

3P021

ナフタレン骨格を持つボロン酸誘導体における光化学反応と溶媒効果

上智大院・理工

○羽根田 涼, 杉山 数馬, 藤澤 真友子, 櫻田 英之, 江馬 一弘,
橋本 剛, 早下 隆士, 南部 伸孝

Photochemical reaction and solvent effect of boronic acid derivatives having naphthalene skeleton

○Ryo Haneda, Kazuma Sugiyama, Mayuko Fujisawa, Hideyuki Kunugita, Kazuhiro Ema,
Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita, Shinkoh Nanbu
Faculty of Science and Technology, Sophia University, Japan

【Abstract】

The 6-carboxy-2-naphthaleneboronic acid (B-Nap-cb) is one of the chemical sensors which have high selectivity for biofilms. Biofilms can be the pollution of foods or materials. B-Nap-cb is one of the boronic acid fluorescent probes which has naphthalene skeleton, and it emits fluorescence under acid condition, but it loses the fluorescence under basic condition. Although, even under basic condition, with a sugar molecule, such as glucose or fructose, it shows the fluorescence again. Hence, B-Nap-cb has high selectivity for sugar molecules under basic condition. Biofilms have sugar chains on their surfaces, so by modifying polyethylenimine (PEI), B-Nap-cb is prospective for the sensor to detect sugar chains on the surfaces of biofilms. However, the fluorescence-emitting mechanism of this molecule is not elucidated. Therefore, we will discuss the details of the process of photo-excitation and relaxation of B-Nap-cb, especially focusing on the charge transfer and its solvent effect, by using *ab initio* molecular orbital method.

【序】

我々が研究対象とする 6-carboxy-2-naphthaleneboronic acid (B-Nap-cb)は、食品や物質の汚染の原因となるバイオフィームに対して高い選択性を持つ化学センサーの一つである。B-Nap-cb はナフタレン骨格を持つボロン酸型蛍光プローブの一種であり、酸性条件では発光を示すのに対し、塩基性条件では発光を起こさないとされている^[1]。そして塩基性条件においても、グルコースやフルクトースなどの糖を加えることによって、再び発光をするようになるとされている。したがって、B-Nap-cb は塩基性条件において糖に対する高い選択性を持つ。バイオフィームの表面には糖鎖が付着しているため、ポリエチレンイミン(PEI)に修飾することで、B-Nap-cb はバイオフィームの表面にある糖鎖を検出するセンサーとしての応用が期待されている。しかし、この分子の蛍光発光メカニズムは明らかになっていない。そこで、本研究では量子化学計算を用いて、分子の光励起緩和過程における電子移動の詳細とその溶媒効果を理論的に解明することを目的としている。

【計算方法】

分子 B-Nap-cb のカルボキシ基をメチル基に変えた分子 6-methoxy-2-naphthaleneboronic acid (B-Nap-OMe)の励起緩和過程を調べるために、量子化学計算プログラムパッケージ Gaussian09 を用いた。基底関数として cc-pVDZ を用いて、MP2

法より構造最適化を行い、電子基底状態(S_0)、第一電子励起状態(S_1)および第二電子励起状態(S_2)における構造を求めた。溶媒としてはPCM(連続誘電体モデル)を用いた。得られた構造を基に、SAC-CI法を用いて電子励起状態のポテンシャルエネルギーを求めた。

【結果・考察】

中性及び塩基性条件下の構造(B-Nap-OMe)と、仮定される構造(B-Nap-OMe-ox)について、最適化した結果を Fig. 1 に示す。これらの構造について、垂直励起エネルギーを計算した結果、Table 1 のようになった。両条件の構造について、SAC-CI/cc-pVDZ で求められた結果は実験値とよく一致しており、実験との対応から第二電子励起状態(S_2)への励起が考えられる。興味深いことに、ボロン酸の構造に依らず励起エネルギーが決定されており、ナフタレンの部位における電子遷移が主な理由と思われる。一方、 $S_2 \leftarrow S_0$ 励起における分子軌道や電子配置を Fig. 2 に示す。この結果から、電子励起状態における電子状態は電子基底状態のものとは比べてやや右側のボロン酸部位に分布しており、ボロン酸への一部電荷移動を伴うナフタレンの電子の $\pi - \pi^*$ 遷移が起きていることが分かった。塩基性条件下における電子遷移及び水分子の配向を顕に考慮した分子動力学計算の結果については、当日発表する。

Table 1. Vertical excitation energy of B-Nap-OMe by SAC-CI method

		Energy/eV		
		MIDI ^a	cc-pVDZ ^b	Experiment
B-Nap-OMe	$S_1 \leftarrow S_0$	4.56	3.98	3.78 ^c
	$S_2 \leftarrow S_0$	6.74	4.39	4.41 ^c
B-Nap-OMe-ox	$S_1 \leftarrow S_0$		3.78	
	$S_2 \leftarrow S_0$		4.47	

^a optimized by SAC-CI/gen method

^b optimized by MP2/cc-pVDZ method

^c not clear which species to belong

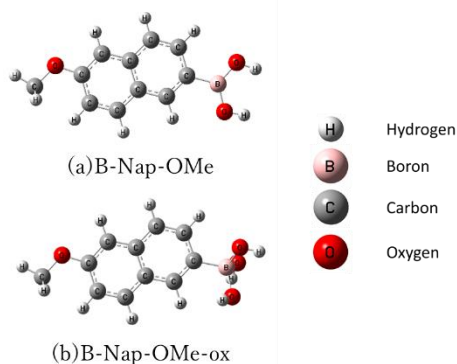


Fig. 1. The structures for the ground state of B-Nap-OMe

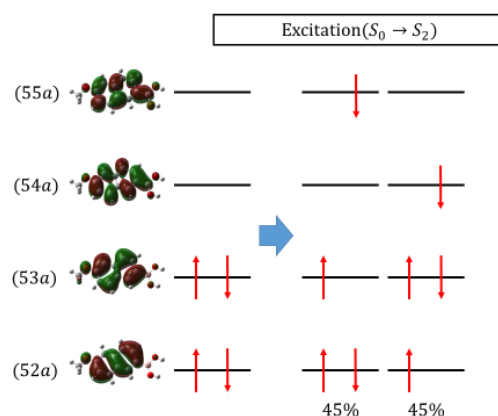


Fig. 2. The electronic transition of B-Nap-OMe

【参考文献】

[1] S. Soma, T. Suzuki, T. G. Bekele, Y. Tsuchido, T. Hashimoto and T. Hayashita, *Journal of Ion Exchange*, **29** (3), in press (2018).

3P022

高安定ピコ秒時間分解ラマン分光計の製作と 過渡分子種の高感度検出の試み

学習院大理

○時田司, 高屋智久, 岩田耕一

Development of stable picosecond time-resolved Raman spectrometer and attempt for high sensitivity detection of transient species

○Tsukasa Tokita, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

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

【Abstract】 Picosecond time-resolved Raman spectroscopy is a decisive method for studying transient molecules. However, it is also a technically challenging method. Stable picosecond light pulses are not readily available. Even if a transient species has large Raman cross-sections under a resonant condition, observing transient Raman signals in a reliable way is still difficult. We obtain stable picosecond light pulses by converting femtosecond light pulses to the picosecond pulses simply with a volume-grating notch filter. We also try to enhance the Raman scattering probabilities of transient species by using surface enhanced Raman scattering (SERS). We prepare stable Ag colloidal solutions in which the colloids are dispersed in ethanol with poly-ethylene glycol for this purpose.

【序】 ピコ秒時間分解ラマン分光法を用いれば、反応中間体のような短寿命分子種(過渡分子種)のラマンスペクトルを得ることができる。ラマンスペクトルは分子構造に関する情報を豊富に含むため、化学反応の反応機構を研究するうえで強力な実験手法となる。しかしピコ秒時間分解ラマン分光法に要求される条件を達成するのは容易でない。第一に、出力安定性の高いピコ秒光源を用意しなければならない。第二に、試料分子がその電子遷移と励起光の共鳴効果による大きなラマン散乱断面積を持つ必要がある。

我々はフェムト秒レーザーと体積グレーティングノッチフィルターを用いることで、高い出力安定性を持つピコ秒時間分解ラマン分光計を実現した。さらに、過渡分子種からのラマン散乱光を高感度に検出する手法として、表面増強ラマン散乱(SERS)の利用に着目した。しかしピコ秒やフェムト秒の光パルス金属ナノ粒子が分散した試料に照射すると、金属ナノ粒子が融解あるいは損壊し、SERS効果が得られなくなるという問題がある^[1]。本研究では、ポリエチレングリコール(PEG)を溶かしたエタノール溶液中に銀ナノ粒子を分散させることで、光パルス照射によるSERS効果の失活を防ぐことができた。

【実験】 光源には複数回波長変換を行っても出力の安定性を保ちやすいフェムト秒レーザーを用いた。フェムト秒光源である Ti:sapphire 再生増幅出力(< 100 fs, 1 kHz, 800 nm)を光パラメトリック増幅器(OPA)に導入して 633 nm のフェムト秒光パルスを得た。このフェムト秒光パルスをラマン分光に要求される数 cm^{-1} 程の波数幅に狭帯域化するため、狭い波数領域の光のみを反射する体積グレーティングノッチフィルターを用いて反射させた。得られたピコ秒光パルス(633 nm, 0.45 μJ)をラマンプロブ光として、再生増幅出力の第三高調波(268 nm, 3.6 μJ)をポンプ光として用いた。銀ナノコロイド溶液は、0.6 %PEG エタノール溶液中で硝酸銀を還元することで調製した。

【結果】 OPA で得られたフェムト秒光パルスの波数幅は半値全幅 290 cm^{-1} であった(Fig 1 点線)。これを体積グレーティングノッチフィルターで反射することで得た光パルスの波数幅は、半値全幅 6.0 cm^{-1} であった(Fig 1 実線)。この光パルスの時間幅を S_1 *trans*-stilbene の過渡吸収信号の立ち上がりから見積もると、半値全幅 3.6 ps であった。これら波数幅と時間幅の積 21.6 pscm^{-1} はガウス関数の場合のフーリエ変換限界に近い値である。出力安定性の評価のため、フェムト秒光パルスを体積グレーティングノッチフィルターで反射して得たピコ秒光パルスの出力を 100 分間測定した。100 分間の平均出力に対する指標として RMS 値を計算したところ

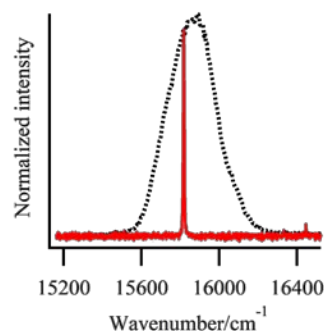


Fig 1. Spectrum of fs OPA output (dash trace) and converted ps pulse (solid trace).

0.8% であった。この結果は従来のピコ秒レーザーを光源に用いた場合と比較して数倍程度安定なことを示している。パルス幅の結果と合わせると、フェムト秒光パルスを体積グレーティングノッチフィルターで反射して得たピコ秒光パルスは、フーリエ変換限界に近い波数幅と時間幅の関係を持ち RMS が 1% 未満の安定性を有することがわかった。このピコ秒光パルスを用いた時間分解ラマン分光計の性能評価として、ヘプタン中の S_1 *trans*-stilbene の時間分解ラマンスペクトルを測定した(Fig 2)。ポンプ光照射で生成された S_1 *trans*-stilbene のラマンバンドを各遅延時間で観測した。

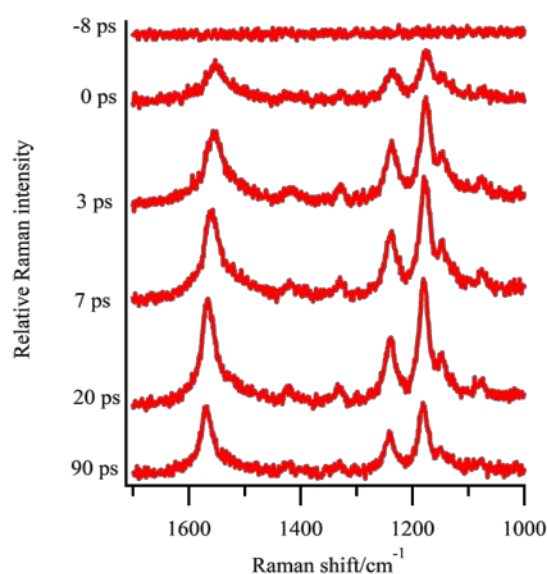


Fig 2. Picosecond time-resolved Raman spectra of S_1 *trans*-stilbene in heptane.

エタノールに分散した 0.25 mM 銀コロイド溶液に 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene(BPE)を 1 mM 溶解させた。調製した試料と得られたピコ秒光パルス(633 nm , $0.40\text{ }\mu\text{J}$)を用いて BPE の表面増強ラマンスペクトルを測定した(Fig 3 実線)。同条件で測定した 1 mM BPE エタノール溶液(Fig 3 点線)では 1275 cm^{-1} と 1453 cm^{-1} にエタノールのラマンバンドが観測されたが BPE 由来のラマンバンドは観測されなかった。銀コロイド溶液では BPE に帰属されるラマンバンドが複数観測され、光パルスの照射時間が 300 s 後(赤)、2700 s 後(緑)、8400 s 後(青)のスペクトルを比較しても BPE の顕著な SERS 強度減少は起きていないことがわかった。本研究により、高安定ピコ秒時間分解ラマン分光計を用いて過渡分子種を高感度検出する実験法をほぼ確立できた。

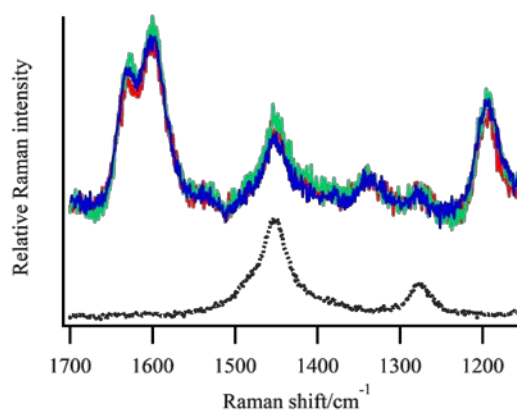


Fig 3. Surface enhanced Raman spectra of 1 mM BPE in ethanol after the pulse irradiation of 300 s (red solid trace), 2700 s (green solid trace) and 8400 s (blue solid trace). Dashed trace shows Raman spectrum of 1 mM BPE in ethanol.

【参考文献】

[1] R. R. Frontiera, A.-I. Henry, N. L. Gruenke, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1199 (2011).

紫外光電子分光法を用いたイオン液体のマードルンクエネルギーの評価

¹東工大物質理工, ²東理大理工
 ○野本紫織¹, 梁秀鎬¹, 岩橋崇¹, 金井要², 大内幸雄¹

Ultraviolet photoelectron spectroscopic studies on Madelung energy of ionic liquids

○Shiori Nomoto¹, Ryo Suho¹, Takashi Iwahashi¹, Kaname Kanai², Yukio Ouchi¹
¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan
² Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】

Ionic liquids (ILs) are salts in a liquid phase at room temperature. ILs have attracted a wide range of scientific interests due to their unique physicochemical properties such as low vapor pressure, thermal stability, non-volatility and ionic conductivity. Such characteristics are known to depend on electrostatic interaction, hydrogen bonding, and entropy effect. In particular, Madelung energy, which is a sum of electrostatic interaction, is quite important for understanding their unique properties and how ILs possess a microscopic segregation structure different from typical inorganic salts. However, it has not been studied well and many unresolved problems still remain. In this study, we investigated the electronic structure of the valence band of ILs by ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) to evaluate the correlation between anion/cation structure and Madelung energy of ILs.

【序】

イオン液体(IL)とは常温で液体状態を示す塩の総称であり、低い蒸気圧、難揮発性、熱安定性、イオン伝導性などの水や有機溶媒とは異なる性質を有する。このような特徴の要因の一つに静電相互作用が挙げられる。その総和であるマードルンクエネルギーは、一般的な無機塩ではカチオン/アニオンのイオン半径とそのイオン半径比に依存する結晶構造によって決定される。また、ILは液体状態にも関わらずドメイン構造を持つという、一般的な無機塩とは大きく異なる構造的特徴がある。よって、マードルンクエネルギーについても無機塩と異なった傾向を有する可能性がある。しかし、イオン液体のマードルンクエネルギーについて詳細な報告はまだされていない。本研究では、紫外光電子分光法によって価電子帯の電子状態を調べ、イオン液体のアニオン・カチオン構造とマードルンクエネルギーとの相関を評価した。特に、マードルンクエネルギーがイオン間距離に強く依存することに着目し、イオン液体のカチオン炭素鎖やアニオンのイオン半径を変えることで、マードルンクエネルギーのイオンサイズ依存性を検討した。

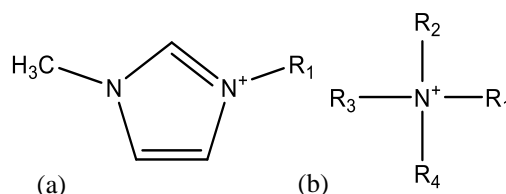


Fig.1. Structure of
 (a) 1-alkyl-3-methylimidazolium,
 (b) tetraalkylammonium.

【方法 (実験・理論)】

本実験では、カチオンに 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ($[C_n\text{mim}]^+$) (Fig.1.(a)) と tetraalkylammonium ($[N_{nm}]^+$) (Fig.1.(b))、アニオンにハロゲン (Cl^- , Br^- , I^-) を有する IL を使用した。UPS 測定時における紫外光源には、HeI 共鳴線及び HeII 共鳴線を用いた。UPS 測定用の試料は、表面を傷つけた金基板上に IL を塗布して作成し、測定槽内において常温で固体の試料については、チャージアップを防ぐためにサンプルホルダーのヒーターで加熱して液体状態で測定した。カチオン・アニオン単体の分子軌道計算には、Gaussian16 プログラムを用い、密度汎関数法(B3LYP)にて、基底関数を 6-311+G** として計算を行った。

【結果・考察】

Fig.2.に $[C_4\text{mim}]\text{Br}$ の UPS(HeII)測定結果と、UPS スペクトル形状を再現するようにエネルギーシフトさせた各イオンの計算結果を示す。なお、カチオンの計算結果は高束縛エネルギー側に、アニオンの計算結果は低束縛エネルギー側にシフトされた。これはカチオンの電子は不安定化し、アニオンの電子は安定化したことを示唆する。このエネルギーシフト量がイオン間静電相互作用による安定化/不安定化エネルギーに対応し、得られた各イオンのエネルギーシフト量の絶対値の平均がマーデルングエネルギーに対応する。¹⁾続いて、通常は無機塩と IL のマーデルングエネルギーを比較するため、カチオンを球体と近似することで、通常は無機塩と同様に各イオン半径とそのイオン半径比に対応するマーデルング定数から、各 IL のマーデルングエネルギーを算出した。なお、 $[N_{nm}]\text{Br}$ ($n=2, 4, 8$) についても同様の計算を行った。Fig.3.に実験結果及び理論計算から得られたマーデルングエネルギーと球体近似から得られたマーデルングエネルギーの相関を示す。なお、横軸に実験結果から得られたマーデルングエネルギー、縦軸に球体近似から得られたマーデルングエネルギーに対応する。Fig.3.から球体近似と実験結果は良い相関を持っていることがわかる。

一般的な無機塩と同様に、イオン間距離が大きくなるにしたがって、マーデルングエネルギーは小さくなることを確認した。また、通常は無機塩を模した球体近似により算出されたマーデルングエネルギーは、実験から求められたマーデルングエネルギーの変化をよく説明できることを確認した。これは、IL が液体でありながら局所的には無機塩に類する結晶性を有することを示唆している。当日はカチオン、アニオンを変えたデータについても議論する。

【参考文献】

[1] D.Yoshimura, et al, *J.Elec.Spec.Rel.Phenom.* **144-147**, 319 (2005).

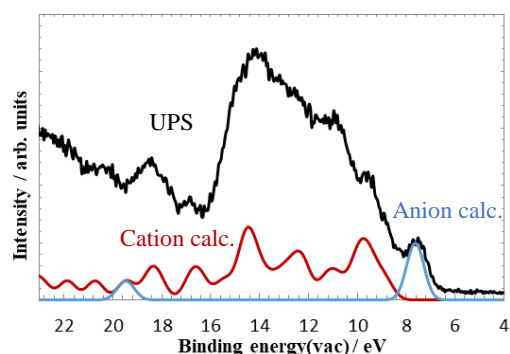


Fig. 2. UPS spectrum of $[C_4\text{mim}]\text{Br}$. Black, red, and blue lines show spectra of UPS(HeII), calculation results of cation ($[C_4\text{mim}]^+$), and anion (Br^-) respectively.

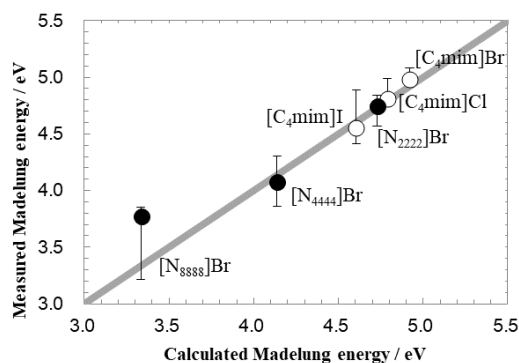


Fig.3. Correlation between calculated Madelung energy and measured Madelung energy. Open circle shows results of $[C_4\text{mim}]\text{X}$, and Filled circle shows results of $[N_{nm}]\text{Br}$.

塩素系有機溶媒がMethyl-*p*-HydroxybenzoateのOH伸縮振動の 第一倍音振動数と吸収強度に与える影響

熊本高等専門学校

○坂田衣央里, 松田潤也, 二見能資

Absorption intensity of the first overtone of OH stretching vibration of Methyl *p*-hydroxybenzoate in chlorinated organic solvents

○Iori Sakata, Junya Matsuda, Yoshisuke Futami
National Institute of Technology, Kumamoto College, Japan

【Abstract】

One of antiseptics such as foods and cosmetics is methyl-*p*-hydroxybenzoate. The near-infrared / infrared absorption spectrum of methyl-*p*-hydroxybenzoate in chlorinated organic solvents (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_2Cl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) was measured. Relation between the frequency and absorption intensity of fundamental and first overtone of OH stretching vibration and the solvent parameters such as the dielectric constant was investigated. The frequencies of the OH stretching vibration were observed at the lower frequency as the solvent with the larger relative dielectric constant. The anharmonicity of OH stretching vibration showed a tendency to be small as observed at low frequencies.

【序】

分子振動遷移は分子間相互作用の変化を鋭敏に反映する。特に、近赤外/赤外 (NIR/IR) 吸収スペクトルでは、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の振動数と吸収強度の変化が顕著に表れる。我々は、NIR/IR 吸収スペクトルに観測された OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の振動数と吸収強度の溶媒依存性や水素結合形成による変化を報告してきた[1,2]。食品・化粧品などの防腐剤の一つに *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルがある (Fig.1) [3]。本報告では、塩素系有機溶媒に *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルを溶解して OH 伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度と比誘電率等の溶媒パラメータとの関係を報告する。

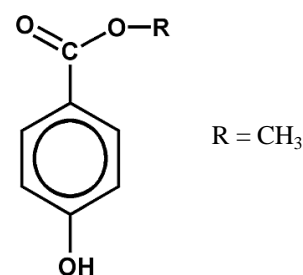


Fig.1 Molecular structure of Methyl *p*-hydroxybenzoate.

【実験】

p-ヒドロキシ安息香酸メチルを塩素系有機溶媒 (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_2Cl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) に溶解して NIR/IR 吸収スペクトルを測定した。溶液の濃度は 0.001 mol L^{-1} である。スペクトルの測定には、フーリエ変換型赤外分光光度計 (日本分光社製 FT/IR6100SS) を用いた。分解能は 4 cm^{-1} , 積算回数は 32 回である。溶液セルには、赤外用石英セルを用いた。セル長は、1 mm または 10 mm である。

【結果と考察】

Fig. 2 に CCl_4 溶媒に溶解した *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの NIR/IR 吸収スペクトルを示した. *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 振動の吸収ピークは基本音は 3600 cm^{-1} 付近に, 第一倍音は 7150 cm^{-1} 付近に観測された.

Fig. 3 に塩素系有機溶媒中に溶解した *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動の基本音領域の IR 吸収スペクトルを示した. それぞれのスペクトルのセル長は 1 mm , 濃度は 0.001 mol L^{-1} である. 吸収ピークの振動数と形状に違いが見られる. 最も高波数に観測された CCl_4 溶液 (3600 cm^{-1}) と最も低波数に観測された $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 溶液 (3561 cm^{-1}) では, 振動数の差は約 40 cm^{-1} であった.

これらの溶液の OH 伸縮振動の第一倍音領域の NIR 吸収スペクトルを Fig.4 に示した. セル長は 10 mm である. 吸収ピークの振動数の並びは基本音と同様であった. CCl_4 溶液と $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 溶液の振動数の差は約 60 cm^{-1} の差があった. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 溶液では, 第一倍音の吸収ピークの形状は, 基本音に比べてブロードであった.

Table 1 に塩素系有機溶媒中に溶解した *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度をまとめた. 基本音では, 低波数に観測される程, 面積吸収強度は増加する傾向が見られた. これに対して, 第一倍音の振動数と面積吸収強度の関係に明確な相関は見られなかった. *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動基本音と第一倍音の振動数は, 溶媒の比誘電率と相関が見られた. 非調和性 χ は, 低波数に観測されるほど小さい値であった. 以上から, *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動と溶媒分子との間に, 水素結合のような強い相互作用は無いと考えられる.

【参考文献】

- [1] T. Gonjo, Y. Futami et al. *J. Phys. Chem A*, **115**(35), 9845-9853 (2011).
- [2] Y. Futami et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5580-5586 (2016).
- [3] A. Suzuki et al. *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. Pub. Health*, **62**, 121-124 (2011).

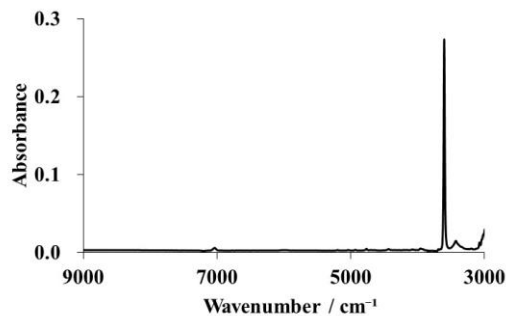


Fig.2 NIR / IR spectrum of Methyl *p*-hydroxybenzoate in CCl_4 solution.

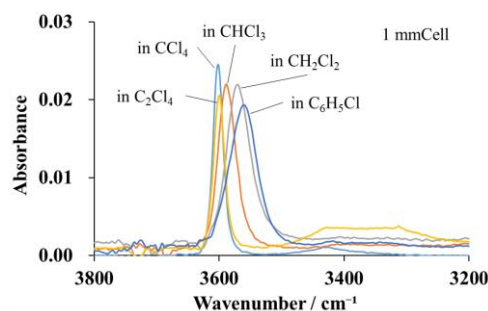


Fig.3 IR spectra of Methyl *p*-hydroxybenzoate.

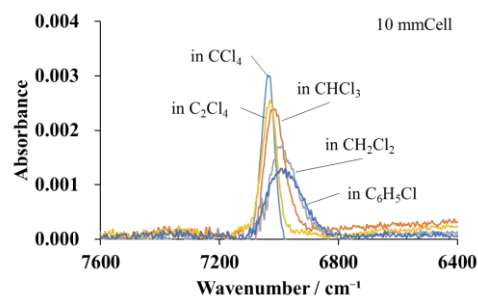


Fig.4 NIR spectra of Methyl *p*-hydroxybenzoate.

Table 1 Observational results of frequencies and intensities of fundamental and first overtone of OH stretching vibration.

ϵ	Fundamental		1st Overtone		χ / cm^{-1}	
	ν / cm^{-1}	Int.	ν / cm^{-1}	Int.		
CCl_4	2.2	3602	1.0	7037	0.30	-83
C_2Cl_4	2.2	3599	0.8	7032	0.26	-83
CHCl_3	4.7	3587	1.4	7013	0.29	-81
CH_2Cl_2	8.9	3569	1.8	6986	0.31	-76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.7	3561	1.9	6980	0.29	-71

$$\chi = \text{1st Overtone} \times 0.5 - \text{Fundamental}$$

酸性薬物の溶解度増強・抑制スイッチに関わるリン酸イオン

東京理科大・薬

○茶谷仁, 島田洋輔, 大塚裕太, 後藤了

Contribution of Phosphate Anion Alternative to Enhance/Decline Solubility of Acidic Drug

○Hitoshi Chatani, Yohsuke Shimada, Yuta Otsuka, Satoru Goto

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Solubility of drugs is important characteristics to effect on bioavailability. For ionic drugs, this property is, however, sensitive to different buffers. The solubility and the dissolution rate of ibuprofen (IBU) are changed by the buffer composition.[1] We reported the melting point of IBU went down in the presence of lidocaine (LID) because of a synergy effect of IBU and LID.[2] In other words, their potent intermolecular interaction thermodynamically stabilizes the liquid phase of their mixture. In this work, we examined the influence of the buffer composition and concentration on the solubility of IBP, and the addition of LID. The dissolution process of LID switched to be the exothermic process in phosphate buffer from the endothermic process in the other buffer. We found LID and IBU/LID caused hydrophobic hydration in phosphate buffer.

【背景・目的】 薬物の溶解性はバイオアベイラビリティに影響するため重要な物理化学的特性の一つであり、緩衝液の種類によって溶解度は異なることが報告されている^[1]。我々は、イブプロフェン/リドカイン (IBU/LID) 複合体が分子間相互作用を示し、室温で融解することを報告した^[2]。薬物間の相互作用が溶解性に影響すると考え、本研究では種々の緩衝液による LID 溶液に対する IBU の溶解度変化、リン酸緩衝液濃度による非ステロイド性抗炎症薬 (NSAIDs) の溶解度変化を調べた。

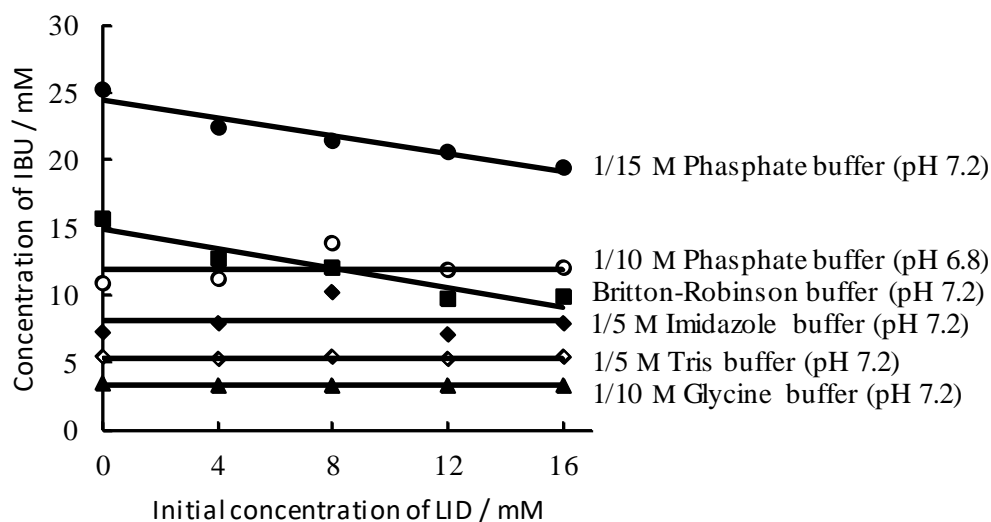


Figure 1. The effect of LID on apparent solubility of IBU in various buffers.

【方法】溶解度の評価は Higuchi と Connor による方法を用いた^[3]。LID 溶液濃度に対する IBU の溶解度変化は、種々の LID 溶液に過剰量の IBU を加え、25°C で 24 時間振盪 (120 min⁻¹) し、濾過した溶液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で測定した。また、リン酸緩衝液 (pH 6.8) 濃度による NSAIDs の溶解度の検討を同様に行った。

【結果・考察】IBU 溶解度に対する LID 溶液濃度の影響を Figure 1 に示した。リン酸が含まれる緩衝液でのみ LID 濃度依存的に IBU 溶解度が減少することが分かった。そこで、IBU 溶解度に対するリン酸濃度の影響を Figure 2 (a) に示す。IBU はリン酸濃度依存的に溶解度が増強することが分かった。そこで、リン酸濃度による他の NSAIDs 溶解度への影響を Figure 2 (b, c, d) に示した。ケトプロフェン (KET) は溶解度の増強、ジクロフェナク (DIC)、メロキシカム (MX) は溶解度の抑制を示した。IBU、KET はリン酸イオンと薬物の間に水溶性の複合体を形成することで、見かけの溶解度が増強したと考えた。DIC、KET は難水溶性の複合体を形成し、溶解度積に従うと考えた。4°C、25°C、37°C における IBU/LID の溶解度を測定した結果、IBU はリン酸の存在有無に関わらず吸熱過程であり、LID はリン酸の非存在下では吸熱過程であるが、リン酸存在下では発熱過程であることが分かった。このため、リン酸存在下では LID、IBU/LID は溶解プロセスにおいて発熱性であり、疎水性水和を生じることを明らかにした。

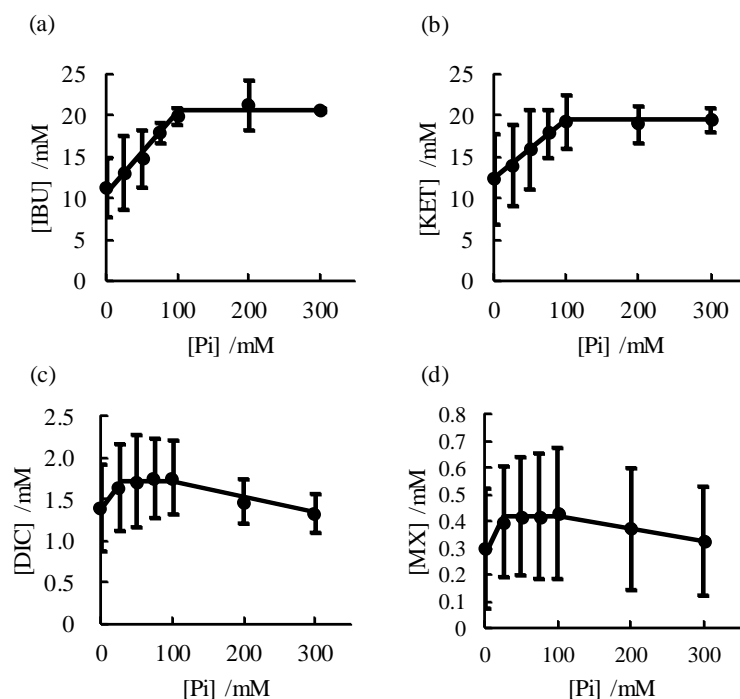


Figure 2. The experimental and predicted concentration of drugs in phosphate buffer.

【参考文献】

- [1] K.A. Levis *et al.* *Int. J. Psychoanal.* **253**, 49-59 (2003).
- [2] H. Kataoka *et al.* *J. Pharm. Sci.* **106**, 3016-3021 (2017).
- [3] T. Higuchi *et al.*, "Phase-solubility techniques", (Wiley, New York, 1965), pp.117-212

イオン液体分子線を用いた気-液界面での衝突ダイナミクスの研究

¹阪大院理, ²阪大院工
○大山 浩¹, 寺本 高啓²

Study on Collision Dynamics at the Gas-Liquid Interface by Using an Ionic Liquid Beam

○Hiroshi Ohoyama¹, Takahiro Teramoto²

¹ Graduate School of Science Osaka University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

【Abstract】 Liquid interface is a special region in which the solvent structure, the electrostatic potential, and the intermolecular interaction exhibit sudden changes in a very thin region. Because the reaction intermediates and molecular aggregates that can't form in the bulk phase are easily generated, liquid interface provides a specific reaction field. In this study, we investigated the initial dissolution of CO₂ molecules into the interfacial surface of the ionic liquid (IL) [C₄min] [NTf₂] using a flowing liquid jet sheet beam with the King-Wells method as a function of the IL temperature at two different collision energies ($E_{col} = 0.067, 0.12$ eV). It was found that the initial dissolution probability of CO₂ molecules into the interfacial surface of the IL anomalously increases with increasing temperature. We propose a new mechanism for the initial dissolution at the gas-liquid interface involving the direct insertion of the incoming CO₂ molecule into the free volume of IL with efficient reorientation of the CO₂ alignment.

【序】液界面は、ナノメートル幅の極めて薄い領域で、溶媒構造・静電ポテンシャル・分子間相互作用等が急激に変化する特殊な領域である。そこでは、バルク相では見られない反応中間体や分子集合体が容易に生成するため、液界面は特殊な反応場となり得る。一方で、気-液界面での動的過程（エネルギー移動・分子移動・反応）は、不均一系での基礎的かつ重要な多くの現象の初期過程と深く関わっているが、これら基礎的過程の衝突ダイナミクスに関する直接研究はほとんどない。本研究では、イオン液体シート分子線とパルス CO₂ 分子線を用いた King-Wells 法により、イオン液体[C₄min] [NTf₂]の気-液界面領域での CO₂ 初期溶解過程のイオン液体温度と衝突エネルギー依存性を測定し、初期溶解メカニズムについて考察した。

【実験】循環システムを有するイオン液体フィルム分子線衝突実験装置を試作した(図1)。

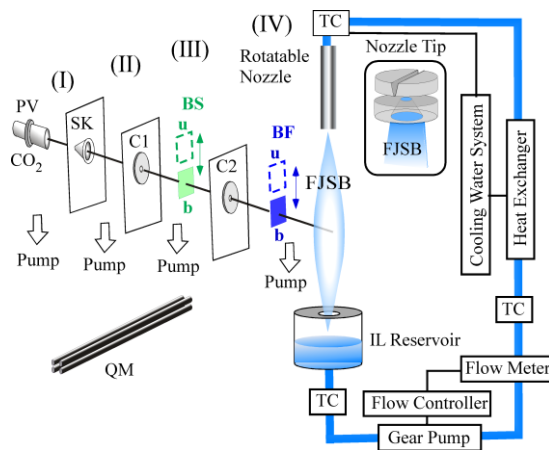


図1 イオン液体[C₄min][NTf₂]のフィルム分子線衝突実験装置

イオン液体[C₄min][NTf₂]フィルム分子線に、3 段差動排気してφ1mm にコリメートした CO₂ 分子線を衝突させ、質量分析計(m/e=44) を用いた King -Wells 法により、[C₄min][NTf₂]への CO₂ 初期溶解確率のイオン液体の液温依存性及び衝突エネルギー依存性を測定した。

【結果・考察】 一般に、気-液界面の溶解過程は、(1)気体 (n_g) ⇌ 界面 (n_s) 吸着・脱離過程、(2)界面 (n_s) ⇌ バルク (n_l) 間の分子移動過程よりなるが、本研究条件下では、バルクから界面への分子移動過程(n_l → n_s)は無視できる。このため、初期溶解過程のみを選択的に測定でき、気-液界面に特有な初期溶解メカニズムの測定が期待できると期待される。図 2 に CO₂ 分子線の法線入射条件下での初期溶解確率 (D) の液温依存性を示す。図 2 から明らかなように、初期溶解確率は、ヘンリー則に反して、イオン液体温度の上昇により増加することが分かる。また衝突エネルギーの増加により減少することも分かった。これに反して、平衡条件下での[C₄min] [NTf₂]への CO₂ 溶解量は、ヘンリー則に従い、液温の上昇により減少することが知られている。液温の上昇に伴い初期溶解確率が増加することから、界面吸着過程を経ない新たな溶解機構の存在が予想される。この新たな溶解機構として、自由体積を経由した直接溶解を提案する。この新たな溶解機構を検証するため、自由体積に関するモデルを用いた考察を行った。

[C₄min][NTf₂]イオン対への CO₂ 会合構造の DFT 計算から、CO₂ は陰イオン[NTf₂]⁻の周りに側方配向で会合することが分かった。また CO₂ 溶解が可能な[NTf₂]-CO₂ 間距離は自由体積内にあり、会合には[NTf₂]⁻周りにある程度の大きさの空間(自由体積)が必要であることが分かった。これより、初期溶解確率の評価には、(1) 自由体積のサイズ分布の温度依存性 (2) CO₂ の会合可能な[NTf₂]-CO₂ 間距離分布を評価する必要がある。今回、自由体積サイズ分布の温度依存性を Fürth モデルにより評価し、加えて、[NTf₂]-CO₂ 間の CO₂ 会合距離の累積分布 A(r_{ms})を DFT 計算により評価した。これらの結果を図 3 に示す。図 3 から初期溶解確率の液温依存性を Complex Hole 理論により見積もった結果を図 2 (破線)に示す。計算結果は、実験結果を良く再現しており、効率の良い再配向過程を伴った自由体積を経由した直接溶解モデルを支持することが分かった。

詳細については、当日発表する。

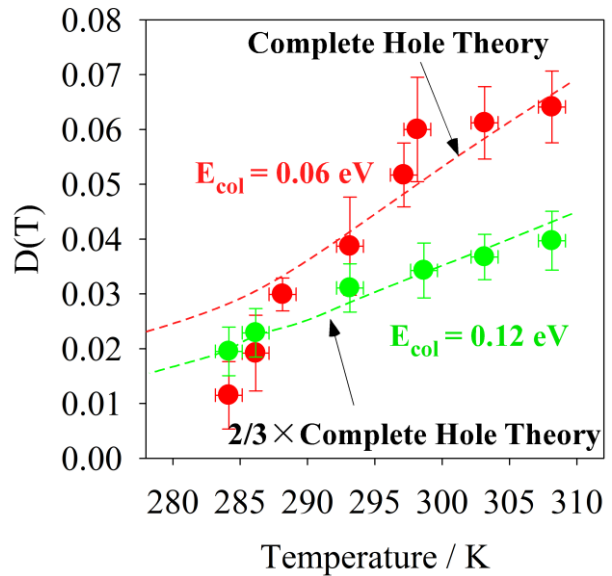


図 2 イオン液体[C₄min][NTf₂]フィルム分子線への CO₂ 初期溶解確率の液温依存性と衝突エネルギー依存性(○)：実験、(破線) Complex Hole 理論

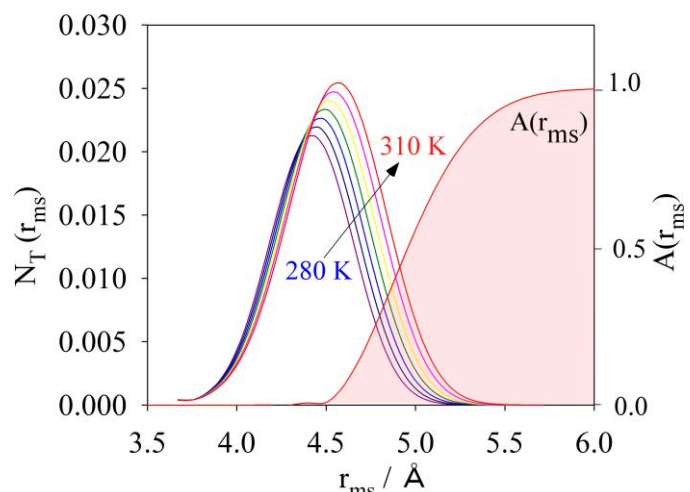


図 3 Fürth モデルによる自由体積サイズ分布の温度依存性と、CO₂ 会合可能な[NTf₂]-CO₂ 間距離の累積分布 A(r_{ms})の関係。

金属イオンとの相互作用による 芳香族カルボン酸の分光特性の変化

¹九大院理

○川村昌也¹, 大内仁¹, 大橋和彦¹

Changes in spectral properties of aromatic carboxylic acids on the interaction with metal ions

○M. Kawamura¹, H. Ouchi¹, and K. Ohashi¹

¹ Dept. of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Absorption and fluorescence spectra are measured for aqueous solution of mixtures of salicylic acid (SA) and metal ions (Na^+ , Al^{3+} , K^+ , and Ca^{2+}). The absorption spectra exhibit very little change by addition of Na^+ , K^+ , and Ca^{2+} , whereas a large change by addition of Al^{3+} . The fluorescence intensities are found to increase by addition of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} , whereas decrease by addition of Al^{3+} . Theoretical calculations are performed for complexes of SA with a metal ion. For Na^+ , K^+ , and Ca^{2+} , the metal ion binds to two oxygen atoms of the carboxyl group of SA. On the other hand, Al^{3+} binds to each oxygen atom of the carboxyl and hydroxyl groups. Vibrational density of states of the SA moiety in the complexes is evaluated to decrease under the influence of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} , reducing non-radiative decay rates. On the other hand, the density of states increases under the influence of Al^{3+} , enhancing non-radiative decay rates. The observed changes in the fluorescence intensities can be explained accordingly.

【序】 水溶液中の金属イオンと有機配位子の相互作用についての研究は分子科学的、生物科学的および環境科学的に重要である。本研究では、サリチル酸(SA)と種々の金属イオンの混合水溶液系について分光測定および量子化学計算により調査した。

【方法 (実験・理論)】 SA (0.5 mM) と Na^+ , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} (1 mM) の混合水溶液系について、吸収および蛍光スペクトルの測定を行った。また、SA および SA-金属イオン錯体について、密度汎関数(B3LYP)法による計算を行った。基底関数は 6-31+G(d)を用い、溶媒 (水) の効果はPCM 法により考慮した。

【結果・考察】 SA 水溶液 および SA と金属イオンの混合水溶液の吸収スペクトルを **Fig.1** に、蛍光スペクトルを **Fig.2** に示す。 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} の場合は、SA の吸収スペクトルは金属イオンの添加によりほとんど変化しないが、蛍光スペクトルは金属イオンの添加によって強度が増大している。これに対して、 Al^{3+} を添加した場合は吸収スペクトルが変化し、蛍光強度の減少が見られる。

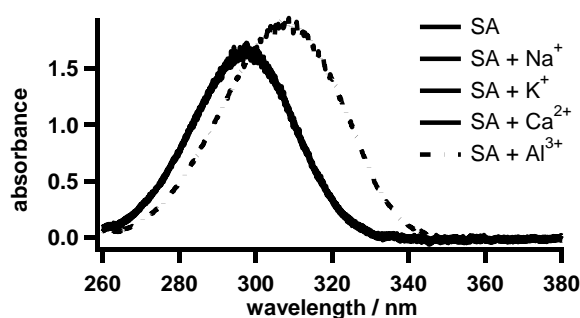


Fig.1. Absorption spectra for aqueous solutions of SA with Na^+ , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} .

この蛍光強度の変化を説明するために、SA および 種々の金属イオンとの錯体について量子化学計算を行った。構造最適化により得られた構造を **Fig.3** に、各構造の相対エネルギーの値を **Table 1** に示す。最安定構造は Na^+ , K^+ , Ca^{2+} の場合はカルボキシル基の二つの O 原子に結合する構造(a)であり、 Al^{3+} の場合はカルボキシル基の O 原子とヒドロキシ基の O 原子に結合する構造(b)であった。SA の 39 の分子内振動モードについて、構造(a) および 構造(b) の錯体を形成する前後の振動数の変化 **Fig.4** に示す。構造(a) の場合は多くの振動モードについて金属イオンと相互作用による振動数の増大が見られる。それとは逆に構造(b) の場合は、振動数の減少が確認された。

次に、SA および 金属イオンとの錯体の振動数から、励起波長(310 nm)に相当するエネルギーにおける状態密度 ρ を計算した (**Table 2**)。表中の値は、分子間振動を除いた SA 部分の状態密度である。励起状態から基底状態への無輻射遷移速度は状態密度 ρ に比例する。 ρ の値は、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} の影響下で小さくなり Al^{3+} の影響下では大きくなって

いる。つまり、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} の影響下では無輻射遷移速度は小さくなり、 Al^{3+} の場合にはその逆に無輻射遷移速度が大きくなることが予測される。**Fig.2** に示した蛍光強度の変化は、この予測と一致している。

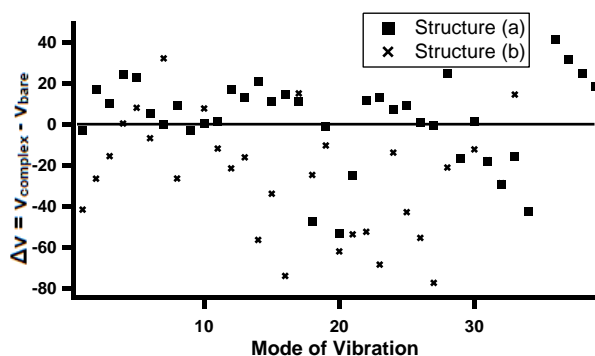


Fig.4. Changes of vibrational frequencies induced by interactions with metal ions.

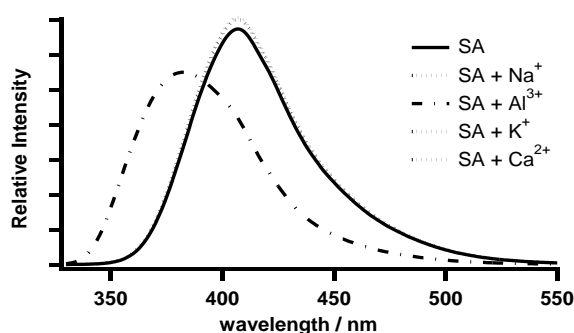


Fig.2. Fluorescence spectra for aqueous solutions of SA with Na^+ , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$).

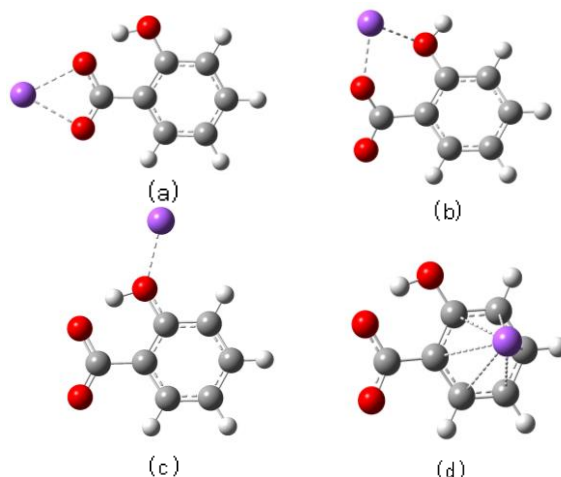


Fig.3. Optimized structures of metal-SA complexes.

Table 1. Relative Energy (in kJ/mol) of optimized structures.

	Na^+	Al^{3+}	K^+	Ca^{2+}
(a)	0	+13	0	0
(b)	+51	0	+52	+49
(c)	+23	+74	+20	+29
(d)	+39	+78		+67

Table 2. Vibrational density of states of SA and the SA moiety in the complexes.

	$\rho \times 10^{19} / \text{cm}$
bare SA	2.147
SA in SA - Na^+	1.093
SA in SA - Al^{3+}	6.833
SA in SA - K^+	1.951
SA in SA - Ca^{2+}	1.567

ランタノイド元素を含む磁性イオン液体のファラデー効果

室蘭工大院工

○打田敦也, 飯森俊文

Faraday effect of magnetic ionic liquids containing lanthanoid elements

○Nobuya Uchida, Toshifumi Iimori

Muroran Institute of Technology, Japan

【Abstract】

Faraday effect is one of the magneto-optical effects, by which the polarization direction rotates when linearly polarized light passes through a magnetized material. Magnetic ionic liquids composed of magnetic ions have attracted attention as liquid materials showing magnetic properties derived from magnetic ions. In this study, ionic liquids composed of lanthanoid ion complexes were synthesized and the Faraday effect was evaluated. The Verdet constant was determined from θ_F . We will report the theoretical analysis of the Faraday effect for the ionic liquids containing lanthanoid elements.

【序】

磁化した物質は磁気光学効果を示すことが知られている。ファラデー効果は磁気光学効果の1つであり、直線偏光が磁化を持つ物質を透過すると偏光面が回転する現象である。ファラデー効果の大きさは、基本的には物質の磁化の大きさに対応することから、ファラデー効果の測定により光をプローブとして用いた磁気物性の評価が可能になる。また応用面では光アイソレータなどの様々な磁気光学デバイスに活路が見出される。

従来磁気光学材料として無機結晶材料について研究がなされていたが、液体の有機材料についての研究は全く行われていない。結晶材料に比べ、液体材料は等方性を持つことや、形状の自由度が高いなどの特徴がある。

磁性イオンから構成される磁性イオン液体は、磁性イオンに由来する磁気物性と、低蒸気圧や難燃性といったイオン液体の特徴を兼ね備えた分子磁性体である。一般の錯体溶液と比べ磁性イオン液体は純物質であり磁性イオン濃度が非常に高く、磁気特性が顕著に現れる。これまでに我々はファラデー回転スペクトル測定装置を開発し、分子をベースとした磁性体をターゲットとして研究を行い、鉄錯体を含む磁性イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4]$) が大きなファラデー効果を有することを明らかにしている[1]。またランタノイドイオンは遷移金属イオンと同様に磁性材料に多用され、様々なランタノイド元素を用いることができることから、本研究では様々なランタノイドイオン液体を合成しファラデー効果の測定を行った。

【実験方法】

ファラデー回転スペクトルの測定には偏光変調法を用いた。キセノンランプを光源とし、分光器によって単色化した光を、偏光子を用いて直線偏光とし、さらに光弾性変調器を利用して偏光状態に変調をかけた。試料を透過した光について検光子を用いて特定の直線偏光方向の成分のみを検出した。光強度の変調成分(AC成分)は、ロックインアンプを用いて測定した。また光強度のDC成分は、A/Dコンバーターを用い

て測定した。分光器の波長，電磁石の電流値などを PC から制御するとともに，AC・DC 成分の測定値を PC に取り込んだ。各測定波長で偏光の変調の振幅が一定になるように光弾性変調器を制御し，光信号の AC 成分と DC 成分との比をとることによりファラデー回転角度を計算した。

【結果と考察】

Fig.1 は，ジスプロシウム錯体からなるイオン液体のモル磁化率の温度依存性である。 χ^{-1} vs T の傾きからキュリー定数を求め，有効磁気モーメントを計算した結果，基底状態の角運動量 J から求めた理論値と良い一致を示した。また，吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定，元素分析を行った結果，目的とするイオン液体が得られたことを確認した。

ファラデー回転角 (θ_F) の大きさは磁場 H に比例することが知られており， $\theta_F = VHL$ で表される。比例定数 V はヴェルデ定数と呼ばれる物質固有の値であり， L は試料の厚さである。 θ_F の磁場依存性を測定したところ，ファラデー回転角の大きさは磁場に対して線形依存性を示すことが判明した。またランタノイド元素が異なるイオン液体はヴェルデ定数の大きさや符号に違いを示すことが明らかになった。当日はランタノイド元素の磁性とファラデー効果の相関について理論的な考察を行った結果も報告する。

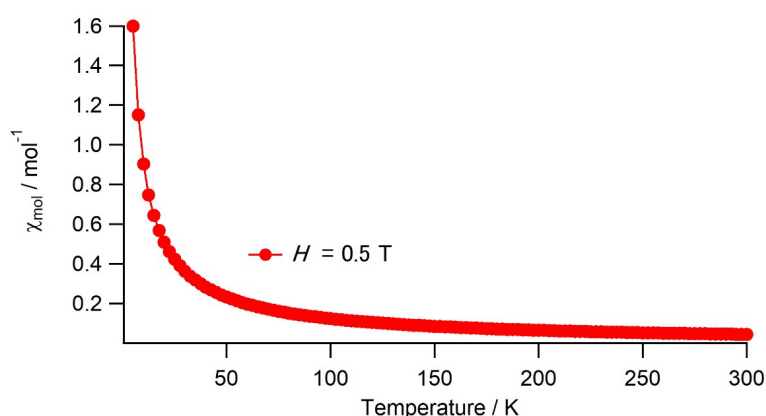


Fig. 1. Temperature dependence of the static molar susceptibility.

【参考文献】

[1] Iimori, T.; Abe, Y. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 347-349.

溶液中におけるF₄TCNQのフォトルミネッセンスの溶媒依存性

室蘭工大院工

○鳥井悠人, 中野英之, 飯森俊文

Solvent dependence of photoluminescence of F₄TCNQ in solution

○Yuto Torii, Hideyuki Nakano, Toshifumi Iimori

Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, Japan

【Abstract】

F₄TCNQ (Fig.1) shows high electron affinity and is an important electron acceptor molecule. However, photoluminescence characteristics and the electronic excited state of F₄TCNQ are still not understood well. Previous investigations have shown that the fluorescence quantum yields of TCNQ and F₄TCNQ are extremely low. However, we have reported that TCNQ shows visible fluorescence in solvent [1]. In this study, absorption and fluorescence spectra of F₄TCNQ were measured using various solvents. For different solvent, the changes in spectral maximum and the spectral band shape were observed. In this presentation, we will discuss the solvatochromism and the electronic structure of F₄TCNQ in the excited states.

【序】

2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (F₄TCNQ) (Fig. 1) は高い電子親和力を示し、強力な電子アクセプター分子として重要である。しかしながら、その発光特性や電子励起状態については不明な点が多い。これまでの研究により、F₄TCNQ やフッ素置換されていない TCNQ の蛍光量子収率はほぼゼロであると考えられてきた。このような背景のもと、我々のグループでは TCNQ の発光特性と電子状態について研究を行い、溶媒中において TCNQ が蛍光を示すことを報告している [1]。本研究では、様々な溶媒中での F₄TCNQ の発光特性について検討を行った。

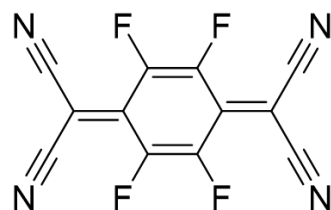


Fig. 1. Structure of F₄TCNQ.

【実験方法】

F₄TCNQ は市販のものを使用した。溶媒 50 mL 中に F₄TCNQ を 1 mg 溶解させたのち、希釈して吸光度を約 0.1 に調整し、吸収・蛍光・蛍光励起スペクトルを測定した。

【結果・考察】

ジクロロメタン (DCM) を溶媒として用いたときの吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。吸収バンドの極大は 392 nm に見られた。また溶媒を変えると、吸収スペクトルの極大波長やバンド形状に変化が見られた。

DCM 中における蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。吸収スペクトルと同様に、溶媒によって蛍光スペクトルの極大波長およびバンド形状に変化がみられた。溶媒の極性が増加すると蛍光極大波長がレッドシフトした。したがって、F₄TCNQ は蛍光ソルバ

トクロミズムを示すことが明らかになった。蛍光励起スペクトルを測定した結果、吸収スペクトルのバンド形状に一致するスペクトルが得られた。このことから、 F_4TCNQ の中性モノマーが蛍光を示していることが明らかになった。 $TCNQ$ に比べて蛍光溶バトクロミズムや蛍光ストークスシフトが顕著に見られたことから、励起状態ダイナミクスがこれらの分子において異なることが示唆された。

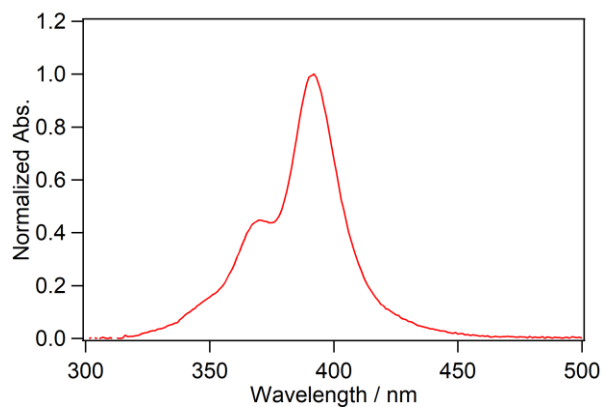


Fig. 2. Absorption spectrum of F_4TCNQ in DCM.

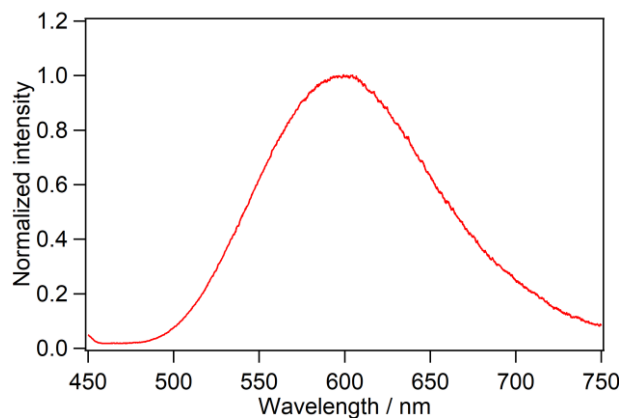


Fig. 3. Fluorescence spectrum of F_4TCNQ in DCM.

【参考文献】

- [1] Tamaya, H.; Nakano, H.; Iimori, T. *J. Lumin.* **2017**, *192*, 203-207.

二重シート構造を持つ新規ホフマン型錯体開発 および配位子脱着機能の検討

¹阿南高専, ²東邦大理

○拝郷朱夏¹, 川崎武志², 齊藤敏明², 赤星大介², 北澤孝史², 小曾根崇¹

Structural and magnetic study of two- dimensional Hofmann-like coordination polymer with ligand re-composing.

○Haigo Ayaka¹, Kawasaki Takeshi², Saito Toshiaki², Akahoshi Daisuke², Kitazawa Takafumi², Kosone Takashi¹

¹Anan National College of Technology, Japan

²Toho University, Japan

【Abstract】

We synthesized 2-dimentional (2-D) Hofmann-type spin-crossover (SCO) complexes $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L}_1 = \text{Isonicotinic Acid Phenyl}$; $\text{L}_2 = \text{Isonicotinic Acid Allyl Ester}$; $\text{M} = \text{Ag, Au}$). These new compounds were characterized crystallographically and magnetically. The 2-D layer structure is composed by infinite cyano bridged $\text{Fe}[\text{M}(\text{CN})_2]_2$. The layers are combined with another layer by strong intermetallic interactions defining bilayers. In terms of the strengthening intermolecular interaction between bilayer, we use the ligands which has aromatic ring and strong polar oxygen atom. In this study we investigated the relationships between the substituents size and SCO properties. In addition, we synthesized template structure is formed by ligand elimination by thermal treatments.

【序】

スピנקロスオーバー (SCO) 現象とは温度や圧力等の外部刺激が加わることによりそのスピン状態が交差する可逆的な磁性転換現象のことであり、結合距離、色の変化を伴う。Hofmann 型構造とは八面体六配位をとり、アキシアル位に配位子が二つ配位し、エクアトリアル位にシアノ架橋した構造であり、二次元 (2D) シート構造を持つ。我々は、一定の置換基サイズの配位子において、ほぼ完全に類似した 2D シート構造を持つ SCO 錯体を構築できることを発見した^[1]。今回我々は、2D シート間の分子間相互作用を強めるため芳香族環および極性の強い酸素を導入した置換基を持つ配位子を用いて Hofmann 型構造の SCO 錯体 $\text{Fe}(\text{L})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{L}_1 = \text{Isonicotinic Acid Phenyl}$; $\text{L}_2 = \text{Isonicotinic Acid Allyl Ester}$; $\text{M} = \text{Ag, Au}$) を合成した。本発表では構造および磁化率特性について発表する。加えて、配位子脱離によるテンプレート構造を作成し、配位子再構成について検討を行う。

【方法 (実験・理論)】

$\text{Fe}(\text{L}_1)_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ (**1**) を次のように合成した。 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.015 g, 0.075 mmol) を 1 ml の水に溶解した。 L_1 (0.030 g, 0.15 mmol) を 1 ml のメタノールに溶解した。 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (0.043 g, 0.15 mmol) を 1 ml の水に溶解した。 1:2 の水とメタノールの混合溶媒を 0.5 ml 作った。 Fe^{2+} イオン溶液を L_1 溶液に混合した。サンプル管に $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ イオン溶液、水-メタノール混合溶媒、 Fe^{2+} と L_1 の混合溶液の順番で 3 層になるように注いだ。サンプル管を数日静置した。良質なブロック状の結晶が得られた。

$\text{Fe}(\text{L}_1)_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ (**2**) を **1** の合成法の $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (0.043 g, 0.15 mmol) を

K[Ag(CN)₂] (0.030 g, 0.15 mmol) に置き換えて合成を行った。

Fe(L₂)₂[Ag(CN)₂]₂ (**3**) を **1** と同様に合成した。

合成した単結晶を用いて 250 K 及び 85 K で単結晶 X 線構造解析を行った。次に XRD 測定、SQUID 測定、TG 測定、元素分析用に大量合成を行った。

2 の大量合成は次のように行った。FeCl₂ · 6H₂O (0.036 g, 0.18 mmol) を 3 ml の水に溶解した。L₁ (0.036 g, 0.18 mmol) を 3 ml のエタノールに溶解した。K[Ag(CN)₂] (0.080 g, 0.4 mmol) を 4 ml の水に溶解した。Fe²⁺ イオン溶液と L₁ 溶液を混合した。Fe²⁺ と L₁ の混合溶液に [Ag(CN)₂]⁻ イオン溶液を混合した。酸化を防ぐためろ過を行ったあとすぐにデシケーターへ移し乾燥させた。

3 の大量合成は次のように行った。FeCl₂ · 6H₂O (0.060 g, 0.3 mmol) を 5 ml の水に溶解した。L₁ (0.098 g, 0.6 mmol) を 10 ml のメタノールに溶解した。Ag (0.12 g, 0.6 mmol) を 5 ml の水に溶解した。Fe²⁺ 溶液と L₂ 溶液を混合した。Fe²⁺ と L₂ の混合溶液に [Au(CN)₂]⁻ イオン溶液を混合した。析出した粉末をろ過し、すぐにデシケーター内で乾燥させた。

XRD 測定より、不純物が無く、**2** と **3** の大量合成に成功したことを確認した。

【結果・考察】

Fig. 1. と Fig. 2. に単結晶 X 線解析によって得られた **1** の 85 K での構造を示す。**1** は典型的な Hofmann 型構造を形成し (Fig. 1.)、エクアトリアル位にシアノ架橋した 2D シートを形成した (Fig. 2.)。さらに 2D シートが積層した構造をとることが判った。また、スピン状態の変化に伴う収縮を確認した。**1** と **2** はほぼ完全な同型構造を取る。一方、配位子が異なる **3** においても類似構造を形成しているが、配位子の嵩高さが少ないために 2D シート間のスタッキング距離が短くなっていることを確認した。加えて kosone らの研究より、配位子の大きさと相転移温度には相関があると考えられる。詳細は当日発表する予定である。

1 の TG 測定を行った結果、配位子 L₁ に対応する質量減少が観測され、熱処理によって L が脱離することが示された。熱処理は、既報文献を参考に行った^[2]。

加えて、L が抜けた後の安定領域が広いことを確認した。このことより L が抜けた後も 2D シート構造が安定で、配位子の脱着制御が可能ではないかと考えられる。

また分子間相互作用が強い配位子による磁化率の影響や構造の詳細、配位子脱離、配位子再構成については当日発表する予定である。

【参考文献】

[1] T. Kosone, *et al*, *Inorganics*, **5**, 55 (2017).

[2] Julie Lefebvre, *et al*, *Sensors*, **12**, 3673 (2012).

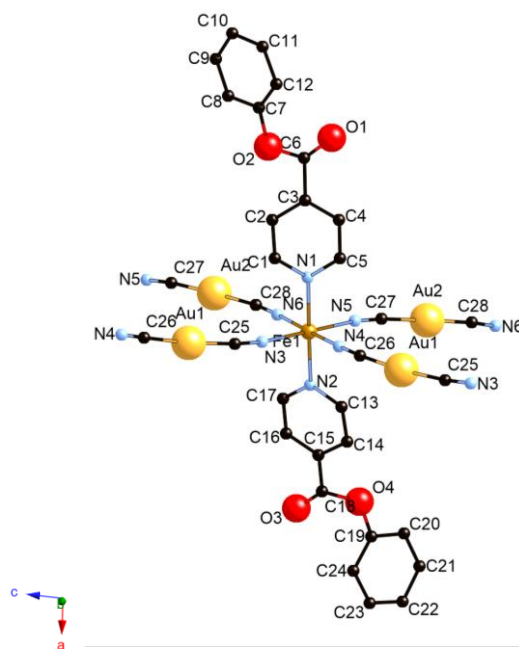


Fig. 1. Molecular structure of **1**

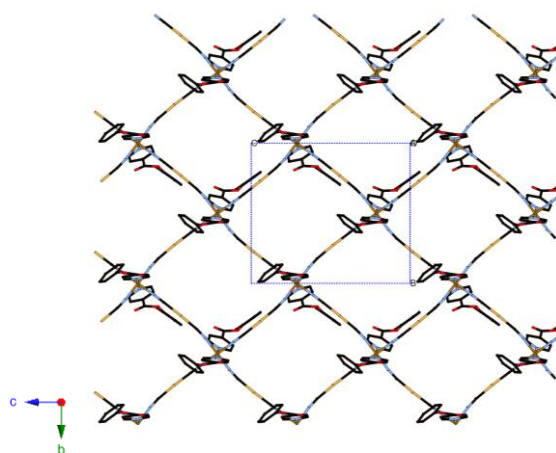


Fig. 2. 2D framework of **1**

ホフマン型構造を利用した2次元系、3次元系配位高分子の設計的構築

¹阿南高専, ²東邦代理

○奥田翔悟¹, 川崎武志², 齊藤敏明², 赤星大介², 北澤孝史², 小曾根崇¹

Designing two and three dimensional crystal structure by Hofmann-like motif

○Okuda Shogo¹, Kawasaki Takeshi², Saito Toshiaki², Akahoshi Daisuke², Kitazawa Takafumi², Kosone Takashi¹

¹Anan National College of Technology, Japan

²Toho University, Japan

【Abstract】

We synthesized the new spin crossover (SCO) complexes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2[\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{CN})_3][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$ ($\text{L}_1 = 3\text{-bromo-5-chloropyridine}$, $\text{L}_2 = 3\text{-bromo-5-methylpyridine}$). The structures have been studied at 293 K and 80 K. The compounds made up three-dimensional networks topology of Fe^{II} ions bridged by binuclear $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ and mononuclear $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ units. $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ anion is very rare. In this complex, the presence of the Ag^{I} ions are significant role to increase the dimensionality and cooperatively due to the triangular argentophilic interactions. These structure are almost identical with our former reported compound ($\text{L} = 3,5\text{-dimethylpyridine}$). Therefore this structure have a potential to systematically design by using 3,5-position-pyridine derivatives. We investigated the relationships between the magnetic properties and substituents effect of L.

【序】

金属錯体の中心金属が $d^4 \sim d^7$ のとき、低スピン (LS) ・ 高スピン (HS) の 2 つのスピンの状態をとることが可能である。また、それらの状態は熱、光、圧力等によって制御が可能である。2 つのスピンの状態を可逆的に取りうる現象をスピンのクロスオーバー (SCO) 現象という。

中心金属 Fe^{2+} のエカトリアル位にシアノ架橋配位子 $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Au}^+$) 等が配位し、アキシアル位に異なる配位子を配位させた 2 次元シート構造を持つ Hofmann 型構造について、SCO 特性発現および構造—物性相関の検討をおこなっている。この 2-D 構造体は数多く報告されており^[1]、結晶構造を微細に変化させた一連の化合物群を開発することができる。この構造は格子内の金属イオン間の協働効果が高められ、それに伴い広いヒステリシスをとることが可能である。このような構造設計性が高い物質系において、SCO 錯体を系統的に開発することは、分子間相互作用の導入と、それに伴う SCO 挙動の変化の明確な相関関係を明らかにできる。

本研究ではアキシアル位方向との相互作用を強くするため電気陰性度の高いハロゲンを持つ $\text{L}_1 = 3\text{-bromo-5-chloropyridine}$ および $\text{L}_2 = 3\text{-bromo-5-methylpyridine}$ を配位子として 3 次元系の Hofmann 型構造を持つ新規 SCO 錯体 $\text{Fe}(3\text{-bromo-5-chloropyridine})_2[\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{CN})_3][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$ (1), $\text{Fe}(3\text{-bromo-5-methylpyridine})_2[\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{CN})_3][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]$ (2) を合成した。

合成した単結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を 85 K 及び 275 K で行った。

【方法 (実験・理論)】

まず $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.75 mmol に対して水 10 mL で溶解させた。これを **1)** とする。シアノ架橋配位子として $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN}_2)_2]$ を 3 mmol に対して水 20 mL で溶解させた。これを **2)** とする。次に水：メタノール = 1：2 を 15 mL 作った。これを **3)** とする。最後に配位子の 3-bromo-5-chloropyridine を 0.6 mmol に対してメタノール 4 mL で溶解した。これを **4)** とする。**1)** を 2 mL と **4)** を 2 mL を混合した。これを **5)** とする。細いガラス管に **2)**, **3)**, **5)** を以下のような順番と量で合成した。

順に **2)** 1 mL, **3)** 0.5 mL, **5)** 2 mL を入れ栓をして数日静置した。その後できた結晶を取り出し、単結晶 X 線構造解析を行った。

次に XRD 測定, TG 測定, SQUID 測定, 元素分析用のサンプルを作るため、大量合成を行った。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.3 mmol に アスコルビン酸 0.3 mmol を加えたのに対して水 5 mL で溶解させた。これを **1)** とする。次に配位子 0.6 mmol に対してメタノール 10 mL で溶解させた。これを **2)** とする。次に $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN}_2)_2]$ 0.6 mmol に対して水 5 mL で溶解させた。これを **3)** とする。**3)** に対し、**1)** と **2)** の混合溶液を加えると、直ちに橙色粉末が析出した。その後濾過を行い、減圧したデシケーターで乾燥させ後日採取し各測定を行った。

この大量合成に成功したのは **2)** だけで **1)** は現在大量合成法を模索中である。

【結果・考察】

Fig. 1. に単結晶 X 線構造解析による全体構造を示す。この構造は **1)** のものであるが、**2)** も同系の構造である。3 次元系の Hofmann 型構造を持っていることが分かった。これは我々が以前に報告した 3,5-dimethylpyridine を用いた構造^[2]と類似している。結晶構造全体として、Ag-Ag 間の相互作用を含む複雑なネットワークを形成している。

Fig. 2. に最小単位の構造を示す。 Fe^{2+} のアキシャル位に L_1 の N が配位して、エカトリアル位に架橋配位子の N が配位している。エカトリアル位には長鎖の $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ および短鎖の $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ が配位している。そのために歪んだ 3 次元構造を形成している。

Fig. 3. は配位子を消去しフレームワークを色分けしたものである。色別にみるとそれぞれのフレームは長方形の形状をしている。また、そのフレームが別のフレームに繋がっていたり、掛かっていたりしている。掛かっているフレームは空洞により不安定だが SCO による結合距離の変化により、安定化することでゲスト分子の脱着制御なども可能ではないかと考えられる。

構造の詳細および磁気特性評価については当日発表する予定である。

【参考文献】

- [1] Real, J. A *et al.* *Coord. Chem. Rev.* **121**, 236 (2003).
 [2] T. Kosone, Y. Suzuki *et al.* *Dalton Trans.* 39, 1786-1790 (2010).

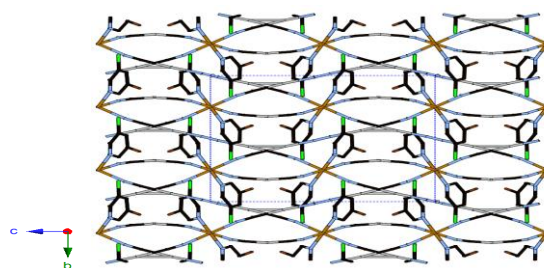


Fig. 1. The crystal structure of **1**.

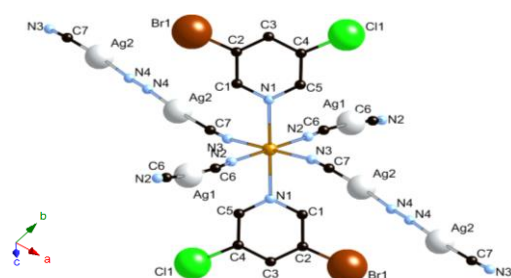


Fig. 2. Molecular structure of **1**.

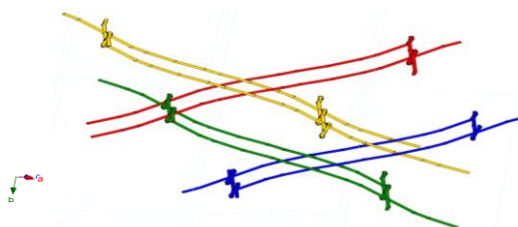


Fig. 3. The structure of the crystal from which the ligand has been

x 型リチウムテトラベンゾポルフィリンの結晶作製と誘電特性

¹熊本大院自然, ²熊本大院先端
○宮窪祐允¹, 西美樹¹, 松田真生²

Fabrication and dielectric property of a x -form lithium tetrabenzoporphyrin crystal

○Yusuke Miyakubo, Miki Nishi, Masaki Matsuda
Department of Chemistry, Kumamoto University, Japan

【Abstract】 Lithium phthalocyanine (Li(Pc)) is a stable neutral π -radical molecule and shows three polymorphs called α -, β - and x -form. Brinkmann *et al.* reported EPR linewidth of x -Li(Pc) was very sensitive to O₂ while α - and β -form was not. This is because only x -form has a 1D channel along c axis and O₂ molecules can diffuse in it. Therefore, we have focused on the channel and tried to fabricate x -form crystals of various Pc analogues to study their gas adsorption and electrical properties. This time, I report x -form lithium tetrabenzoporphyrin (x -Li(tbp)) crystal. It was revealed that tbp has a larger channel than that of Pc and shows increase of dielectric constant around 280 K.

【序】 広い π 共役系を持った平面環状分子であるフタロシアニン (Pc) の分子中心に Li イオンが1つ導入されたりチウムフタロシアニン (Li(Pc)) は、大気中でも安定なラジカル分子であり積層様式の異なる α , β および x 型の3つの多形を示すことが知られている [1]。中でも Tetragonal 構造の x 型は、平面分子が face to face に積層し積層カラム間に c 軸に平行な一次元のチャンネルを形成する (Fig. 1)。西らは、Li(Pc) が分子中心の Li イオンの運動による誘電緩和を示すこと及びチャンネルを有する x 型のみが水分子

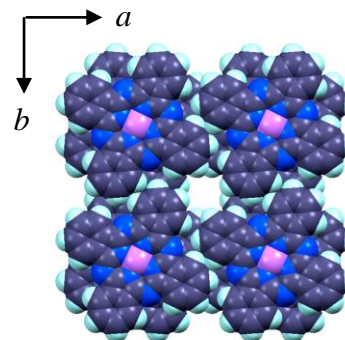


Fig. 1. Crystal structure of x -Li(Pc) ($\parallel c$).

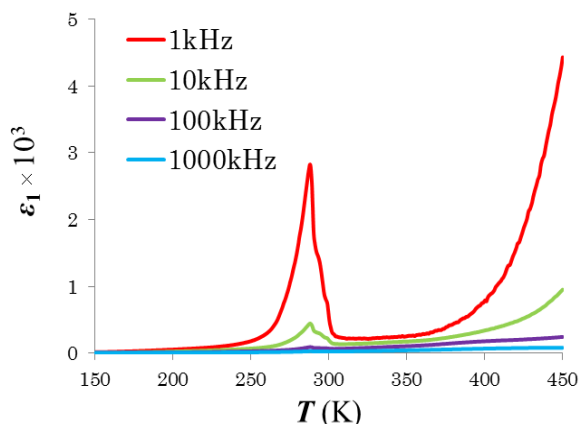


Fig. 2. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_1) of x -Li(Pc) pellet at different frequencies.

をチャンネル内に取り込むことで 280 K 付近に誘電率の異常な増加を示すことを報告している (Fig. 2) [2]。本研究では、 x 型の結晶が形成するチャンネルに焦点を当て Pc と類似の構造を持つ種々の Pc 類縁体を用いて x 型の結晶を作製し、チャンネル内部の環境を変化させること及び誘電特性を評価することを目的とした。今回は、Pc のメソ位の N が CH 基に置き換わった tetrabenzoporphyrin (tbp) を用いた x 型の結晶が得られたので報告する (Fig. 3)。

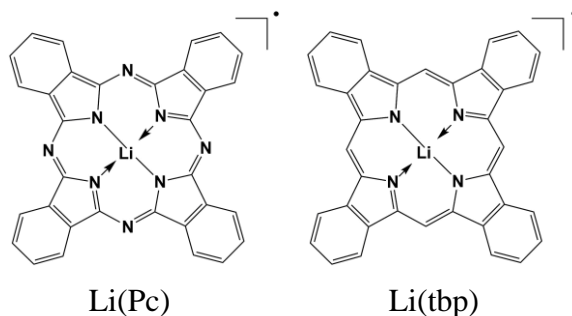


Fig. 3. Molecular structure of Li(Pc) and Li(tbp)

【結果・考察】単結晶構造解析の結果から得られた結晶が x -Li(Pc) と同形の x -Li(tbp) であることを確認した (Fig. 4)。Pc と構造を比較すると、tbp では a , b 軸方向へ 0.4 Å 程の格子定数の増加が見られチャンネルサイズが増加していることが分かった。この原因について Pc では、メソ位が N であるのに対して tbp ではメソ位が CH 基であるため隣接する分子との立体反発が働いているためだと考えている。次に x -Li(tbp) 単結晶の誘電率測定をロータリーポンプ使用真空下で 100–340 K の温度範囲で行ったところ、昇温課程において 260–283 K の範囲に誘電率の急激な

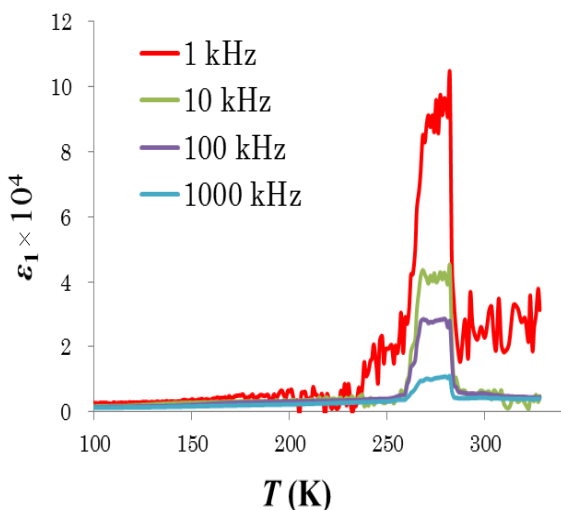


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constant (ϵ_1) of x -Li(tbp) single crystal at different frequencies.

【参考文献】

- [1] M. Brinkmann, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 675.
 [2] 西美樹 等, 第10回分子科学討論会, 3C03 (2016).
 [3] M. A. Petit, *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1059.

【実験】 x -Li(Pc) は、 $\text{Li}_2(\text{Pc})$ を溶液中で電気分解により一電子酸化することで得られる [3]。そこで、tbp についても $\text{Li}_2(\text{tbp})$ を合成し電気分解を行うことで結晶作製を行うこととした。Pc の場合とは異なり tbp では、 $\text{Li}_2(\text{tbp})$ が大気中で不安定であったため $\text{Li}_2(\text{tbp})$ の合成とその後の結晶作製を電気分解セル内でまとめて行うワンポット法を用いた。3 日間ほど定電流法により電気分解することで黒色針状の結晶が得られ、得られた結晶の単結晶構造解析を行った。次に単結晶試料を用いて 1 k–1000 kHz の周波数領域で交流インピーダンスを測定し、誘電特性の評価を行った。

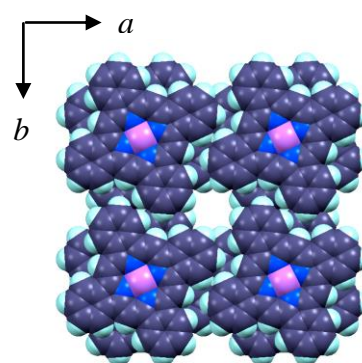


Fig. 4. Crystal structure of x -Li(tbp) ($//c$).

増加が見られた (Fig. 5)。

この結果から tbp でもチャンネル内部に測定系内になずかに存在していた水分子が取り込まれていることが示唆された。Pc の誘電率データと比較すると tbp では水分子によるものと考えられるピークが楕形状となっており、チャンネルサイズの増加による影響が考えられた。一方で、1 kHz のデータに大きなノイズが見られ、単結晶試料に問題があったことも示唆された。楕形状のピークが本質的なものであるかを検討するために今後はペレットを用いた誘電率測定を行う予定である。電気抵抗測定を含めたその他の詳細については当日報告する。

ゲスト種を取り込んだ x -リチウムフタロシアニンの電気特性

¹熊本大院自然, ²熊本大院先端

○内田倫弥¹, 峯幸佑¹, 西美樹¹, 松田真生²

Electrical properties of x -lithium phthalocyanine with guest species

○Tomoya Uchida, Kosuke Mine, Miki Nishi, Masaki Matsuda

Department of Chemistry, Kumamoto University, Japan

【Abstract】 It is well known that metal-phthalocyanines show various electric and magnetic properties, and lithium phthalocyanine ($\text{Li}(\text{Pc}^{\bullet-})$) is a stable radical having polymorphs. It has been reported that tetragonal x -form has channels that are large enough to take molecules or ions, and the electric conductivity can be controlled by tuning band-filling via the anion-doping in the channels. In this study, we have tried to taking cations, especially K^+ and Li^+ , in the channel with aiming to inducing the changes in the electric properties. Unlike anions, when using cations, the band-filling is close to $5/6$ from $1/2$, and the $5/6$ -filled band is a common feature in one-dimensional conductors $\text{M}(\text{Pc})\text{X}$. Therefore, a drastic change in the electrical conductivity is expected.

【序】フタロシアニン類は広い π 共役系をもち金属に配位することで多様な電気・磁気特性を示す。中でもフタロシアニン環が一電子酸化されその中心に Li^+ が導入された $\text{Li}(\text{Pc}^{\bullet-})$ ラジカルは一次元のカラム構造を形成し、 α -、 β -及び x -form の三つの多形をもつことが知られている (Figure 1)。このうち x -form では Figure 2 に示すよう

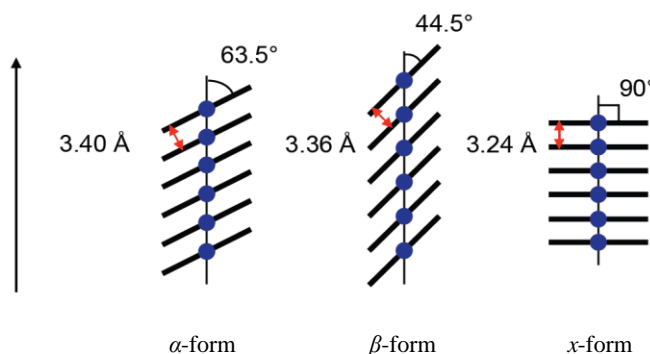


Figure 1. Stacking form of α -, β - and x - $\text{Li}(\text{Pc})$.

に、カラム間に分子やイオンを取り込めるほどの大きさのチャンネルが存在しており、このチャンネル内に取り込まれた分子やイオンによって電気・磁気特性の変調が期待される。過去には酸素の有無による Pc ラジカル間の磁氣的相互作用の変化[1]や、チャンネル内にアニオンを取り込むことによって x - $\text{Li}(\text{Pc})$ のバンド充填率の変化に起因する電気伝導性の変化[2]も報告されている。また我々はチャンネル内に取り込まれた水分子に由来する誘電異常や酸素、窒素ガスの吸脱着特性を報告している[3]。本研究では、このチャンネル内に Li^+ や K^+ を導入しチャンネル内でのカチオンのダイナミクスに由来した誘電特性の発現とバンド充填の変調に起因した電気伝導性の変調の双方を期待した試料作製を目指している。

【実験】 K^+ の導入は文献[2]を参考に以下の通り行った。 $Li_2(Pc)$ を電気分解することで $x-Li(Pc)$ を作製し、0.1 Mの KPF_6 溶液 (solv. acetonitrile)が入ったセルに電極ごと入れてCVを測定し、得られたCVの還元電位にて定電位で電気分解を行った。

【結果と考察】作製した $x-Li(Pc)$ を0.1 Mの KPF_6 溶液中でCVを測定したところ、1サイクル目と2サイクル目で還元ピークの電位やピークの変化が観測された (Figure 3)。このことから溶液内に存在する K^+ が電場によってチャンネル内に

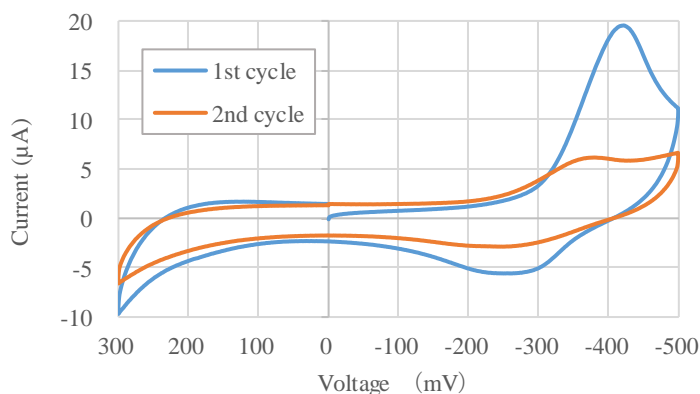


Figure 3. Cyclic voltammogram of $x-Li(Pc)$ crystals in 0.1 M acetonitrile solution of KPF_6 measured at 0.02 V/s. Blue and orange line is first and second cycle, respectively.

取り込まれて、CVの電場の掃引に影響を与えている可能性が示唆される。これはCVの掃引速度を変化させたときにもみられたことから支持され、同様の挙動は阿波賀等による Cl^- の取り込みの際にも観測されている[2]。現在は抵抗値や誘電応答を測定するために十分なサイズの結晶が得られていないが、チャンネル内に K^+ が存在する場合は電気特性に何らかの変化が期待される。 $Li(Pc)$ はHOMOが半分だけ満たされた1/2-filledのHOMOバンドをしておりMott絶縁体になっている。電場をかけながらチャンネル内にカチオンを取り込むことで、HOMOバンドの充填率を $Ni(Pc)I$ などの金属的電子状態をもつ分子結晶で見られる5/6に近づけることができ、 K^+ の導入によって電気伝導性の向上が期待される。また我々が報告している水分子に由来する誘電異常のような現象も観測される可能性がある。今回はチャンネル内に K^+ を導入しているので分子に比べ電場の影響を受けやすいと考えられ、またイオン半径も Cl^- よりも小さいため、 K^+ のダイナミクスによる誘電特性の大きな変調が期待される。さらに小さなカチオンである Li^+ での結果も含めて、詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Brinkmann, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **8**, 675-685 (1998).
- [2] Y. Miyoshi, *et al.*, *CrystEngComm*, **16**, 9266-9272 (2014).
- [3] 西美樹等, 第10回分子科学討論会, 3C03 (2016).

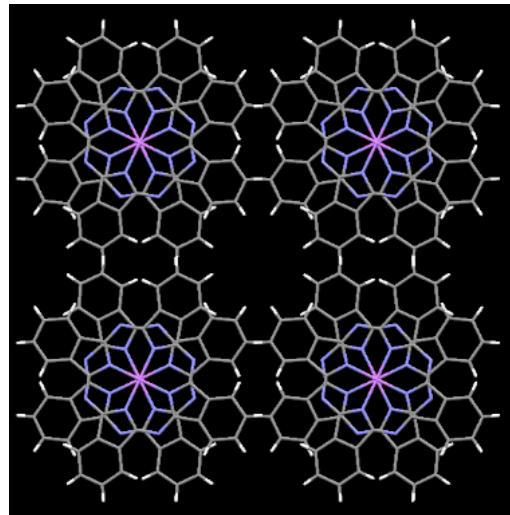


Figure 2. Crystal structure of $x-Li(Pc)$ ($//c$).

も観測されている[2]。現在は抵抗値や誘電応答を測定するために十分なサイズの結晶が得られていないが、チャンネル内に K^+ が存在する場合は電気特性に何らかの変化が期待される。 $Li(Pc)$ はHOMOが半分だけ満たされた1/2-filledのHOMOバンドをしておりMott絶縁体になっている。電場をかけながらチャンネル内にカチオンを取

α -(BETS)₂(HOC₂H₄SO₃)の構造と物性

阪大院理

小山悠太, ○坪 広樹, 中澤康浩

Structure and Properties of α -(BETS)₂(HOC₂H₄SO₃)Yuta Koyama, ○Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa
Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】 An organic anion, isethionate (HOC₂H₄SO₃⁻), provided new BEDT-TTF, BEDSe-TTF (BEST) and BEDT-TSeF (BETS) salts, the structures and properties of which are reported. α -(BETS)₂(HOC₂H₄SO₃)·H₂O is isostructural to α -(BETS)₂I₃. The salt shows a metallic behavior down to 80 K and shows a metal-insulator (MI) transition, the T_{MI} of 80 K is the same as α -(BETS)₂I₃. However, the increment of resistivity of less than one order is much smaller than that of α -(BETS)₂I₃ (\approx three order), suggesting that both salts have significantly different electronic structures. The other two salts are also introduced.

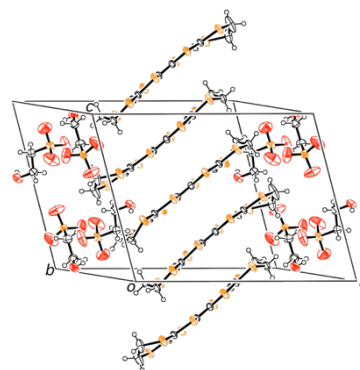
【序】 我々は今まで、有機ラジカル PO (2,2,5,5-teramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical) を含む比較的大きな異方性アニオンより分極アニオン層を有する有機伝導体の塩を得ることに成功していて、自己ドーピングが実現した系や、分極が一方向に揃った塩などが出来ている。しかし、分極アニオン層を有する有機伝導体がなぜ PO ラジカルを含む塩からよく得られているのかは解っていない。ところで、小さい対アニオンの方が良導体を与えやすいという経験則がある。そこで、磁性などの機能は有さないが、ずっと小さくて単純な有機アニオンから分極アニオン層を有する塩が得られればより興味深い。そこで今回我々はイセチオン酸(HOC₂H₄SO₃H)に注目し、その共役塩基と BEDT-TTF、BEDSe-TTF (BEST)および BEDT-TSeF (BETS)の塩を得ることに成功したので報告する。

【方法 (実験・理論)】 イセチオン酸ナトリウムは関東化学より購入したものをそのまま用いた。溶媒に PhCl と EtOH の混合溶媒を用い、それぞれのドナーとイセチオン酸ナトリウムと 18Crown6 エーテルを加え、H 型セルを用いて定電流電解法を行い、結晶を得た。リガクの VariMax や FR-E SuperBright と IP を組み合わせた装置にて X 線結晶構造解析を行った。HUSO HECS 994C1 伝導度測定装置にて伝導度測定を行い、Quantum MPMS2 SQUID 磁束計にて磁化率測定を行った。

【結果・考察】

(1) BEDT-TTF 塩 得られた黒色板状晶の X 線構造解析を行った結果、3:2 の組成の (BEDT-TTF)₃(HOC₂H₄SO₃)₂ (**1**) であった ($R = 4.4\%$)。結晶構造を Fig. 1 に示す。空間群は $P2_1/c$ であった。ドナーは α -配列を有し、3 量体に 2 つのホールが入っているため、半導体と考えられ、実際 $\rho_{RT} = 110 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $E_a = 190 \text{ meV}$ の半導体であった。また、アニオン層中に対称中心が存在し、アニオン層は分極していなかった。

(2) BEST 塩 得られた黒色の薄い板状晶の X 線結晶構造解析を行った結果、3:2 塩で水を一分子含む、(BEST)₃(HOC₂H₄SO₃)₂·H₂O (**2**) であった。現在の R 値は 11.4%

Fig. 1. Crystal Structure of **1**.

である。結晶構造を Fig. 2 に示す。ドナーは β -配列を有し、3 量体に 2 つのホールが入っているため、半導体と考えられる。伝導度測定は今後行い、当日報告する。空間群はキラルな $P2_1$ であり、2 つの結晶学的に独立なアニオンが a 軸や c 軸方向では分極を打ち消すような配列になっているが、 b 軸に沿って分極が残っていて、我々の分類での Type IV に属する分極構造を有している。しかし、X線結晶構造解析では高角の反射がほとんど観測されなく、実際、いくつかの BEST のエチレン基やアニオンの 1 部には Rigid モデルを適用しているため、アニオンの方向には実際には幾らかの任意性があり、また Flack は 0.37(2) であり、反転双晶である可能性もある。

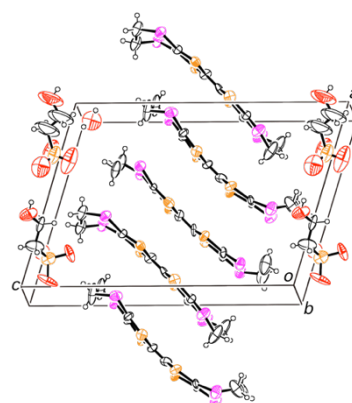


Fig. 2 Crystal Structure of 2.

(3) BETS 塩 得られた薄い黒色板状晶の構造解析の結果、2:1 塩で水分子を含む α -(BETS) $_2$ (HOC $_2$ H $_4$ SO $_3$) \cdot H $_2$ O (**3**) であった ($R=4.2\%$)。結晶構造を Fig. 3 に示す。空間群は $P\bar{1}$ であり、ドナー 1 分子と半分が 2 つ独立で、 α -(BETS) $_2$ I $_3$ と類似の構造であった。ただし、アニオンは 2 つの分子が重なったように Disorder していて、それに伴い隣接水分子も Disorder していた。また、アニオン層内に対称中心が存在し、分極構造を有しなかった。伝導度測定の結果を Fig. 4 に示す。サンプル依存があるものの、およそ 80 K で金属-絶縁体転移(MI)を起こしている(全部で 7 つのサンプルを測定したが、このうち 5 つは明確な MI を示している)。この塩の粉末サンプルの磁化率を測定した(Fig. 5)。磁化率を 1 次元ハイゼンベルグモデルでフィットする事ができ(スピン濃度 100 %), J は -213 K であった。80 K 付近にもどこにも明確な転移は見え、スピンと電荷の分離が起きているのかもしれない。さて、 α -(BETS) $_2$ I $_3$ もほぼ同じ温度で MI を示し[1]、抵抗は低温までに 3 桁ほど上昇するのに対して、**3** では大きなものでも半桁程度しか抵抗上昇せず、 α -(BETS) $_2$ I $_3$ よりも明らかに絶縁化が緩い。我々は、アニオンの構造の違いがこの差を生じさせているのではと考えている。I $_3^-$ では両端のヨウ素に -0.5 価ずつ負電荷が局在していて、(同型構造の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ [2] と同じであるとすると) この 0.5 価のヨウ素原子は A 分子と強く、B 分子と弱く接触していて、C 分子とは接触がない。A 分子が低温では A と A' に別れ、A と B が大きな価数を持ち A' と C が小さな価数を持ってストライプの電荷分離を起こす。**3** でも同様、スルホ基が A と B と強く接触していて、C とは接触がなかった。ただし、HOC $_2$ H $_4$ SO $_3^-$ では電荷はアニオンの片側に局在していて、価数は -1 価である。よってクーロン引力は I $_3^-$ よりも倍大きいことになる。この大きな引力が A と A' への電荷の分裂を抑制し、絶縁化が緩くなったのではと我々は考えている。詳細は当日報告する。

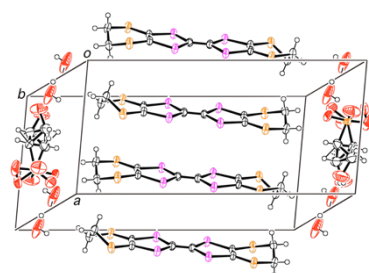


Fig. 3 Crystal Structure of 3.

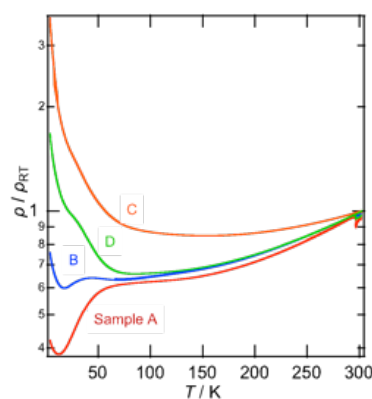


Fig. 4 Electrical Resistivity of 3.

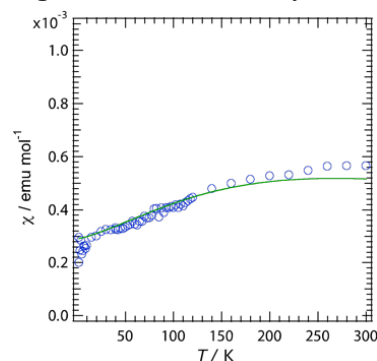


Fig. 5 Magnetic susceptibility of **3** after subtracting 0.56 % of a Curie tail. The green solid line is calculated by a 1-D Heisenberg model with $J = -213$ K.

【参考文献】

- [1] M. Inokuchi *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 547 (1995).
 [2] H. Sawa *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (2007).

二重N-混乱ジオキソヘキサフィリンニ核銅錯体の cis-trans異性体における磁気特性

¹新潟大院自, ²新潟大共用設備セ, ³愛媛大学術支援セ, ⁴九州大院工
○齋藤恭輔¹, 古川貢², 森重樹³, 下村恵人⁴, 中村勇馬⁴, 石田真敏⁴, 古田弘幸⁴

Magnetic properties of cis- and trans-doubly N-confused dioxohexaphyrin bis-copper complexes

○Kyosuke Saito¹, Ko Furukawa², Shigeki Mori³, Keito Shimomura⁴, Yuma Nakamura⁴,
Masatoshi Ishida⁴, Hiroyuki Furuta⁴

¹ Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Japan

² Center for Coordination of Research Facilities, Niigata University, Japan

³ Advanced Research Support Center, Ehime University, Japan

⁴ Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

【Abstract】

Doubly N-confused dioxohexaphyrin ($\text{N}_2\text{CO}_2\text{H}$) is one of the hexapyrrolic families of expanded porphyrinoids containing of two N-confused pyrrole rings, which has been known as an effective ligand for various bis-metal complexes in the planar geometry. In fact, $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H}$ adopts *cis-trans* isomeric structures in response to the position of the inner carbonyl groups. In order to clarify the structural effect on the magnetic properties of the bis-metal complexes ($\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-M}$), we prepared the corresponding bis-copper(II) complexes and measured variable temperature electron spin resonance (ESR) spectra from 5 to 300 K. As the result, only doublet-like signal originating from d^9 Cu(II) spin species in the *cis-N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}. In contrast, the triplet electronic structure arised from the coupled two Cu(II) centers was determined in the *trans-N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}. The thermal behavior of the ESR signal intensity of *cis-N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu} revealed stronger antiferromagnetic interaction than that of *trans*-isomers.***

【序】

近年、電子のおよび構造的に柔軟な、巨大 π 共役系複核金属錯体の合成とその電子・スピン機能に注目が集まっている^[1]。その一例として、古田らは、N-混乱修飾法による、分子内構成ピロール環の一部を反転さ誘導した二重 N-混乱ジオキソヘキサフィリン ($\text{N}_2\text{CO}_2\text{H}$) が良好な金属錯形成能を示すことを見出している^[2]。最近、内環のカルボニル部位の構造制御により、*trans* 誘導体では、比較的平面構造を有しているのに対し、*cis* 体では、サドル状に歪んだ二核金属錯体を与えることを報告している^[3] (Fig.1)。本研究では、この二核銅錯体 (以下、 $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}$) 異性体の分子構造変化がもたらす磁気特性の違いについて明らかとするため、温度可変電子スピン共鳴 (ESR)測定による解明を試みた。

【実験】

測定試料は *cis*-, *trans-N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu} の粉末試料を用いた。ESR スペクトル測定は、JEOL*

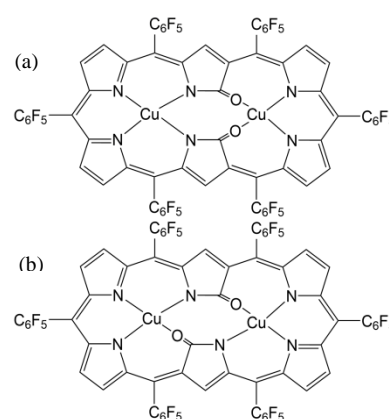


Fig.1. Molecular structures of (a) *cis*- and (b) *trans-N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}.*

JES-FA200 スペクトロメーターを用いて 5-300 K の温度領域で測定した。

【結果・考察】

Fig.2 に *cis*-および *trans*- $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}$ それぞれの cw-ESR スペクトルを示す。*cis* 体では、 $g = 2.09$ 付近に Cu(II)核の超微細結合(二重項)に由来する ESR 信号のみが観測された。一方、*trans* 体のスペクトルでは $g = 2.09$ 付近の二重項の信号の他に、分子内の 2 つの Cu(II)スピン間の交換相互作用による微細構造(三重項)と思われる分裂、および、 $g = 4.19$ 付近に $\Delta M_s = 2$ に由来する微弱な信号が観測された。*cis* 体では、二重項、*trans* 体では、二重項種と三重項種の 2 種が観測された。*cis* 体、*trans* 体の二重項に由来する信号を定量的に測定し、 CuSO_4 と比較したところ、*cis* 体、*trans* 体ともに信号強度が小さかった。このことから、この信号は欠損に由来する信号とみなすことができる。つまり *cis* 体では有意な ESR 信号が観測されていないことになる。

次に、分子内相互作用の大きさを見積もるため、二重項成分を除いた ESR 信号強度 I の温度依存性を調べた。Fig.3 に IT - T プロットを示した。*cis* 体ではすべての温度領域で三重項と思われる信号は観測されなかった。これは、*cis* 体中の二つの Cu イオン間には非常に強い反強磁性的交換相互作用が働いていることを示唆している。一方、*trans* 体では、三重項由来の信号は温度の低下に伴い 35 K 付近から信号強度の減少が観測された。これは弱い反強磁性的交換相互作用が存在すると解釈できる。これらを踏まえて Bleaney-Bowers 式^[3] (1)を用いて解析を行った。

$$IT = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 T , N , g , μ_B , k_B , J はそれぞれ温度、アボガドロ定数、 g 因子、ボーア磁子、ボルツマン定数、交換相互作用定数を示している。計算結果は実験値を良く再現しており、*trans* 体における交換相互作用 J/k_B は -2.3 K と見積もられた。

この磁気相互作用の違いを議論するために、Cu(II)周辺の構造を考える。Cu 周辺の角度を DFT 計算結果より確認すると、酸素原子を介した Cu-O-C の角度が *cis* 体では 107.8° 、*trans* 体では 131.3° と大きく異なっていた。このことから、O と Cu(II) との相互作用は、*trans* 体では sp^2 混成軌道を介した経路になっており、*cis* 体では π 軌道を介した経路になっていると考えられる。これによって異性体間で重なり積分の値に変化が生じ、 J 値の値に変化をもたらしていると考えられる。機構の詳細については当日議論する予定である。

【参考文献】

- [1] J.-H Kwon, et al., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11683-11690.
- [2] A. Srinivasan, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(4), 878-879.
- [3] M. Ishida et al., 第 67 回錯体化学討論会要旨集, 2017, 1Ac-04
- [4] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451-465.

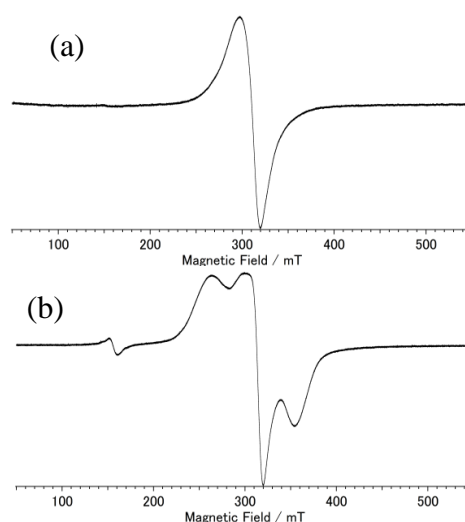


Fig.2. cw-ESR spectrum for (a) *cis*- and (b) *trans*- $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}$ at 10 K.

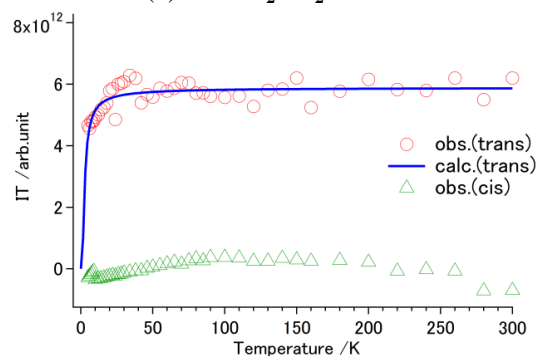


Fig.3. IT - T plot for (a) *cis*- and (b) *trans*- $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}$.

(S,S)-および(±)-DM-MeDH-TTP のラジカル塩の電子状態¹茨城大院理工, ²筑波大院数物○宮本 尚¹, 金坂 青葉¹, 志賀 拓也², 大塩 寛紀², 西川 浩之¹**Electronic states of radical salts of (S,S)- and (±)-DM-MeDH-TTP**○Sho Miyamoto¹, Aoba Kanesaka¹, Takuya Shiga², Hiroki Oshio², Hiroyuki Nishikawa¹¹ Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University² Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

【abstract】 Non-centrosymmetric crystal structures have offered unique solid-state properties. We have also been investigating molecular conductors composed of a chiral organic electron donor, (S,S)-DM-MeDH-TTP, in order to induce non-centrosymmetric crystal structures. We have already reported the crystal structures, electrical properties, and magnetic properties of its radical salts. In addition, we have reported the synthesis of a racemic derivative, (±)-DM-MeDH-TTP, crystal structures and electrical properties of its radical salts. The resistivity of the AsF₆ and PF₆ salts of both donors under ambient pressure showed semiconductive temperature dependence. The magnetic susceptibility and calculated intermolecular interaction of the chiral salts suggested the charge ordered insulating phase at ambient pressure. In this presentation, we will report the results of the structural analysis of the AsF₆ salts of chiral donor under room temperature, 100 K and 46 K, and magnetic susceptibility of the radical salts of racemic donor.

【序論】 分子性導体において、対称心がない結晶構造に基づく物性を新たに探索するため、我々は縮小 π 電子系ドナーに不斉を導入したキラルドナー(S,S)-DM-MeDH-TTP (Fig. 1(a))を合成し、PF₆ 塩および AsF₆ 塩の結晶構造と物性について報告してきた[1]。AsF₆ 塩、PF₆ 塩の結晶構造は対称心がなく、晶系と空間群は triclinic, *P*1 であった。電気伝導性は常圧では半導体的で、約 2 GPa 以上の圧力下で金属的へと変化した。磁化率の温度依存性と分子間相互作用から、常圧における絶縁相は、カラム間方向に電荷が整列した電荷秩序絶縁体であることが示唆された。キラリティの効果을明らかにするため、ラセミドナー(±)-DM-MeDH-TTP (Fig. 1(b))の合成を行った。ラセミ塩の結晶構造は、晶系および空間群は triclinic, *P*-1 で、常圧での電気伝導性は半導体的であった[2]。キラル塩の絶縁相について詳細な知見を得るため、AsF₆ 塩の放射光による精密な結晶構造解析を行うとともに、ラセミ塩の磁化率測定を行った。

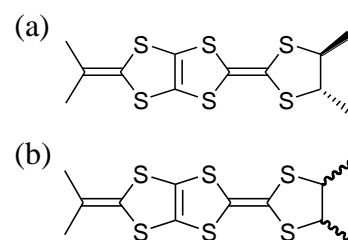


Fig. 1. (a) (S,S)-DM-MeDH-TTP,
(b) (±)-DM-MeDH-TTP.

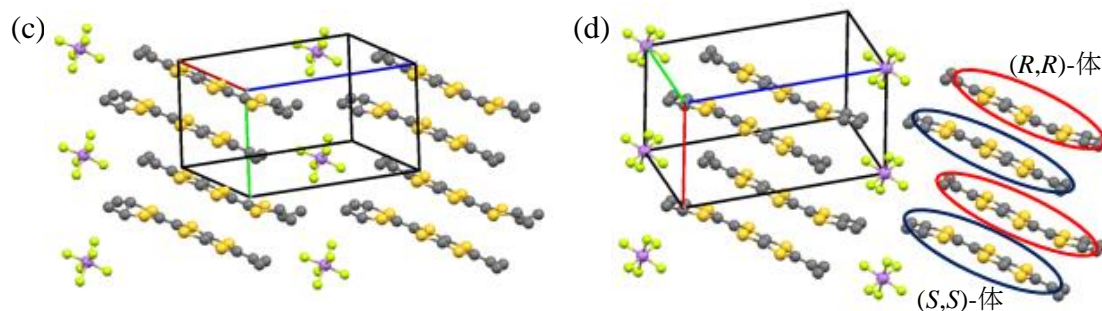


Fig. 2. (c) [(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆, (d) [(±)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆.

【方法】放射光による X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究所(KEK) BL8A にてイメージングプレート回折計を用いて行った。サンプル温度の調節は、He ガス吹付により行った。波長校正は、標準物質 CeO₂により行った。

【結果と考察】放射光を用いて[(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆の精密構造解析を 46 K、100 K、および室温で行った。46K および 100K の結晶構造は室温と同じで、晶系は Triclinic、空間群は P1 であった。格子定数を Table 1 にまとめた。すべての温度において、単位格子中に独立 2 分子(A, B)が存在し、ドナー分子の電荷を反映する C5-C6 間の二重結合の結合長は、室温 : A = 1.320 Å, B = 1.385 Å ; 100 K : A = 1.365 Å, B = 1.399 Å ; 46 K : A = 1.381 Å, B = 1.391 Å であった。電荷秩序状態の場合、一般的に、電荷の不均化は低温になるに伴い大きくなるため、2 分子の結合長の差は大きくなる。しかしながら、今回は、結合長の差は小さくなっており、不均化が緩和されるという結果が得られた。当日は、ラセミ塩の磁気的性質についてもあわせて報告する予定である。

Table 1. Lattice constants of [(S,S)-DM-MeDH-TTP]₂AsF₆ at room temperature, 100 K and 46 K.

Temperature	300 K	100 K	46 K
<i>a</i> / Å	7.7922(15)	7.7564(11)	7.7451(12)
<i>b</i> / Å	7.9524(14)	7.7981(12)	7.7423(16)
<i>c</i> / Å	15.091(3)	15.042(2)	14.929(3)
<i>α</i> / °	98.898(6)	98.384(4)	97.876(7)
<i>β</i> / °	97.022(5)	97.558(5)	98.064(6)
<i>γ</i> / °	111.722(5)	111.732(4)	111.730(6)
<i>V</i> / Å ³	841.7(3)	818.9(2)	805.8(3)
<i>Z</i>	1	1	1
<i>R</i>	0.0606	0.0588	0.0597
<i>R_w</i>	0.1751	0.2045	0.2088

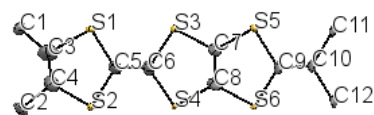


Fig. 3. Molecular structure of (S,S)-DM-MeDH-TTP.

【参考文献】

[1] T. Watanabe *et al.*, 日本化学会 第 93 春季年会 2PC-045, S. Miyamoto *et al.*, 日本化学会 第 97 春季年会 1PA-031

[2] S. Miyamoto *et al.*, 日本化学会 第 98 春季年会 1PB-005

含窒素複素環を置換したTTF誘導体を用いた複合機能性物質の開発

阪府大院理

○山口美奈代, 藤原秀紀

Development of new multi-functional materials using TTF derivatives substituted with nitrogen-containing heterocycles

○Minayo Yamaguchi, Hideki Fujiwara

Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

【Abstract】 We have developed donor-acceptor type multi-functional materials. To realize stronger π -d interaction between TTF and magnetic transition metals, we synthesized new TTF derivatives substituted with a nitrogen-containing heterocycle such as 1,3,4-thiadiazole where its nitrogen atoms can strongly coordinate to magnetic transition metal atoms. Furthermore, we will discuss the structures and physical properties of cation radical salts using these molecules and various kinds of transition metal anions.

【序】 TTF (テトラチアフルバレン) 誘導体は 7π 電子骨格に由来する高い電子供与性を有しており、これまでに多くの有機伝導体を生み出してきた。有機伝導体に磁性遷移金属アニオンを組み合わせた π -d 系伝導体は、単に伝導性と磁性が共存しているだけでなく、両者の間の π -d 相互作用による磁場誘起超伝導などの新たな複合物性が現れる興味深い物質である^[1]。しかしながら、従来のカチオンラジカル塩では伝導性を担う π 電子と磁性を担う d 電子が異なる分子上に存在するために、特異な物性を発現するのは極低温のみであった。そこで我々は、より強い π -d 相互作用の発現を目指して、窒素原子が磁性金属原子へ強く配位可能な 1,3,4-チアジアゾールのような含窒素複素環を置換した TTF 誘導体を開発した。これまでに分子 **1** と CuX_3^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) のカチオンラジカル塩を作製し、構造と物性を報告した^[2]。そして、 $\mathbf{1} \cdot \text{CuCl}_3$ 塩と $\mathbf{1} \cdot \text{CuBr}_3$ 塩は同型であり、Fig. 1 に示すように分子 **1** のチアジアゾールの外側の窒素原子が CuX_3^- の銅原子に直接配位した 1:1 塩であることを明らかにした。

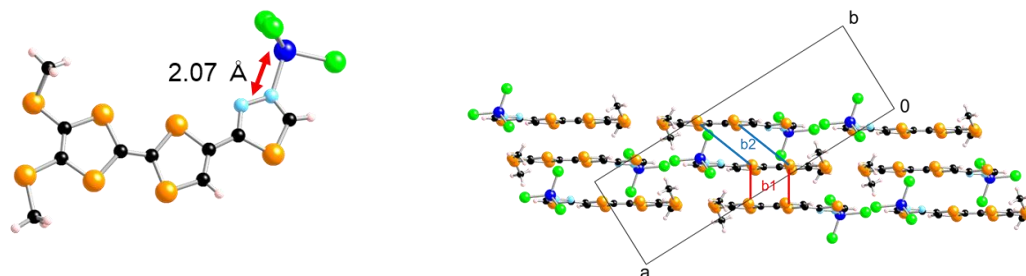
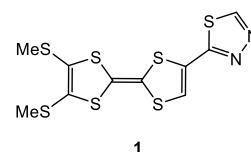


Figure 1 $\mathbf{1} \cdot \text{CuCl}_3$ 塩の結晶構造

今回、分子 **1** と FeX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) のカチオンラジカル塩 $\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeCl}_4$ 、 $\mathbf{1}_2 \cdot \text{FeBr}_4$ を作製し、その構造と物性について検討したので報告する。

【結果と考察】

ドナー分子 **1** と TBA-FeX₄ (X = Cl, Br) を DCE / EtOH (1:9, v/v) 混合溶媒に溶解させ、室温下にて 0.4 μ A の定電流を流すことで電解酸化を行った。その結果、**1** のカチオンラジカル塩 **1**₂ · FeCl₄ の黒色針状結晶、および **1**₂ · FeBr₄ の黒色板状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析によって明らかにした **1**₂ · FeCl₄ と **1**₂ · FeBr₄ の積層構造を Fig. 2 に示す。

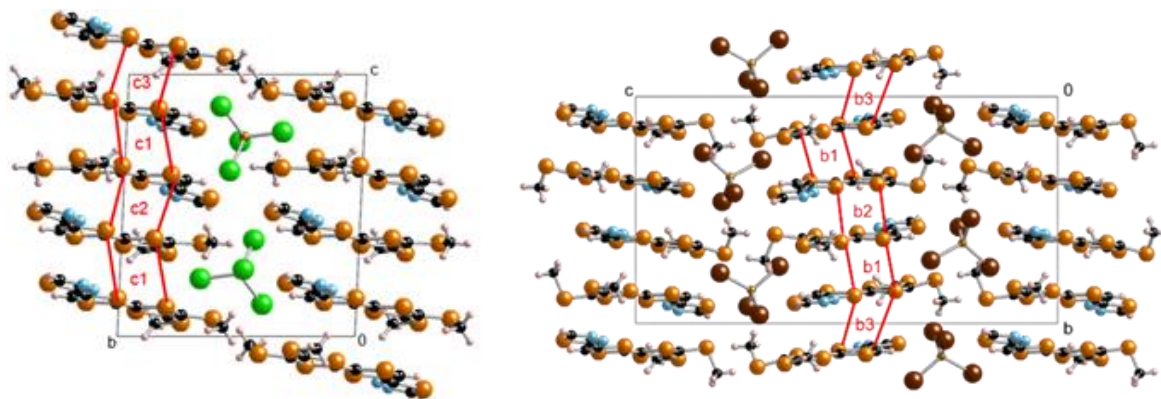


Figure 2 **1**₂ · FeCl₄ 塩(左)と **1**₂ · FeBr₄ 塩(右)の積層構造

1₂ · FeCl₄ 塩では TTF 部位の結合長より、2 つの結晶学的に独立なドナー分子の価数はそれぞれ +0.75 と +0.80 と見積もられ、2 つのドナー分子がほぼ同程度の電荷を有していることが示唆された。Fig. 2 に示すように、結晶中でドナー分子が c 軸方向に一次元的に積層しており、拡張ヒュッケル法により求めたドナー分子間の重なり積分値は $c1 = -22.3$, $c2 = 16.3$, $c3 = 12.7$ ($\times 10^{-3}$) であった。このように、積層構造はやや二量化していたが、比較的高い室温伝導度 ($\sigma_{\pi} = 3.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) と小さな活性化エネルギー ($E_a = 0.04 \text{ eV}$) が得られた。S-Cl 間には最短で 3.63 Å の短い接触がみられ、平均場近似より求めた $J_{\pi d}$ は 6.23 K であった。一方、**1**₂ · FeBr₄ 塩の場合も、TTF 部位の結合長より 2 つの独立なドナー分子の価数がほぼ同程度と見積もられた。Fig. 2 に示すように、結晶中でドナー分子が b 軸方向に一次元的に積層しており、重なり積分値は $b1 = -22.9$, $b2 = 34.7$, $b3 = -1.45$ ($\times 10^{-3}$) であった。これらの値から強く四量化していることが示唆されたが、比較的高い伝導度 ($\sigma_{\pi} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) と活性化エネルギー ($E_a = 0.05 \text{ eV}$) が得られた。これらの値は多量化の程度の小さな **1**₂ · FeCl₄ 塩と比べて伝導性の低下を示すものであった。**1**₂ · FeBr₄ 塩では S-Br 間には 3.82, 3.57, 3.69, 3.59 Å の多くの短い接触がみられ、平均場近似より求めた $J_{\pi d}$ は 39.7 K であった。そのため、 π -d 相互作用は **1**₂ · FeCl₄ 塩よりも **1**₂ · FeBr₄ 塩の方がはるかに強いことが明らかになった。磁氣的性質については当日報告する予定である。

【参考文献】

- [1] H. Fujiwara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6816-6817.
- [2] 藤原秀紀, 山口美奈代, 日本化学会第98回春季年会, 1PB-003

水素結合性および電子受容性部位を有する ピラジノキノキサリン誘導体の合成と物性

東北大多元研

○武田貴志, 芥川智行

Preparation and properties of pyrazinoquinoxaline derivatives with hydrogen bonding and electron accepting units

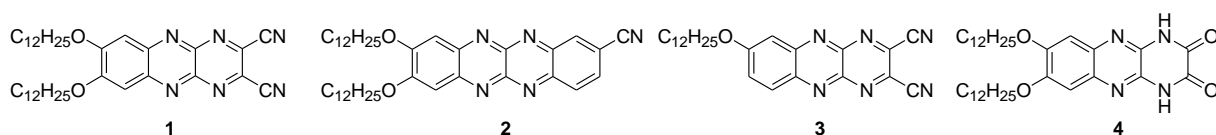
○Takashi Takeda, Tomoyuki Akutagawa

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

【Abstract】 A series of electron-accepting azaacene-type materials **1-4** with different kinds and degrees of intermolecular interactions were synthesized. The degree of the weak intermolecular interactions determined the emergence of a liquid crystalline (LC) phase for each compound. Dipole-dipole interaction, π - π interaction and van der Waals interaction all contributed to stabilize the LC phase of **1** and **2**. The introduction of strong hydrogen bonding interaction enabled the formation of a highly ordered LC phase in **4**. Simple modification of the terminal substituents also modulated the photophysical and electrochemical properties of the derivatives significantly. Charge-transport properties of **1**, **2** and **4** were also investigated.

【序】 有機半導体は、フレキシブル有機エレクトロニクスの開発の観点から活発に研究が行われている。高移動度の実現には、分子配列制御と均一な薄膜の作製が必須であり、その実現の観点から電子活性な芳香環を含む液晶性分子が注目を集めている。p 型の半導体特性を有する液晶性材料は多く報告されている一方で、電子受容性の n 型半導体特性を示す液晶性材料の報告例は限られている。

アザアセンはその高い電子受容性とアセンの優れた電荷輸送特性から n 型半導体材料として注目を集めている。これまでに我々^[1]および磯田ら^[2]が液晶性アザアセンの創製を報告している。これらの結果よりわずかな置換様式およびそれに由来する弱い分子間相互作用がその液晶性に強く影響を与えることが示唆されている。本研究ではカラムチック液晶性を示すジアルコキシジシアノピラジノキノキサリン(DPQ)**1**^[1]の分子間相互作用に着目した。**1**の液晶性は比較的弱い分子間相互作用によって安定化されており、相互作用の度合いの変化やより強い分子間相互作用の導入は分子集合や液晶性に影響を与えると考えられる。本研究では末端置換基の数が異なる **2, 3** および水素結合性相互作用が可能な **4** を合成し、その液晶性および電子特性を調査した^[3]。



【実験】 図 1 に **1-4** の合成スキームを示す。**1** の合成は既報^[1]に従って行った。**2, 3** の合成は **1** と同様に対応する *o*-フェニレンジアミンとジクロロピラジン/ジクロロキノキサリンを縮合し、DDQ によって酸化することで得た。**4** は **1** を塩基条件下で加水分解することで得た。それぞれの液晶性を示唆操作熱量分析(DSC), 偏光顕微鏡観察(POM), 温度可変 XRD 測定から評価した。光学および電子特性を UV-Vis スペクトル

およびサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した。

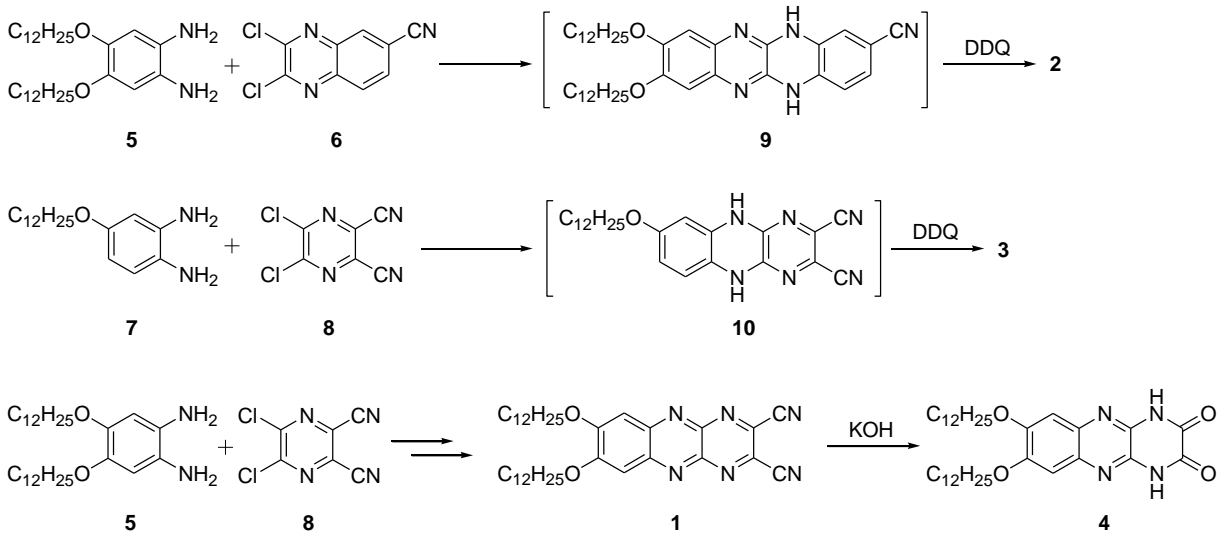


図 1. 1-4 の合成

【結果・考察】

図 2 に 1-3 の DSC チャートを示す。1 および 2 はほぼ同様の熱挙動を示した。443-428 K(1)および 472-459 Kにおいて SmA 相(図 3)が過冷却状態として観測された。一方で、3 は 1,2 と異なり液晶性を示さなかった。この結果より液晶状態でのアルキル鎖の融解およびアルキル鎖間での分子間相互作用が 1,2 の液晶性の発現に重要な役割を果たしていることが確かめられる。一方で、シアノ基の数が異なっても 1,2 で類似の熱挙動を示したことから、双極子相互作用の大きさは DPQ 誘導体の液晶性に大きく影響を与えないことが示唆される。

水素結合性ユニットを導入した 4 は 1-3 とは異なる挙動を示した。4 は熱的に安定な 2 つの固相および 2 つの液晶相を有することが確かめられた。POM 観察, XRD および IR 測定からこの 2 つの液晶相は分子間相互作用で形成されるバイレイヤーを基本周期とする SmB 相および SmC 相と帰属された。

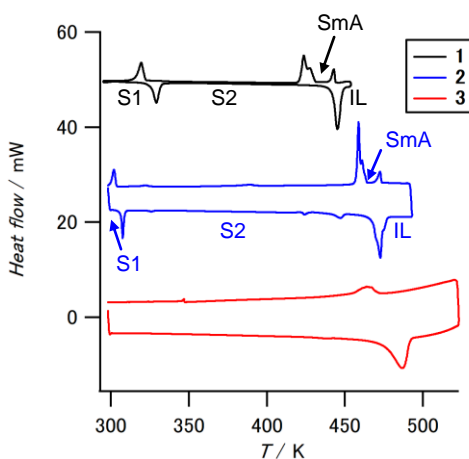


図 2. 1-3 の DSC チャート

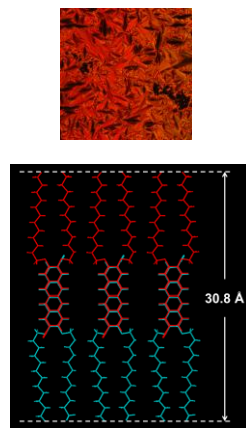


図 3. 2 の SmA 相の POM 像と分子配列様式

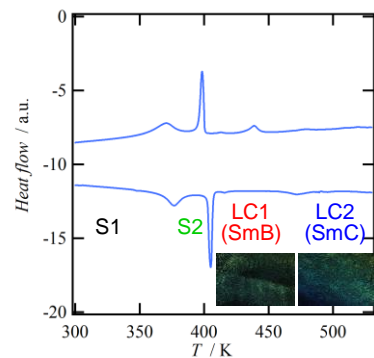


図 4. 4 の DSC チャートと LC 相の POM 像

【参考文献】

- [1] T. Takeda *et al.* *J. Mater. Chem. C* **3**, 3016 (2018).
- [2] K. Isoda *et al.* *Chem. Asian J.* **8**, 2951 (2013); *Chem. Eur. J.* **20**, 7232 (2014).
- [3] T. Takeda, T. Ikemoto *et al.* *submitted*.

クロラニル酸イオンを配位子とする配位高分子錯体のプロトン伝導

¹北大院総化, ²北大院理

○櫻田亮¹, 丸田悟朗², 景山義之², 武田定²

Proton conduction of coordination polymer complex with chloranilate ion as ligand

○Ryo Sakurada¹, Goro Maruta², Yoshiyuki Kageyama², Sadamu Takeda²

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

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

【Abstract】 Yttrium complex $[\text{Ycan}_2] \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$ (Y-complex) having a chloranilate ion (can^{2-}) as a ligand is a coordination polymer complex. It has a one-dimensional channel in two directions. It is suggested that H_3O^+ is contained in the framework of the Y complex, and it can be expected to have high proton conductivity. In this study, AC impedance was measured for this complex and the conductivity was evaluated.

Powder pellets were prepared and AC impedance was measured under various relative humidity at 30°C and 50°C. The conductivity was about $2.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at temperature of 30°C and relative humidity of 76 %.

【序】

電池には目的のイオンのみを選択的に伝導させる電解質が必要不可欠である。特にプロトン伝導体は燃料電池に用いる固体電解質として盛んに研究されている。MOFは金属イオンに有機配位子が結合した錯体であるが、その中でもナノチャンネルにプロトンキャリアを持つMOFにはプロトン伝導性が期待される。

本研究では二つの配位高分子錯体に注目した。一つは $\text{Sc}_2\text{can}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (can^{2-} =クロラニル酸イオンで、以下この錯体を Sc 錯体と表記する) で結晶は層状構造になっており、層間に多くの水分子が入っている^[1]。二つ目は $[\text{Ycan}_2] \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$ (Fig.1、以下 Y 錯体と表記する) で、細孔中に H_3O^+ が含まれていることが示唆されている^[1]。それゆえ、後者は高いプロトン伝導性を示すことが期待出来る。本研究では、この二つの物質に対して複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導性を調べることを目的とした。

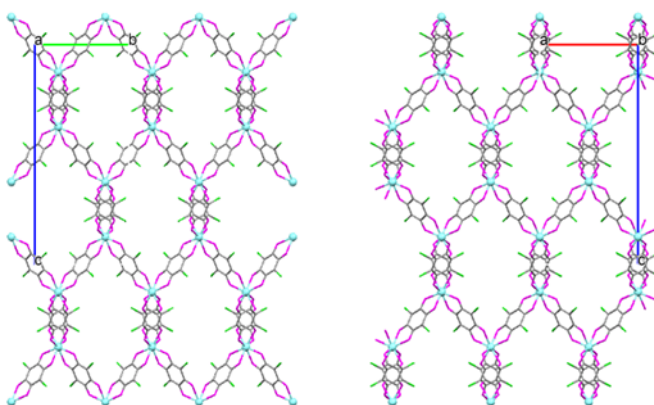


Fig. 1. Crystal structure of $[\text{Ycan}_2] \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$ ^[1]

【方法 (実験・理論)】

まず、それぞれの錯体の粉末ペレットサンプルを作製し、電極で挟み交流電場をか

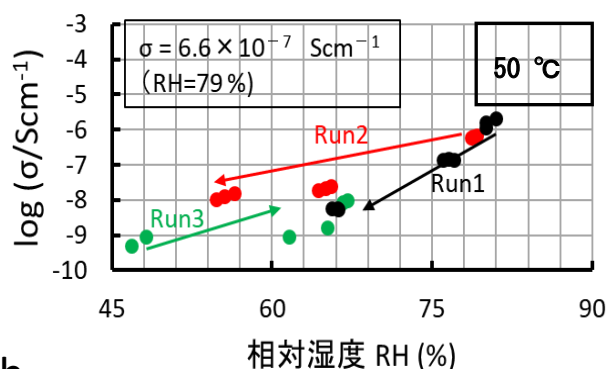
けて複素インピーダンスを測定した。Y 錯体に関しては、サンプルを室温で、飽和水蒸気下に約 1 日間静置して結晶内に水を吸蔵させたのちに温度と相対湿度をさまざまに変化させて複素インピーダンスを測定した。また、水を吸蔵させた Y 錯体に対して粉末 X 線回折や赤外分光法により結晶構造の変化について調べた。

【結果・考察】

Sc 錯体の複素インピーダンス測定の結果からは詳しい解析が困難であった。Y 錯体は合成直後の状態では高い伝導度を示さなかったが、結晶中に水を取り込むことで高いプロトン伝導性を示した (Fig.2)。

Y 錯体は結晶中に水を取り込むことにより、結晶構造が変化した (Fig.3)。複素インピーダンス測定の結果から、Y 錯体は 30 °C の時の方が 50 °C の時に比べ伝導度が高くなった。これは、30 °C の方が結晶中に取り込まれる水分子の量が多いためと思われる。

a.



b.

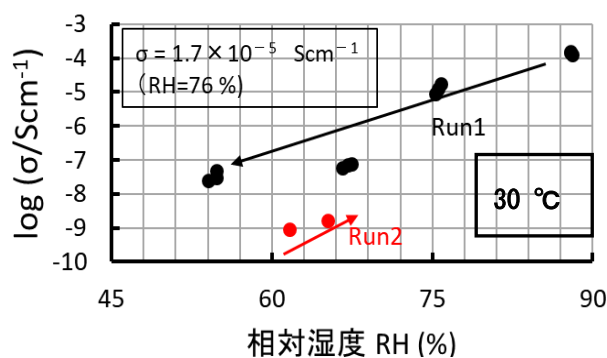


Fig. 2. Conductivity of Y-complex as a function of relative humidity at (a) 50 °C and (b) 30 °C

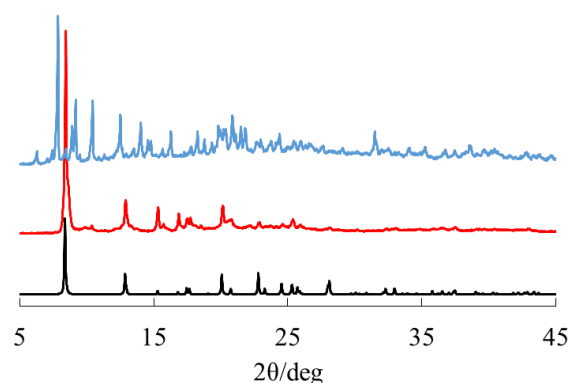


Fig. 3. PXRD patterns of Y-complex with water included (blue), immediately after synthesis (red) and calculated from single crystal data^[1] (black).

【参考文献】

[1] R.Robson *et.al*, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **2002**, 1586-1594.

イオン伝導を示す $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ の熱伝導性評価の試み

¹広島大院理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル国際研究拠点
 ○西村拓巳¹, 市橋克哉¹, 今野大輔¹, マリュニナクセニヤ^{1,3}, 井上克也^{1,2,3},
 西原禎文^{1,2,3}

Measurement of thermal conductivity for $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ exhibiting ionic conductivity

○Takumi Nishimura¹, Katsuya Ichihashi¹, Daisuke Konno¹, Kseniya Maryunina^{1,3},
 Katsuya Inoue^{1,2,3}, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}
¹ Graduate School of Science, ²Institute for Advanced Materials Research,
³Chirality Research Center, Hiroshima University, Japan

【Abstract】 Recently, we succeeded in the preparation of single crystal which has an ion channel composed of [18]crown-6 and lithium ion. In addition, lithium ion conduction in the ion channel was observed from impedance and solid-state ⁷Li-NMR spectra.^[1] In this study, we aimed to investigate the correlation between thermal and ionic conduction in the crystal. For achievement of this purpose, we have developed desirable devices for thermal conductivity measurements under electric field using microcrystals. On the prototype device, the qualitative evaluation of thermal properties was accomplished via the steady-state measurement method, but the heat loss was too large compared to the thermal conductivity of a target sample. In order to solve the problems, the modified device was fabricated. On this device, the measurement of standard and objective samples can be observed simultaneously, and the exact thermal conductivity of the objective sample can be calculated from the obtained values^[2].

【序】

平面π共役系の開殻電子構造を有する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\delta$ 錯体は、磁氣的・電氣的性質を与える分子として知られている。この錯体は、 $\delta=1$ のとき $S=1/2$ スピンに由来する磁性を示す。一方で、部分酸化された状態 ($0 < \delta < 1$) では電気伝導性を示すことから、分子磁性体や有機導電体のビルディングブロックとして広く用いられてきた。

実際に当研究グループでは、リチウムイオンと [18]crown-6 からなる超分子カチオンを有する単結晶 $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1**) の作製に成功している (Fig. 1)。**1** 塩の結晶中では、超分子カチオンが *b* 軸方向に一次元に積層して、イオンチャネル構造を形成していた。また、インピーダンスや固体 ⁷Li-NMR 測定から、イオンチャネル内のリチウムイオン伝導が観測されている^[1]。本研究では、**1** 塩中のリチウムイオン伝導と熱伝導の相関を明らかにするため、微小結晶用の熱伝

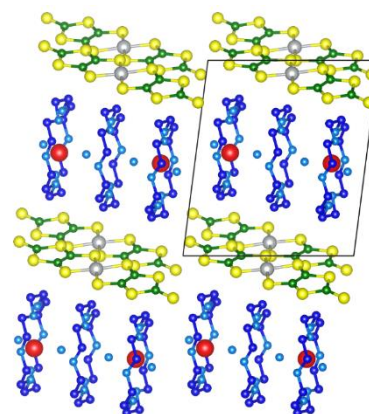


Fig. 1 The crystal structure of **1** viewed along the *a*-axis.

導率測定装置を開発し、**1** 塩の熱伝導率を精密に評価することを目指した。

【理論】

本研究では、電場を印加した状態で微小結晶の測定ができる熱伝導率測定装置の開発を目指した。測定では、試料を真空断熱層に浮かし、一次元方向の熱流を一定時間印加した。この時の試料内の二点間の温度差 (ΔT) を式 1 でフィッティングし、熱伝導率を算出した (定常法)。

$$\Delta T_{\text{model}} = \Delta T_{\infty} \times \left\{ 1 - \left[\tau_1 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \tau_2 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] / (\tau_1 - \tau_2) \right\} \quad (1)$$

【結果・考察】

開発した測定装置の性能を評価するため、熱伝導率が明らかになっている石英ガラスと銅を用いて測定した (Fig. 2)。いずれの測定においても、定常法における理想的な ΔT の振る舞いを示し、式 1 で再現することができた。しかし、算出された熱損失率が大きく、定量的に試料の熱伝導率を求められないという問題が発生した。これは測定系中に、熱の流出経路が複数存在しているためであると考えられる。この問題を解決するため、新たな測定装置を設計・開発した (Fig. 3, 4)。

新たに開発した測定装置では、ヒーター、温度計、基板の接触箇所を極力減らすとともに、基板の一部に熱伝導率の低い木材を使用した。これにより、熱流出の経路を最小限に抑えることが可能になると考えられる。また、ヒーター(A)から測定試料(C)への熱リード線として、熱伝導率標準材料である電解鉄棒を用いた。これにより、標準試料(B)と測定試料(C)を同時に測定することができる。具体的には、標準試料(B)の二点間の温度差を、温度計(D1)と温度計(D2)から算出し、標準試料の熱伝導率を求める。一方、測定試料(C)の二点間の温度差を、温度計(D2)と温度計(D3)を用いて測定し、目的物質の熱伝導率を求める^[2](Fig. 4)。上記のような測定装置を用いることで、標準試料の熱伝導率から、測定試料に流れる熱流束を正確に見積もることが可能となった。

当日は、新たに開発した測定装置を用いた標準試料の測定結果と、**1** 塩の単結晶における熱伝導率の軸依存性について詳細に議論する予定である。

【参考文献】

[1] K. Ichihashi *et al.* submitted.

[2] 飯田嘉宏、重田治彦. 任意加熱による熱物性値の測定法による研究. 日本機械学会論文集 (B 編) 1981. Vol. 47, No. 424 p. 2324-2332

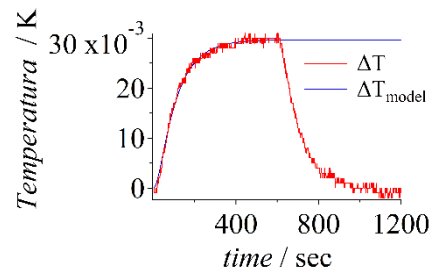


Fig. 2 Thermal conductivity measurement result of standard sample (Quartz glass).

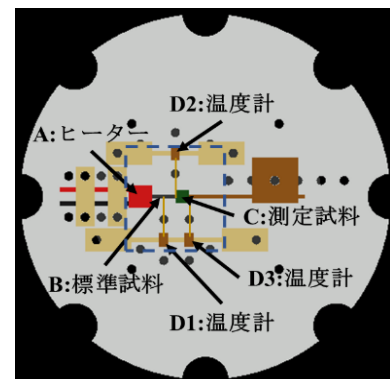


Fig. 3 Schematic diagram of measuring device.

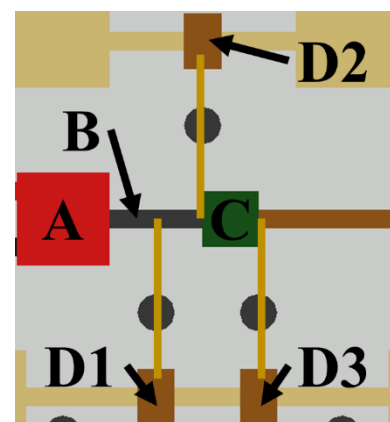


Fig. 4 Detailed view of measuring device.