

## azaphenanthrene化合物群の電子特性

熊本大院自然

○山下里佳, 濱本信次, 荒江祥永, 入江亮, 藤本齊

## Electronic properties of azaphenanthrene compounds

○Rika Yamashita, Nobutsugu Hamamoto, Sachie Arae, Ryo Irie, Hitoshi Fujimoto  
Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Japan

**【Abstract】** Azaphenanthrene has five structural isomers depending on the position of a nitrogen atom. All the five derivatives showed a weak absorption band and a relatively intense emission feature around 3.7 eV in the ultraviolet region, which accompanied vibrational structures. The emission profiles were observed as the mirror image of the absorption bands; therefore, the emission would be assigned to fluorescence. The observed spectral features of absorption and emission spectra were well simulated by using the results of the density functional theory calculations. It would be concluded from the calculation results that the nature of the first excited state is strongly affected by the position of the nitrogen atom introduced in a phenanthrene molecular frame.

**【序】** ベンゼン環がジグザグ型に縮環した多環芳香族炭化水素の中で最小の分子である phenanthrene(Phen)は、実験・理論計算の両面から様々な研究がなされている。この Phen に窒素原子を導入することにより、その電子物性が変化することが期待される。Phen の炭素原子 1 個を窒素原子に置換した azaphenanthrene は、窒素原子の位置によって 5 種類の異性体が存在する(Fig. 1)。本研究ではこれらの化合物群に関して、窒素原子の導入による影響及び位置による電子物性の差異を明らかにすることを目的とした。

**【方法 (実験・理論)】** azaphenanthrene 化合物群のうち、市販されていない benzo[*h*]isoquinoline (BhiQ), benzo[*f*]isoquinoline (BfiQ)の 2 種に関して文献[1,2]に従い合成を行った。ブロモメチルピリジン(a)とホウ素酸(b)をパラジウム触媒の存在下で加熱攪拌することにより中間体(c)を合成した。この中間体(c)を、塩基を用いて環化させることにより BfiQ を合成し、カラムクロマトグラフィーにより精製を行った。また、出発原料のピリジン(a)を 3-ブロモ-4-メチルピリジンに変更し、同様の合成法により BhiQ を得た。市販されているものを含め、5 種類の異性体及び Phen の紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルの測定を行った。

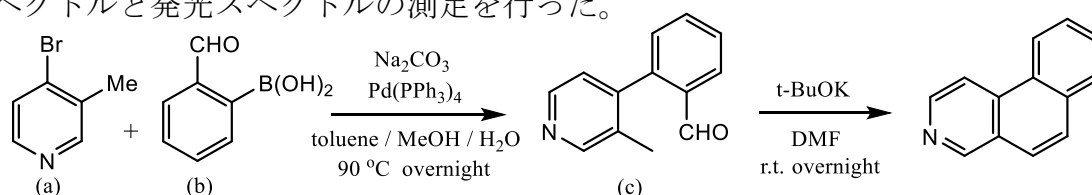
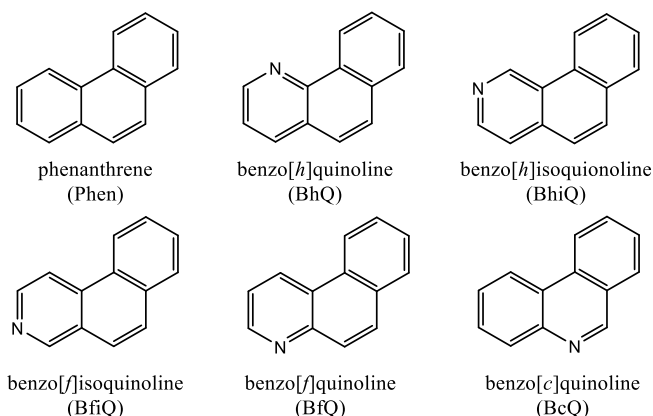
Scheme.1 Synthesis of benzo[*f*]isoquinoline

Fig. 1 Phenanthrene and its aza-derivatives

理論計算において、構造最適化及び振動計算には密度汎関数理論(DFT)法を用い、励起状態計算には時間依存DFT(TD-DFT)法を使用した。計算は(TD)-B3PW91/6-311+G(d)レベルで行った。

**【結果・考察】** 合成を行った2種に関しては両者とも白色粉末が得られ、 $^1\text{H NMR}$ により目的物が合成できていると判断した。

Phen 及び azaphenanthrene 化合物群の紫外可視吸収スペクトル及び発光スペクトルの測定結果を Fig. 2 に示す。基底状態と最低励起一重項状態間の電子遷移に伴う吸収及び発光帯において、いずれの化合物においても明瞭な振動構造が観測された。この振動構造は、0-0 遷移を中心に鏡像関係を成しており、これより観測された発光が蛍光であることを示唆している。Phen と azaphenanthrene では形状が大きく異なっており、これは窒素原子導入に起因すると考えられる。

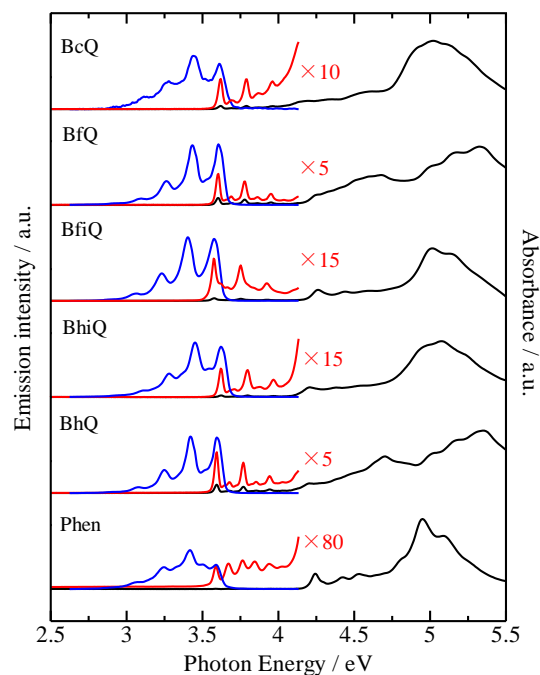
DFT 法及び TD-DFT 法を用いて、励起状態の性質を調べた。Platt は、芳香族化合物の低エネルギー側の励起状態を、その性質の違いによって  $L_a$  及び  $L_b$  と分類している[3]。azaphenanthrene 化合物群は、その分子構造中に quinoline 骨格を有する化合物(Q 型: BhQ, BfQ)、isoquinoline 骨格を有する化合物(IQ 型: BhiQ, BfiQ)、どちらも考えられる化合物(BcQ)の3種類に分類できる。最低励起状態を Platt の記法に従って分類すると、Q 型が  $L_a$ 、IQ 型と BcQ が  $L_b$  となった。この窒素原子の位置による励起状態の違いは、phenanthrene の  $L_a$  及び  $L_b$  励起状態に関与する4つの分子軌道のエネルギーが、窒素原子の導入位置によって変化する様子から説明出来る。

最低励起状態の性質が異なる BfiQ と BfQ の最もエネルギーの低い吸収ピークに現れる振動構造をシミュレートした結果を Fig. 3 に示す。Phen 及び azaphenanthrene 化合物群では、最低励起状態が  $L_a$  であるか  $L_b$  であるかに関わらず、基準振動の基本音が大きく寄与していることが分かった。

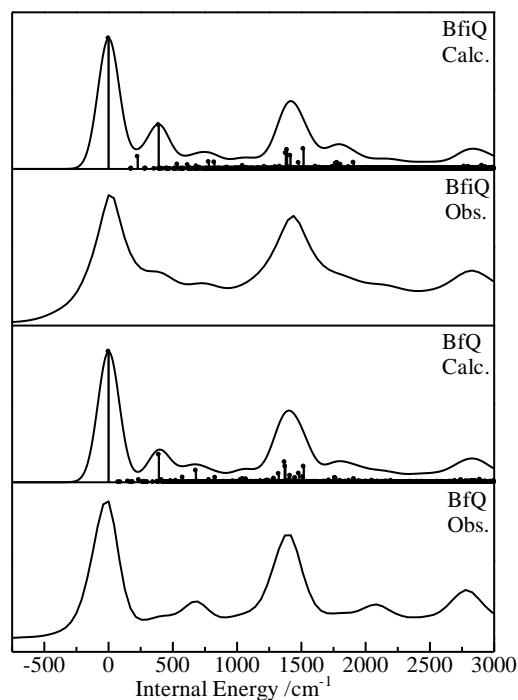
窒素の位置による分子軌道エネルギーの変化や振動構造のシミュレート結果等の詳細については、当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] A. C. Spivey *et al. Org. Lett.* **9**, 891 (2007).
- [2] V. Mamane *et al. Tetrahedron* **64**, 10699 (2008).
- [3] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).



**Fig. 2** Absorption (black and red lines) and emission (blue line) spectra



**Fig. 3** Simulation of vibrational structure for the first electronic transition. The observed absorption spectra are also shown.

## 液晶8CBのネマティック相で流動反転によって 誘起される誘電的なピークおよびエコー

福岡大院理

○古賀政志, 祢宜田啓史

### Dielectric peak and echo induced by a flow inversion in the nematic phase of 8CB.

○Masashi Koga, Keishi Negita

*Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan*

**【Abstract】** Liquid crystal 8CB (4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl) shows phase transitions from isotropic (I) to nematic (N) and then to smectic A ( $S_A$ ) with decrease in temperature. When a shear flow is applied in the N phase the director aligns near the flow direction ( $b^*$  region) just below the N-I transition point. Further decrease in temperature induces a precessional motions of the director about the neural axis, and characteristic regions ( $a$ - $b$ ,  $a_m$ ,  $a_s$ ,  $a_{(c)}$ ,  $a_c$ ) appear. If the shear flow is transiently applied and the dielectric constant is measured, characteristic behavior is observed in each temperature region. Furthermore, if the flow direction is reversed after shear flow is applied, echoes of the precessional motion observed. We will discuss the details of the precessional motion and these echoes, and the relaxation times derived from these characteristic motions.

**【序】** 液晶 8CB は高温から、アイソトロピック(I)相、ネマティック(N)相、スメクティック A( $S_A$ )相と相転移する物質である。ずり流動下での 8CB の構造は、Safinya らの X 線構造解析から明らかにされており [1]、N-I 相転移点直下では、配向角  $\theta = \tan^{-1}(\alpha_2/\alpha_3)$  で director が配向しながら流動する  $b^*$  構造となるが、それ以下の温度領域では、 $\alpha_2/\alpha_3 < 0$  となり流動は不安定となり、様々なずり誘起構造領域( $a$ - $b$ ,  $a_m$ ,  $a_s$ ,  $a_{(c)}$ ,  $a_c$ )が出現する。これまでの研究から、ずり流動を印加した直後に、誘電率の時間依存性を測定すると周期的な時間変化が観測されることや、ずり流動をある時間印加した後に、流動反転させると、エコーが出現することを明らかにしてきた。本発表では、これらの現象の詳細について紹介する。

**【実験】** 試料の 8CB には Aldrich 社製のものを用いた。二重円筒型粘度計の内筒と外筒の間に試料を入れ、内筒を回転させてずり流動を与えた。そして、内筒と外筒のギャップ(1 mm)に発振器(FC1100, Yokogawa)からの低電圧を印加し、その際に試料に流れる電流を抵抗で電圧に変換し、その電圧をロックインアンプ(LI5640, NF)で位相検波して誘電率を求めた。試料温度は、外筒に取り付けたヒーターと熱電対を温度コントローラ(340, Lakeshore)に接続し、制御温度が $\pm 0.01$  K になるようにした。

**【結果・考察】** Fig. 1 は、ずり流動を印加した直後に、誘電率の時間依存性を測定した結果である。I 相では、ずり流動印加による誘電率の変化は見られなかったが、流動配向( $b^*$ )領域では、単調に減少した。更に温度を下げて歳差運動( $a$ - $b$ ,  $a_m$ ,  $a_s$ ,  $a_{(c)}$ ,  $a_c$ )

領域に入ると、特徴的な減衰振動が観測された。これらの温度での減衰振動をフーリエ変換したものが Fig. 2 である。

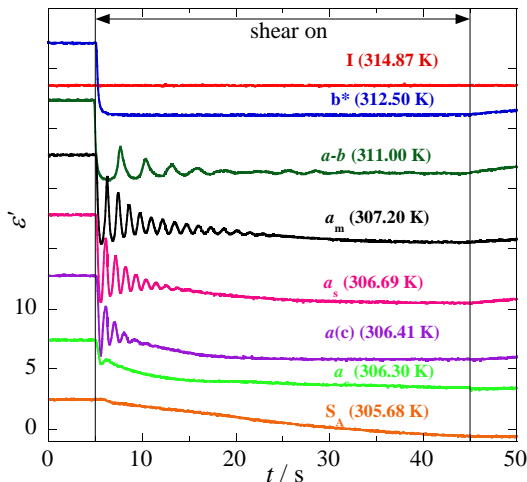


Fig. 1: Time dependence of dielectric constant just after the application of shear flow.

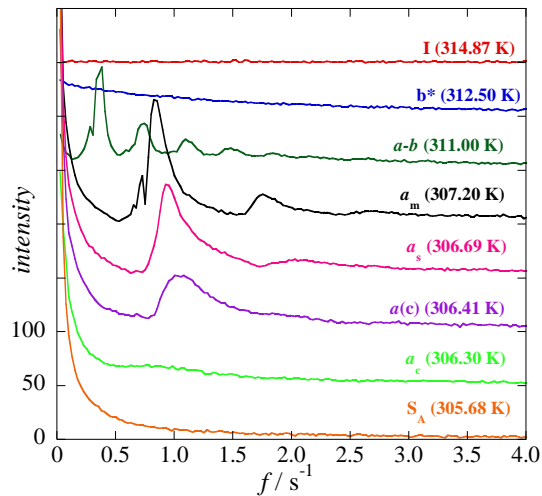


Fig. 2: FT of the time dependence of dielectric constants given in Fig. 1.

この図から明らかなように、減衰振動はいくつかの周波数からなり、非線形なものであることが分かった。これらのピーク周波数が温度とともにどのように変化するかを求めたものが Fig. 3 である。第 1 ピークの周波数は、温度の低下とともに増大するが、 $S_A$ -N 相転移点に近づくと、減少することが分かった。この挙動は、歳差運動の周波数  $\omega_0$  とずり速度  $\dot{\gamma}$  の関係式  $\omega_0 = (d/1 + d^2)\dot{\gamma}$  ( $d = \sqrt{-\alpha_2/\alpha_3^R}$ ,  $\alpha_3^R : T \rightarrow T_{AN}$  による臨界挙動を繰り込んだ Leslie の粘性係数) で説明できるものである。

次に、ずり流動を印加した後に、流動方向を反転させて誘電率を測定したものが Fig. 4 である。 $b^*$  領域では、流動反転にピークが、歳差運動領域の特に  $a-b$  領域では、明瞭なエコーが観測された。そのほかの歳差運動 ( $a_m, a_s, a(c), a_c$ ) 領域では、減衰が大きかったが、反転までの時間を短くすると、エコーが観測された。エコーの緩和時間を求めると、 $T_{AN}$  に近づくと、ほぼ 0 になることが分かった。当日は、これらの結果の詳細を紹介する予定である。

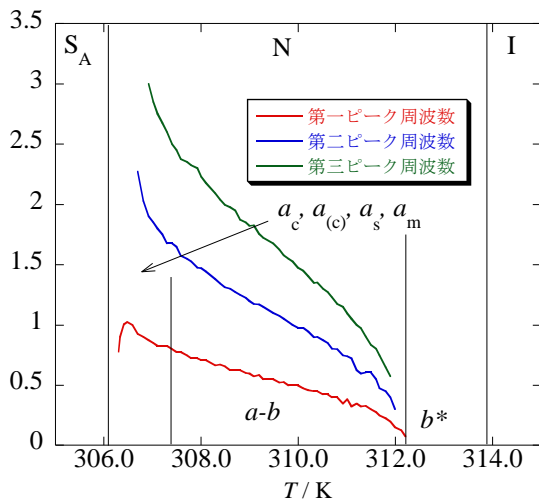


Fig. 3: Temperature dependence of peak frequency.

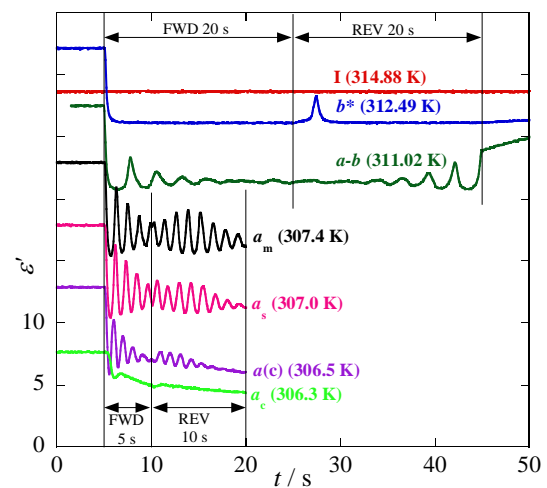


Fig. 4: Time dependence of dielectric constant after inversion of shear flow.

【参考文献】 [1] C. R. Safinya, E. B. Sirota, and R. J. Plano, *Phys. Rev. Lett.* 66, 15 (1991).

2P023

## 逆フォトクロミズムを示すビナフチル架橋型 イミダゾール二量体の色調制御

青学大理工

○米谷 彩, 武藤克也, 阿部二郎

### Color control of negative photochromic binaphthyl-bridged imidazole dimers

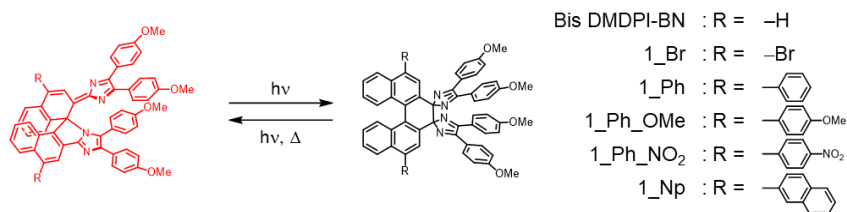
○Aya Kometani, Katsuya Mutoh, Jiro Abe

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

**【Abstract】** The negative photochromism is observed with several photochromic molecules where the absorption spectrum of the compound after irradiation is blue-shifted relative to that before irradiation. The advantages of negative photochromism are switching ability with visible light and deep penetration at the inside of the materials, because the color would fade upon visible light irradiation and it makes the excitation light reaches deeply inside. Therefore, negative photochromism has been paid much attention. We reported that 1,1'-binaphthyl bridged-imidazole dimer shows negative photochromism<sup>[1]</sup>. The thermally stable colored species isomerizes to the colorless species from red-colored species upon exposure to visible light and thermally returns to the original colored species within 20 min at room temperature. Herein, we will report the molecular design of 1,1'-binaphthyl bridged imidazole dimers aiming at the control of the color and thermal back speed of the colored isomers.

**【序】** 熱的に安定な着色体に可視光を照射することで消色体に異性化し、熱または光照射によって再び元の着色体に戻る現象を逆フォトクロミズムという。通常のフォトクロミズムとは異なり、逆フォトクロミズムは光反応によって生成する化合物が消色体であるため、深部まで光反応が進行するという利点を有している。先行研究により、ビナフチル架橋型イミダゾール二量体 (bisDMDPI-BN) は赤色を呈する着色体が熱的に安定であり、可視光を照射することで消色体に異性化することが報告されているが、着色体の色調や消色体の熱戻り速度の制御は行われていない。本研究ではビナフチル架橋型イミダゾール二量体のビナフチル部位に置換基を導入することにより着色体の色調と消色体の熱戻り速度について検討を行った。

**Scheme. 1** Molecular structures of binaphthyl-bridged imidazole dimers.

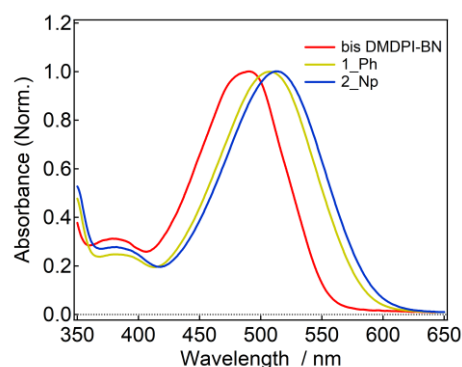


**【方法】** 5種類の誘導体を合成し、分光測定を行った。測定には脱気したベンゼン溶液を用いた。各誘導体の着色体の紫外可視吸収スペクトル測定、及び着色体に可視光（400-700 nm）を照射することで得られる過渡吸収スペクトル測定を行った。

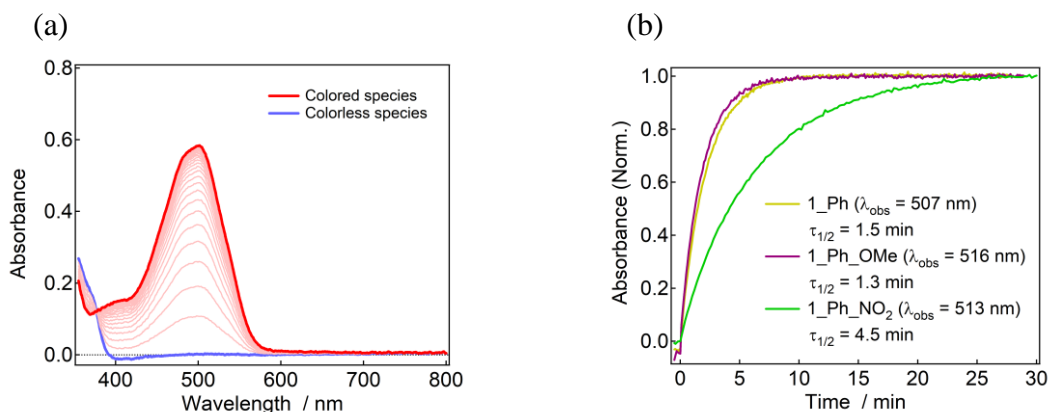
**【結果・考察】** 各誘導体の着色体の紫外可視吸収スペクトル測定の結果より、置換基を導入することで極大吸収波長が変化することが明らかになった。

bisDMDPI-BN、1\_Ph、2\_Npの3種類の誘導体を比較すると芳香環を増やすことで極大吸収波長が長波長シフトした (Fig. 1)。したがって、 $\pi$  共役を拡張させることにより、極大吸収波長が長波長シフトすることが示唆された。また、可視光を照射し、消色体の熱戻り反応について検討した。Fig. 2a に 1\_Br の過渡吸収スペクトルを示す。等吸収点を有することから消色体から着色体への異性化過程を表しているということが明らかになった。等吸収点はすべての誘導体の過渡吸収スペクトルで確認できた。

フェニル基を有する誘導体である 1\_Ph、1\_Ph\_OMe、1\_Ph\_NO<sub>2</sub> の吸光度の回復 (Fig. 2b) から算出した着色体への熱戻り速度を比較すると、1\_Ph に対して 1\_Ph\_OMe の熱戻り速度は速くなったが、1\_Ph\_NO<sub>2</sub> は遅くなった。この結果より、ドナー性の高い置換基を導入することで熱戻り反応は加速し、アクセプター性の高い置換基を導入することで減速することが示唆された。



**Fig. 1** UV-vis absorption spectra of colored species of bisDMDPI-BN, 1\_Ph and 2\_Np at 298 K.



**Fig. 2** (a) Transient absorption spectra of 1\_Br, and (b) time profiles of the transient absorbance of 1\_Ph, 1\_Ph\_OMe and 1\_Ph\_NO<sub>2</sub> excited with visible light (400-700 nm) at 298 K in benzene.

### 【参考文献】

[1] S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3164 (2013).

## カルバゾール-シアノベンゼン誘導体の 励起状態構造ダイナミクスと熱活性化遅延蛍光

<sup>1</sup>九州大・理, <sup>2</sup>東工大・理, <sup>3</sup>九州大・OPERA, <sup>4</sup>JST-ERATO,

<sup>5</sup>京都大・福井謙一記念センター

○西郷将生<sup>1</sup>, 宮田潔志<sup>1</sup>, 田中誠一<sup>2</sup>, 向田達彦<sup>2</sup>,

中野谷一<sup>3,4</sup>, 安達千波矢<sup>3,4</sup>, 佐藤徹<sup>5</sup>, 恩田健<sup>1</sup>

### Correlation between Excited-state Structural Dynamics and Thermally Activated Delayed Fluorescence Properties of Carbazol-benzonitrile Derivatives

○Masaki Saigo<sup>1</sup>, Kiyoshi Miyata<sup>1</sup>, Sei'ichi Tanaka<sup>2</sup>, Tatsuhiko Mukuta<sup>2</sup>,  
Hajime Nakanotani<sup>3,4</sup>, Chihaya Adachi<sup>3,4</sup>, Tohru Sato<sup>5</sup>, Ken Onda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

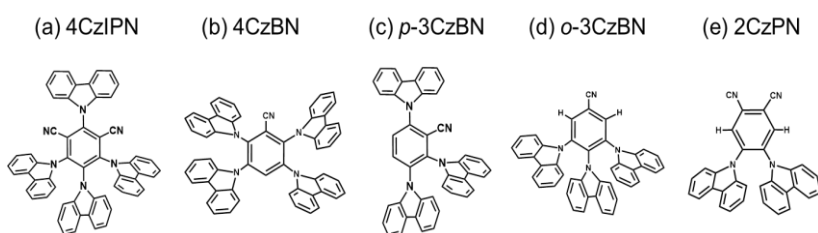
<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>3</sup> OPERA, Kyushu University, Japan, <sup>4</sup>ERATO, Japan Science and Technology Agency, Japan

<sup>5</sup>Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules are gathering attention due to their potential to boost the efficiency of organic light emitting devices without heavy metals. Here, we studied prototypical donor-acceptor type TADF molecules and compared their structural dynamics upon photoexcitation using time-resolved infrared vibrational (TR-IR) spectroscopy. We observed the structural difference in excited states associated with intersystem crossing (ISC) and found the correlation between structural dynamics and TADF activity. TADF active molecules are moderate structural change with ISC. In addition, by analyzing observed TR-IR spectra using quantum chemical calculations, we can obtain the molecular configurations in the excited state. Some TADF molecules changed the structures and orbitals in the excited state when compared to in the ground state.

**【序】**近年、重金属を使わずに有機発光ダイオード (OLED) の高い量子収率を実現できるとして、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 過程を利用した物質の開発が盛んにおこなわれている[1,2]。TADF は生成した励起状態のうち、三重項状態を熱的に励起させる逆項間交差 (RISC) によって一重項励起状態とし、そこから遅れた発光が起こる現象である。本研究では、典型的な TADF 分子であるドナー・アクセプター (D-A) 型のカルバゾール (Cz)・ベンズニトリル (BN) 誘導体 (**Fig. 1**) をとりあげ、時間分解赤外振動分光法 (TR-IR) 及び量子化学計算を用いて励起状態の構造変化に着目した。



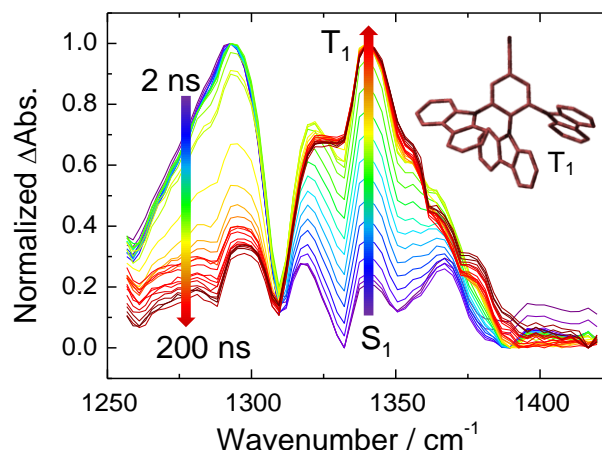
**Fig. 1.** Molecular structures of compounds investigated

た。光励起によって生じる構造変化をこれらの分子について系統的に比較することにより、TADF 活性と項間交差 (ISC) に伴う分子構造の変化の相関を明らかにした。

**【実験】** 測定はフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーおよびナノ秒 Nd:YAG 波長可変レーザーを用いたポンプ・プローブ法により行った[3]。過渡スペクトル測定は、試料を透過したプローブ光を回折格子により分散させた後、MCT素子を用いたリニアアレイ型赤外検出器 (64 チャンネル) により行った。試料は 1 - 3 mM のテトラヒドロフラン溶液で行った。ポンプ光は 355 nm および 400 nm とした。

**【結果・考察】** Fig. 2 にナノ秒領域における *o*-3CzBN の TR-IR スペクトルの時間変化を示す。約 20 ns の時間スケールでスペクトルが変化しており、この時間領域で構造が変化していることを示唆している。また、変化の時定数が初期蛍光の時定数と一致していることから、一重項励起状態 ( $S_1$ ) から三重項励起状態 ( $T_1$ ) への ISC に伴う構造変化であると結論した。この構造変化について、5 つの分子についての結果を Table 1 に示す。TADF 活性な分子は  $S_1$  と  $T_1$  の間の構造変化が小さく、TADF 不活性な分子は構造変化が大きい傾向にあることが明らかになった。

また、量子化学計算も同時に行い、実測のスペクトルを再現した計算結果をもとに、各分子の励起状態 ( $T_1$ ) における分子構造を決定した。この構造をもとに  $T_1$  状態の分子軌道やそこからの電子遷移について明らかにした。*o*-3CzBN について励起状態では Cz 基が大きく BN に対して歪んだ構造をとっており、分子軌道も非局在化していることが分かった。当日は各分子についてスペクトルの時間変化、各スペクトルの振動の帰属や分子構造について詳しく議論する。



**Fig. 2.** Evolutions of TR-IR spectra of *o*-3CzBN after photoexcitation and structural difference between  $S_0$  and  $T_1$ .

**Table 1.** PL characteristics, Rate constants of ISC and RISC,  $\Delta E_{ST}$ , and Structure information

Compound	4CzIPN	4CzBN	<i>p</i> -3CzBN	<i>o</i> -3CzBN	2CzPN
$\Phi_{PL}$ Degassed (%) <sup>(a)</sup>	94	62	14	31	46.5
$k_{ISC}$ ( $\times 10^8$ s <sup>-1</sup> ) <sup>(b)</sup>	0.56	5.7	7.5	0.4	0.21
$k_{RISC}$ ( $\times 10^5$ s <sup>-1</sup> ) <sup>(c)</sup>	20.3	1.8	0.12	0	0.06
$\Delta E_{ST}$ (eV) <sup>(d)</sup>	0.04	0.22	0.22	0.21	0.21
$S_1 \rightarrow T_1$ Structure	Similar	Similar	Similar	Different	Different

<sup>(a)</sup> PLQY[2], <sup>(b,c)</sup> Rate constants of ISC, RISC[2], <sup>(d)</sup> Energy gap between  $S_1$  and  $T_1$ [2]

## 【参考文献】

- [1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature*, **492**, 234-238 (2012).  
 [2] T. Hosokai, H. Matsuzaki, H. Nakanotani, K. Tokumaru, T. Tsutsui, A. Furube, K. Nasu, H. Nomura, M. Yahiro, and C. Adachi, *Sci. Adv.*, **3**, e1603282 (2017).  
 [3] T. Mukuta, N. Fukazawa, K. Murata, A. Inagaki, M. Akita, S. Tanaka, S. Koshihara, and K. Onda, *Inorg. Chem.*, **53**, 2481-2490 (2014).



ジアリールエテン誘導体の開環反応ダイナミクス：  
紫外及び赤外時間分解吸収分光による開環体生成の直接観測

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>青学大院理工

○五月女 光<sup>1</sup>, 岡島 元<sup>2</sup>, 長坂龍洋<sup>1</sup>, 立井佑果<sup>1</sup>, 坂本 章<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

**Cycloreversion Dynamics of a Diarylethene Derivative:  
Direct Observation of Formation of the Open-Ring Isomer Using  
Ultraviolet and Infrared Transient Absorption Spectroscopy**

○Hikaru Sotome<sup>1</sup>, Hajime Okajima<sup>2</sup>, Tatsuhiro Nagasaka<sup>1</sup>, Yuka Tachii<sup>1</sup>, Akira Sakamoto<sup>2</sup>,  
Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

**【Abstract】** Diarylethene (DAE) derivatives undergo a reversible photoisomerization reaction between the open- and closed-ring isomers. To date, we have investigated the cycloreversion (ring-opening) dynamics of DAE derivatives using transient absorption spectroscopy in the visible region, and revealed that the cycloreversion reaction is complete within a few tens picoseconds after photoexcitation.<sup>1,2</sup> In the previous works, however, the reaction dynamics was discussed on the basis of population change of photoexcited closed-ring isomer (reactant), inhibiting direct monitoring of formation of the open-ring isomer (photoproduct). In the present study, we have applied transient absorption spectroscopy in the ultraviolet and infrared regions to the cycloreversion reaction of a DAE derivative in order to directly detect the formation of the open-ring isomer.

**【序】**ジアリールエテン (DAE) 誘導体は、開環体と閉環体の2種類の異性体の中で、Woodward-Hoffmann 則に従う  $6\pi$ 電子環状反応を示す。光異性化に伴う分子物性の変化を利用した電導性や光学特性などの光スイッチング系への応用、また分子の構造変化に起因した巨視的な結晶形状の変化等の光メカニカル材料としても注目を集めている。これまでに我々は可視域の過渡吸収分光法を用い DAE 誘導体の開環反応ダイナミクスを調べ、光励起後数十ピコ秒以内に反応が完結することを明らかにした。しかし、光励起された閉環体のポピュレーションの減少に基づき反応ダイナミクスを議論しており、生成物である開環体の吸収帯が可視域に存在しないため、実際に開環体がいつ生成しているかの直接観測には至っていなかった。そこで本研究では過渡吸収分光の観測範囲を、開環体の吸収帯が存在する紫外域と、開環体と閉環体の吸収の重なりが少ない中赤外域に拡張し、DAE の開環反応における開環体生成の直接観測を行った。

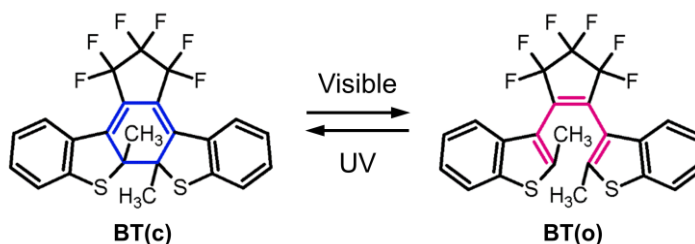


Figure 1. Chemical formula of a diarylethene derivative, BT.

【実験】ベンゾチオフェン骨格をもつ DAE 誘導体 (**BT**, Figure 1) を試料とした。紫外域の過渡吸収測定では、光パラメトリック増幅器 (OPA) の出力 (530 nm, 100 fs) を励起光とした。観測光として、Ti:Sapphire 再生増幅器の出力 (802 nm) を第 2 次高調波に変換した後、CaF<sub>2</sub> 板に集光照射することにより紫外域の広帯域光 (280-400 nm) を得た。赤外域の過渡吸収測定の観測には、OPA 及び DFG 過程により得た中赤外光 (1250-1450 cm<sup>-1</sup>) を用いた。励起光は同様に 530 nm の OPA 出力を用いた。

【結果・考察】Figure 2a に **BT(c)**/*n*-hexane 溶液の紫外域の過渡吸収スペクトルを示す。光励起後 0.1 ps のスペクトルには、基底状態ブリーチング (GSB, 345-370 nm) と励起状態吸収 (ESA, 290-345 nm, 370 nm 以降) が観測された。このうち、320 nm 付近の吸収帯は数ピコ秒の時間スケールでブルーシフトする様子が確認できる。これは振動緩和及び構造緩和に由来すると考えられる。その後、ESA は 22 ps の時定数で減衰し、100 ps で負の信号が残った。この負のバンドは開環反応が起こったことによる閉環体の減少に対応する。

より明瞭に開環体の生成を確認するため、同様の励起波長で時間分解赤外吸収スペクトルを測定した。Figure 2b に **BT(c)**/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液の時間分解赤外吸収スペクトルを示す。遅延時間 0 ps において 1340 cm<sup>-1</sup> に基底状態ブリーチング信号と 1370 cm<sup>-1</sup> 付近に比較的ブロードな励起状態吸収が観測された。その後これらのスペクトルの特徴は数十ピコ秒スケールで減衰し、代わりに開環体に由来する 1280 cm<sup>-1</sup> に新たな吸収ピークが現れた。その後 50 ps 以降で、ブリーチング信号と開環体の吸収が残った。一連の結果は、光励起により S<sub>1</sub> 状態に遷移した **BT(c)** は S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> 円錐交差を介して、22 ps の時定数で生成物である開環体に至ることを示す。講演では、開環反応終了後に起こる異なるコンフォーマー間の平衡化についても詳細に議論する。

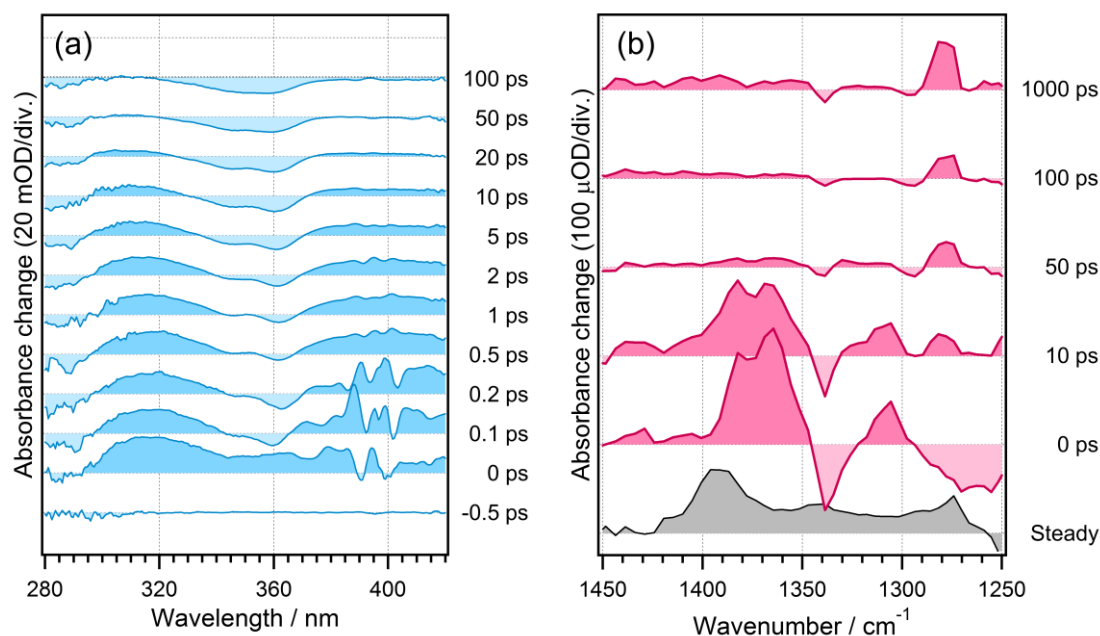


Figure 2. Transient absorption spectra of **BT(c)** excited at 530 nm in the (a) ultraviolet and (b) infrared regions. **BT(c)** was respectively dissolved in *n*-hexane and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### 【参考文献】

- [1] Y. Ishibashi *et al.* *J. Phys. Chem. C* **120**, 1170 (2016).  
 [2] H. Sotome *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17159 (2017).

## ランタノイド化合物における有機配位子から中心金属への エネルギー移動のスイッチング

<sup>1</sup>学習院大学理 <sup>2</sup>バラナシ・ヒンズー大

○榎本大地<sup>1</sup>, Abhineet Verma<sup>2</sup>, Nidhi Dwivedi<sup>2</sup>,  
高屋智久<sup>1</sup>, Sailaja S. Sunkari<sup>2</sup>, Satyen Saha<sup>2</sup>, 岩田耕一<sup>1</sup>

### Switching of energy transfer from organic ligand to central metal in lanthanoid complexes

○Daichi Enomoto<sup>1</sup>, Abhineet Verma<sup>2</sup>, Nidhi Dwivedi<sup>2</sup>, Tomohisa Takaya<sup>1</sup>,  
Sailaja S. Sunkari<sup>2</sup>, Satyen Saha<sup>2</sup>, and Koichi Iwata<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Gakushuin University, Japan*

<sup>2</sup>*Banaras Hindu University, India*

#### 【Abstract】

Emission properties of lanthanide compounds, their large Stokes shifts, short line widths and long lifetimes in particular, are suitable for a wide range of applications including imaging and sensing. However, their absorption in the visible region is weak, because it is caused by the forbidden f-f transition. One of the solution for this difficulty is to coordinate an organic chromophore having a large molar extinction coefficient to the lanthanoid metal. In this study, we study the spectroscopic, properties of four lanthanide compounds, by recording their UV-visible absorption spectra, and visible and near-infrared emission spectra. We discuss the energy transfer process from the organic chromophore to the lanthanoid metal based on the results of the spectroscopic measurements.

#### 【序】

ランタノイドイオン ( $\text{Ln}^{3+}$ ) の f-f 遷移による発光は禁制遷移であり、線幅が狭く寿命が長いという特性を有する。そのため、基礎および応用の両面から  $\text{Ln}^{3+}$  の f-f 遷移による発光に興味が高まっている。大きなストークスシフトおよび比較的長い蛍光寿命を有するランタノイド化合物は、蛍光イメージングおよびセンサーなど、広範囲の用途に適する。しかし、ランタノイド単体にはモル吸光係数が小さいという難点がある。この難点を解消するために、大きなモル吸光係数を有する有機発色団を配位させることが検討されている[1]。本研究では、有機発色団を配位させた6種類のランタノイド化合物の紫外可視吸収スペクトルと可視・近赤外領域での発光スペクトルを測定して、その結果をもとに有機配位子の構造の小さな差異が有機発色団から中心ランタノイド金属へのエネルギー移動の効率にどのような影響を与えるかを検討した。

## 【実験方法】

チタンサファイア再生増幅器から出力光を光パラメトリック増幅器 (OPA) に導入して、波長 365 nm でパルス幅 100 fs の光パルスに変換した。この光パルスを励起光として測定試料のメタノール溶液に照射した。試料からの発光を分光器で分散させて InGaAs アレイ検出器でマルチチャンネル検出した。

## 【結果・考察】

6 種類あるランタノイド化合物のうち、配位子の R としてエチル基をもつ 3 種類では可視領域で配位子からの強い蛍光を観測した。R としてメチル基をもつ 3 種類ではこの蛍光の強度が小さかった。さらに Tb-Me では特徴的なランタノイドの発光を可視領域で観測した。近赤外領域では、Nd-Me と Nd-Et でランタノイドの発光を観測した。Nd-Me では発光強度が特に大きかった。Nd-Me では配位子から中心ランタノイドへ効率よくエネルギーが移動していることが示唆される。Tb-Me でもランタノイドからの特徴的な発光を観測できたことから、配位子の R がメチル基の場合、配位子からランタノイドへのエネルギー移動がエチル基の場合よりも高効率で行われていることが示唆される。

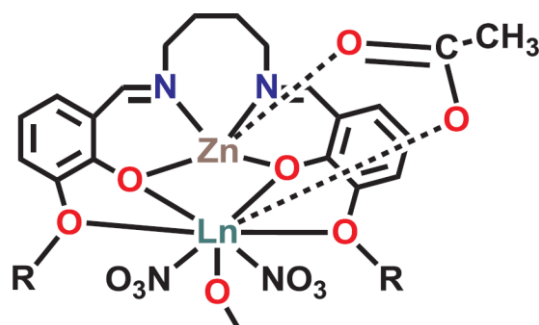


Fig. 1. Structure of sample compounds.

Table 1. Combination of ligand and lanthanoid

	R	
Ln	Methyl	Ethyl
Tb	Tb-Me	Tb-Et
Er	Er-Me	Er-Et
Nd	Nd-Me	Nd-Et

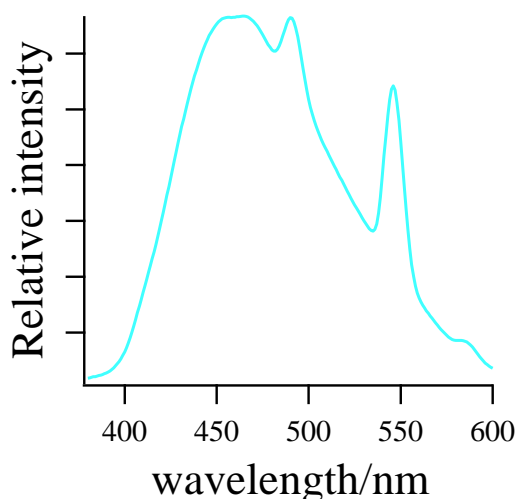


Fig. 2. Visible emission spectrum of Tb-Me.

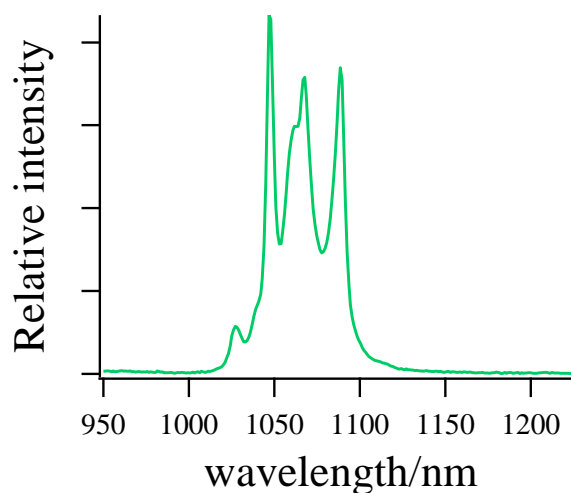


Fig. 3 Near IR emission spectrum of Nd-Me.

## 【参考文献】

[1] N. Dwivedi, S.K. Panja, A. Verma, T. Takaya, K. Iwata, S.S. Sunkari, S. Saha, *J. Luminesc.* **192**, 156 (2017).

## リン脂質・ミセル型界面活性剤からなる 二成分系脂質膜の膜粘度評価

<sup>1</sup>学習院大理  
○高門輝<sup>1</sup>, 岩田耕一<sup>1</sup>

### Viscosity of the lipid bilayer consisting of phospholipid and micellar detergent

○Akira Takakado<sup>1</sup>, Koichi Iwata<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Department of Chemistry, Gakushuin University, Japan

#### 【Abstract】

We investigated the viscosity of the lipid bilayer consists of phospholipid and micellar detergent. To investigate the fluidity of liposomes, we performed the time-resolved fluorescence spectroscopy. Since the fluorescence lifetime of the probe molecule embedded into liposomes reflects viscosity of the lipid bilayer, we can assess the fluidity of liposomes by the time-resolved fluorescence spectroscopy. In this study, we investigated hybrid liposome, which consists of vesicular phospholipids and micellar detergents. Hybrid liposomes are expected to be a cancer treatment drug, and its fluidity is supposed to be responsible for the efficiency as a drug.

To evaluate the viscosity of hybrid liposomes, we measured the fluorescence lifetime of the probe molecule (*trans*-4-hydroxystilbene). We found that the lifetime of the probe molecule embedded into the hybrid liposome is shorter than that is embedded into the single component liposome, which contains phospholipid only. This result indicates that the hybrid liposome has smaller viscosity. From the time-resolved fluorescence measurements, we will discuss the fluidity of multi-components liposomes.

#### 【序】

近年、脂質膜の「柔らかさ」、「流動性」といった性質が注目を集めている。ひとつの例として、癌細胞が正常細胞よりも大きな膜流動性を持つことに着目して、選択的に癌細胞を破壊する薬剤（ハイブリッドリポソーム）が挙げられる。ハイブリッドリポソームは二種類の界面活性剤（脂質）分子で構成された球状の脂質二重膜（リポソーム）であり、細胞膜と融合することによりアポトーシスを促し細胞を破壊する。このとき、より流動性の高い細胞（癌細胞）はハイブリッドリポソームと融合しやすく、破壊されやすい。またハイブリッドリポソームの中でも流動性の高いものは制癌効果が高いという相関もみられている [1, 2, 3]。

このように膜の「柔らかさ」は製薬分野においても重要なトピックであり、これまで研究が行われてきた。こうした分子の研究においては脂質膜の性質を定量的に測定する手法が不可欠である。本研究では二成分系

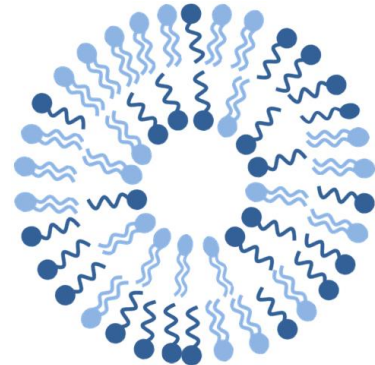


Fig. 1. Structure of hybrid liposome

膜中に蛍光プローブ分子を挿入し、蛍光時間分解測定を行うことにより脂質膜の膜流動性の評価を行った。

### 【方法】

二種類の界面活性剤（リン脂質）分子および蛍光プローブ分子（*trans*-4-hydroxystilbene）を含む脂質膜の合成を行い、蛍光時間分解測定を行った。発表者の所属する研究室では脂質膜中に挿入したスチルベン分子の蛍光寿命および回転緩和速度を検出することによる膜粘度の測定に成功している。スチルベン分子の蛍光寿命は分子近傍の膜環境を反映しており、膜粘度との相関がみられる[4]。本研究ではこの手法を用いることにより二成分系脂質膜の膜流動性の評価を行った。

### 【試料調整】

構成分子を5%グルコース水溶液に溶解させた後、超音波処理を行い、100 nm 径の膜を通すことでリポソーム脂質二重膜の合成を行った。

### 【測定条件】

- ・励起光波長：320 nm
- ・検出波長域：320 – 590 nm
- ・蛍光寿命測定範囲：<10 ns

### 【結果・考察】

炭素鎖長  $n = 14$  のリン脂質 DMPC (1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine) と界面活性剤 Tween20 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate) を構成分子とするハイブリッドリポソームに蛍光プローブ分子 *trans*-4-hydroxystilbene を組み込み、蛍光寿命測定を行った。DMPC

単一成分で構成されたリポソームについては以前に同様の測定が行われており、二つの蛍光寿命成分を持つことが分かっている[4]。今回、10 mol% の Tween20 を混合した脂質膜について測定を行ったところ、単一成分系膜と同様に二つの蛍光寿命成分が観測されたが、これらの蛍光寿命は DMPC 単一成分膜系と比べて 20 % 程度の減少がみられた。スチルベン分子の蛍光寿命は膜の局所的な粘度を反映していると考えられており、蛍光寿命の減少は膜の流動性の増加と対応していると考えられる。界面活性剤 Tween20 の添加により膜流動性が増加していることが明らかとなった。こうした高い流動性がハイブリッドリポソームの薬剤としての機能に関係していると考えられる。このような測定により多成分系脂質膜の膜流動性と機能について議論する。

### 【参考文献】

- [1] Komizu, Y. et al. Bioorganic Med. Chem. Lett. 2006, 16, 6131–6134.
- [2] Komizu, Y. et al. ACS Med. Chem. Lett. 2011, 2, 275–279.
- [3] 上岡龍一 et al. 生物物理 2014, 54, 5-10
- [4] Nojima, Y.; Iwata, K. J. Phys. Chem. B 2014, 118, 8631–8641.

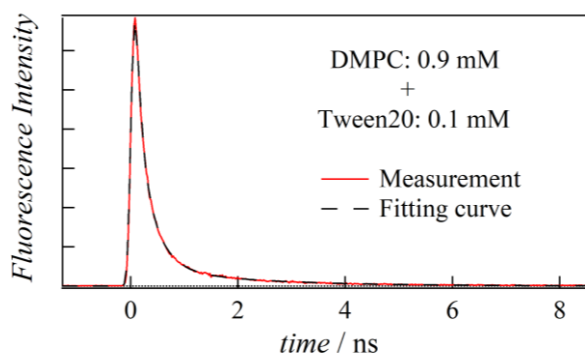


Fig. 2. Time-dependence of fluorescence intensity

## キラルな配位高分子Labtbの合成およびキラリティの可視化

<sup>1</sup>九大院工, <sup>2</sup>九大CMS, <sup>3</sup>分子研

○山田鉄兵<sup>1,2</sup>, 江口稔季<sup>1</sup>, 成島哲也<sup>3</sup>, 君塚信夫<sup>1,2</sup>

### Synthesis of a Chiral Metal-Organic Framework, Labtb and the Visualization of Its Enantiomer Excess

○Teppei Yamada<sup>1,2</sup>, Toshiki Eguchi<sup>1</sup>, Tetsuya Narushima<sup>3</sup>, Nobuo Kimizuka<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> Center for Molecular Systems, Kyushu University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science, Japan

**【Abstract】** A microporous, robust and chiral metal–organic framework (MOF) crystalline particles were synthesized and its enantiomer excess (e.e.) in particle-level was visualized by circular dichroism (CD) imaging. Labtb was selected because of its thermal and chemical robustness and chiral space group, while it had been obtained as a racemic conglomerate previously. In the manuscript, enantioselective synthesis of Labtb was achieved by using a complex of lanthanum and homochiral phenylalanine as a precursor. Strong circular dichroism signal of methyl orange was observed by introducing it into the chiral Labtb. The particle-level e.e. of the chiral Labtb was estimated by microscopic CD observation, and high e.e. was obtained.

**【序】** 分子のキラリティの認識は、生体分子など、様々な場面で重要である。キラル配位高分子 (Chiral metal-organic frameworks, CMOF) は、ナノスケールの空間を有しており、ゲスト分子との間の多点相互作用を用いることでキラリティの認識が可能であると考えられるため、近年注目を集める。

CMOF を合成するには二つの方法がある。ひとつめはキラルな有機配位子を用いて MOF を合成する方法で、片方のエナンチオマーを選択的に合成できるというメリットがある。しかし配位子の有機合成ステップが必要である点や、有機分子上の不斉点が高温でラセミ化する可能性がある点に課題がある。

二つ目は (アキラルな) 配位子と、金属イオンとの配位方向にキラリティを導入する方法である。この方法では単純なアミノ酸などのキラル指向剤を用いて、左右のエナンチオマーの比率を制御する。複雑な有機合成反応を必要としないというメリットがあるが、これまでは化学的に安定性の低い CMOF しか報告されていない。

二つ目の方法で不安定な MOF しか得られていない理由を以下に考察する。この方法では、エナンチオマー過剰率の定量のために、多数の単結晶に対して結晶構造解析を行い Flack パラメータを評価する。そのため結晶性の高い MOF を用いる必要がある。ところが一般に、MOF の結晶性は結晶成長時の溶解–沈殿平衡に依存するため、結晶性が良い MOF は溶媒に対してある程度の溶解性がある。そのため、必然的に化学的に不安定な CMOF しか得られていなかった。

以上の理由により、これまで化学的・熱的に安定な CMOF は得られていなかった。本発表では Labtb に焦点を当てた。Labtb (H<sub>3</sub>btb = トリメシン酸) は、熱およびアンモニアなどの化学物質に対して非常に安定であり、さらにキラル空間群 R32 を有

するが、これまではラセミ混合物として得られていた。我々は La とフェニルアラニンの錯体を前駆体として Labtb を合成することで、キラリティを誘起した。

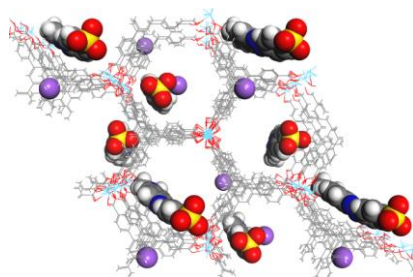
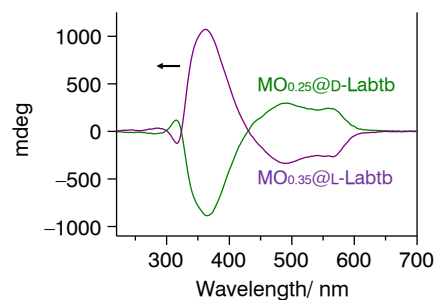
また得られた Labtb のエナンチオマー過剰率を評価するため、メチルオレンジを Labtb の細孔に導入し、その誘起 CD を CD 顕微鏡で観測した。

**【実験】** 硝酸ランタン 6 水和物と L-または D-フェニルアラニン (Phe) とをメタノールと水の混合溶媒中で反応させることで、La-Phe 錯体を粉末として得た。この粉末とトリメシン酸とを、DMF、メタノールおよび水の混合溶媒中で反応させることで Labtb 錯体を得た。以降 L-または D-Phe を用いて合成したものを、それぞれ L-または D-Labtb と呼ぶ。得られた配位高分子は水、メタノールで洗浄し、130 °C で乾燥させたのち、デカンテーション法で粗大粒子を取り除いた。

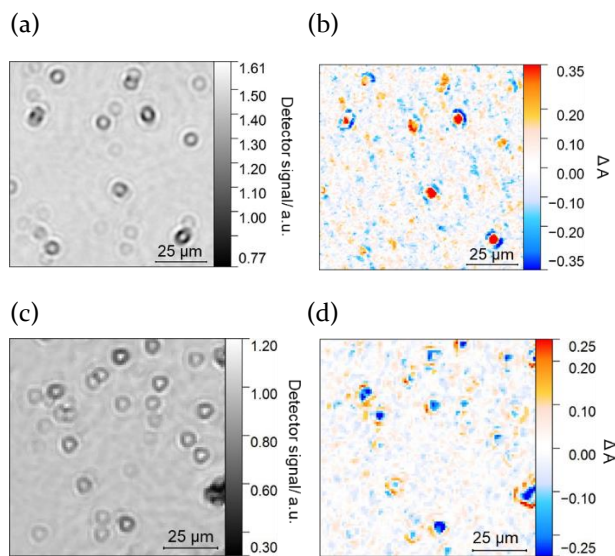
得られた L-および D-Labtb をメチルオレンジの水溶液に浸漬することでメチルオレンジを導入した。得られた微結晶粉末をスライドガラスに分散し、CD イメージング法により観測することで、微結晶粉末のキラリティを評価した。

**【結果及び考察】** 得られた D-および L-Labtb から 300 nm 付近に 120 mdeg 程度の強い CD シグナルを観測し、キラルな配位高分子が得られていることがわかった。この Labtb にメチルオレンジを導入した。以下 MO@Labtb と呼ぶ。元素分析および TG 測定から、L-および D-Labtb には、それぞれ 0.35 および 0.25 等量のメチルオレンジが吸着していると見積もられた。このメチルオレンジを吸着した Labtb は、Fig. 1 に示すように 360 nm 付近に、1000 mdeg 程度の極めて強い誘起 CD シグナルが観測された。メチルオレンジ分子はアキラルであるが、Labtb に吸着することで、Fig. 1 に示すように細孔の配位子及び金属イオンとの相互作用が生じることで CD が誘起されたと考えられる。

得られた MO@Labtb の粉末微結晶の CD シグナルをマッピングした結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a)および Fig. 2(c) には顕微鏡画像を示す。それぞれの同一視野で CD マッピング測定を行った結果を Fig. 2(b)および Fig. 2(d)に示す。粉末結晶の存在するところに CD シグナルが観測されており、また Fig. 2(b)では正の、Fig. 2(d)では負のシグナルが観測されていることから、個々の結晶粉末の CD シグナルの観測に成功したと考えられる。またこの粉末のシグナルを数えることで、MO<sub>0.25</sub>@d-Labtb では約 95%、MO<sub>0.35</sub>@l-Labtb では約 77% の、粒子単位のエナンチオマー過剰率が存在していることがわかった。



**Figure 1.** (Top) DR-CD spectra of MO<sub>0.25</sub>@D-Labtb and MO<sub>0.35</sub>@L-Labtb. (Bottom) calculated structure of MO@Labtb.



**Figure 2.** Results of CD imaging. Microscope imaging of (a) MO<sub>0.25</sub>@D-Labtb and (c) MO<sub>0.35</sub>@L-Labtb. (b) and (d) are corresponding CD images of (a) and (c), respectively.  $\lambda = 400$  nm.



## カチオン性スピロピランを含む塩の光異性化と結晶構造

<sup>1</sup>市立山口東理大院工, <sup>2</sup>市立山口東理大工

○阿孫 壮大<sup>1</sup>, 竹林 潤一郎<sup>2</sup>, 舟浴 佑典<sup>2</sup>, 井口 眞<sup>2</sup>

### Crystal Structure and Photochromic Behavior of Salts Containing Cationic Spiropyran

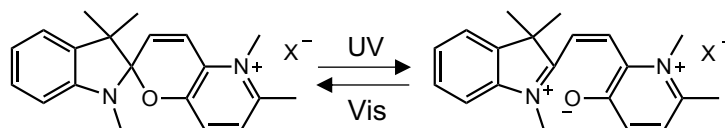
○Morihiro Ason<sup>1</sup>, Jun-ichiro Takebayashi<sup>2</sup>, Yusuke Funasako<sup>2</sup>, Makoto Inokuchi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of Engineering, Sanyo-Onoda City University,

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University,

**【Abstract】** Spiropyrans are photochromic molecules, and they usually show photochromism in solution. However, some salts containing spiropyrans show crystalline-state photochromism. To elucidate the photochromic behavior of the salts containing cationic spiropyran, ten salts with various anions were prepared and their crystal structures were determined. For these salts, the voids under the pyridinium ring were determined. The photochromism in the solid phase was quantitatively evaluated.

**【序】** 代表的なフォトクロミック分子であるスピロピランは、通常溶液中でのみ光異性化し、スピロピラン (SP) 型とメロシアニン (MC) 型の間で構造が変化する。一方、カチオン性スピロピランを含む塩[PSP]X



X = I\*, NO<sub>3</sub>, SCN\*, BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, OTf, CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>, FSA, BPh<sub>4</sub>\*

**Fig. 1.** Photoisomerization of [PSP]X used in this study.

Photochromic salts are indicated by asterisk.

には結晶状態でも光異性化を示すものがある。例えば、[PSP]I は SP 骨格から MC 骨格に光異性化する際に、インドリン環が 4.8° の面内移動、ピリジニウム環が 11.2° の面外移動を起こすことが知られている<sup>[1]</sup>。また、I 塩の単結晶 X 線構造解析から、カチオンのピリジニウム環の下部にアニオンが位置していることが知られており、異性化の際にはピリジニウム環の面外移動がより重要である。これまで当研究室では、アニオンサイズを系統的に変化させた[PSP]X 塩を合成し、光異性化との関連を明らかにしてきた<sup>[2]</sup>。本研究では、この系について、より詳細な知見を得るために、過去に報告したアニオンを含む合計 10 種類の塩 (Fig. 1) を合成し、単結晶 X 線構造解析から結晶中での集合状態を調べた。また、ピリジニウム環下部の空隙の大きさと、固相状態での光異性化の関係を考察した。

### 【実験】

文献に従って合成した[PSP]I を原料とし、対応するアニオンを含む金属塩とのメタセシス反応により目的の塩を得た。徐冷法、蒸発法、拡散法により単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行った。また、紫外光 (350 nm) 照射時の色変化と応答性を目視で観察した。

## 【結果・考察】

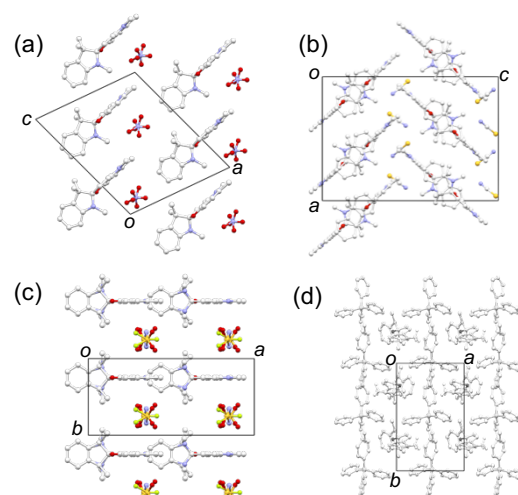
得られた 10 種の単結晶はいずれも黄色であった。溶液中では全ての塩がフォトクロミズムを示したが、結晶状態では  $X = I$ ,  $SCN$ ,  $BPh_4$  のみが紫外光によって黄色から紫色に変化した。つまり、フォトクロミズムの可否は、単純なアニオンサイズで決まっていなかったことが分かった。そこで、より詳細な構造的知見を得るため、単結晶 X 線構造解析を行った。 $X = BPh_4$  を除く全ての塩について、カチオンのピリジニウム環とアニオンが一軸方向に交互に積層した構造が見られた (Fig. 2)。 $X = NO_3$ ,  $ClO_4$  の空間群は  $P2_1/c$  であり、 $X = SCN$  は  $Pca2_1$ 、 $X = FSA$  は  $Pnma$  であった。その他の塩は、 $P2_1/n$

であった。また、ピリジニウム環と最接近アニオンとの距離 ( $Py_{plane}-Anion$ )に着目すると、 $3.2 \text{ \AA}$  程度より長い結晶がフォトクロミズムを示した。このことは、序で述べたように、スピロピランの光異性化には分子構造の変化が伴うため、結晶状態でのフォトクロミズムには、空間が必要であることを示唆している。

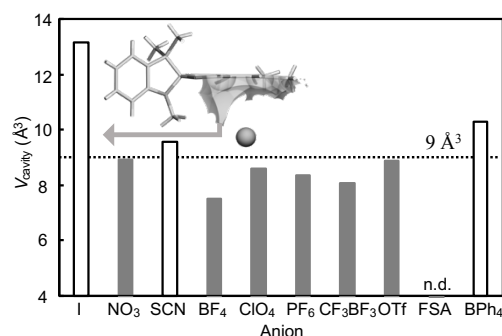
上述の結果を踏まえて、光異性化に最も寄与すると考えられるピリジニウム環下部の空隙に着目して、その体積 ( $V_{cavity}$ ) を SV/Cavity プログラム<sup>[3]</sup>によって求めた (Fig. 3)。ここで、 $V_{cavity}$  は、ピリジニウム環の周囲の空間を隣接するアニオンと PSP 分子の各原子がファンデルワールス半径+  $1.2 \text{ \AA}$  の球で切り取った残りの空間の体積である。その結果、光異性化を示す  $X = I$ ,  $SCN$ ,  $BPh_4$  の  $V_{cavity}$  が  $9.59 \text{ \AA}^3$  よりも大きく、示さない塩は  $8.91 \text{ \AA}^3$  よりも小さいことが分かった。 $X = FSA$  は、アニオンの disorder が激しいため  $V_{cavity}$  は検討の対象外とした。以上のことから、結晶状態でのフォトクロミズムの閾値は  $9 \text{ \AA}^3$  付近であり、構造変化に必要な空隙をもつ塩が光異性化を示していることが明らかとなった。結晶中での光異性化はアニオンサイズには依存しておらず、ピリジニウム環下部の空隙の大きさが光異性化の指標となることを見出した。

## 【参考文献】

- [1] P. Naumov, P. Yu, K. Sakurai, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 5810–5814.
- [2] 竹林潤一郎、舟浴佑典、井口眞、日本化学会第 97 春季年会, 1PA-037 (2017).
- [3] Y. Ohashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5805.



**Fig. 2.** The packing diagram of [PSP]X. (a)  $X = NO_3$ , (b)  $X = SCN$ , (c)  $X = FSA$ , and (d)  $X = BPh_4$ .



**Fig. 3.** The void volumes under the pyridinium ring of [PSP]X.

## 導電性2次元MOFの磁気特性評価

<sup>1</sup>名大院理, <sup>2</sup>名大物国セ, <sup>3</sup>兵庫県大院物質理  
○三角勇氣<sup>1</sup>, 張中岳<sup>2</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1</sup>, 山口明<sup>3</sup>, 松下琢<sup>1</sup>, 和田信雄<sup>1</sup>

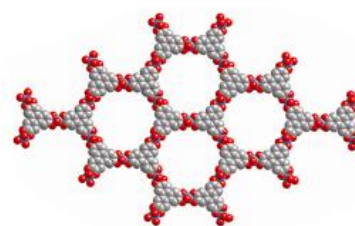
### Magnetic properties of conductive two-dimensional MOFs

○Yuki Misumi<sup>1</sup>, Zhongyue Zhang<sup>2</sup>, Kunio Awaga<sup>1</sup>,  
Akira Yamaguchi<sup>3</sup>, Taku Matsushita<sup>1</sup>, Nobuo Wada<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Nagoya University, Japan  
<sup>2</sup> Research Center for Materials Science, Nagoya University, Japan  
<sup>3</sup> Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan

**【Abstract】** Metal-organic frameworks (MOFs) is a series of porous materials that are composed of metal ions and bridging organic ligands. Recently, two-dimensional (2D) conductive MOFs, with extended conjugated structures and high conductivities, have been developed. In this work, we carried out the magnetic measurements on a series of 2D conductive MOFs, M-CAT-1 with M = Co, Ni, and Cu. The temperature dependent magnetic susceptibilities of these materials suggested their paramagnetic behavior that followed Curie-Weiss law, which were consistent with their spin configurations, Co<sup>2+</sup> (S = 3/2), Ni<sup>2+</sup> (S = 1), and Cu<sup>2+</sup> (S = 1/2). It was also found that these three compounds were EPR active even at room temperature. This phenomenon probably arises from the radical state of HHTP in these MOFs. The temperature-variable EPR spectrum indicated a strong temperature dependency of the signal shapes and g-factors. We will also discuss about the results of magnetic susceptibility measurements of M-CAT-1 at ultra low temperature, and the magnetic properties of other isostructural conductive 2D MOFs, such as M-HITP.

**【序】** Metal-Organic Framework (MOF) は金属イオンと有機配位子が相互作用することで形成される多孔性物質で、金属イオンと配位子を変えることで興味深い性質が現れ、機能性材料として様々な研究がなされている。その中でも、広がったπ共役系を持ち、一般的なMOFよりも高い伝導度を示す導電性2次元(2D)MOFが、近年関心を集めている[1]。導電性2DMOFとして、配位子に2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (HHTP)を用いているM-CAT-1 (M = Co, Ni, Cu)が知られている[2]。M-CAT-1は、Fig. 1に示すような2次元的に広がったハニカム構造を有し、Cu-CAT-1はこの2次元層がslipped-parallel型に積層した構造をとる。Co-CAT-1とNi-CAT-1では、Fig. 1に示した2次元構造と、M<sub>3</sub>(HHTP)(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>をユニットとして形成される2次元層の2種類が交互積層している。

M-CAT-1では、配位子のHHTPが+2価の金属中心とチャージバランスを保とうとした場合、酸化されてラジカルが生じると考えられている。このラジカルと、遷移金属中心が何らかの磁気的な相互作用を起こすことが期待されるが、詳細な磁気特性は調



**Fig. 1.** The extended honeycomb layer of M-CAT-1[2]

べられていない。そこで本研究では、M-CAT-1 の磁気特性を調べることにした。

**【方法 (実験・理論)】** 報告されている方法に従って、水熱合成法により M-CAT-1 を合成し、PXRD と IR を用いて同定した[2]。磁気特性の評価には、2-300K までの範囲での SQUID 磁気測定と EPR を用いた。

**【結果・考察】** SQUID による磁化率測定より、すべての系で、高温域では Curie-Weiss 常磁性的な挙動が確認できた (Fig. 2)。また、温度を下げるにつれて  $\chi_p T$  値が減少する反強磁性的な挙動が確認できた。測定結果より Co、Ni、Cu いずれにおいても金属イオンは+2 価の高スピン配置にあることが予想される。その中でも Ni-CAT-1 においては、3K 以下で  $\chi_p T$  値が上昇に転じ、何らかの異常が超低温域にあることが示唆された。

室温での EPR 測定結果より、Co、Ni、Cu いずれの M-CAT-1 でもシグナルが観測された。一般的に、遷移金属錯体の EPR シグナルが室温で観測されることは珍しいが、M-CAT-1 の場合は、金属中心と HHTP に生じた有機ラジカルとの交換相互作用により観測されたと考えられる。温度依存 EPR 測定より、Co-CAT-1 と Ni-CAT-1 では、温度によって  $g$  値とシグナルの概形が変化していることが分かった (Fig. 3)。これは温度によって配位子に生じたラジカルと金属中心間の相互作用が変化したためだと考えられる。なお当日は、M-CAT-1 の超低温域までの磁化率測定結果と、Cu-CAT-1 と同様の構造を持ち、配位子のヘテロ原子のみが異なる  $M_3(\text{HITP})_2$  ( HITP: 2,3,6,7,10,11-hexaminothriphenylene) の磁気特性も報告する予定である。

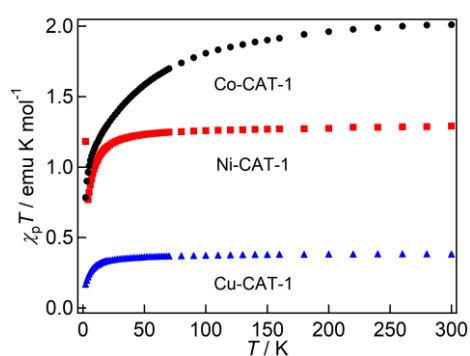


Fig. 2.  $\chi_p T$ - $T$  plot of M-CAT-1

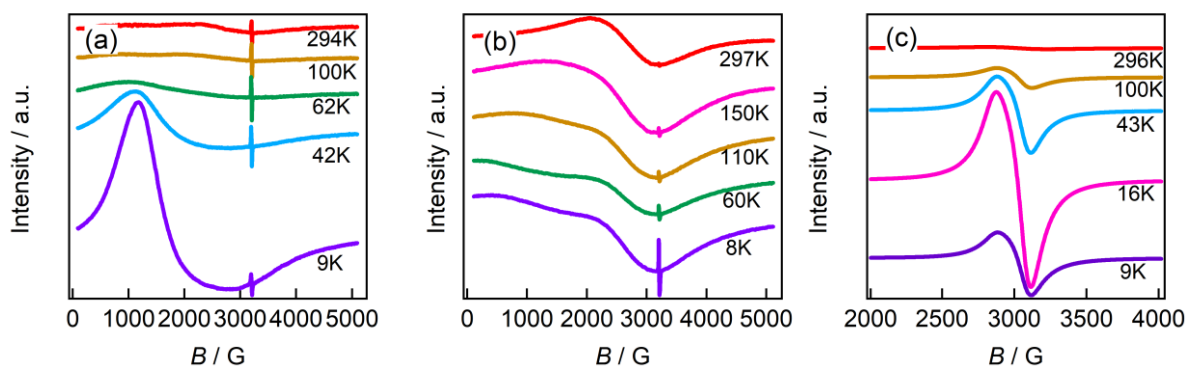


Fig. 3. Temperature dependent EPR of (a) Co-CAT-1 (b) Ni-CAT-1 (c) Cu-CAT-1

### 【参考文献】

- [1] Sun, L.; et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566.
- [2] Hmadeh, M.; et al., *Chem. Mater.* **2012**, *24* (18), 3511.

## 分子動力学法を用いたイミダゾール有機酸複合体の プロトン伝導に関する研究

<sup>1</sup>金沢大院・自然, <sup>2</sup>金沢大・新学術

○末武鋭也<sup>1</sup>, 杉澤宏樹<sup>1</sup>, 井田朋智<sup>1</sup>, 水野元博<sup>1,2</sup>

### Proton Conduction of Imidazole Mixed with Organic Acid Using Molecular Dynamics Simulation

○Toshiya Suetake<sup>1</sup>, Hiroki Sugisawa<sup>1</sup>, Tomonori Ida<sup>1</sup>, Motohiro Mizuno<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

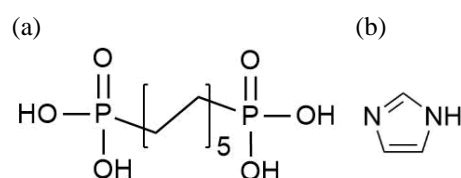
<sup>2</sup> Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa Univ.

**【Abstract】** Organic acid impregnated with imidazole (Im) are promising composite materials for next-generation fuel cells due to their high electrical conductivity at temperature ranges (100-200 °C) where water evaporates. In order to develop materials with high proton conductivity, it is important to have an understanding of the mechanism by which protons conduct within these materials. In general, proton conduction by imidazole molecules is thought to occur through the Grotthuss proton-hopping mechanism. However, this mechanism does not consider the effects of molecular motion. Thus, to elucidate the mechanism of proton conductivity, we must use methods which probe dynamic behavior. Molecular Dynamics (MD) simulation can easily track molecular motion of Im molecules with fs-ps resolution which is difficult to confirm through experimental approaches. Therefore, in this study, we examine the influence of the mobility of Im molecules on the mechanism of proton conduction by using MD simulation.

**【序】** 次世代の燃料電池の開発において、水が使用できない高温領域で高いプロトン伝導性を示すイミダゾール(Im)と有機酸の複合体が注目を集めている。その一例として、Im とデシルジホスホン酸(DDPA)の複合体結晶(図 1)は、DDPA 分子に対する Im 分子の当量増加により、1:2 当量、117°C で  $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と高いプロトン伝導性を示すことが報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、当量変化とプロトン伝導性の変化との関連性は未だ明らかになっていない。

分子動力学(MD)法は、分子運動や局所構造を解析することにより、プロトン伝導性を議論することができる数値的手法として、様々な Im と有機酸の複合体に用いられてきた<sup>[2]</sup>。本研究では、DDPA と Im の複合体に注目し、MD 法を用いて Im 分子の局所構造と分子運動を解析することにより、DDPA 分子に対する Im 分子の当量変化とプロトン伝導性との関連性を調べる。

**【計算方法】** DDPA 分子と Im 分子をランダムに配置し、両分子のモル比が 1:1, 1:2, 1:3 となる系を作成した。また、Im 単体系を同様に作成した。これらを順に DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im, Im と称する。NPT アンサンブルを用いて、これらの密度が実験値と一致するまで加熱圧縮し、初期構造とした。エネルギー平衡化を行った後、1 気圧で 300 K, 350 K, 400 K の NPT アンサンブルを用いて、時間刻み 0.1 fs で 10 ns のサンプリングを行った。電荷には B3LYP/6-31G(d,p)で算出した RESP 電荷、力場には



**Fig. 1.** Two structures of  
(a) Decyldiphosphonic acid (DDPA),  
(b) Imidazole (Im)

GAFF を使用し、周期境界条件を全方位に課した。NPT アンサンブルの温度制御には V-rescale 法、圧力制御には Berendsen 法を使用した。全ての MD 計算には Gromacs5.1.4 を使用した。

**【結果・考察】** 2ns 間のサンプリング結果を示す。400K における Im 分子の窒素間の動径分布関数を図 2 に示す。3.0 Å 付近に現れるピークは隣接する Im 分子間の窒素(N-N)の距離に対応する。DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im は、Im 単体に比べて 3.0 Å 以降で広く分布している。これは Im 分子が DDPA 分子と相互作用し、空間的に広く分布するためであると考えられる。また、複合体では、DDPA 分子に対する Im 分子の当量が減少するにつれ広く分布する。これは、DDPA 分子の近傍に存在する Im 分子の割合が多く、単体では形成し難い配置をとる Im 分子の割合が大きいためであると考えられる。

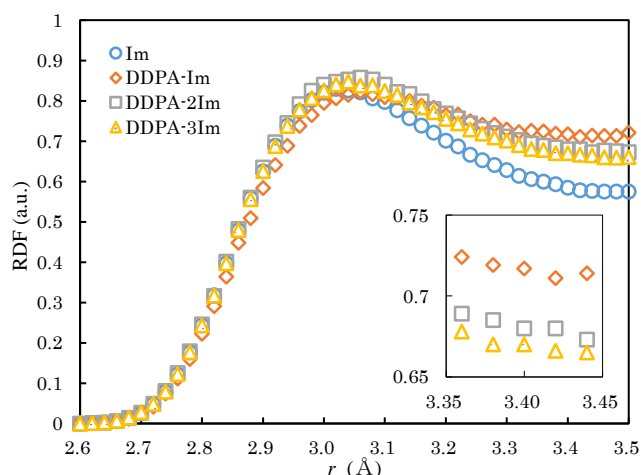
Im 分子の芳香環に垂直な方向のベクトルにおける回転角の自己相関関数を図 3 に示す。Im 単体では自己相関関数が急激に減少する。一方、DDPA と複合体を形成する Im 分子は自己相関関数の減少が抑制されている。これは、Im 分子は Im 分子よりも DDPA 分子と強く相互作用し、回転運動が制限されるためであると考えられる。また、DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im の順で回転運動が制限され、緩和時間( $\tau$ )が長い。これは DDPA 分子の近傍に存在し、回転運動の運動性が低い Im 分子の割合が大きいためであると考えられる。

表 1 に 400K における Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im の Im 分子の拡散係数を示す。DDPA と複合体を形成する Im 分子の拡散係数は Im 単体と比べて小さい。これは、複合体中では DDPA によって並進運動の運動性が制限されるためであると考えられる。

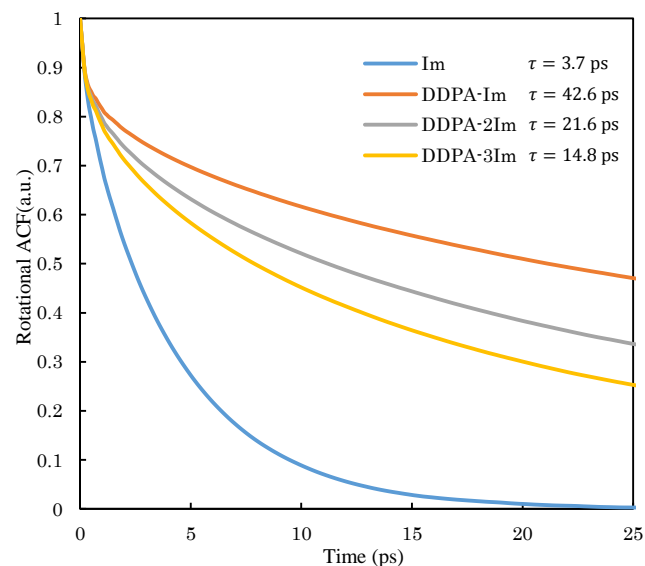
詳細な結果については当日ポスターにて報告する。

### 【参考文献】

- [1] 畷, 不破, 雨森, 井田, 水野, 第11回分子科学討論会, 2P028, (2017)  
 [2] L.Yan, L.Xie, Molecular Interactions, A.Meghea (Ed.), InTech, (2012)



**Fig. 2.** Normalized radial distribution functions (RDF) for intermolecular N-N distance ( $r$ ) of Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im at 400K



**Fig. 3.** Normalized rotational autocorrelation functions (ACF) for cross product of N-C-N atoms in Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im at 400K

**Table 1.** Diffusion constants for Im molecules of Im, DDPA-Im, DDPA-2Im, DDPA-3Im at 400K

Im	DDPA-Im	DDPA-2Im	DDPA-3Im
2.10	0.08	0.21	0.30

## CuおよびAg金属基板上における有機アクセプター-TANCとの伝導

東理大理

○代田大祐, 亀渕 萌, 田所 誠

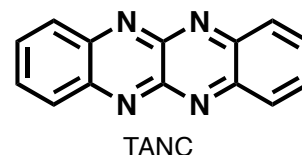
## Preparation and Properties on Conducting Thin-Film with Organic Acceptor TANC Formed on Cu or Ag Substrates

○Daisuke Shirota, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** We have developed a conductive microcrystal of [M(TANC)] (M = Cu, Ag, TANC = 5,6,11,12-tetraazanaphthacene) on metallic Cu and Ag substrates, which can be very easily obtained by soaking metal foils in an MeCN solution of TANC.  $M^0$  and  $TANC^0$  as donor and acceptor, respectively, in solution give a charge transfer complex of  $M^+-TANC^-$ . In this process, we can control the crystal size by changing reaction time. In the case of [Ag(TANC)], single crystal suitable for X-ray crystallography was successfully obtained. [Ag(TANC)] crystallized in *monoclinic*  $P2_1/c$  space group in which  $Ag^+$  and  $TANC^-$  are alternately coordinated, resulting in one-dimensional chain structure. Temperature dependence of DC conductivity shows semiconductor behavior for the title compounds with  $6.18 \times 10^{-5}$  S/cm and  $5.38 \times 10^{-3}$  S/cm at 300 K for [Cu(TANC)] and [Ag(TANC)], respectively. Besides, [M(TANC)] behaves as non-ohmic conductor, and [Cu(TANC)] exhibits hysteretic  $I-V$  characteristics at 11-18 V.

**【序】** 我々は、アセン類の一種である TANC (= 5,6,11,12-tetraazanaphthacene)が弱い有機アクセプターとして働くだけでなく、共役系に含まれる N 原子が遷移金属イオンに直接配位する性質を利用して、 $Cu^+$ イオンと直接配位結合す



ることによって室温において 50 S/cm 程度の電気伝導度を示す配位高分子 [Cu(TANC)](F)<sub>0.5</sub>などを合成してきた。<sup>[1]</sup> 最近、TANC と Cu や Ag などの金属板を MeCN 中で反応させる事で、黒色の結晶薄膜[Cu(TANC)] (1)および、[Ag(TANC)] (2)を極めて容易に得られる事を見出した。これらの錯体はマイクロスケールの結晶が金属基板上に成長し、半導体的な電気伝導性を示す事がわかった。TCNQ (= 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)による[Cu(TCNQ)]や[Ag(TCNQ)]などの錯体では、電圧印加によって高抵抗状態から低抵抗状態へと変化するスイッチング現象やメモリー現象(ヒステリシス)を示すことが見出されている。<sup>[2][3]</sup> 本研究では、金属基板上に成長した錯体 1 および 2 を合成し、その伝導性や  $I-V$  特性について調査を行った。また、銀錯体 2 について単結晶 X 線構造解析を行ったので、その構造についても報告する。

**【方法 (実験・理論)】** 1 M の HCl、アセトンおよびエタノールで順次 Cu 板(5.0 × 5.0 × 0.25 mm<sup>3</sup>)および、Ag 板(5.0 × 5.0 × 0.25 mm<sup>3</sup>)を 15 分間超音波洗浄した。次に、MeCN (10 cm<sup>3</sup>)中に TANC (6.97 mg, 0.03 mmol)を溶解させた溶液に金属板を浸漬させる事で、金属基板上に黒色の[Cu(TANC)]薄膜(1)、[Ag(TANC)]薄膜(2)が生成した。反応時間は

1分、1時間、24時間、1週間と変化させた。反応終了後、TANC溶液から金属基板を取り出しMeCNで洗浄後、風乾させた。得られた薄膜はSEMにより表面観察を行った。また、2は結晶成長性が良好であり、1週間反応させる事により単結晶を得る事に成功した。この錯体2について単結晶X線構造解析を行った。また、錯体1、2について電流-電圧(*I-V*)特性の測定と電気伝導度測定を行った。*I-V*特性評価の測定は、上部電極に直径200  $\mu\text{m}$ の金を蒸着させ、Au/[M(TANC)]/M (M=Cu or Ag)の試料を作成して測定を行った。また、伝導度測定は金属基板に成長した錯体を削り取り、直径2.5 mmのペレットに成型し、Auペーストで $\phi 25$  mmの金線を用いて、2端子法で4-300 Kの温度範囲で測定した。

【結果・考察】IR、ESR、XPSスペクトルの結果より、1及び2はTANCアニオンラジカルと $\text{Cu}^+$ 、及び $\text{Ag}^+$ から構成されていることがわかった。これは溶

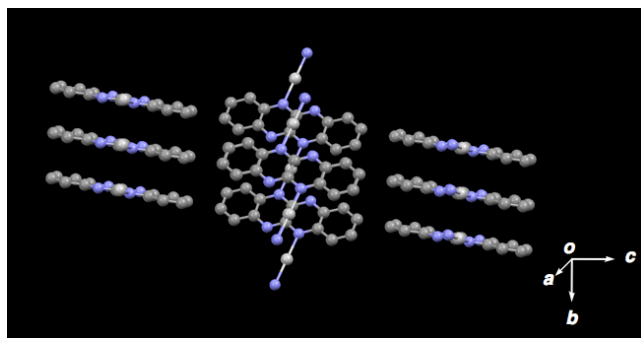


Fig. 1. Crystal Structure of 2.

液中で $\text{Cu}^0, \text{Ag}^0$ がドナーとして、 $\text{TANC}^0$ がアクセプターとして反応し、 $\text{M}^+-\text{TANC}^-$ のような電荷移動錯体を得られたと考えられる。また、SEMで合成した1及び2の経時変化による表面成長の観察を行ったところ、どちらも反応時間が増えるにつれて板状結晶のサイズが大きくなる様子を確認できた。得られた単結晶2の結晶学的データは、*monoclinic P2<sub>1</sub>/c*,  $T = 100$  K,  $a = 6.3075(2)$  Å,  $b = 3.5907(10)$  Å,  $c = 23.7250(12)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.599(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 535.63(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 2.28\%$ ,  $wR_2 = 5.57\%$ ,  $GOF = 1.155$ であった。 $\text{Ag}^+$ と $\text{TANC}^-$ は交互に配位結合した一次元鎖状構造をとっており、Ag-N間の配位結合距離は2.122(2) Å、TANCの分子間スタッキング距離は3.231(4)-3.288(4) Åの範囲であった。(Fig. 1)。また、1および2の温度可変伝導度測定の結果、300 Kで[Cu(TANC)]は $6.18 \times 10^{-5}$  S/cm, [Ag(TANC)]は $5.38 \times 10^{-3}$  S/cmの伝導度を示し、どちらも半導体的特性を示した (Fig. 2)。さらに、この結晶薄膜表面に上部電

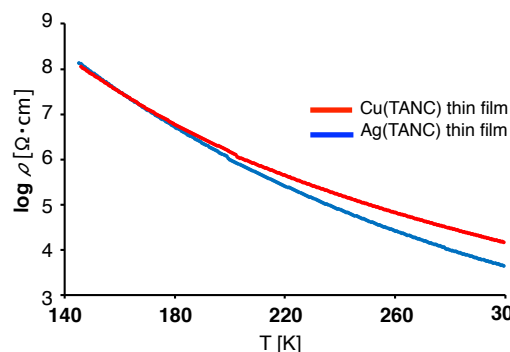


Fig. 2. Temperature dependence of conductivity in 1 and 2.

極として金蒸着を行い、電流-電圧(*I-V*)特性評価を行ったところ、1、2ともに非オーム抵抗を示した。また、1の錯体に関しては11~18 Vの印加電圧の間で抵抗値のヒステリシスを示すことを確認した(Fig. 3)。このヒステリシスの原因については現在調査中である。当日は、この結晶薄膜の合成とその伝導性について発表する予定である。

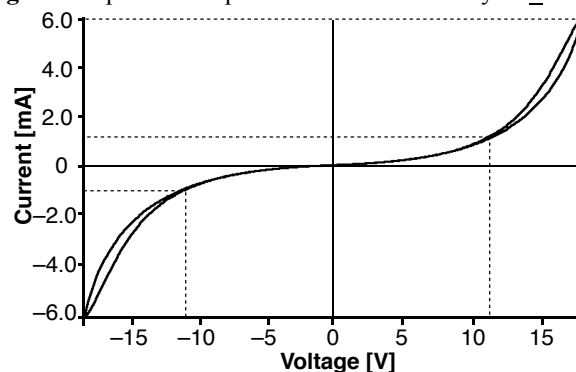


Fig. 3. *I-V* characteristic of 1.

### 【参考文献】

- [1] M. Tadokoro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5144 (2006).
- [2] R. S. Potember *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 405 (1979).
- [3] R. S. Potember *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 548 (1982).



## ピリジル基を有するベンゾチアゾール誘導体の 発光クロミズムとメカニズム

<sup>1</sup>東北大院工, <sup>2</sup>東北大多元研, <sup>3</sup>千歳科技大

○高橋慧瑚<sup>1</sup>, 中根由太<sup>1</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 坂井賢一<sup>3</sup>, 芥川智行<sup>1,2</sup>

## Fluorescent Chromism and Mechanism of Benzothiazole Derivatives with Pyridyl Group

○Keigo Takahashi<sup>1</sup>, Yuta Nakane<sup>1</sup>, Takashi Takeda<sup>1,2</sup>,

Norihisa Hoshino<sup>1,2</sup>, Ken-ichi Sakai<sup>3</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

<sup>3</sup>Chitose Institute of Science and Technology, Japan

### 【Abstract】

Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) has been used in the fluorescent mechanism to achieve a large Stokes shift. Among various ESIPT dyes, 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (**HBT**) is well known solid state fluorescent material with Stokes shift of  $\sim 10,000 \text{ cm}^{-1}$ . To design new acid sensing ESIPT materials, we prepared **4NHBT** bearing basic pyridyl group, which was responsible for the acidic molecules. Solid state fluorescent properties and crystal structures were examined to discuss the fluorescent mechanism. Although the **4NHBT** itself was non-fluorescent in the solid state, the protonated crystal of  $(\mathbf{4NHBT}^+) \cdot (\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  with pyridinium group exhibited the yellow-green fluorescence of maximum emission at 538 nm with large Stokes shift of  $9,700 \text{ cm}^{-1}$ . The single crystal X-ray structural analysis of  $(\mathbf{4NHBT}^+) \cdot (\text{Cl}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})$  revealed the formation of intermolecular hydrogen-bonding interaction between pyridinium and  $\text{Cl}^-$  anion in the absence of intramolecular  $-\text{OH} \cdots \text{N}$  hydrogen-bonding one. Therefore, solid state luminescent mechanism of  $\mathbf{4NHBT}^+$  cation is assumed to be the intermolecular proton-transfer between pyridinium cation and  $\text{Cl}^-$  anion in the excited state.

【序】有機発光材料の設計において、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) は、大きなストークスシフトを実現させる事から、注目を集めてきた。ベンゾチアゾール誘導体である 2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール (**HBT**) は、ストークスシフトが  $10,000 \text{ cm}^{-1}$  にも及ぶ ESIPT 型の固体発光を示す<sup>[1]</sup>。本研究では、酸性分子への応答が可能な ESIPT 発光材料の設計を目的とし、**HBT** に塩基性のピリジル基を導入した **4NHBT** を新たに設計・合成し、その固体状態における結晶構造、発光特性およびその発光メカニズムに関する検討を試みた (Figure 1)。

【実験】**4NHBT** は、2-アミノベンゼンチオールと 3-ヒドロキシイソニコチン酸の縮合反応により合成した。固体状態における **4NHBT** の光学特性を検討するため、UV-vis および蛍光スペクトルを比較し、単結晶 X 線構造解析により分子およびパッキング構造を決定し、得られた光学特性について、その発光メカニズムの考察を行った。

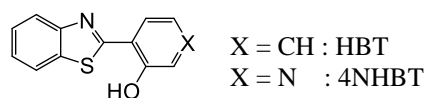


Fig. 1. HBT 誘導体.

**【結果・考察】**4NHBT の固体発光特性を検討したところ、非発光性であった。一方、ピリジル基の窒素原子がプロトン化された塩酸塩(4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)は、ストークスシフトが 9,700 cm<sup>-1</sup>にもおよぶ、λ<sub>em,max</sub>=538 nm の黄緑色発光を示した (Figure. 2)。単結晶 X 線構造解析により、非発光性の中性 4NHBT の分子構造は、HBT とは異なり、ベンゾチアゾールの窒素原子とヒドロキシ基は互いに反対側に位置しており、分子内水素結合 (-OH...N) を形成しない非 ESIPT 型のコンフォメーションであった (Figure 3)。また、平面性が高い 4NHBT の結晶構造は、head-to-head 型でπ積層していることから、H 会合体を形成していると考えられる<sup>[2]</sup>。以上のことから中性 4NHBT は、非発光性となったと考えられる。一方、4NHBT の塩酸塩である(4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)は、その分子構造は中性状態と同様な非 ESIPT 型となり、分子内水素結合は形成していなかった。しかしながら、ピリジニウムの N-H 部位とカウンターアニオンである Cl<sup>-</sup>が分子間水素結合を形成していた(Figure 4)。以上のことから、4NHBT 塩酸塩の固体発光は、励起状態におけるピリジニウムプロトンと Cl<sup>-</sup>アニオン間の分子間プロトン移動による大きな構造緩和に由来すると考えられる(Figure 5)。

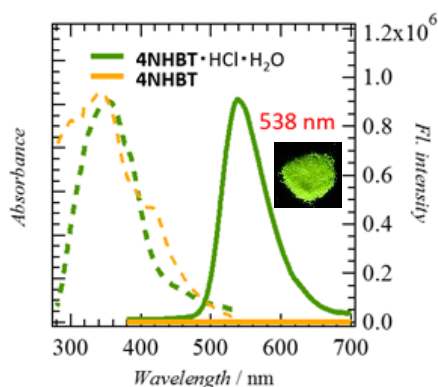


Fig. 2. 4NHBT の吸収-発光スペクトル

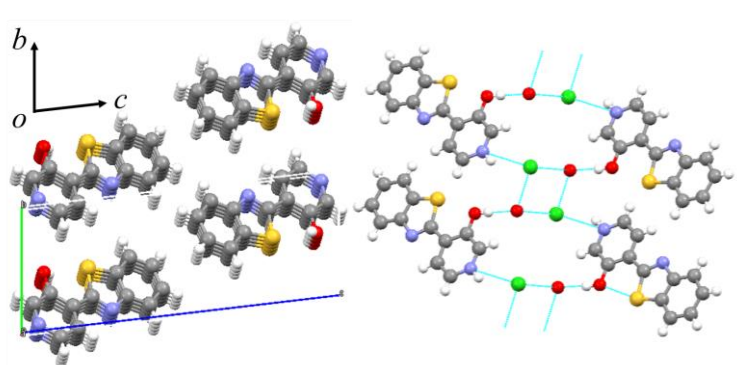


Fig. 3. 4NHBT の結晶構造

Fig. 4. (4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)の結晶構造

次に、(4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)結晶中の H<sub>2</sub>O 分子の影響を検討するため、120°C におけるアニリングで脱水させたサンプルの発光挙動を評価した。加熱により脱水したサンプルは、発光極大が 538 nm から 568 nm へと約 30 nm レッドシフトした (Figure 6)。さらに、脱水サンプルに H<sub>2</sub>O 蒸気を気相拡散させ再吸着させると、初期状態である 538 nm の黄緑色発光状態に戻った。従って、脱水試料においても、ストークスシフトの大きな発光は維持され、水分子の吸脱着過程により分子間相互作用が変化し、発光特性が変調する事が示された。この水分子の吸脱着に対応する蛍光クロミズムは、可逆に繰り返し実施する事が可能である。

### 【参考文献】

- [1] V. S. Padalkar and S. Seki, Chem. Soc. Rev., **2016**, *45*, 169-202.  
 [2] M. Kasha, et al., Pure Appl. Chem., **1965**, *11*, 371-392.

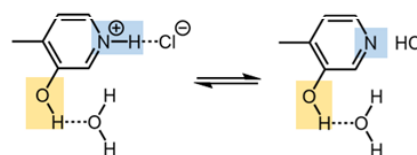


Fig. 5. (4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)の発光メカニズム

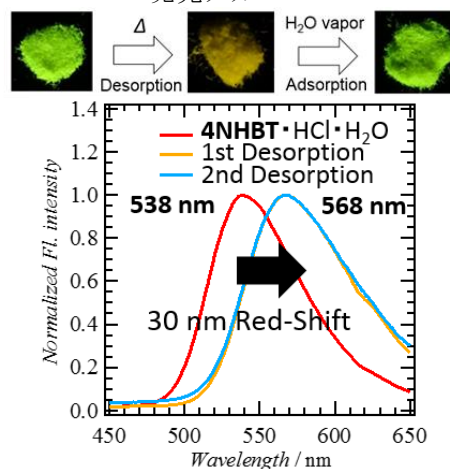


Fig. 6. (4NHBT<sup>H+</sup>)·(Cl)<sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)結晶の H<sub>2</sub>O の吸脱着と発光変化

2P035

## 一次元有機半導体結晶における空間コヒーレンスの評価

<sup>1</sup>奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

○西脇圭佑<sup>1</sup>, 香月浩之<sup>1</sup>, 柳久雄<sup>1</sup>

### Evaluation of spatial coherence in one-dimensional organic semiconductor crystals

○Keisuke Nishiwaki<sup>1</sup>, Hiroyuki Katsuki<sup>1</sup>, Hisao Yanagi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan

#### 【Abstract】

TPCOs (Thiophene-Phenylene co-origomers) are promising organic materials for their high carrier mobility and quantum efficiency. BP1T – CN, which is a cyano-substituted TPCO material, is an n-type material known to show strong optical confinement effect when it is crystallized in low dimension, such as a rod-like and platelet crystals. When the excitation light is incident on the crystal of BP1T – CN above the threshold intensity, a coherent output with narrow spectral width can be observed. This phenomenon is considered to be a result of the strong confinement of the electromagnetic field within the crystal, and due to the optical amplification with the both edges of the crystal as cavity ends. In this research, we will develop a method to evaluate the spatial coherence built inside the crystal. We will measure the fluorescent image of the crystal, and pick up the light from two distant points by a double slit. The interference fringes of those output beams can be a good signature of the spatial coherence grown inside the crystal.

#### 【序】

チオフェン/フェニレンコオリゴマー(TPCO)は高キャリア移動度、高発光効率、高耐久性などの特徴を持ち、有機半導体を用いた光デバイスの活性媒体として注目されている。TPCOはチオフェン環の両端にフェニレン環が2つ付いた分子構造をもっており、その組み合わせや分子長を制御することで、様々な発光色を示す。また、TPCOの単結晶を光励起すると、弱励起時のブロードな線幅の蛍光が閾値以上の励起強度では線幅の細いコヒーレントな出力光に変化するレーザー特性が観測される。この際、発光が結晶内に強く閉じ込められるため、結晶の端面のみで強く発光する。この現象は結晶の両端をキャビティ端とした光増幅が起こり、Fabry-Pérot干渉の結果生じていると考えられる。有機結晶におけるレーザー発振を考える際、励起状態が結晶中でどの程度の広がりを持しているのか、という情報は非常に重要である。本研究では結晶内を伝搬する励起子ポラリトン状態の空間コヒーレンスを評価する方法として、結晶内の異なる二点から放出される光をダブル

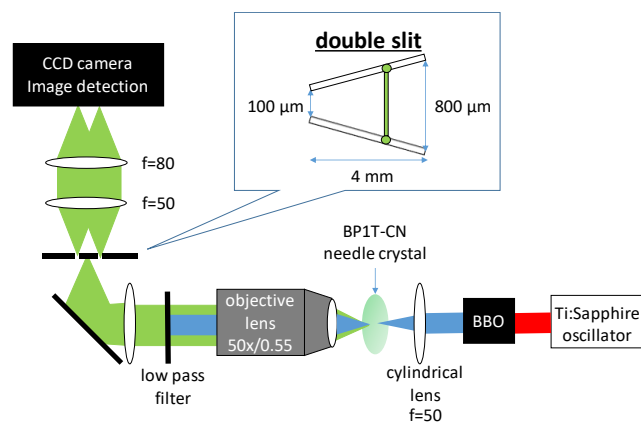


Fig. 1. Optical system for the evaluation of spatial coherence in TPCO crystal.

スリットで切り出し、両者の干渉を測定することでコヒーレンスを評価する手法の開発を行う。

### 【実験方法】

TPCO の一種で両端にシアノ基のついた BP1T-CN 単結晶を気相成長法により作製した。針状結晶及び板状結晶をガラス基板に転写し、これを試料台に載せ、フェムト秒 Ti:sapphire 再生増幅器の出力の二倍波を励起光として蛍光測定を行った。

光学系を Fig.1 に示す。励起光と蛍光の集光を別々に行う透過型光学系を構築した。結晶が破損しないように、集光レンズにシリンドリカルレンズでライン状に集光し、単位面積当たりの光の強度を抑えた。対物レンズで捕集した光はフィルターを透過させて蛍光のみを CCD カメラで分光スペクトルの測定を行なった。また、空間コヒーレンス測定のために、レンズ系で拡大した蛍光イメージ像を結び、その位置にダブルスリットを配置することで、空間的に離れた二点からの蛍光の干渉イメージの測定を行なった。

### 【結果・考察】

フェムト秒 Ti:sapphire 再生増幅レーザーで励起したときの長さ 116  $\mu\text{m}$  の針状結晶の蛍光スペクトルの励起密度依存性を図 2(a)に示す。 $\lambda=500, 530\text{ nm}$  にそれぞれ 0-1, 0-2 遷移に対応するピークがある。160  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  の閾値を超える励起密度では、スペクトルの 0-1 成分が非線形的に増幅していることがわかる。図 2(b)には 500 nm のスペクトル成分の励起強度依存性を示した。この結果から励起密度 131  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  周辺が閾値であった。

今後はダブルスリットを利用して、図 3 に示したような空間的に離れた二点からの蛍光を切り出すことを行い、強励起時における空間干渉測定を行い、ASE(amplified spontaneous emission)及びレーザー発振状態における干渉観測を行う。

### 【参考文献】

- [1] H. Mizuno, et al., *Adv. Opt. Mater.* **2**,529(2014)
- [2] L. Legrand, et al., *phys. stat. sol.* **245**, 2702(2008)

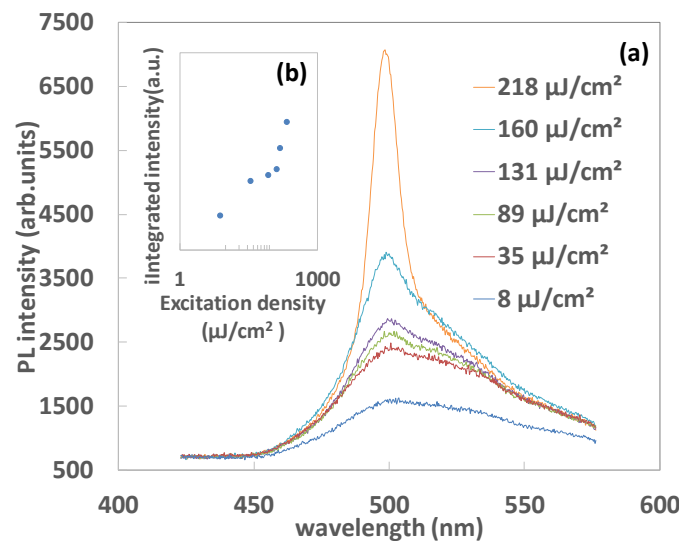


Fig. 2. (a) Photoluminescence spectra of BP1T-CN needle-shape crystal at different excitation densities. (b) Excitation density dependence of 0-1 transition intensity.

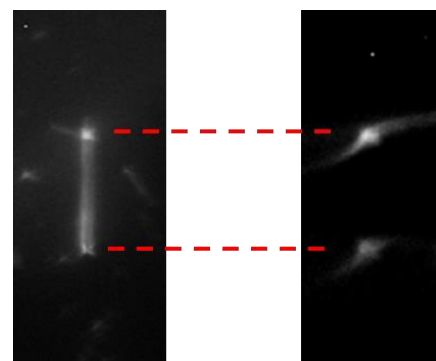


Fig. 3. (left) Fluorescence image from a needle-shaped crystal. (right) Fluorescence image clipped by a double-slit.

2P036

## 赤外レーザー-pump-probe分光を用いたCH<sub>3</sub>F/*p*-H<sub>2</sub>結晶の*p*-H<sub>2</sub>のQ<sub>1</sub>(0)遷移の測定による点欠陥の局所歪の研究

<sup>1</sup>東工大理

○中井川晃<sup>1</sup>, 金森 英人<sup>1</sup>

### Study of local distortions of the point defects by measuring the Q<sub>1</sub>(0) transition of *p*-H<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>F/*p*-H<sub>2</sub> crystal using infrared laser pump-probe spectroscopy

○Akira Nakaigawa<sup>1</sup>, Hideto Kanamori<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Tokyo institute of technology, Japan

#### 【Abstract】

We observed the Q<sub>1</sub>(0) transitions of *p*-H<sub>2</sub> induced by CH<sub>3</sub>F doped in *p*-H<sub>2</sub> crystal by using infrared pump-probe laser spectroscopy. Several peaks are classified by not only the *n*-th number of CH<sub>3</sub>F(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> cluster model but also three sets of equal interval series. Further, all those peaks are accompanied with a series of satellite peaks consist of more than six that is the number of the next nearest site. We need to make a new model for the induced transition mechanism in the *p*-H<sub>2</sub> crystal.

#### 【序】

固相でも極めて細いスペクトルを持つことで知られる *p*-H<sub>2</sub> に異なる分子をドーブすることによって *p*-H<sub>2</sub> の新しいピークが発生することが多くの分子で確認されている。我々はその中でも CH<sub>3</sub>F をドーブした際に発現するピークについて、CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタモデルを用いて帰属をつけることに成功した[1,2]。

その一方でこのスペクトルは CH<sub>3</sub>F の濃度によってスペクトルの様子が異なることが FTIR を用いた実験で知られている[3]。そこで我々はレーザー分光を用いてより高分解能な測定を行い CH<sub>3</sub>F 濃度の変化によるスペクトルの変化を観測した。

#### 【方法 (実験)】

実験には二種類の CW レーザーを用いた pump-probe 分光を用いる。一つはドーブされた CH<sub>3</sub>F によって誘起された *p*-H<sub>2</sub> の Q<sub>1</sub>(0)ピークを観測するための波長 2.4 μm の赤外 DFB 半導体レーザー、もう一つは CH<sub>3</sub>F の CF 伸縮振動モードを pump し、結晶内の CH<sub>3</sub>F(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタの存在比を変化させる 9 μm の赤外 QC レーザーである。

この二つのレーザーを結晶の同じ場所に当て、CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタの存在比の変化に伴う *p*-H<sub>2</sub> の Q<sub>1</sub>(0)ピークの変化を観測しその相関をとる。これを用い CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> クラスタで得られている結果を用いて *p*-H<sub>2</sub> の Q<sub>1</sub>(0)ピークの解析を行う。

#### 【結果・考察】

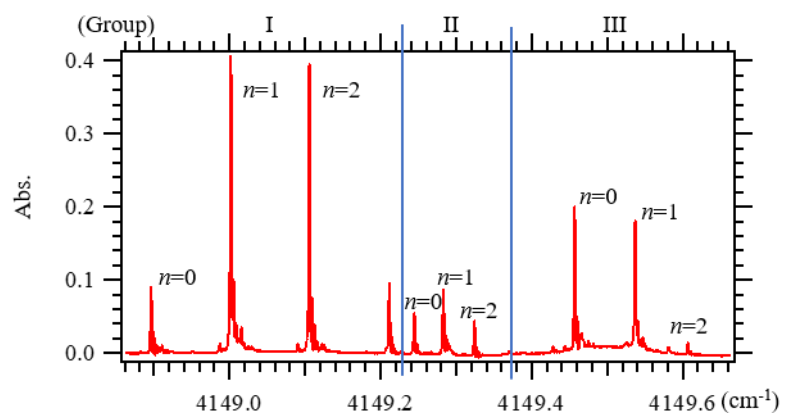


Fig. 1 Spectrum of Q<sub>1</sub>(0) peaks of *p*-H<sub>2</sub> at *ortho*-H<sub>2</sub> concentration of 1000 ppm and CH<sub>3</sub>F concentration of 40 ppm.

今回は  $Q_1(0)$ 遷移として得られる1群のピークの帰属・分類に注目して分析を行った。

(1) グループの再確認と新ピーク

$\text{CH}_3\text{F}$  をドープした際の  $p\text{-H}_2$  の  $Q_1(0)$ の例を Fig.1 に示す。これらのピークについては、pump 光による depletion 実験によって、 $n(=0,1,2,3)$ を指定した  $\text{CH}_3\text{F}-(ortho\text{-H}_2)_n$  クラスタからのピークとして分類される。一方、これらのピークは等間隔な3つのシリーズを形成しているため、それらを I,II,III グループとして分類することも可能である。この等間隔に現れるピーク群を構成するピーク数は、従来4,3,2本としてきたが、今回の測定でグループ III に新たなピークが観測された(Fig. 2)。これによって、各グループの構成ピーク数は皆等しい可能性がでてきた。

(2) サテライトピークの解析

今回の実験では高い S/N で測定に成功し、Fig. 1 や Fig. 2 にみられるように  $p\text{-H}_2$  の  $Q_1(0)$ ピークの強いメインピークだけでなく、その肩の部分にある弱いサテライトピークについても精度よく測定できた。その結果、サテライトピークは従来の予想よりも多くの本数存在することが明らかになった(Fig. 3)。サテライトピークについて、従来は  $\text{CH}_3\text{F}-(ortho\text{-H}_2)_n$  クラスタのサテライトピークの説明に用いられた第二近接サイトの  $ortho\text{-H}_2$  もクラスタに考慮した  $\text{CH}_3\text{F}-(ortho\text{-H}_2)_n-(ortho\text{-H}_2)_n$  クラスタモデルを  $p\text{-H}_2$  の  $Q_1(0)$ にも適用したモデルで説明されてきた。しかし、(1)の結果メインピークにおけるグループの存在を考慮すると、このサテライトピークにもグループの存在があると推測される。その場合、予想されるサテライトピークの本数は  $n'$  の最大数6にグループの数3をかけた  $6 \times 3 = 18$ 本のサテライトピークがあると考えられ、今回の測定結果はこの数のサテライトピークが存在することの証拠として考えられる。

以上、今回の結果からは  $\text{CH}_3\text{F}-(ortho\text{-H}_2)_n-(ortho\text{-H}_2)_n$  クラスタによって誘起される  $Q_1(0)$ 遷移について、メイン、およびサテライトピークについても3つのグループを発現させるモデルの必要性が指摘される。

【参考文献】

- [1] 京都, 第17回分子分光研究会, F15 (2017).
- [2] つくば, 第18回分子分光研究会, (2018).
- [3] K. Yoshioka and D. T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003).

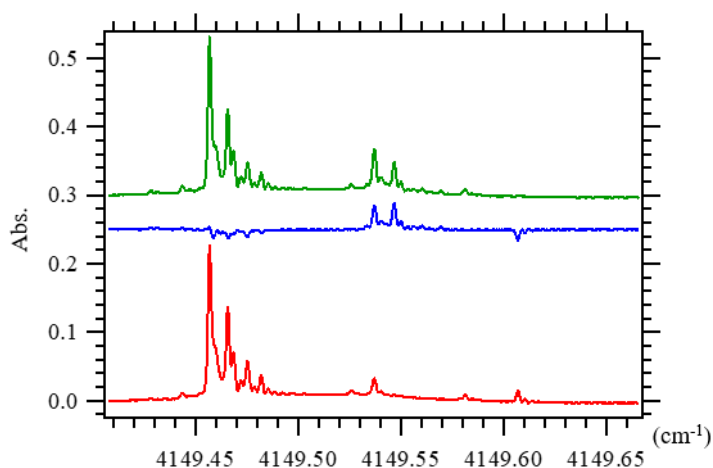


Fig. 2 Expanding the group III. Before pumping  $n=2$ (red), after pumping(green) and difference(blue). There is a peak that decreases by pumping  $n=2$  around  $4149.61\text{cm}^{-1}$ .

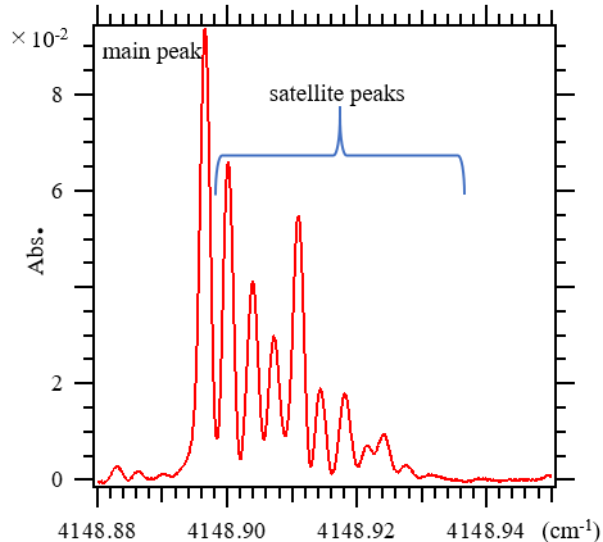


Fig. 3 Peak from  $n=0$  in the group I. In addition to the main peak at  $4148.896\text{cm}^{-1}$ , 9 or more peaks can be confirmed.

## 金属有機構造体CPL-1中に取り込まれた水の水素結合構造と運動性の振動分光研究

関学大院理工

○平岡貴行, 重藤真介

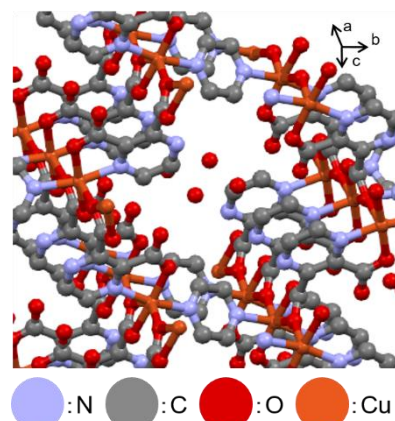
## Hydrogen-Bond Structure and Motility of Water Molecules Accommodated in Metal–Organic Framework CPL-1 As Studied by Vibrational Spectroscopies

○Takayuki Hiraoka, Shinsuke Shigeto

Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan

**【Abstract】** In recent years, metal–organic frameworks (MOFs) have been intensively studied. Because many micropores exist in the structure, MOFs are expected as promising materials not only for gas storage and separation but also for catalysis. It is known that CPL-1, which is a kind of MOF composed of  $\text{Cu}^{2+}$  and bipyridyl bridging ligands, accommodates water molecules in its pores. CPL-1 can thus be utilized as a unique model for examining the properties of confined water molecules. In this work, we aim to obtain new insight into the hydrogen bonding and motility of water accommodated in CPL-1 by employing a combined approach of vibrational spectroscopies, including IR electroabsorption spectroscopy. We have measured the change in IR absorbance induced by an externally applied electric field,  $\Delta A$ , of the carboxylate moieties which form hydrogen bonds with accommodated water molecules in CPL-1.

**【序】** 近年, 金属イオンと有機架橋配位子からなる金属有機構造体 (MOF) の研究が盛んに行われている. MOF は構造内に多数の細孔を有するため, ガスの貯蔵・分離, 触媒や燃料電池用の固体電解質などへの応用が期待されている. 銅(II)と 2,3-ピラジンジカルボン酸イオンからなるレイヤーがピラジンで連結された構造を持つ MOF は Coordination Pillared Layer Structures (CPL)-1 と呼ばれている[1]. CPL-1 は, 粉末 X 線構造解析によりその構造内に水分子を取り込むことが明らかにされており (図 1), 当研究室が研究を進めている, 制限空間内に閉じ込められた水分子[3]のユニークなモデル系となると考えられる. 本研究では, 電場変調赤外分光法を含む複合的な振動分光アプローチを駆使することにより, MOF 中の水の特異な水素結合と運動性についての新たな知見を得ることを目的とした.



**Fig. 1.** Crystal structure of CPL-1 (H atoms are omitted)

**【実験】** 既報の方法[2]で CPL-1 を合成し, 真空乾燥した. CPL-1 をエタノールに分散させ (~1 wt%), フッ化カルシウム窓板上にスピコート (200~1000 rpm, 計 1 min) した試料の FT-IR スペクトル (分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) の経時変化を窒素パージしながら 2 分ごとに測定した. 上記の CPL-1/エタノール分散液をシリコン窓板上に同様にスピコートした試料に交流電圧 (25 kHz の正弦波, 60 V) を印加し, それによって生じた赤外吸光度変化  $\Delta A$  を自作の高感度電場変調赤外分光装置[3]を用いて測定した. 分解能は  $8 \text{ cm}^{-1}$  とした.

**【結果・考察】** CPL-1 の FT-IR スペクトル (図 2) において, CPL-1 に取り込まれた水の OH 伸縮振動  $\nu(\text{OH})$  バンドを波数領域  $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  に確認することができた. また, CPL-1 に取り込まれた水とバルクの水の比較 (図 3) から, 水素結合構造の違いを反映して CPL-1 中の水の  $\nu(\text{OH})$  バンドはバルクの水のそれより高波数側にシフトし, 低波数側のバンド強度が大きく低下していることがわかった. さらに, CPL-1 骨格の  $\text{COO}^-$  基の対称伸縮振動  $\nu_s(\text{COO}^-)$  および逆対称伸縮振動  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  と考えられる赤外吸収バンドからも, 水分子が CPL-1 内に取り込まれていることが確認できた. 窒素雰囲気下で  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  バンドが見かけ上, 高波数シフトすることが観測されたが (図 2), この結果は CPL-1 内の水分子が減少していったことで, 水素結合を形成していない  $\text{COO}^-$  基が増加したことを示している.

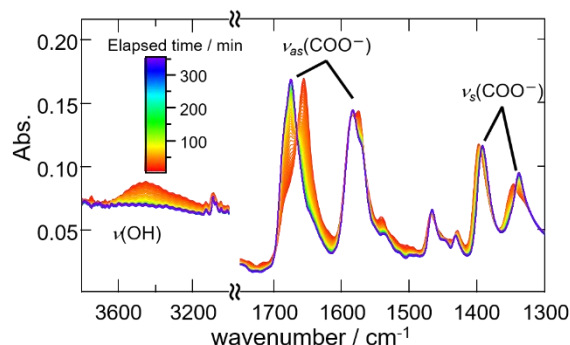
次に, 赤外吸収強度が高い, 取り込まれた水分子と水素結合している CPL-1 骨格の

$\nu_s(\text{COO}^-)$  および  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  バンド (図 4a からわかるように, それぞれ水分子と水素結合しているものと  $\text{Cu}^{2+}$  に配位しているものの 2 本が存在する) を含む波数領域の電場変調赤外分光測定を行い, 対応する波数領域に明瞭な  $\Delta A$  信号を観測することに成功した (図 4b,c). 一般に,  $\Delta A$  スペクトルは定常吸収スペクトルの 0 次, 1 次, 2 次微分形の線形結合で表される [4]. 図 4c から, 外部電場印加により  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  バンドの赤外吸光度は増加し,  $\nu_s(\text{COO}^-)$  バンドのそれは減少するという結果が得られ, いずれの  $\Delta A$  信号にも吸収バンドの 0 次微分形が支配的な寄与をすることがわかった. また,  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  および  $\nu_s(\text{COO}^-)$  バンドの一方 ( $1580$  および  $1348\text{ cm}^{-1}$ ) に対してのみ  $\Delta A$  スペクトルにおいて有意なピークシフト (1 次微分成分と関係) が見られるという興味深い結果が得られた.

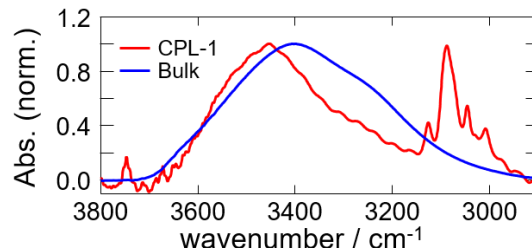
水分子の外部電場効果を直接調べることができる  $\nu(\text{OH})$  領域においても同様の測定を行ったが, 干渉縞の影響が大きいため, 未だ観測には至っていない. 今後, 様々な条件での試料調製および  $\Delta A$  スペクトル測定を試みることでその観測を目指す.

## 【参考文献】

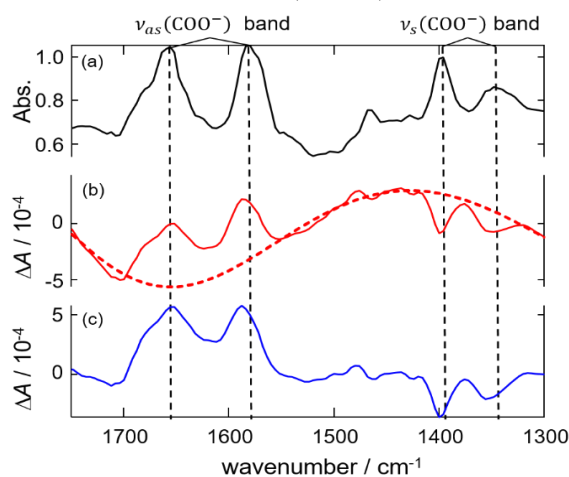
- [1] R. Kitaura *et al.*, *Science*, **298**, 2358–2631 (2002)
- [2] M. Kondo *et al.*, *Angew. Chem.*, **38**, 140–143 (1999)
- [3] S. Toda and S. Shigetou, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5573–5581 (2017).
- [4] G. U. Bublitz and S. G. Boxer, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 213, (1997).



**Fig. 2.** Time-course of the FT-IR spectra of CPL-1 recorded while purging with dry  $\text{N}_2$  gas.



**Fig. 3.** Comparison of FT-IR spectra of the  $\nu(\text{OH})$  band of water in CPL-1 and bulk water.



**Fig. 4.** (a) Dispersive IR spectrum of CPL-1. (b) Observed  $\Delta A$  spectrum of CPL-1 (solid curve) and a baseline obtained with polynomial fitting (dashed line). (c) Baseline-corrected  $\Delta A$  spectrum of CPL-1.



## スピロピランを含む光応答性アンモニウム系イオン液体の 合成と極性制御

<sup>1</sup>市立山口東理大工

○舟浴佑典<sup>1</sup>, 堀端修人<sup>1</sup>, 吾妻のぞみ<sup>1</sup>, 井口眞<sup>1</sup>

### Preparation and Polarity Changes of Photo-Responsive Ammonium-Based Ionic Liquids Containing Spiropyran

○Yusuke Funasako<sup>1</sup>, Naoto Horihata<sup>1</sup>, Nozomi Azuma<sup>1</sup>, Makoto Inokuchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University

**【Abstract】** Salts containing quaternary ammonium cation connected with photochromic spiropyran moiety by methylene spacer ( $n = 3, 6$ ) were designed and prepared. These photo-responsive salts are expected to show not only color changes but also liquid property changes by photoirradiation. The salts were pale-yellow amorphous solids at room temperature and showed glass transition at around room temperature. These salts exhibits photochromism in both solid and solution states upon UV irradiation. In addition, absorption spectra of the solid during photochromism revealed that the solvent polarity changes were directly observed upon isomerization. Thus, the distinct tuning of liquid properties is expected by photoirradiation.

**【序】** スピロピランは代表的なフォトクロミック化合物であり、光照射によって中性分子であるスピロピラン (SP)型と双性イオン構造をとるメロシアニン (MC)型の間で大きな極性変化を伴う異性化を示す (Fig. 1a)。我々はこれまで、光応答性イオン液体の開発を目的として、ピリジニウム部位を有するカチオン性スピロピランと  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  アニオンを組み合わせた塩の開発に取り組んできた (Fig. 1b)<sup>1)</sup>。一方、

この塩では、融点、粘度などのイオン液体の液体物性を支配するイオン部と、フォトクロミック挙動などの光物性を支配するクロモフォア (スピロピラン)部がカチオン内の同一構造上に存在するため、それぞれの性質を別個に制御するような分子設計が困難である。本研究では、この課題を解決するために光応答性イオン液体の分子設計指針を得ることを目的とし、スピロピランに二種類の異なるアルキルスペーサー ( $n = 3, 6$ )を介して四級アンモニウム部位を連結したカチオンを含む塩を設計、合成した (Fig. 1c)。この系では、イオン部とクロモフォア部が分離した構造を取っているため、分子設計による液体物性と光応答性の個別制御が期待される。ここでは、この塩の熱物性およびフォトクロミック挙動を明らかにし、アンモニウム部位の導入によりクロモフォア部が受ける影響について考察した。

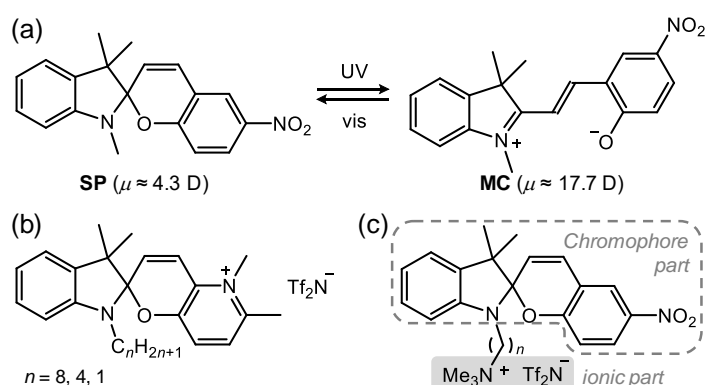


Fig. 1. (a) Photochromism of spiropyrans. (b, c) Structural formula of ionic liquids containing spiropyran (b) reported previously, and (c) prepared in this study ( $\text{Tf}_2\text{N}^- = \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ).

## 【実験】

市販のインドリン誘導体と、対応するヨウ化アルコールを反応させてヒドロキシアルキル基を有するインドレニウム塩を得た。生成物を塩基で処理した後、5-ニトロサリチルアルデヒドと反応させてスピロピラン骨格を形成した。ヒドロキシ基のメシル化、ヨウ素化を経てアンモニウム基へと変換し、 $\text{LiTf}_2\text{N}$  とアニオン交換することで、目的物の塩を合成した。得られた固体について、XRD 測定および DSC 測定から構造と熱物性を評価し、単体および溶媒極性パラメーター ( $E_T^N$ ) の異なる 7 種類の溶媒中 (THF, EtOAc,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetone,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , EtOH) について光照射前後の吸収スペクトルから極性の変化を評価した。

## 【結果・考察】

$n = 3, 6$  のいずれの塩も、各段階 70–80% 程度の収率で合成し、薄黄色固体として得た。これらの固体は XRD 測定において明確な回折ピークを示さず、アモルファス固体であることが明らかとなった。また、この固体を加熱すると、 $37.0^\circ\text{C}$  ( $n = 3$ )、 $26.5^\circ\text{C}$  ( $n = 6$ ) でそれぞれガラス転移を示したが、転移温度以上でも半固体であり、流動性は見られなかった。

溶液中および固相での異性化挙動を確認するため、光照射前後における吸収スペクトルを測定した。固相状態・SP 型の  $n = 6$  の塩に紫外光 (365 nm) を照射すると直ちに紫色に着色し、続けて可視光 (400–700 nm) を照射すると淡黄色に戻った (Fig. 2a)。このときの拡散反射スペクトルでは、MC 型由来のピークが 562 nm 付近に現れ、2 分で強度が一定となった (Fig. 2b)。また、このときの極大吸収波長はピーク強度の増加とともに短波長側にシフト ( $\lambda_{\text{max}} = 562 \text{ nm} \rightarrow 549 \text{ nm}$ ) した。得られた紫色固体に可視光を 10 分程照射すると、MC 型由来のピークは消失し、元のスペクトル形状に戻った。すなわち、単体でフォトクロミズムを示した。

異性化に伴う極大吸収波長の短波長シフトは、双性イオン構造をもつ MC カチオンが、周囲に生成した MC カチオンの増加によって安定化された結果であり、光異性化による高極性化を直接的に観測したとみなすことができる。このときの短波長シフト量を 7 種類の溶液中の MC 型の極大吸収波長と比較すると、固体中での光異性化により MC カチオンが感じる極性の変化は acetone ( $E_T^N = 0.39$ ) から 1-hexanol ( $E_T^N = 0.58$ ) に相当することが明らかとなった (Fig. 2b, inset)。 $n = 3$  の塩も同様の光異性化を示した。一方、溶液中や、過去に報告したイオン部直結型の系 (Fig. 1b) ではこのような短波長シフトは見られないことから、イオン性固体中にもかかわらず、クロモフォア部位がイオン部位と独立した局所構造を有している可能性が示唆される。以上のように、イオン部を分離する分子設計によって単体での幅広い極性変化を実現できた。

## 【参考文献】

[1] 岡田拓恭、舟浴佑典、井口眞、日本化学会第98春季年会, 1PB-020 (2018).

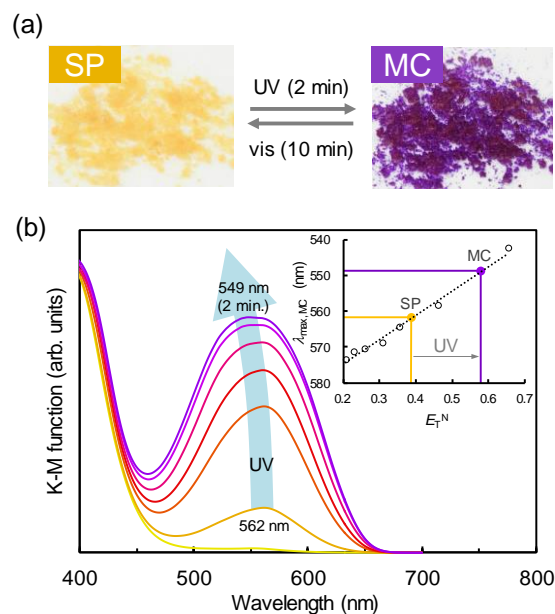


Fig. 2. (a) Photochromism of the salt ( $n = 6$ ) in solid state. (b) Diffuse reflectance spectra of the salt ( $n = 6$ ) before (yellow) and after (purple) UV irradiation in solid state. The inset shows relationship between polarity scale,  $E_T^N$  of the various solvents and  $\lambda_{\text{max}}$  of MCs.

## $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3$ 骨格をもつ3次元配位高分子の陰イオン交換とプロトン伝導

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理

○八十島旭伸<sup>1</sup>, 丸田悟朗<sup>2</sup>, 景山義之<sup>2</sup>, 武田定<sup>2</sup>

### Anion exchange and proton conductivity of three dimensional coordination polymers having $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3$ framework

○Akinobu Yasohsima<sup>1</sup>, Goro Maruta<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kageyama<sup>2</sup>, Sadamu Takeda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

#### 【Abstract】

Three-dimensional coordination polymer  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{Cl}_2(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , where trz = 1,2,4-triazolate ion, contains hydrated protons in the structure and it is expected to have proton conductivity. The influence of various anion exchange on conductivity was investigated. Adding a 1,2,4-triazole aqueous solution to an aqueous solution of copper(II) sulfate,  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{SO}_4(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SO}_4$  salt) was obtained. This  $\text{SO}_4$  salt was suspended in various aqueous solution of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or  $\text{NaNO}_3$  to exchange  $\text{SO}_4^{2-}$  by  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  or  $\text{NO}_3^-$ . From AC impedance measurement for pellet of  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{Cl}_2(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , the conductivity was calculated to be  $5.8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  at 82% relative humidity and 341K. This high conductivity is based on high concentration of  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ .

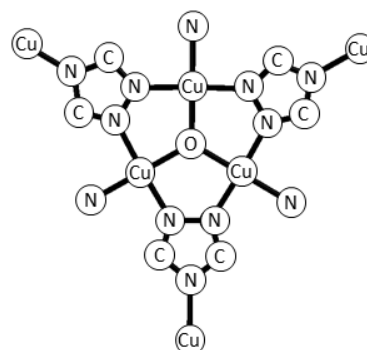


Fig.1. Structure of  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]$  framework

#### 【序】

MOF (Metal organic frameworks)はナノチャンネルを持ち、プロトン伝導性をもつものも報告されている。MOFに化学処理を施し、伝導度を制御する研究も行われており

ChangらはMOFの内部にあるチオール基を酸化することにより温度  $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度 90%において  $8.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  という高い伝導度を持たせると報告している<sup>[1]</sup>。私たちは、トリアゾレートイオンを配位子とするMOF  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})$

$(\mu_3\text{-trz})_3]\text{Cl}_2(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cl塩)を弱塩基性水溶液に懸濁すると  $\text{Cl}^-$  が  $\text{OH}^-$  に交換されることを以前に報告した<sup>[2]</sup>。Cl塩はX線構造解析から構造中に  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  が含まれていることが分かっている。そのために伝導性を有することが期待される。このプロトン伝導度を陰イオン交換により制御することを目的とする。本研究では、他の陰イオンを含む高濃度水溶液に粉末結晶を懸濁させることにより、MOF中に存在する陰イオンを交換し、それが伝導度に与える影響を調べた。

## 【方法 (実験・理論)】

山田らの Cl 塩の合成方法<sup>[2]</sup>を参考にして  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{SO}_4(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を合成した。1,2,4-トリアゾール水溶液を硫酸銅(II)水溶液に加えると、 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{SO}_4(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{SO}_4$  塩) が得られた。 $\text{SO}_4$  塩を 1M の塩化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液に懸濁させることにより得られた化合物の IR 測定により陰イオン交換が行われていることを確認し、PXRD 測定により結晶構造が変化していないことを確認した。 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{X}(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{SO}_4, \text{Cl}_2, \text{CO}_3$ ) の粉末ペレットを作製して温度  $40^\circ\text{C} \sim 68^\circ\text{C}$ 、相対湿度 82% の条件で交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定の結果から抵抗値をもとめ伝導度  $\sigma$  を算出した。

## 【結果・考察】

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-trz})_3]\text{X}(\text{H}_3\text{O})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{SO}_4, \text{Cl}_2, \text{CO}_3$ ) の交流インピーダンス測定を行い、ナイキストプロットを作成した。ナイキストプロットより求めた抵抗値から電気伝導度を算出した (Table.1)。Cl 塩の粉末ペレットでは  $\sigma = 5.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (温度 341K, 相対湿度 82%) という他の塩と比較して高い伝導度を持つことが分かった。また、アレニウスプロットを作成し (Fig.2)、活性化エネルギーを算出した。算出した活性化エネルギーは三つの塩ではほぼ変わらなかった。三つの塩の IR 測定結果から、Cl 塩の OH 伸縮振動は  $\text{SO}_4$  塩や  $\text{CO}_3$  塩と比較して低波数側の強度が大きくなっていることから、Cl 塩では  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  が多く存在しキャリア濃度が大きくなるためにより高い伝導度をもつと結論づけた。

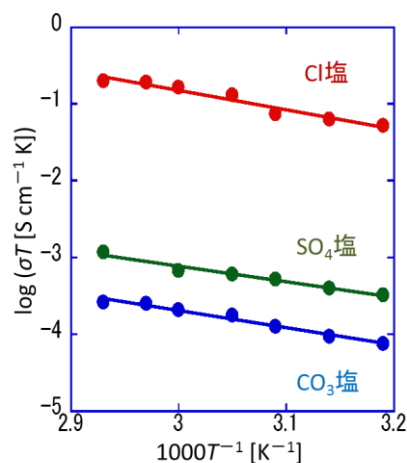


Fig. 2. Arrhenius plot

Table. 1. Proton conductivity under 82% relative humidity at 341K and activation energy

化合物	プロトン伝導度 [ S/cm ]	活性化エネルギー [ eV ]
$\text{SO}_4$ 塩	$3.9 \times 10^{-6}$	0.40
$\text{CO}_3$ 塩	$7.7 \times 10^{-7}$	0.43
Cl 塩	$5.8 \times 10^{-4}$	0.49

## 【参考文献】

[1] Hong, CS *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5142–5146.

[2] Tetsuya Yamada, Goro Maruta and Sadamu Takeda *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 653–655