁気秩序相変換が連動する機構についても詳細に考察した [5]。

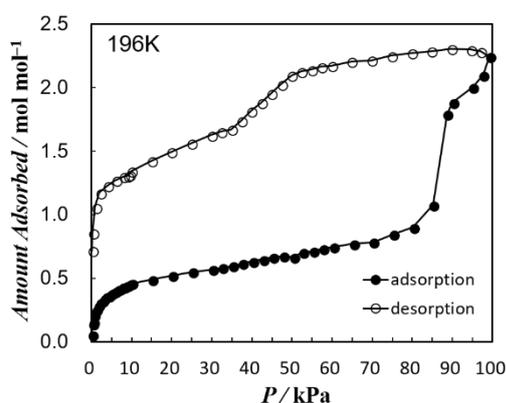


Fig. 2 CO₂ adsorption/desorption isotherms at 196K

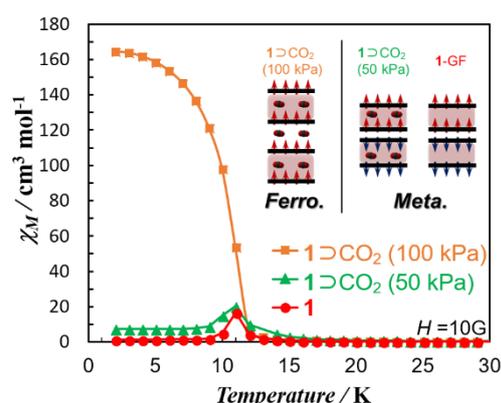


Fig. 3 Magnetic phase conversion of **1** through CO₂ adsorption

【参考文献】

- [1] M. Ohba, H. Ōkawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1011 (1997).
- [2] W. Kaneko, S. Kitagawa, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13706 (2007).
- [3] A. Kondo, K. Kaneko *et al.*, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- [4] R. Lyndon, C. J. Kepert, M. R. Hill *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3695 (2013).
- [5] H. Yoshino, M. Ohba *et al.*, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **71**, 122 (2018).

極性をもつイオン性分子からなる強誘電性結晶の開発

¹北大院総化, ²北大院理

○川村勇人¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of Ferroelectric Crystals of Polar Ionic Molecules

○Yuto Kawamura¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Ferroelectrics are substances that exhibit spontaneous electric polarization even in the absence of an external electric field, and the direction of the polarization can be reversed by inverting the electric field. Recently, molecular ferroelectrics have attracted interest because they can be synthesized from non-toxic and abundant elements. We found that crystals consisting of perhenate ion and quinuclidinium ion, which is a polar cage-shaped organic cation, show ferroelectricity derived from the rotation of the polar cation. The cubic crystal system in the high temperature phase provides unique ferroelectric properties. In this research, we have attempted to develop new ferroelectric organic ionic crystals by exploring crystals of polar organic cations having shapes similar to quinuclidinium ion.

【序】 外部電場がない状態でも一定の分極をもち、ある閾値以上の外部電場を印加することで分極方向の反転が可能な物質は強誘電体と呼ばれる。強誘電体の分極と電場の相関はヒステリシスループを描き、反転可能な自発分極をもつことや、焦電性、圧電性などの性質をもつことから、数多くの実用例が存在する。しかし、従来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もつ無機酸化物がほとんどであり、高性能な材料の多くは有害な鉛や希少元素を含んでいるため、代替材料の開発が求められている。その中で近年、分子性強誘電体が注目を集めている。分子性強誘電体は多様な分子の設計によって安全かつ豊富な元素から合成が可能であることに加え、その溶媒可溶性から、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活用も期待されている。

当研究室では、分子性強誘電体の中でも、有機イオン結晶に注目した。有機イオン結晶は、分子性のカチオンまたはアニオンとその対イオンからなる結晶であり、結晶の構成成分を独立に設計し、イオンの組み合わせを変えることで容易に多種の化合物を合成することが可能である。これまでの研究から、かご状の有機アミンの共役酸であり極性をもつキヌクリジニウムイオンと過レンニウム酸イオン(Fig. 1)からなる結晶が、極性分子の回転に由来する強誘電性を示し、高温相で立方晶系となることが特異な性質の発現につながることを見出した^[1]。本研究では、キヌクリジンと同様の形状、または近い形状をもつ有機アミンを用いて結晶を作製することで、新たな強誘電性有機イオン結晶の開発を目指した。

【方法】 有機アミンと酸との中和反応によって、複数の有機アミンと酸の組み合わせから多種のイオン結晶を作製した。作製したイオン結晶の粉末を用いて、水、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。作製した結晶を用いて、温度可変単結晶 X 線構造解析、示差走査熱量 (DSC) 測定、誘電率測定、分極-電場相関測定等を行い、結晶の性質を調査した。

通常、強誘電体は固相相転移を起こし、低温では極性構造をもつ強誘電相、高温では極性構造をもたない常誘電相となる。そこで、DSC 測定で固相相転移の有無を調べ、良好な単結晶が得られたものについては温度可変単結晶 X 線構造解析によってそれぞれの相の結晶構造を決定した。作製したこれらの結晶について、誘電率測定等を行うことで、強誘電体であるかどうかを調べた。

【結果・考察】 作製した結晶について、DSC 測定よりそのほとんどが固相相転移を起こすことがわかった。また、誘電率測定等からその中のいくつかは低温相で強誘電体であることがわかった。強誘電体である結晶についてさらに調査すると、その中のいくつかの結晶が、高温相が立方晶系となるために過レンニウム酸キヌクリジニウムと同様に、三次元的に自由な分極方向の変調が可能であることがわかった(Fig. 2)。

これらの結果から、作製した多種の有機イオン結晶のいくつかは強誘電体であることがわかった。さらに、過レンニウム酸キヌクリジニウムと同様な多軸性の強誘電体を新たに見出すことができた。本講演では、これらの化合物の強誘電性を中心として、結晶構造等の測定結果を交えて議論する予定である。

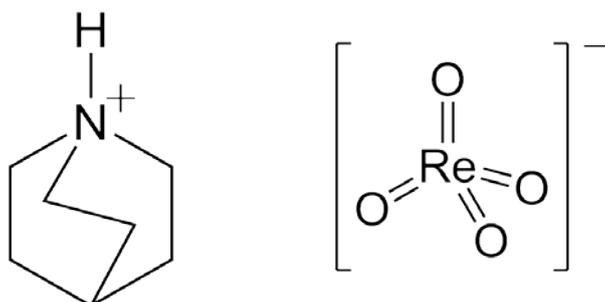


Fig. 1. Quinuclidinium ion and perrhenate ion.

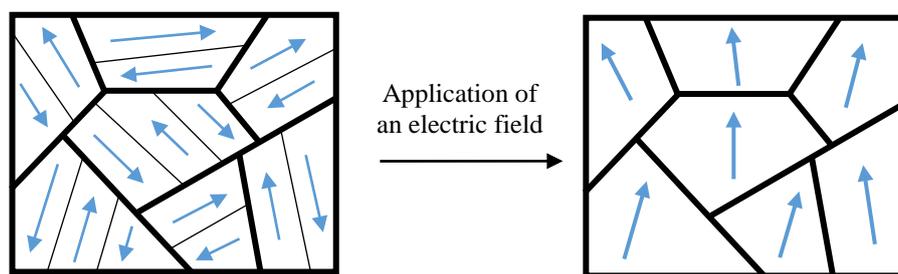


Fig. 2. Realignment of the polarization axes.

【参考文献】

- [1] Jun Harada, Takafumi Shimojo, Hideaki Oyamaguchi, Hiroyuki Hasegawa, Yukihiro Takahashi, Koichiro Satomi, Yasutaka, Suzuki, Jun Kawamata, and Tamotsu Inabe, *Nature Chem.* **8**, 946 (2016).

強誘電性を示す柔粘性イオン結晶の開発

¹北大院・総化, ²北大院・理

○能塚凜¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Development of Ferroelectric Organic Ionic Plastic Crystals

○Rin Notsuka¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹,
Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)

【Abstract】 Ferroelectrics are materials that have a spontaneous electric polarization that can be reversed by an external electric field. Molecular ferroelectric crystals are of particular interest because of their non-toxicity and solution processability. In this study we have developed new ferroelectric organic ionic plastic crystals.

DSC measurements showed that the crystals examined exhibited a series of solid-solid phase transitions. The compounds clearly showed hysteresis loops in the polarization-electric field diagrams, which proved their ferroelectricity. In this presentation, we will describe the crystal structures and their changes accompanying the phase transitions. The origin of the ferroelectricity will also be discussed.

【序】 外部電場が無い状態でも電氣的分極が存在し、かつ外部電場によってその向きを反転できる物質を強誘電体という。現在使われている強誘電体のほとんどはチタン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛などの無機酸化物であるが、高性能な材料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。中でも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、その溶媒可溶性から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が期待される。近年、単純な構造を持つ有機塩基と無機酸との中和から得られる有機イオン結晶のうちのいくつかが強誘電体となることが見いだされ、盛んに研究が行われている。

当研究室は、最近柔粘性イオン結晶に注目し、新規分子性強誘電体の開発を行っている。柔粘性結晶は対称性が高い立方晶系の結晶構造をとることが多く、我々は、この性質を多軸性の強誘電体開発につなげることに成功した。従来の分子性強誘電体のほとんどは結晶構造の対称性が低く、結晶の分極方向は 180° 反転のみが可能な一軸性のものであった。そのため、配向を揃えた状態、単結晶でなければ強誘電性の発現が難しかった。これに対して、この柔粘性結晶では、結晶の分極方向の三次元的な変調が可能であり、配向制御が不要となるため、単結晶でなくとも強誘電性を発現することができる。実際に有機アミンの共役酸であるキヌクリジニウムイオンと過レニウム酸イオンからなるイオン結晶は、高温の柔粘性結晶が立方晶系の結晶構造を持つ。そのため、粉末試料のペレットであっても、電場印加により分極処理すると、単結晶と同程度の分極値を示した^[1]。この結晶の強誘電相では、極性分子である球状のキヌクリジニウムイオンが電場に応答して反転することで強誘電性が発現することがわかった。

また当研究室では、ほぼ無極性のイオン性分子からなる柔粘性結晶で強誘電性を示す化合物も見出している。ほぼ無極性で正四面体に近い構造を持つカチオン及びアニ

オンから構成される四塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウムおよび一臭化三塩化鉄(III)テトラメチルアンモニウムは、高温では柔粘性結晶相、室温では強誘電相となる^[2]。これらの化合物の粉末を高温で加圧することにより、容易に膜厚数十 μm の多結晶自立膜を作製することができた。得られた多結晶膜を用いて分極-電場相関測定を行ったところ、室温付近において強誘電性ヒステリシスが観測された。X線結晶構造解析により、柔粘性結晶相では立方晶系の塩化セシウム型構造をとるが、強誘電相ではカチオンとアニオンの位置が対称的な配置からずれており、自発分極が生じていることがわかった。このことはイオン性分子が双極子モーメントを持たなくても、結晶が自発分極を持つ強誘電体となり得ることを示している。そこで今回は、類似した骨格を持つ無極性の分子からなるイオン結晶について検討を行った。

【方法】

合成した有機イオン結晶の粉末を用いて粉末 X 線回折測定、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であるかどうかを調べた。さらに分極-電場相関測定を行うことでその強誘電性を確認し、自発分極や抗電場の大きさ、強誘電性を示す温度範囲などを調べた。圧電性についても検討を行った。

【結果・考察】

DSC 測定より、合成した結晶はいくつかの固相-固相相転移を示すことが分かった。特に高温側の相転移は大きなエンタルピー変化を伴うものであり、高温相は柔粘性結晶相となることが示唆された。実際に粉末試料を高温相において加圧すると容易に伸展し、半透明の多結晶自立膜を形成することができた[Fig.1]。この多結晶自立膜を用いて分極-電場相関測定を行ったところ、室温付近の広い温度範囲において強誘電性を示すことがわかった。また分極処理を行った多結晶自立膜が大きな圧電性を示すことを見出した。本発表ではこの強誘電体について相転移に伴う結晶構造の変化や分極-電場相関測定の結果について詳しく論じる予定である。



Fig1. 多結晶自立膜

【参考文献】

- [1] J. Harada, S. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata, and T. Inabe, *Nature Chem.*, 8, 946-952 (2016).
- [2] J. Harada, N. Yoneyama, S. Yokokura, Y. Takahashi, A. Miura, N. Kimura, and T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 346-354 (2018).

イミダゾリニル-イミダゾール配位子により架橋された Cubane型Mn₈核混合原子価錯体の合成と磁気特性

東理大理

○村上太基, 志賀亮介, 亀渕 萌, 田所 誠

Synthesis and Magnetism of Octanuclear Mixed-Valence Mn Complex of Cubane Type with Imidazolynyl-Imidazole Bridging Ligand

○Hiroki Murakami, Ryosuke Shiga, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Self-organized multinuclear complexes with redox active metal ions exhibit a variety of physical properties such as a strong magnetic interaction and multistep-multielectron transfer. Especially, some polynuclear complexes behave as single molecule magnet (SMM). Recently, we have investigated crystal structure and magnetic behavior of a new octanuclear manganese complex $[\text{Mn}_8(\text{im-H}_2\text{bizn})_{12}](\text{ClO}_4)_9$ (**1**; $\text{Him-H}_2\text{bizn} = 4,5\text{-bis}(4,5\text{-dihydro-}1H\text{-imidazol-}2\text{-yl})\text{imidazole}$). The singly deprotonated $\text{im-H}_2\text{bizn}^-$ is a bis-bidentate bridging ligand for metal ions. In the X-ray crystal structure, the complex **1** has a cubane-type octanuclear structure, where eight Mn ions are nicely bridged by twelve $\text{im-H}_2\text{bizn}^-$. In addition, **1** has a mixed-valence state ($\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}} = 3/5$) due to nine ClO_4^- anion per formula unit in the crystal. Besides, out-of-phase component of AC magnetic susceptibility for **1** under zero DC field suggested that **1** is considered to behave as SMM below 1.8 K.

【序】 酸化還元活性な磁性遷移金属イオンを有する大環状多核金属錯体は、分子内で金属イオン間の電子移動や磁気相互作用が分子内に存在することで、多段階多電子移動や単分子磁石挙動などといった、単核錯体では見られなかった物性が発現する。我々は、これまで Fig. 1 のような imidazole の 4 位と 5 位を imidazolynyl 基で置換した

配位子である 4,5-bis(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)

imidazole (Him-H₂bizn) を用いて、大環状 Ni^{II} 4 核錯体 $[\text{Ni}_4(\text{im-H}_2\text{bizn})_4(\text{MeOH})_4(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_4$ (py = pyridine) および Cu^{II} 4 核錯体 $[\text{Cu}_4(\text{im-H}_2\text{bizn})_4(\text{DMSO})_3(\text{THF})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 8\text{DMSO}$ の合成に成功した(Fig. 2)。^[1] Him-H₂bizn は imidazole 部位からプロトンをとることで、2 つの 2 座キレートが連結した架橋配位子として働き、容易に多核金属錯体をつくることことができる。このような大環状 4 核錯体の中心に存在する空孔では、カウンターアニオンである ClO₄⁻ や溶媒分子を水素結合によ

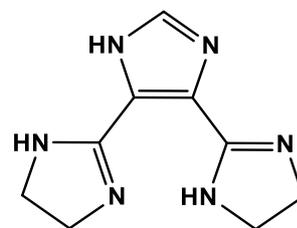


Fig. 1. Molecular Structure of Him-H₂bizn.

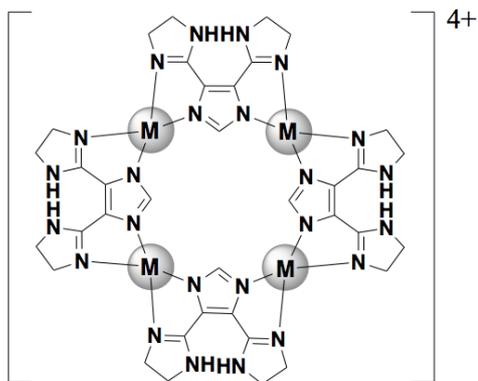


Fig. 2. $[\text{M}_4(\text{im-H}_2\text{bizn})_4]^{4+}$ (M = Ni, Cu)

って強固に保持することができる。また、Ni^{II} 間および Cu^{II} 間には中程度の反強磁性的相互作用を確認した。今回、我々は新たに遷移金属イオンに Mn イオンを用いて、[Mn₈(im-H₂bizn)₁₂](ClO₄)₉ (**1**) を合成することに成功したので、その報告を行う。

【方法 (実験・理論)】 Him-H₂bizn は 4,5-dicyanoimidazole を ethylenediamine 中で sulfur と共にマイクロ波を照射し、H₂O を加えることで、収率 94.1% の白色固体として得られた。Mn 8 核錯体 **1** の合成は、まず Ar 下で Mn(ClO₄)₂·6H₂O と Him-H₂bizn を 3 : 4 のモル比で MeOH に加え、5 時間還流させた後、得られた溶液を重力ろ過した。この溶液を静置することで **1** の赤色単結晶を得た。

【結果・考察】 錯体 **1** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、溶媒の MeOH が激しくディスオーダーしていたため、SQUEEZE 処理を行って電子密度を平均化した。錯体 **1** は cubane 型の 8 核 Mn 錯体であり、8 個の Mn イオンに対し 12 個の im-H₂bizn が配位していた (Fig. 3)。

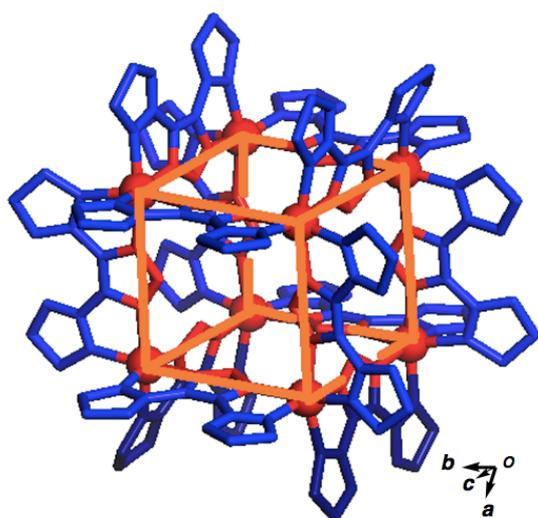


Fig. 3. X-ray crystal structure of **1**.

また、組成あたり 9 個の ClO₄⁻ が確認できることから、Mn^{II}/Mn^{III} = 3/5 になっているものと推測できる。Mn…Mn 距離は 6.475(1) Å ~ 6.648(1) Å の範囲内であり、現状ではどこが Mn^{III} サイトであるのかは分かっていない。錯体ユニット間にはスタッキングや直接的な水素結合などの相互作用はなく、分子間の Mn イオン同士の距離は最近接で 8.071(1) Å という距離であった。次に、**1** の単結晶の磁化率の温度変化を測定したところ、300 K において $\chi_{\text{mol}}T = 29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であり、Mn^{II} が 3 つ Mn^{III} が 5 つの混合原子価状態から予想される理論値 ($\chi_{\text{mol}}T = 28.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) と大きな差がない結果が得られた。また、**1** の単結晶に対して交流磁化率の温度変化測定を交流周波数 5 ~ 1500 Hz で行ったところ、4 K 以下の温度範囲において周波数依存性があることが分かった。そのため、**1** は 1.8 K 以下において単分子磁石として振る舞うと考えられる (Fig. 4; $H_{\text{dc}} = 0 \text{ Oe}$)。さらに、1250 Hz における Modified Arrhenius Plot より、活性化障壁が $E_a/k_B = 6.38 \text{ K}$ 、緩和時間 $\tau_0 = 3.87 \times 10^{-7} \text{ s}$ というパラメータが得られた (Fig. 4, inset)。

【参考文献】

[1] H. Kamebuchi, T. Sugaya, R. Shiga, H. Murakami, M. Tadokoro, *Chem. Lett.*, **47**, 773-775 (2018).

くディスオーダーしていたため、SQUEEZE 処理を行って電子密度を平均化した。錯体 **1** は cubane 型の 8 核 Mn 錯体であり、8 個の Mn イオンに対し 12 個の im-H₂bizn が配位していた (Fig. 3)。

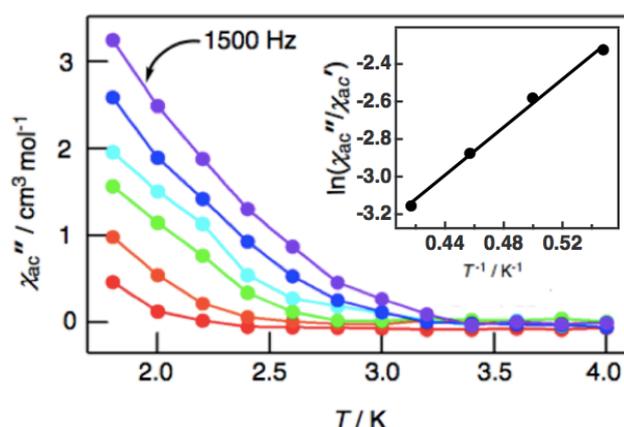


Fig. 4. Out-of-phase (χ_{mol}'') component of the ac magnetic susceptibility for **1** under zero dc field from 1.8 K to 4.0 K. Inset: The modified Arrhenius plot at 1250 Hz.

[Cu₂(4-X-Benzoate)₄(L)]_n (X=H,Me,F,Cl,Br,I L=Pyrazine,Diazabicyclooctane)の構造相転移を伴う気体分子吸蔵と分子の運動

¹北大院総化, ²北大院理, ³北大電子研

○赤星周平¹, 丸田悟朗², 景山義之², 高橋幸裕², 野呂真一郎³, 武田定²

Gas absorption induced phase transition of [Cu₂(4-X-benzoate)₄(L)]_n (X=H,Me,F,Cl,Br,I/L=pyrazine, diazabicyclooctane) and dynamical property of adsorbed molecules

○Shuhei Akahoshi¹, Goro Maruta², Yoshiyuki Kageyama², Yukihiro Takahashi², Shin-ichiro Noro³, Sadamu Takeda²

¹ Graduate school of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ Graduate school of Env. Science, Faculty of Env. Earth Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】

We synthesized new complexes. It is interesting to induce structural change of the host lattice as the gas molecules are adsorbed. In this study, we analyzed the structural change with adsorption and desorption of gas molecules by DSC measurement (Fig.2). We estimated the enthalpy (ΔH_{Host}) of the structural change of the host lattice for gas adsorption (Table).

Also, we discuss the dynamical property of adsorbed molecules by Solid-State NMR measurement.

【諸言】 Metal-Organic Frameworks (MOFs)は、金属イオンと配位子の配位結合からなるナノサイズの細孔を持つ多孔質金属錯体である。細孔中に分子を取り込むことで、物性の変化を引き起こすため、注目を集め、盛んに研究が行われている。

金属イオンの銅と安息香酸, pyrazine から成る MOFs は、格子の中に気体分子を取り込む際、構造変化を起こして細孔を広げることが知られている(Fig.1)。このように自身の格子を歪めて分子を取り込む柔軟な構造を持っている物質は興味深い。

当研究室では、これまで、柔軟な構造をもった物質の Host-Guest 相互作用や格子内に取り込まれた分子の運動状態についての研究をしてきた^[2]。本研究では、より大きな構造変化を起こす錯体に注目し、熱的特性と分子の運動から錯体と気体分子の相互作用についての研究を進めた。

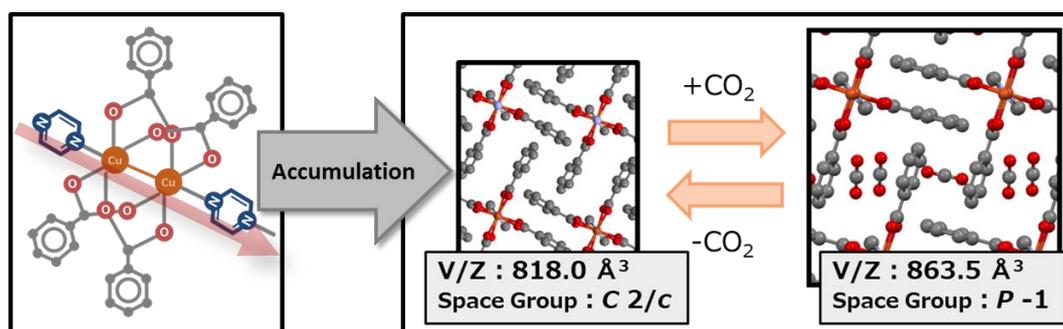


Fig.1 Flexible MOF made of 1-dimensional chain^[1]

【方法】 我々は金属イオンに銅，配位子に p-位を置換した安息香酸 (4-X-Benzoate)と pyrazine または 1,4-diazabicyclooctane (dabco)を用いた一連の MOFs を調製し，これらを Fig.2 の概念図に従い熱的に解析した。

Fig.3 に示すように，気体 1 気圧下における DSC 測定から，一連の錯体結晶について構造変化を伴う気体吸蔵が起きることを確認した．この DSC ピークの積分値は気体吸蔵前後の熱量差(ΔH_{DSC})を表している。

温度上昇による DSC ピークの立ち上がりの温度を相転移温度とした．気体の抜け始めの時点では構造変化は起こっていないという仮定のもと，相転移温度の気体分圧依存性より，気体分子の結晶からの気化熱 (ΔH_{Gas})が求まる．これらの結果より，結晶格子の構造変化に必要な熱量 (ΔH_{Host})を求める．この ΔH_{Host} と ΔH_{Gas} の値に注目して，エチレン、エタンなどの違いによる気体吸蔵への影響について調べていく．

【結果・考察】 dabco 錯体に注目したとき，気体 1 気圧下における DSC 測定から，気体吸蔵における熱量変化が最も大きいのは 4-F-Bza 錯体であり，最も高い温度まで吸蔵しているのは Bza 錯体である (Fig.3)．これらの錯体結晶に注目し，結晶格子からの吸蔵された分子の気化熱(ΔH_{Gas})と結晶格子の構造変化に必要な熱量(ΔH_{Host})を求めた(Table)．

ΔH_{Host} の絶対値が大きな値となることからF-Bza錯体は自身の構造を大きく歪めて気体分子を取り込むことが分かった．また，同じホスト格子についてそれぞれの気体分子の ΔH_{Gas} の値を比べるとほとんど値が変わらないことから，エタンとエチレンの違いによる吸蔵への影響は小さく、エチレンの π 電子は吸蔵にほとんど寄与していないと考えられる．

当日は，固体NMRの結果から得られた分子の運動状態も併せて報告する．

Table Thermodynamic values

Gas	Complex	ΔH_{DSC} [kJ/mol _{Host}]	ΔH_{Gas} [kJ/mol _{Gas}]	uptake(1 atm) [mol _{Gas} /mol _{Host}]	ΔH_{Host} [kJ/mol _{Host}]
C ₂ H ₄	Bza dabco	34	71	1.9	-101
	F-Bza dabco	116	67	4.1	-159
C ₂ H ₆	Bza dabco	30	76	1.8	-107
	F-Bza dabco	122	68	4.1	-157

【参考文献】

[1] S.Takamizawa, E.Nakata et al, "Crystal Transformation and Host Molecular Motions in CO₂ Adsorption Process of a Metal Benzoate Pyrazine(M^{II}=Rh Cu)", (J.Am.Chem.Soc, 2010), pp. 3783-3792.
 [2] 真田, 丸田, 景山, 武田, 第10回分子科学討論会, 3C05 (2016)

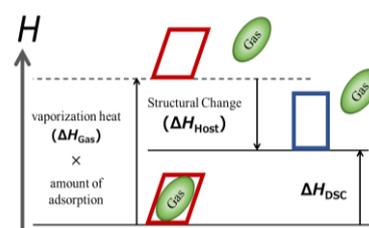


Fig.2 Conceptual diagram of thermal analysis for gas adsorption

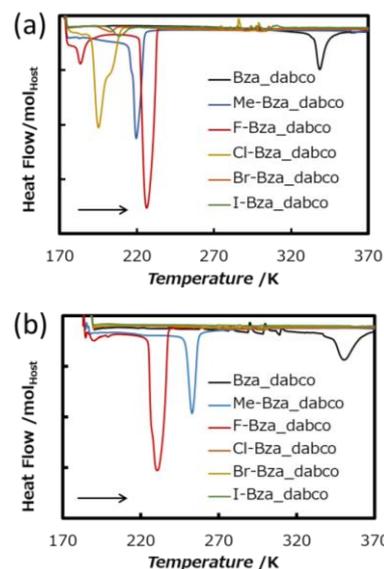


Fig.3 DSC measurement under 1 atm of gas (a)C₂H₄, (b) C₂H₆

環状六核銅錯体とポリ酸からなる多孔性集積構造と ゲスト吸着特性の相関

九大院理

○河村拓哉, 知北大輝, 楊喆, 大場正昭

Correlation between Guest Adsorption Properties and Porous Assembled Structures Consisting of Cyclic Hexacopper Complexes and Polyoxometalates

○Takuya Kawamura, Daiki Chikita, Tetsu You, Masaaki Ohba

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Polyoxometalates (POM) are anionic metal oxide clusters that have attractive electrochemical property and catalytic ability. Recently, porous frameworks including POM have been studied aiming for application for adsorbents, heterogeneous catalysts, and so on. Such porous frameworks including POM are known as POM-OF (POM based Open Frameworks) and POM-MOF (POM based Metal Organic Frameworks). However, these systems still have problems in terms of difficulty of structural control and synthesis. To easily construct porous frameworks including POM, we attempted to integrate POM and cyclic complexes as porous ionic crystals. The ionic crystals formed a layered structure based on cyclic hexacopper complexes and POMs located between the layers. These porous assembled structures were changed depending on the type of POM, and each ionic crystals exhibited guest adsorption properties. In this research, we investigated the correlation between their structures and adsorption properties.

【序】 アニオン性金属酸化物オキソクラスターである Polyoxometalate (POM) は、優れた電気化学特性や触媒活性を持つものが知られており、機能性化合物の構成成分として注目を集めている^[1]。近年では、POM を多孔性構造に組み込んだ複合体の、吸着剤や不均一触媒への応用が検討されている。例えば、POM を骨格構成成分とした POM-OF (POM based Open Frameworks) や、MOF の細孔中に POM を組み込んだ POM-MOF (POM based Metal Organic Frameworks) などが知られているが、これらの系では構造の設計性と制御や合成の煩雑さの面で課題が残されている^[2]。そこで、より簡便な POM を含む多孔性構造の構築を目指し、内部空間を有する環状錯体をカチオンとして用いて POM と集積化させることで、多孔性イオン結晶として POM 複合体を合成することを試みた。本研究では、環状六核銅錯体と構造や電荷の異なる種々の POM を組み合わせ、様々な構造の多孔性イオン結晶を合成し、その構造とゲスト吸着特性の相関を調べた。

【方法 (実験・理論)】 長さの異なる二種類の配位子 HL1 と HL2 を設計・合成し、これらと Cu^{2+} イオンとの自己集積により、環状六核銅錯体 $[\text{Cu}_6\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_6 \cdot n\text{solv}]$ ($\text{Cu}_6\text{Ln_ClO}_4$) を合成した (Fig.1)。 $\text{Cu}_6\text{Ln_ClO}_4$ は、環状錯体が並んだシート間に対イオンとして ClO_4^- が存在し、空

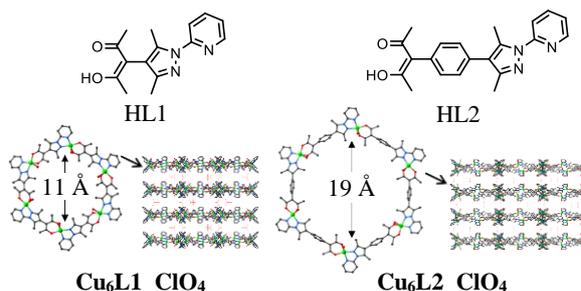


Fig. 1. Structures of $\text{Cu}_6\text{Ln_ClO}_4$

隙率が **Cu₆L1_ClO₄** で 39.9 %、 **Cu₆L2_ClO₄** で 60.9 % の多孔性構造を形成していたが、真空加熱処理により脱溶媒してアモルファス化した。そこで、より安定な多孔性構造の構築とゲスト相互作用部位の導入を目的に、シート間への POM の導入を提案した。Cu(ClO₄)₂·6H₂O と HL_n 及び種々の POM を DMSO/MeOH 中で混合して静置することで、環状錯体と POM からなるイオン結晶を自己集積的に得た。これらのイオン結晶について、単結晶 X 線構造解析によりその構造を決定し、ゲスト吸着特性を評価した。

【結果・考察】 配位子 HL1 と 3 価の Keggin 型 POM である [PMo₁₂O₄₀]³⁻ を用いると、環状錯体 [CuL1(DMSO)]₆⁶⁺ が並んだシート間に POM が位置した、多孔性イオン結晶 [CuL1(DMSO)]₆[PMo₁₂O₄₀]₂·*nsolv.* (**Cu₆L1_PMo₁₂**: 空隙率 35.1 %) が形成された (**Fig. 2**)。また、より長い配位子 HL2 を用いると、より空隙率の高い (57.0 %) 同形の多孔性イオン結晶 **Cu₆L2_PMo₁₂** が得られた。これらの構造は安定であり、真空加熱処理による脱溶媒の後も、その規則的構造を維持した。201 K における CO₂ 吸着測定の結果、**Cu₆L1_PMo₁₂** に比べて、環状錯体の内径を大きくした **Cu₆L2_PMo₁₂** では CO₂ 吸着量が多くなり、ゲスト吸着能が向上した。これは空隙率の増加に加えて、細孔が大きくなることで、相互作用サイトと予想される POM に CO₂ 分子がアクセスしやすくなったためと考えられる。

HL1 と 4 価の Anderson 型 [Mo₈O₂₆]⁴⁻ を用いた場合は、溶液中で [Mo₈O₂₆]⁴⁻ が分解して生じた Lindqvist 型 [Mo₆O₁₉]²⁻ が環内部に、[Mo₈O₂₆]⁴⁻ がシート間に位置した、異なる POM を有する多孔性イオン結晶 [CuL1(DMSO)]₆[Mo₆O₁₉][Mo₈O₂₆]₂·*nsolv.* (**Cu₆L1_Mo₆Mo₈**: 空隙率 42.6 %) が得られた (**Fig. 3**)。 **Cu₆L1_Mo₆Mo₈** は、環内部に [Mo₆O₁₉]²⁻ が存在するために空隙率は減少したものの、ゲートオープン型の CO₂ 吸着挙動を示した。この多段階吸着およびヒステリシスを伴う吸脱着曲線は、CO₂ 吸着による構造変化、ならびに CO₂ との強い相互作用を示唆している。この結果から、環内部に [Mo₆O₁₉]²⁻ が取り込まれて形成された細孔壁が、CO₂ との相互作用サイトとして有効に機能したと言える。現在、*in situ* PXRD 測定装置を用いて、真空下及びガス雰囲気下における構造変化を追跡し、ゲスト吸着と構造変化の関連を詳細に検討している。

以上、多孔性イオン結晶への POM の導入により、構造安定性及び CO₂ 吸着能が向上した。さらに、環状錯体の内径や POM の種類により、多孔性構造ならびに POM の空間配置を変えることで、その吸着特性を大きく変えることに成功した。現在、価数と形状を系統的に変えた POM の導入により、多孔性イオン結晶の構造とゲスト吸着特性の制御を進めている。

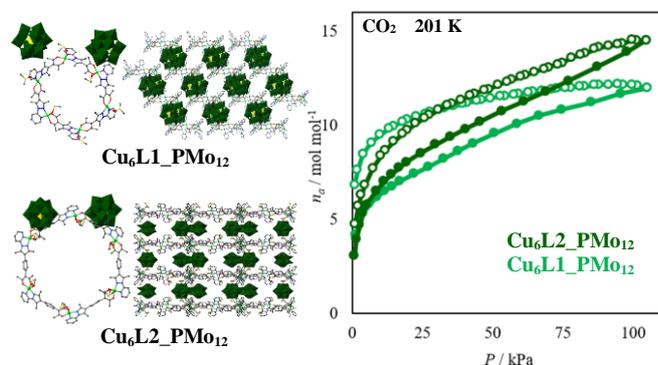


Fig. 2. Structures and CO₂ adsorption/desorption isotherms of **Cu₆L_n_PMo₁₂**

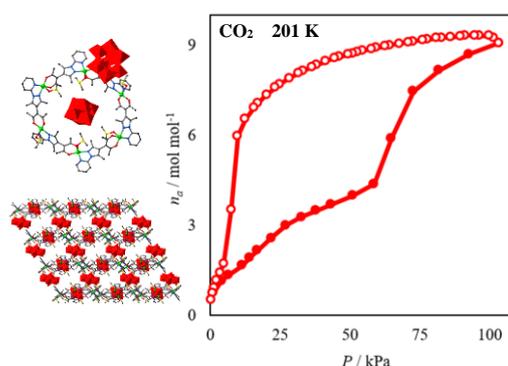


Fig. 3. Structures and CO₂ adsorption/desorption isotherms of **Cu₆L1_Mo₆Mo₈**

【参考文献】

- [1] S. Wang and G. Yang, *Chem. Rev.*, **115**, 4893 (2015).
- [2] L. Cronin *et al.*, “Comprehensive Inorganic Chemistry II”, Elsevier, 241 (2013)

Re(V) 錯体を構築素子とする新規多孔性配位高分子の ゲスト応答的発光特性と構造の相関

九大院理

○笹木健太, 山手瞳, 三浦大樹, 芳野遼, 大場正昭

Correlation between Guest Responsive Luminescent Property and Structure of Porous Coordination Polymers using Re(V) Building Unit

○Kenta Sasaki, Hitomi Yamate, Hiroki Miura, Haruka Yoshino, Masaaki Ohba
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Porous coordination polymers (PCPs) with ordered structures and various functions have attracted much attention. In this work, we report newly synthesized luminescent PCPs, $\{[M^{II}(\text{MeOH})_2][M^{II}(\text{3ppy})_2][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{3ppy})_2] \cdot 2\text{MeOH}\}$ ($M = \text{Zn}$ (**ZnRe_MeOH**), Cd (**CdRe_MeOH**); 3ppy = 3-phenylpyridine). These compounds are isomorphous and form 2-D sheet structures extended by Re-CN-M linkages. Luminescent $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$ building unit^[1] employed here has a potential for guest-responsive luminescent change which is linked with structural change, because its emission is originated from d-d transition. The guest-responsivity was evaluated by using desolvated guest-free samples, **ZnRe** and **CdRe**. **ZnRe** showed lime green emission around 530 nm, but did not have notable guest-responsivity, whereas the emission peak (510 nm) of **CdRe** was red-shifted of 50 nm with showing yellow emission in response to MeOH and EtOH. This was because of the structural change where MeOH or EtOH coordinated to **CdRe** not to **ZnRe**. The different guest-responsivity and selective sensing were discussed based on differences in the structures and the nature of M^{II} .

【序】 多孔性配位高分子は、適切な金属イオンと有機配位子を組み合わせることで、規則的な骨格構造と機能性を設計可能であることから、次世代の多孔性材料として注目を集めている。本研究では、構造変化に対応した発光変化を目指して、d-d 遷移由来の発光を示す $[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンを構築素子として多孔性構造に組み込むことを発案した。さらにゲスト分子を包接するための十分な空間を構築するために、嵩高い配位子 3-phenylpyridine (3ppy) を Re(V) の軸配位子として導入することで、二種類の新規発光性 PCPs $\{[M^{II}(\text{MeOH})_2][M^{II}(\text{3ppy})_2][\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4(\text{3ppy})_2] \cdot 2\text{MeOH}\}$ ($M = \text{Zn}$ (**ZnRe_MeOH**), Cd (**CdRe_MeOH**) の合成に成功した。これらの PCPs は二次元シート構造を形成しており、ゲスト分子に依存して発光および構造変化を示した。

【方法 (実験・理論)】 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Re}^{\text{V}}\text{N}(\text{CN})_4\text{MeOH}] \cdot 3\text{MeOH}$ と 3ppy の MeOH 溶液と、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液の液相拡散法により、**ZnRe_MeOH** および **CdRe_MeOH** の単結晶が得られ、単結晶 X 線構造解析によってこれらの構造を同定した。また、上記の溶液を攪拌しながら混合させることで、バルクサンプルが薄黄色粉末として得られた。これを 100 °C で加熱真空処理した脱溶媒後のサンプル、**ZnRe** と **CdRe** に対して、蒸気拡散法によってゲスト分子を吸着させた。ゲスト分子を吸着させた各サンプルに対して、励起波長 365 nm における発光スペクトルおよび粉末 X 線回折測定により、ゲスト吸着前後における発光変化と構造変化を確認した。さらに、MeOH 吸着測定によって、**ZnRe** と **CdRe** のゲスト吸着における発光変化の違いを調べ、構造変化との相関を考察した。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析より、**ZnRe_MeOH** と **CdRe_MeOH** は、**Re-CN-M** 結合で伸展した二次元シート構造を持ち (Fig. 1)、構造内に M^{II} イオンの軸位に **MeOH** が配位した ($M1^{II}$) と **3ppy** が配位した ($M2^{II}$)、の配位環境の異なる M^{II} サイトが存在することが確認された。脱溶媒後のサンプル **ZnRe** は 530 nm の発光を示したが、有機溶媒を蒸気拡散させても、発光および構造の顕著な変化は見られなかった。一方で、**CdRe** は緑色 (510 nm) の発光を示し、**MeOH** と **EtOH** の蒸気拡散によって、発光ピークが黄色 (560 nm) へ 50 nm レッドシフトした (Fig. 2)。粉末 X 線回折パターンの変化からは、**CdRe** への **MeOH** と **EtOH** の吸着に伴って、二次元シート構造の面間距離の拡張が確認された。また、**CdRe** の **MeOH** 吸着測定において、低圧領域での速やかな吸着および発光色の変化、ならび吸着ヒステリシスを有する化学吸着的な挙動が観測された。この結果より、脱溶媒により生じた配位不飽和な Cd^{II} に **MeOH** 分子が配位することによって、発光および構造変化が起きていることが示唆された。さらに、**CdRe** は **MeOH** と **EtOH** 以外の配位性溶媒 (1-PrOH, 2-PrOH, H₂O, Acetone, MeCN) に対しては発光および構造変化は示さず、非配位性溶媒 (benzene, toluene, chloroform, dichloromethane) に対しても応答しなかった。この選択的な応答は、近傍に **3ppy** が存在するために空間が制限され、かつ疎水的な環境にある配位不飽和な Cd^{II} 部位に対する、サイズ選択的なゲスト分子の配位に起因する。**CdRe** への **MeOH** および **EtOH** の吸脱着を繰り返し行ったところ、可逆的に発光および構造が変化し、構造ならびに結晶性を保持していたため、**MeOH** と **EtOH** のみに応答する選択的なセンシング材料としての応用も期待できる。**MeOH** と **EtOH** 吸着に伴う粉末 X 線回折パターンおよび IR スペクトルの変化から、**CdRe** へのゲスト分子の配位により構造変化が誘起され、**NC-Re-CN** の面内角度が大きくなっていることが示唆された。これらの結果と DFT 計算から、**CdRe** の発光は Re^V の d-d 遷移に由来し、構造変化により Re^V の d_{xy} 軌道と縮退した d_{xz}, d_{yz} 軌道間のエネルギー差が小さくなることで、ゲスト吸着に伴って発光が緑色 (510 nm) から黄色 (560 nm) へと変化するメカニズムが明らかとなった。また、同じ d^{10} 金属イオンである Zn^{II} と Cd^{II} を用いた類縁体において、**ZnRe** と **CdRe** でゲスト応答性に大きな違いがある理由としては、イオン半径がより大きい Cd^{II} で二次元シートのゆがみが大きくなるため、ゲスト分子が容易にアクセスできる空間が確保できたことが挙げられる。以上のように、新規の二次元型発光性 PCPs の合成、およびゲスト選択的な発光および構造変化に成功した。

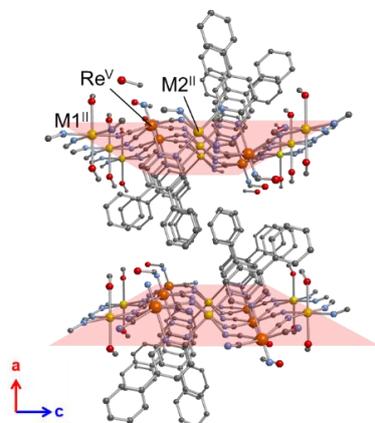


Fig. 1 Structure of **MRe** (M = Zn/Cd).

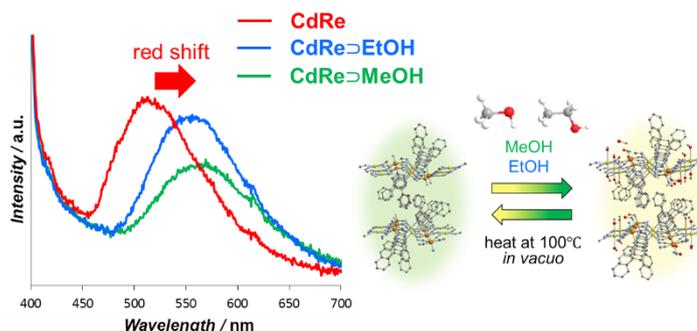


Fig. 2 Emission spectra ($\lambda_{ex} = 365$ nm) and schematic view of guest responsiveness of **CdRe**.

【参考文献】

- [1] H. Ikeda, A. Shinohara *et al.*, *Inorg. Chem.* **51**, 12065 (2012).

交差シクロファン型ドナーのイオンラジカル塩における直交する結晶軸間の可逆的な構造・物性制御

¹名大院理, ²神奈川大理

○殿内大輝¹, 松下未知夫¹, 阿波賀邦夫¹, 菅原正²

Manipulations of physical properties in an ion-radical salt of cyclophane-type donor through mutual structural interconversion along orthogonal crystal axes

○Daiki Tonouchi¹, Michio M. Matsushita¹, Kunio Awaga¹, Tadashi Sugawara²

¹Department of Chemistry, Nagoya University, Japan

²Department of Chemistry, Kanagawa University, Japan

【Abstract】

An ion-radical salt of cyclophane donor TBC3 that two TTF units are fixed by four trimethylene-dithio-chain in the orthogonal orientation undergoes a structural phase transition near 170K. In this phase transition, the crystal symmetry changes from *Tetragonal* to *Monoclinic*, and magnetic susceptibility becomes almost one-half and resistibility becomes 10 times smaller in the low-temperature phase. In this study, four electrodes were attached at the four corners of the *ab* plane of the crystal and *V-I* measurements were carried out along the *a* and *b* axes alternately. As the result, the decrease of the resistance along the current-applied axis and the increase of the resistance along the other axis were observed alternately & repeatedly. This phenomenon could be explained as local phase transition from low-temperature phase to high-temperature phase in small crystal domains caused by the applied current. This explanation was supported by the simultaneous resistance measurement along the orthogonal axis using AC method.

【序】 2つのTTF系ドナー骨格が互いに直交するように4本のアルキル鎖で固定された交差シクロファン型ドナー分子 TBC3 のイオンラジカル結晶 (TBC3·Br·1,1,2-TCE₂) においては、室温付近ではいずれも平面的である分子の上下の2つのドナーユニットの一方が170K以下で大きく曲がり (Fig. 1)、四方晶系から単斜晶系へ構造相転移を起こすと同時に、電気伝導度の上昇や磁化率の減少を示すことが報告されている^[1,2]。このような分子の自由度に基づき、外部からの刺激に応じて個々の分子の構造が変形し、電子物性が変化する性質を利用し、様々な物性開拓を行っている。これまでに、この系の直交する結晶軸方向の一方に直流電流を印加すると抵抗が下がり、もう一方の軸方向の抵抗が増加する挙動を示すこと、および、軸を入れ替えながら、同じ現象が繰り返し観察されることを報告している^[3]。今回、直流電流の印加と同時に、もう一方の軸について交流法で抵抗測定を行うことで、こ

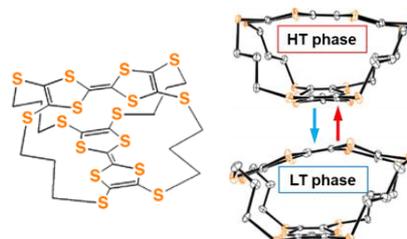


Fig. 1. Structure of TBC3 donor molecule and structural change upon phase transition in TBC3·Br·(1,1,2-TCE)₂ crystal.

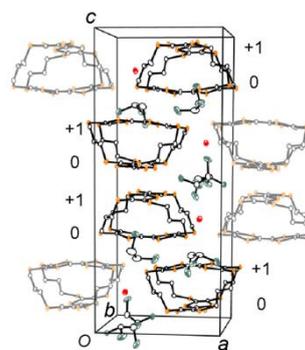


Fig. 2. Structure of TBC3·Br·TCE₂ Tetragonal, $P4_1$, $a = b = 12.3265(6)$, $c = 29.663(2)$ Å, $V = 4507.0(4)$ Å³, $Z = 4$

の抵抗変化を詳細に検討したので報告する。

【実験】 イオンラジカル結晶 ($\text{TBC3}\cdot\text{Br}\cdot\text{TCE}_2$) は TBC3 を $\text{n-Bu}_4\text{N}\cdot\text{Br}$ の 1,1,2-Trichloroethane 溶液中で定電流電解することによって得た。得られた結晶の a 、 b 軸方向に直交するようにして二組の金電極を金ペーストを用いて取り付け、測定に用いた (Fig. 3)。作製した試料をクライオスタット (Quantum Design, PPMS) に導入し、2Ch ソースメータ (ADVANTEST, R6245) を用いて直流電流印加—電圧測定及び、ロックインアンプ (NF 回路設計, LI5640) を用いて交流電流印加—電圧測定を行った。

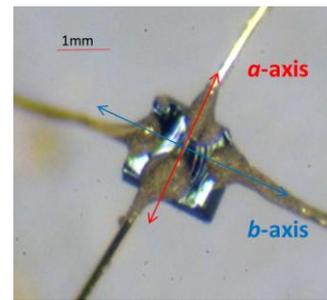


Fig. 3. Measurement sample of $\text{TBC3}\cdot\text{Br}\cdot\text{TCE}_2$

【結果・考察】

165K の低温相の結晶において、 a 軸方向に直流電流掃引を $0\sim 5\mu\text{A}$ の範囲で行い、同時に b 軸方向に 100mV の一定の交流電圧を 2 個のコンデンサー ($10\mu\text{F}$) を介して印加して、それぞれの方向の抵抗測定を同時に行った。その結果、 a 軸方向では単調な抵抗減少が見られたが、 b 軸方向の抵抗変化は、 a 軸方向への電流の印加にตอบสนองして複雑な挙動を示した。 a 軸方向への印加電流を増加させるにつれて、 b 軸方向の抵抗は、 $0.5\mu\text{A}$ までの低電流領域で急速に増加した後、 $2\mu\text{A}$ までは減少し、その後 $4\mu\text{A}$ まで再び抵抗増加を示し、最終的により高い電流領域では減少を示した。一方、電流が減少する過程においては、抵抗は単調に増加し、電流の昇降過程において明らかなヒステリシス挙動が観察された。同様の挙動は低温相である 165K 以下の他の温度でも観察された一方、高温相となる 180K 以上ではごく小さいヒステリシスしか見られなかった。これらの結果は、電流印加によって部分的に低温相から高温相への相転移が生じ、印加電流の低下によって低温相に戻る際に、徐々に電流印加軸方向に低抵抗な構造へと変化するというモデルを支持している。

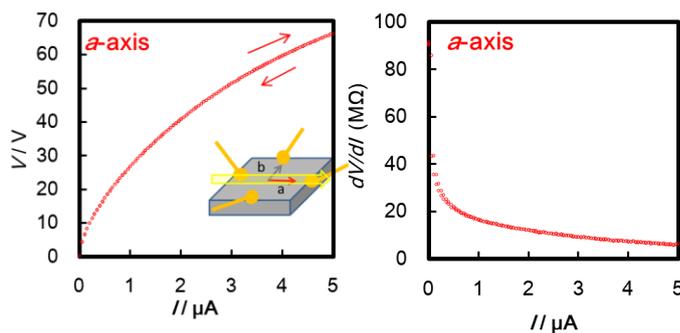


Fig. 4. Voltage change (left) and differential resistance change (right) due to DC current application in a -axis (165K, LTP).

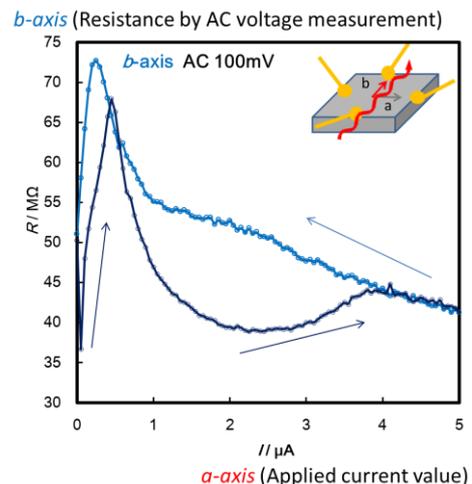


Fig. 5. Resistance change on b -axis due to application of DC current to a -axis (AC voltage 100 mV, 165K, LTP)

【参考文献】

- [1] J. Tanabe, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kudo, T. Saito, M. Okamoto, Y. Kawada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 61-76(1997)
- [2] Michio M. Matsushita and Tadashi Sugawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12450-12451 (2005)
- [3] D. Tonouchi, M. M. Matsushita, K. Awaga, T. Sugawara, 第9回分子科学討論会, 2P048 (2015)

1P040

DMRG CAS・CAS-DFT・LPNO-CC法による光合成水分解クラスターの
Mn hydroxideとoxoモデルでの相対安定性の解析

¹理研AICS, ²阪大院理, ³筑大院

川上 貴資^{1,2}, 宮川 晃一², 庄司 光男³, 山田 悟²,
山中 秀介², 奥村 光隆², 中嶋 隆人¹, 山口 兆^{1,2}

Relative stability between the manganese hydroxide- and oxo-models for
water oxidation by DMRG CAS, CAS-DFT, LPNO-CC methods

Takashi Kawakami^{1,2}, Koichi Miyagawa², Mitsuo Shoji³, Satoru Yamada²,
Shusuke Yamanaka², Mitsutaka Okumura², Takahito Nakajima¹,
Kizashi Yamaguchi^{1,2}

¹RIKEN R-CCS

²Graduate School of Science, Osaka Univ.

³Center of Computational Science, Univ. Tsukuba Univ.

【Abstract】 Relative stability between manganese hydroxide $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4\text{Mn(IV)-OH}$ (**1**) and manganese oxo $(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3\text{Mn(IV)=O}$ (**2**) species were investigated by coupled cluster (CC) SD and SD(T), DMRG CASCI, CASSCF, CASPT2 and CASDFT methods. The DMRG CASCI and DMRG CASSCF based on thirteen active orbitals and thirteen active electrons [13, 13] CAS space indicted the greater stability of **2** than **1**. On the other hand, the relative stability between **1** and **2** was reversed by UCC SD, DLPNO-UCC SD, CASPT2 and CAS-DFT, indicating an important role of dynamical electron correlation corrections. Implications of present results are discussed to elucidate scope and applicability of hybrid DFT (HDFT) methods for **1** and **2**.

【序】 光合成水分解 CaMn_4O_5 クラスターの理論的解析を進めるために、その Mn hydroxide と oxo モデル(図1)の相対安定性を議論することは、Kok サイクルの S3 状態での反応を理解するために重要である。このような金属錯体の相対安定性を理論計算で取り扱うためには、従来の Hybrid-DFT 手法が有用であったが、より厳密な解析には、高度な電子相関手法の実行が必要である。そのために、金属錯体の電子相関を高精度に考慮することが出来る post-HF 計算手法を駆使して解析した。従来より Coupled Cluster 法は、高精度な解を求めることができるために非常に強力であったが、やはりその計算コストが大きな問題であった。しかし近年の理論発展により、LPNO-CC 法などが提案され、その有効性が証明されている。一方、特に、d 軌道電子が縮重する金属錯体では、静的電子相関の議論が不可欠であり、CASCI 法の実行が切望される。しかし、従来の CASCI 法などは、活性空間に含める軌道の数に厳しい制限があり、計算の実効性に問題があった。しかし近年の理論発展により、大きな活性空間の CASCI 計算で

も、DMRG法やQMC法を用いることで計算可能となった。更に、CAS-DFT法を実行することで、静的電子相関や動的電子相関のそれぞれの役割を理解することができる。以上より、本研究では、これら LPNO-CC, DMRG CAS, CAS-DFT 法を活用して、Mn hydroxyde と oxo モデルの相対安定性を、溶媒効果も含めて議論した。

【計算】 溶媒効果を考慮しない理論計算の結果を図2に示した。現在において最も多く用いられる UB3LYP 法では、hydroxide 安定である。さらに DLPNO-UCCSD(T)法では、hydroxide 安定であった。この計算コストは小さく、従来の UCCSD(T)法と対照的である。DMRG CASCI, CASSCF 法では、CAS空間が小さい時([3,3] ~ [9,9])では hydroxide 安定であるが、大きなCAS空間([11,11]以上)で oxo 安定となった。CAS-tBLYP法では、動的電子相関により CAS 法での傾向が反転して、hydroxide 安定となった。

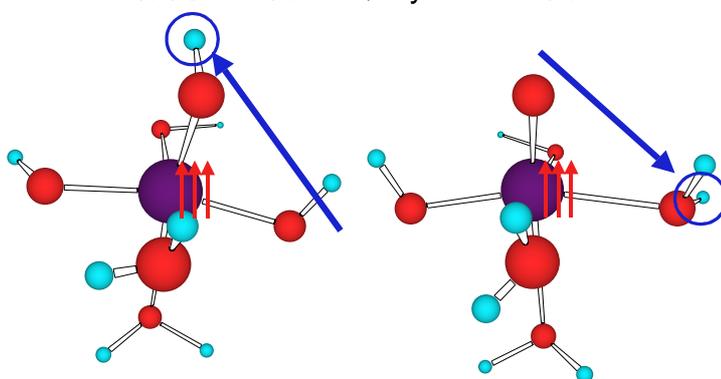


図1 光合成水分解 CaMn_4O_5 クラスターの Mn hydroxide(1)と oxo モデル(2)

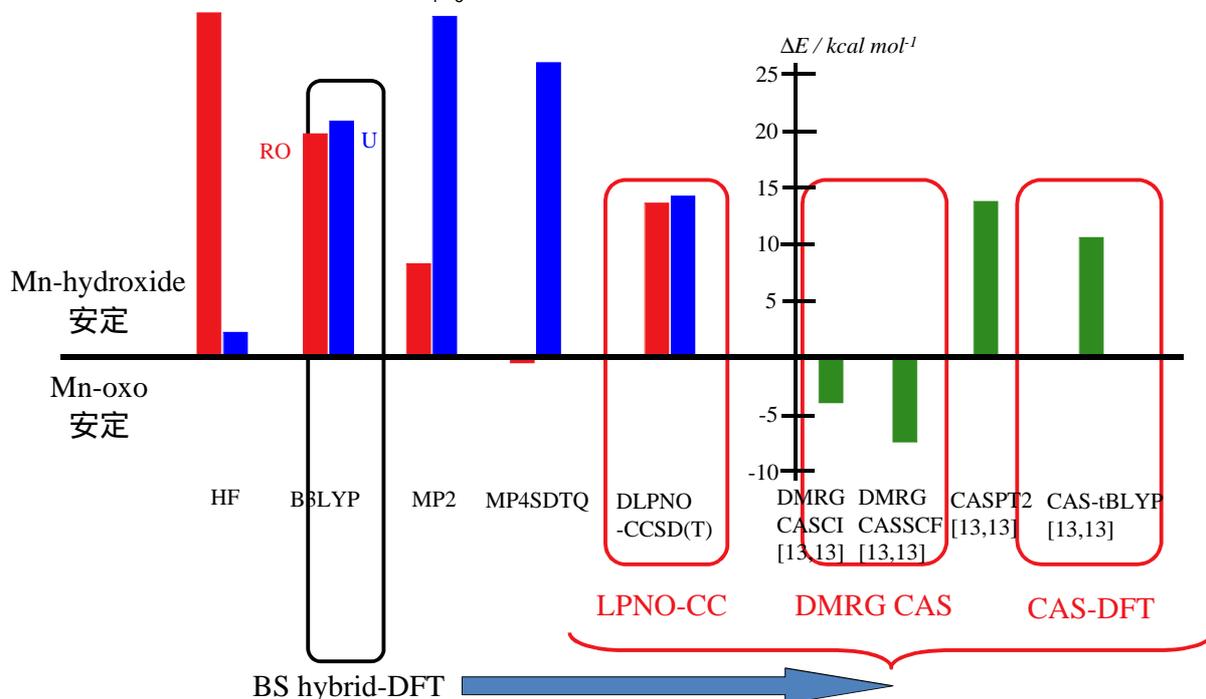


図2 Hybrid-DFT と post-HF(LPNO-CC, DMRG CAS, CAS-DFT) 計算手法での結果

- [1] T. Kawakami et. al., Mol. Phys., 115, 2154-2167 (2017)
- [2] T. Kawakami et. al., Mol. Phys., 115, 2267-2284 (2017)
- [3] T. Kawakami et. al., Chem. Phys. Lett., 705, 85-91 (2018)
- [4] T. Kawakami et. al., J. Comp. Chem., in press