

Academic Program [Oral A] | 04. Physical Chemistry -Properties- : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 1:00 PM - 3:40 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 4:00 AM - 6:40 AM UTC 🏠 A1441(1441, Bldg. 14 [4F])

[A1441-2pm] 04. Physical Chemistry -Properties-

Chair: Kazuya Kubo, Masaru Fujibayashi

🇯🇵 Japanese

1:00 PM - 1:10 PM JST | 4:00 AM - 4:10 AM UTC

[A1441-2pm-01]

Relationship between Band and Crystal Structures of Organic Topological Materials

○Koki Funatsu¹, Sakura Hiramoto¹, Ryuhei Oka¹, Toshio Naito^{1,2} (1. Ehime University, 2. Research Unit for Materials Development for Utilization and Storage of Energy)

🇯🇵 Japanese

1:10 PM - 1:20 PM JST | 4:10 AM - 4:20 AM UTC

[A1441-2pm-02]

Theoretical Study Using Lippmann-Schwinger Equation: Influence of Heteroatom Substitution on Single-Molecule Electrical Conductance.

○Mitsuhiro Nishida¹, Naoka Amamizu¹, Ryohei Kishi^{1,2,3,4}, Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4,5} (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan, 2. QIQB, Osaka University, Japan, 3. RCSEC, Osaka University, Japan, 4. ICS-OTRI, Osaka University, Japan, 5. SRN-OTRI, Osaka University, Japan)

🇯🇵 Japanese

1:20 PM - 1:30 PM JST | 4:20 AM - 4:30 AM UTC

[A1441-2pm-03]

A new [Ni(dmit)₂] salt with an acetone iminium cation, α''' - β -[Ni(dmit)₂]₃(N-(2,5-dibromobenzyl)-N-isopropylideneiminium)₂Cl·acetone

○Hiroki Akutsu¹, Yasuhiro Nakazawa¹ (1. Osaka University)

🇯🇵 Japanese

1:30 PM - 1:40 PM JST | 4:30 AM - 4:40 AM UTC

[A1441-2pm-04]

Structure and Property of Perovskite-type Molecular Crystal ptaH₂(NH₄)X₃(X=Br, I)

○Yumi Matsuda¹, Rentaro Asai², Atsuko Suzuki², Ryo Tsunashima² (1. Faculty of Science, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

🇬🇧 English

1:40 PM - 1:50 PM JST | 4:40 AM - 4:50 AM UTC

[A1441-2pm-05]

Molecular Assemblies and Physical Properties of Proton-Transferred Octaaminotetraphenylene Phosphate Salts

○Mu Li¹, Takashi Takeda², Shun Dekura^{1,3}, Tomoyuki Akutagawa^{1,3} (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Faculty of Science, Shinshu University, 3. IMRAM, Tohoku University)

🇯🇵 Japanese

1:50 PM - 2:00 PM JST | 4:50 AM - 5:00 AM UTC

[A1441-2pm-06]

Crystal Structure and Dielectric Property of Ternary Solid Solution $\text{dabcoH} \cdot (\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

○Yuki Ohishi¹, Kohei Sambe², Atsuko Masuya-Suzuki¹, Tomoyuki Akutagawa^{2,3}, Ryo Tsunashima¹ (1. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University)

◆ Japanese

2:00 PM - 2:10 PM JST | 5:00 AM - 5:10 AM UTC

[A1441-2pm-07]

Phase Transition Behavior and Dielectric Properties of Alkylamide-Substituted Nematic Liquid Crystalline Benzene Derivative

○Kanae Wakamatsu¹, Shun Dekura^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

◆ Japanese

2:10 PM - 2:20 PM JST | 5:10 AM - 5:20 AM UTC

[A1441-2pm-08]

Structure and physical properties of metal complex crystals based on azole carboxylic acid derivatives.

○Sakura Tsutsumi¹, Shun Dekura^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

2:20 PM - 2:30 PM JST | 5:20 AM - 5:30 AM UTC

Break

◆ Japanese

2:30 PM - 2:40 PM JST | 5:30 AM - 5:40 AM UTC

[A1441-2pm-09]

Valence instability of Ni(III) complexes with azo ligands

○Takumi Noguchi¹, Atsuhiko Miyawaki¹, Tomoyuki Mochida¹, Takahiro Sakurai², Susumu Ohkubo³, Hitoshi Ohta³, Kazuyuki Takahashi¹ (1. Graduate School of Science, Kobe University, 2. Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University, 3. Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

◆ Japanese

2:40 PM - 2:50 PM JST | 5:40 AM - 5:50 AM UTC

[A1441-2pm-10]

Selective Sorption Behavior, Crystal Structure, and Magnetism of Molecular Ionic Crystal, (Na) $[\text{2.2.2}]\text{cryptand}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

○Kiyonori Takahashi^{1,2}, Xin Zheng³, Yuta Takahashi², Shin-ichiro Noro³, Takayoshi Nakamura^{1,2} (1. RIES, Hokkaido Univ., 2. Grad. School of Env. Sci, Hokkaido Univ., 3. Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

◆ Japanese

2:50 PM - 3:00 PM JST | 5:50 AM - 6:00 AM UTC

[A1441-2pm-11]

Higher conductivity of EDOT oligomer conductors by heavy element substitution

○Kota Onozuka¹, Tomoko Fujino¹, Tatsuya Miyamoto², Takashi Yamakawa², Hiroshi Okamoto², Hiroshi Akiba¹, Osamu Yamamuro¹, Hiroshi Oike³, Hatsumi Mori¹ (1. ISSP, The Univ. of Tokyo, 2.

GSFS, The Univ. of Tokyo GSFS, 3. PRESTO)

◆ English

3:00 PM - 3:10 PM JST | 6:00 AM - 6:10 AM UTC

[A1441-2pm-12]

Molecular Assembly Structures and Physical Properties of 2,3-Diaminophenazine

○XINYUAN MA¹, Shun Dekura^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2} (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

◆ Japanese

3:10 PM - 3:20 PM JST | 6:10 AM - 6:20 AM UTC

[A1441-2pm-13]

Synthesis, Structures, and Physical Properties of Hydrogen-bonded *p*-Benzoquinone Derivatives with Triazole Unit

○Shiori Harada¹, Shun Dekura^{2,3}, Tomoyuki Akutagawa^{2,3} (1. School of Engineering, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

◆ Japanese

3:20 PM - 3:30 PM JST | 6:20 AM - 6:30 AM UTC

[A1441-2pm-14]

Phase behaviors, structures and dielectric properties of alkane- α,ω -dinitriles

○Nozomi Onodera¹, Shun Dekura^{2,3}, Tomoyuki Akutagawa^{2,3} (1. School of Engineering, Tohoku University, 2. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

◆ Japanese

3:30 PM - 3:40 PM JST | 6:30 AM - 6:40 AM UTC

[A1441-2pm-15]

Molecular Assembly and Physical Properties of Benzene Derivatives with Multiple Alkylamide Groups

○Saori Iida¹, Yotaro Kasahara², Tomoyuki Akutagawa², Takashi Takeda¹ (1. Shinshu Univ., 2. Tohoku Univ.)

有機トポロジカル物質のバンド構造と結晶構造の関係

(愛大院理工¹・E-USE²) ○船津 公輝¹・平本 朔良¹・岡 竜平¹・内藤 俊雄^{1,2}

Relationship between Band and Crystal Structures of Organic Topological Materials
(¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²E-USE, Ehime University)

○Koki Funatsu,¹ Sakura Hiramoto,¹ Ryuhei Oka,¹ Toshio Naito^{1,2}

Recently, an increasing number of topological materials (=TMs) with Dirac cones (DCs) or Nodal lines (NLs) have been discovered in organic charge-transfer complexes^{1,2}. α -ET₂I₃ (ET: Fig. 1a) belongs to the TMs with anisotropic and tilted DCs, where pressure (P) suppresses the anisotropy and tilting angles³. The analogue compounds of α -ET₂I₃, α -STF₂I₃¹ (STF: Fig. 1b) and α' -STF₂IBr₂², also share such features of the TMs. The band structure of α -STF₂I₃ is characterized by DCs with small anisotropy (Fig. 1c)⁴, while that of α' -STF₂IBr₂ is close to NLs or tilted DCs with large anisotropy (Fig. 1d)². The temperature (T) dependence of resistivity of α' -STF₂IBr₂ at 2.0 GPa is close to that of α -STF₂I₃ at ambient pressure², which suggests that pressure transforms the band structures from NL- to DC-types. Systematic studies on the organic TMs would enable to delve into the Dirac fermion systems based on a unified P - T phase diagram.

Keywords : Organic Topological Materials; Charge Transfer; Band Structure; Anisotropy

有機分子性導体でも Dirac cone(DC)や Nodal line(NL)のような特殊なバンド構造を持つ物質(トポロジカル物質)が報告された^{1,2}。中でも α -ET₂I₃(ET: Fig. 1a)は異方性が大きく、円錐の軸が傾いた DC を持つ。この DC の傾きと異方性は圧力の印加で小さくなるのが理論計算により報告された³。 α -ET₂I₃ と類似の結晶構造を持つ α -STF₂I₃¹ (STF: Fig. 1b)と α' -STF₂IBr₂²もトポロジカル物質に特徴的なバンド構造を持つ。 α -STF₂I₃は異方性が小さい DC (Fig. 1c)を持ち⁴、 α' -STF₂IBr₂は NL や傾いた DC のような異方性が大きいバンド構造(Fig. 1d)を持つ²。また、 α' -STF₂IBr₂に 2.0 GPa の圧力を印加すると α -STF₂I₃に近い抵抗率の温度依存性を示す²。この変化から圧力の印加によりバンド構造が NL から DC に変化していることが示唆される。有機トポロジカル物質のバンド構造と結晶構造/電子物性を調べることで圧力-温度統一相図が得られ、Dirac 電子系の理解が深まると期待される。

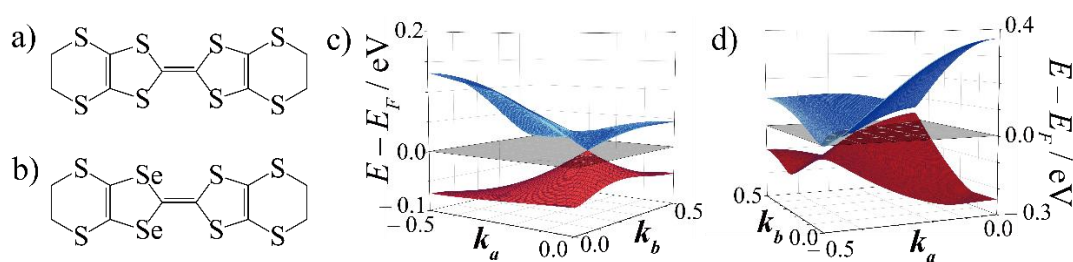


Fig. 1 Molecular structures of a) ET and b) STF. Band structures of c) α -STF₂I₃, d) α' -STF₂IBr₂.

- 1) R. Oka, *et al.*, *Magnetochemistry*, **2023**, 9, 153.
- 2) K. Funatsu, *et al.*, *Crystals*, **2023**, 13, 1606.
- 3) Y. Suzumura, *et al.*, *Crystals*, **2012**, 2, 266–283.
- 4) T. Naito, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2020** 89, 023701.

ヘテロ原子置換が単分子電気伝導に与える影響に関する Lippmann-Schwinger 方程式に基づいた理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 SRN-OTRI⁵)

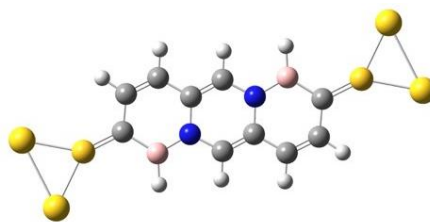
○西田光博¹・甘水君佳¹・岸亮平^{1,2,3,4}・北河康隆^{1,2,3,4,5}

Theoretical Study Using Lippmann-Schwinger Equation: Influence of Heteroatom Substitution on Single-Molecule Electrical Conductance (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.*, ²*QIQB, Osaka Univ.*, ³*RCSEC, Osaka Univ.*, ⁴*ICS-OTRI, Osaka Univ.*, ⁵*SRN-OTRI, Osaka Univ.*) ○ Mitsuhiro Nishida,¹ Naoka Amamizu,¹ Ryohei Kishi,^{1,2,3,4} Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4,5}

π -conjugated molecules are of great interest for organic electronics due to their interesting electrical properties. By controlling these properties through the heteroatom substitution, it is expected that new materials having properties suitable for specific purposes can be designed. For example, various BN-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been investigated. On the other hand, such heteroatom substitution has been mainly examined for the bulk property rather than the single-molecule conductivity. In addition, in molecular electronics, where single molecules are used as electronic components, electron scattering at the electrode-molecule-electrode junction is important for the electrical conduction. In this study, therefore, the effect of heteroatom substitution in PAHs on single-molecule electrical conduction was investigated based on the Lippmann-Schwinger equation from the perspective of applications in molecular electronics.

Keywords : *heteroatom substitution; Lippmann-Schwinger equation; Density Functional Theory; real space grid; single-molecule electrical conduction*

π 共役をもつ分子は、興味深い電気的性質を持ち、有機エレクトロニクス分野での応用のために大きな関心もたれている。これらの分子の特性をヘテロ原子置換により制御することで、目的に応じた物性をもつ新規材料が設計出来ると期待されている。特に、BN 置換された様々な多環芳香族炭化水素(PAHs)が合成され、光物理的特性、酸化還元特性が調べられている¹⁾。一方で、 π 共役分子へのヘテロ原子置換はバルクでの利用を目指して行われることが多く、単分子の電気伝導への影響はあまり調べられていない。加えて、単分子をエレクトロニクス素子として用いる分子エレクトロニクスでは、電極-分子-電極接合における電子散乱が電気伝導の考察で重要となる。そこで、本研究では分子エレクトロニクスへの応用という観点から、PAHs におけるヘテロ原子置換が単分子電気伝導に与える影響を Lippmann-Schwinger 方程式²⁾に基づいて調べた。



1) X. Y. Wang, J. Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 3528 – 3539.

2) Y. Egami et al., *Phys. Rev. E* **2015**, 92, 033301.

アセトンイミニウム誘導体を対カチオンとする新規アクセプター塩 α''' - β -[Ni(dmit)₂]₃(N-(2,5-ブロモベンジル)-N-イソプロピリデンイミニウム)₂Cl·アセトン

(阪大院理) ○ 坂 広樹・中澤 康浩

A new Ni(dmit)₂ salt with an acetone iminium cation, α''' - β -[Ni(dmit)₂]₃(N-(2,5-dibromobenzyl)-N-isopropylideneiminium)₂Cl·acetone (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○ Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

We have tried to prepare a Ni(dmit)₂ salt with 2,5-dibromobenzylammonium as a counter cation, which is expected to become a Nagaoka ferromagnet having a higher transition temperature. However, the electrocrystallisation in acetone gave the title salt with an acetone iminium cation, which appears to be obtained by a reaction of the ammonium with acetone.

Keywords : Organic Conductors; Nagaoka ferromagnet; Ni(dmit)₂

Ni(dmit)₂ の分極対カチオン層のドーピング量によって、ドーピングの少ない順から反強磁性(AFM)、弱い強磁性(WFM)、強磁性(FM)、そして金属(Metal)が実現していること、つまり長岡強磁性の実現が報告された¹⁾。そこで、右のようにカチオンの正電荷の位置を動かすことにより、電荷移動塩の双極子モーメントのコントロールを試みた。今回は、ドーピングがほぼ起きていなくて AFM の Ni(dmit)₂ 塩を与える **1** とわずかなドーピングがあり WFM を示す塩を与える **2** に注目し、正電荷を有する N を分子の外側に動かした **1'**, **2'**, **1''**, **2''** の Ni(dmit)₂ 塩の作成を試みたので報告する。

1'Cl を既存の方法で合成した。CH₃CN で再結晶したところ、一部が CH₃CN と反応し、**1an**Cl に変化した。**2'**の合成も同じ方法で試みたが、I が外れてしまうため、断念した。**1''**Cl と **2''**Cl は購入した。**1''**と Ni(dmit)₂ の電解では板状晶が得られ、対カチオンは **1'**とアセトンが脱水縮合した **1ac** になっていた(Fig. 1)。詳しくは当日報告する。得られた結晶がわずかなため、物性測定はできていない。このように **1'**, **1''**, **2''** の Ni(dmit)₂ 塩は今のところ得られていない。

1) R. Yoshimoto, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, T. Kusamoto, Y. Oshima, T. Nakano, H. M. Yamamoto, R. Kato, *Scientific Reports* **2021**, *11*, 1332.

【謝辞】本研究は、池谷科学技術振興財団の助成を受けて実施されました。

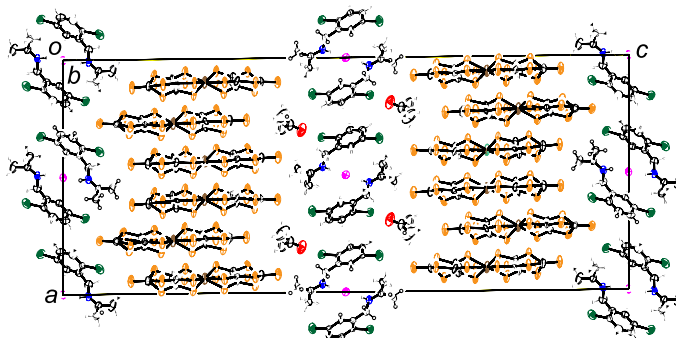
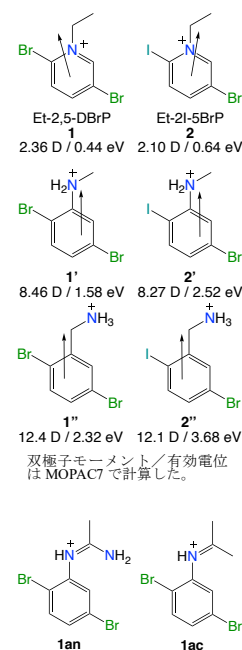


Fig. 1. [Ni(dmit)₂]₃(**1ac**)₂Cl·acetone (*R* = 5.5 %, 17°C).

ペロブスカイト型分子結晶 $\text{ptaH}_2(\text{NH}_4)\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) の構造と物性

(山口大理¹・山口大院創成科学²) ○松田 裕海¹・朝井 廉太郎²・鈴木 敦子²・綱島 亮²

Structure and Property of Perovskite-type Molecular Crystal $\text{ptaH}_2(\text{NH}_4)\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)
(¹Faculty of Science, Yamaguchi University, ²Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University) ○Yumi Matsuda,¹ Rentaro Asai,² Atsuko Masuya-Suzuki,² Ryo Tsunashima²

We have reported ferroelectricity of the perovskite-type molecular crystal using diprotonated hexamethylenetetramine (hmta). In this study, we report structure, dielectricity and luminescence property of newly prepared perovskite-type molecular crystals with diprotonated 1,3,5-triaza-7-phosphoadamantane, as is the analogy with one P atom replaced from N atom in hmta.

Keywords : Perovskite; Dielectric property; Luminescence

金属を含まないペロブスカイト型分子結晶は、環境負荷の低い強誘電体や発光材料として注目され、新規物質の開発や物性制御に高い関心が集まっている。 $\text{A}(\text{NH}_4)\text{X}_3$ の組成が一般的で、A サイト分子の対称性や相互作用は $(\text{NH}_4)\text{X}_6$ 八面体のひずみと相関がある。これまで、我々は非中心対称なヘキサメチレンテトラミン(hmta)が同様のペロブスカイト型構造をとることが可能であり、強誘電性を示すことを明らかにしてきた^[1]。一方、1,3,5-トリアザ-7-ホスファアダマンタン(pta)は hmta の N 原子を一つ P 原子に置換することで低対称化した分子であり、同様のペロブスカイト型構造をとることが期待できる。今回、 $\text{ptaH}_2(\text{NH}_4)\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (pta-Br, pta-I) の作製及び、構造と誘電特性、蛍光性を評価したので報告する。

単結晶 X 線構造解析から、pta-Br、pta-I は ABX_3 型のペロブスカイト型構造であり、pta-Br は極性の空間群 $\text{Pna}2_1$ 、pta-I は非極性の空間群 Cmce の構造が最適化された。pta-Br は pta の NH^+ の配向と $(\text{NH}_4)\text{Br}_6$ 八面体の NH_4^+ の変位により -c 軸方向に自発分極を有し、熱分析から 417 K で $\text{Pna}2_1$ から柔粘性結晶相 $\text{Pm-}3m$ への秩序-無秩序相転移が明らかになった。 $P-E$ ヒステリシス測定を行ったところ、強誘電性を示唆するヒステリシスが観測された。また、励起波長 322, 327, 365 nm における pta-I について、蛍光スペクトルを Figure 1 に示した。励起波長の長さによらず、550 nm 付近に極大吸収が現れた。これはアンモニウムハライド系で見られる自己束縛励起子発光と帰属できる。当日は、 Br^- と I^- の相違による強誘電性や蛍光性についての詳細を議論する。

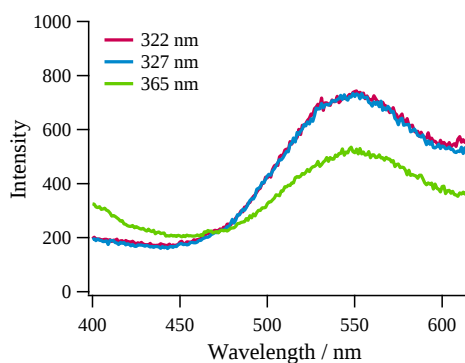


Fig 1. pta-I の蛍光スペクトル

- 1) H. Morita, R. Tsunashima *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 9184–9187.

Molecular Assemblies and Physical Properties of Proton-Transferred Octaaminotetraphenylene Phosphate Salts

○Mu Li¹, Takashi Takeda², Dekura Shun^{1,3}, Tomoyuki Akutagawa^{1,3}

¹Graduate School of Engineering, Tohoku University

²Faculty of Science, Shinshu University

³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Keywords: Proton-transferred salt, o-Phenylenediamine, Tetraphenylene, Cyclooctatetraene

Anhydrous solid-state proton conductors have attracted considerable attention as a new class of solid electrolytes for fuel cells. While polymer and porous materials have been mainly studied for this purpose anhydrous crystalline molecular proton conductors could offer an ideal platform due to well-defined molecular arrangements coupled with unique molecular properties. Organic acid (A) – base (HD) proton-transferred salt of (HA⁺)(D[−]) have emerged as ideal conductive materials since the donors/acceptors of the building block can be regarded as proton sources.¹ In this work, oPD-COT, a saddle-shaped molecule with dynamic molecular motion, has been combined with H₃PO₄, to form a cation-anion hydrogen-bonding salt, and the dielectric and proton conducting properties were investigated.

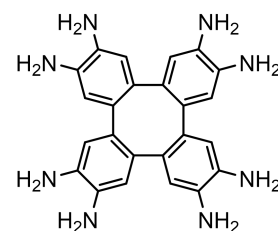


Fig. 1 Molecular structure of oPD-COT.

oPD-COT were synthesized according to the previous literature.² The proton-transferred salt showed thermal stability up to 440 K. DSC charts of oPD-COT·4(H₃PO₄) showed an irreversible peak at 360–370 K in the heating process. The XRD pattern showed the phosphonate anions as proton carriers form a three-dimensional network structure (Figs. 2a, b). The temperature (*T*) dependent dielectric responses of oPD-COT·4(H₃PO₄) showed anomalous frequency-dependent behavior in the *T*-range of 300–400 K. An imaginary part dielectric constant ε_2 showed a *T*-dependent dielectric peak. The *T*-dependence of the Cole-Cole plots also showed a semicircular trace over the entire *T*-range. The $\log\sigma-T^{-1}$ plots were obtained for *T* above 370 K, and the proton conductivity at 400 K was observed at $1.23 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ with the activation energy of 0.66 eV. Below 370 K, the short-range dynamic motion reflected in the frequency dependence of ε_2 behavior is thermally excited, whereas a change to long-range proton conduction occurred above 370 K, which corresponds to the DSC anomaly around 360–370 K.

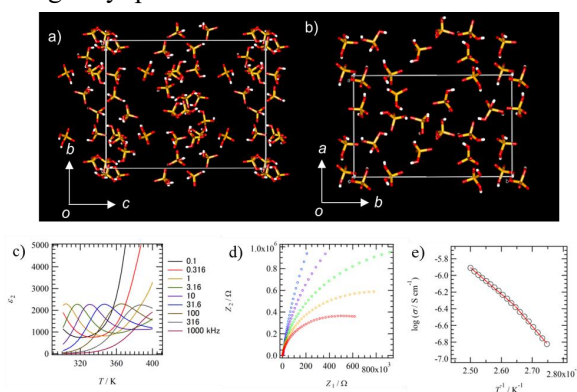


Fig. 2. Array of phosphonate anions in oPD-COT·4(H₃PO₄) viewed along the a) *a*-axis and b) *c*-axis. c) *T*- and *f*-dependent ε_2 . d) Cole-Cole plots and e) $\log\sigma-T^{-1}$ plots.

【References】

- [1] G. Yuan et al. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 1861–1871.
- [2] I. Ahmad et al. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 14398–14403.

三元系固溶体 $\text{dabcoH}\cdot(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ の構造と誘電特性

(山口大院創成科学¹・東北大院工²・東北大多元研³)

○大石 優希¹・三部 宏平²・鈴木 敦子¹・芥川 智行^{2,3}・綱島 亮¹

Crystal Structure and Dielectric Property of Ternary Solid Solution $\text{dabcoH}\cdot(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

(¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,

²Graduate School of Engineering, Tohoku University, ³IMRAM, Tohoku University)

○Yuki Ohishi,¹ Kohei Sambe,² Atsuko Masuya-Suzuki,¹ Tomoyuki Akutagawa,^{2,3}
Ryo Tsunashima¹

DabcoH^+ forms one-dimensional chain and its polarization order is governed by counter anions. We have previously reported changes in hydrogen bond and phase transition behavior of binary halide solid solutions. In this study, we investigated ternary solid solutions by Cl^- , Br^- , and I^- to understand an effect by mixing halides on polarization order and phase transition behavior.

Keywords : Halide Solid Solution; Conductivity; Dielectricity; Structural Analysis; Molecular Crystal

DabcoH^+ は水素結合性の一次元鎖を形成し、プロトン変位による強誘電性を示す。対アニオンは水素結合鎖間に生じた間隙を占め、その半径、分極率、対称性が温度依存性と分極秩序に強い影響を与える。これら水素結合型強誘電体の知見を深め、物性の精密制御や新規相の創出につなげる目的から我々はこれまで、ハロゲン化物イオンの二元系固溶体に着目し、混合するイオン種や比の制御が水素結合や相転移挙動の変化を誘起できることを明らかにしてきた。本研究では、新たに三元系 $\text{dabcoH}\cdot(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ について、固溶化による構造や相転移挙動、誘電特性の変化を調査し、 dabco 一次元鎖系におけるハライド固溶化が与える影響の理解を進めたので報告する。

固溶体は $\text{dabco}:\text{HCl}:\text{HBr}:\text{HI}$ を 3:1:1:1 の割合で調整した混合溶液を数日間、溶媒蒸発させ、無色針状結晶を得た。元素分析と SEM-EDS から組成と均一性を評価し、 $\text{dabcoH}\cdot(\text{Cl}_{0.325}, \text{Br}_{0.175}, \text{I}_{0.50})$ と決定した。単結晶 X 線構造解析から評価した結晶構造(112 K)のパッキング図を **Fig. 1** に示す。端成分や二元系とは異なり、 Cl^- と Br^- は占有率 0.65 : 0.35 で同一サイトを占め、2 つの dabcoH^+ 分子と相互作用したイオン対を形成し、 I^- は c 軸方向に一次元配列していた。単結晶を用いて複素誘電率の温度依存性の異方性を評価したところ、300 K 付近に c 軸方向のみ誘電異常がみられ、 I^- の高い運動状態が示唆された。発表では、固溶体 $\text{dabcoH}\cdot(\text{Cl}_{0.325}, \text{Br}_{0.175}, \text{I}_{0.50})$ の構造の温度依存性や誘電特性について相転移挙動と併せて詳細な議論を行う。

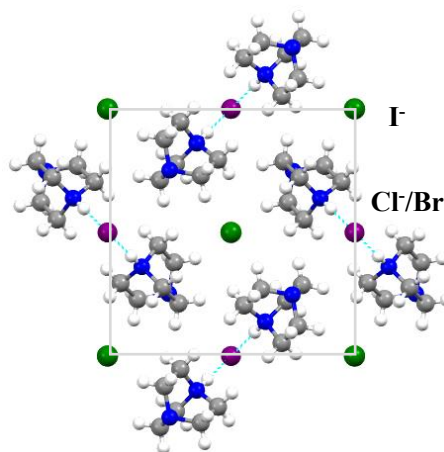


Fig. 1 Crystal structure viewed from ac plane

ネマチック液晶相を示すアルキルアミド置換ベンゼン誘導体の相転移挙動と誘電物性

(東北大院工¹・東北大多元研²) ○若松佳苗¹・出倉駿^{1,2}・芥川智行^{1,2}

Phase Transition Behavior and Dielectric Properties of Alkylamide-Substituted Nematic Liquid Crystalline Benzene Derivative (¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) ○Kanae Wakamatsu,¹ Shun Dekura,^{1,2} Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

Alkylamide-substituted benzene derivatives exhibit a liquid crystalline hydrogen-bonding ferroelectrics based on the inversion of intermolecular hydrogen bonds. In this study, we investigated the phase transition behaviors, molecular assembly structures, and dielectric properties of two types of 4-alkanoyloxy-1,3-alkylamide-substituted benzene derivatives with different chain lengths (**C11BDA** and **C15BDA**).

Based on the DSC, POM, and PXRD, **C11BDA** and **C15BDA** showed L→LC→S2→S1 phase transitions upon cooling, for which the S1, S2 and LC phases were hexagonal crystal and discotic nematic liquid crystal phases, respectively. In the polarization–electric field curves, only **C11BDA** showed ferroelectric hysteresis in S2 and S1 phases in the frequency range of 0.1–10 Hz and temperature range of 353–298 K. **C15BDA** is less likely to invert amide groups in contrast with **C11BDA**.

Keywords : Ferroelectricity; Alkylamide; Hydrogen bonding; Molecular assembly; Liquid crystal

アルキルアミド置換ベンゼン誘導体は、水素結合による自己組織化及び液晶相を示し、電場印加によって分子間水素結合の協同的反転による強誘電性を示す。本研究では、鎖長の異なる 2 種類の 4-アルカノイルオキシ-1,3-アルキルアミド置換ベンゼン誘導体(**C11BDA**, **C15BDA**)に着目し、その相転移挙動、分子集合体構造と誘電物性を評価した (Fig. 1)。

DSC 測定、偏光顕微鏡観察および PXRD 測定から、**C11BDA** と **C15BDA** は、ともに冷却過程で L→LC→S2→S1 相転移を示し、S1、S2 相は六方晶結晶相、LC 相はディスコチックネマチック液晶相と帰属された。電場一分極曲線を測定した結果、**C11BDA** のみ S2 および S1 相において周波数範囲 0.1 Hz–10 Hz、温度範囲 353–298 K で強誘電体に特徴的なヒステリシスを示した (Fig. 2)。アルキル鎖長が長い **C15BDA** では、ヒステリシスが観測されないことから、極性アミド基の分極反転が生じにくい分子集合体構造になっていると考えられる。

[1] T. Akutagawa, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 239, 141.

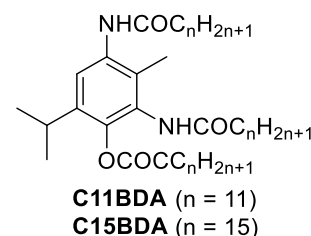


Fig. 1 Molecular structure of **C11BDA** and **C15BDA**

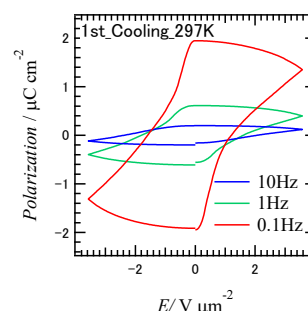


Fig. 2 *P-E* curve of **C11BDA**

アゾールカルボン酸誘導体を基盤とした

金属錯体結晶の構造と物性

(東北大院工¹・東北大多元研²) ○堤 咲良¹・出倉 駿^{1,2}・芥川 智行^{1,2}

Structure and physical properties of metal complex crystals based on azole carboxylic acid derivatives (¹*Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.*; ²*IMRAM, Tohoku Univ.*)

○Sakura Tsutsumi,¹ Shun Dekura,^{1,2} Tomoyuki Akutagawa,^{1,2}

Materials having a proton-transferable azole moiety coexisting with an electron-active metal complex moiety are expected to exhibit interesting physical properties based on dynamic proton and electronic functions. In this study, we synthesized a metal complex (**Cu-3mPz4COO**) using 3-methyl-2H-pyrazole-4-carboxylic acid (**3mPz4COOH**) and Cu(II) ion. The coordination structure of **Cu-3mPz4COO** was clarified to be 2D layered structure (Fig. 1). Temperature dependence of the d.c. magnetic susceptibility (Fig. 2) showed a peak at ca. 6.5 K, suggesting the existence of antiferromagnetic interactions between the $S = 1/2$ spin on Cu(II) ions. The data was well fitted by the equation considering the 2D square lattice Heisenberg model¹⁾ with the exchange interaction $|J| = 7.3$ K. Therefore, it is considered that a ligand-mediated super-exchange interaction occurs.

Keywords : Metal complexes, copper (II) ions, magnetic properties, dielectric properties

プロトン授受可能なアゾール部位と電子活性な金属錯体部位が共存した物質では、動的プロトンと電子機能に由来する興味深い物性が期待される。本研究では、3-メチル-2H-ピラゾール-4-カルボン酸 (**3mPz4COOH**) と銅 (II) イオンから金属錯体 (**Cu-3mPz4COO**) を合成した。得られた錯体結晶に対して単結晶 X 線構造解析を行った結果、**3mPz4COOH** のピラゾール部位の N およびカルボキシル基の O が、それぞれ Cu(II)イオンに 2 つずつ配位した平面四配位構造が形成し、これが *bc* 面に広がった 2 次元配位高分子であることが明らかになった (Fig. 1)。この錯体の多結晶試料を用いて 2–300 K の温度範囲で直流磁化率の温度依存性を測定した。結果、通常の Curie 常磁性とは異なり 6.5 K にピークが観測され、 $S = 1/2$ Cu(II) 上のスピン間に反強磁性的相互作用の存在が示唆された (Fig. 2)。この磁化率の温度依存性は、2 次元正方格子 Heisenberg 模型¹⁾でよく再現され、磁気交換相互作用の大きさは $|J| = 7.3$ K と見積もられた。以上の結果から、**Cu-3mPz4COO** では配位子を介した Cu(II)間の超交換相互作用が働いていると考えられる。当日は誘電特性についても議論する。

1) M. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids*, **1970**, 31, 101.

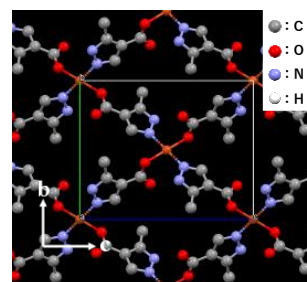


Fig. 1 Crystal structure of **Cu-3mPz4COO**

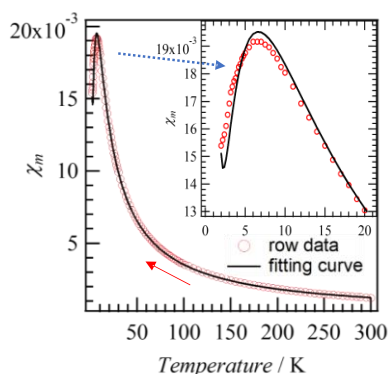


Fig. 2 Fitting data for magnetic susceptibility

アゾ配位子を有する Ni(III)錯体の原子価不安定性

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォト³) ○野口 拓海¹・宮脇 敦大¹・持田 智行¹・櫻井 敬博²・大久保 晋³・太田 仁³・高橋 一志¹

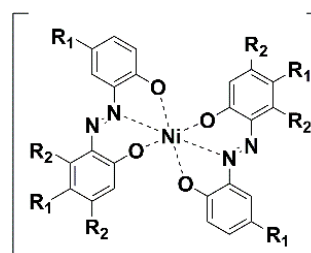
Valence Instability of Ni(III) Complexes with Azo Ligands (¹*Grad. Sch. Sci., Kobe Univ.*, ²*CSREA Kobe Univ.*, ³*MPRC Kobe Univ.*) ○Takumi Noguchi,¹ Atsuhiro Miyawaki,¹ Tomoyuki Mochida,¹ Takahiro Sakurai,² Susumu Okubo,³ Hitoshi Ohta,³ Kazuyuki Takahashi¹

Recently, we observed the Ni(III) complex **1** with the redox-active azo ligands exhibited a thermal increase in magnetic susceptibility, suggesting the occurrence of either valence tautomerism or spin-crossover. In this study, we will discuss the mechanism of this magnetic change based on the results of single-crystal X-ray structure analysis and various measurements for the thermal treatment samples of the parent Ni(III) complex **1**, which are compared with those of its derivative complexes. All the results indicate that the electron transfer from the ligand to the central Ni(III) ion would take place in **1** upon heating. The structural comparison among the Ni(III) complexes suggests that a π -overlap between the ligands in **1** may contribute to the valence instability.

Keywords : Valence Tautomerism, Spin Crossover, Nickel (III) Complexes, Redox-active Ligands

最近、酸化還元活性なアゾ配位子¹⁾を有する Ni(III)錯体 **1** を合成したところ、原子価互変異性もしくはスピncrossoverを示唆する温度上昇に伴う磁化率の上昇が確認された。我々はこの磁性変化の原因について明らかにするため、**1** の加熱処理後のサンプルの単結晶 X 線構造解析や各種スペクトル測定を行い、誘導体 **2**、**3** と比較考察したので報告する。

合成して得られた **1** を **1-pr**、350 K で 260 分間加熱した錯体を **1-h**、加熱後 5 か月間室温で保管した錯体を **1-ag** とし、それぞれについて磁化測定と XPS 測定を行った。**1-pr** の $\chi_M T$ 値は 300 K で $0.43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ で Ni(III)の低スピン状態であることが示唆された。一方、**1-h** は 300 K で $0.73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ 、**1-ag** は Ni(II)に相当する $1.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ となった (Figure 2)。また、**1-ag** の XPS スペクトルは Ni(II)錯体のスペクトルとほぼ一致したことから、350 K 加熱により配位子から Ni(III)中心へ電子移動が示唆された。**1** と **2**、**3** の錯アニオン間の分子配列を比較すると、**1** のみ π - π スタックを形成していたことから、今回の原子価不安定性は結晶のパッキング効果によるものと考えられる。



1: R₁ = Me, R₂ = H

2: R₁ = Me, R₂ = Me

3: R₁ = *t*Bu, R₂ = H

Figure 1. 錯アニオンの分子構造

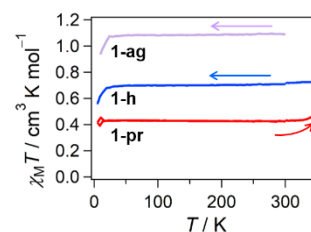


Figure 2. **1-pr**, **1-h**, **1-ag** の磁化率の温度依存性

1) K. Takahashi *et al.*, *Inorganics*, **2022**, *10*, 84.

分子性イオン結晶 $(\text{Na})([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ における選択的吸着挙動と構造・磁性

(北大電子研¹・北大院環境科学²・北大院地球環境³) ○高橋 仁徳^{1,2}, Xin Zheng³, 高橋 優太², 野呂 真一郎³, 中村 貴義^{1,2}

Selective Sorption Behavior, Crystal Structure, and Magnetism of Molecular Ionic Crystal, $(\text{Na})([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (¹RIES, Hokkaido Univ., ²Grad. School of Env. Sci, Hokkaido Univ., ³Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.) ○Kiyonori Takahashi,^{1,2} Xin Zheng,³ Yuta Takahashi,² Shin-ichiro Noro,³ Takayoshi Nakamura^{1,2}

Crystals of $(\text{Na}^+)([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**·**2CH₃CN**) were synthesized. The $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ anions in the crystals were aligned parallel to the *ab* plane, forming two-dimensional (2D) layers. Each supramolecular cation and CH_3CN formed 1D chain along the *b*-axis and alternately arranged along the *a*-axis between the 2D layers of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$. Upon heating, CH_3CN was desorbed from crystal **1**·**2CH₃CN**, resulting in crystal **1**, which retained its single-crystalline nature. In crystal **1**, the supramolecular cations rearranged to avoid molecular contact with the penetrating $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ and filled the voids from which CH_3CN desorbed. The alternation of magnetic properties associated with CH_3CN desorption and selective molecular sorption in crystal **1** are discussed.

Keywords : $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$; Molecular Magnetism; Single-crystal-to-single-crystal transformation; Selective Adsorption

[2.2.2]cryptand はアルカリ金属イオン等を強く包接し、超分子構造を形成する。超分子は球形に近い構造で、[2.2.2]cryptand の分子鎖は結晶内においても比較的柔軟であり、分子内・間に溶媒分子を取り込んで結晶化する。今回、結晶 $(\text{Na}^+)([2.2.2]\text{cryptand})[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**·**2CH₃CN**) ($\text{dmit}^{2-} = 1,3\text{-dithiole-2-thio-4,5-dithiolate}$) を合成し、溶媒分子の吸脱着に伴う構造および磁性について検討を行った。

結晶 **1**·**2CH₃CN** の *b* 軸投影図を図 1a に示す。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ は *ab* 面と平行に配列し、2次元 (2D) 層を形成していた。超分子カチオンおよび CH_3CN はそれぞれ *b* 軸方向に1次元鎖を形成し、*a* 軸に沿って交互に並び $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の 2D 層間に配列していた。結晶 **1**·**2CH₃CN** を加熱することで CH_3CN が脱離し、結晶 **1** が得られた (図 2b)。結晶 **1**·**2CH₃CN** において 2D 配列していた $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ の半数は超分子カチオンの 2D 層に貫入した。また、超分子カチオンは貫入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ との分子接触を避けるように再配列し、 CH_3CN が脱離した空隙を埋めていた。当日は構造変化・選択的な CH_3CN 吸着特性・溶媒吸脱着前後における磁性の詳細を報告する。

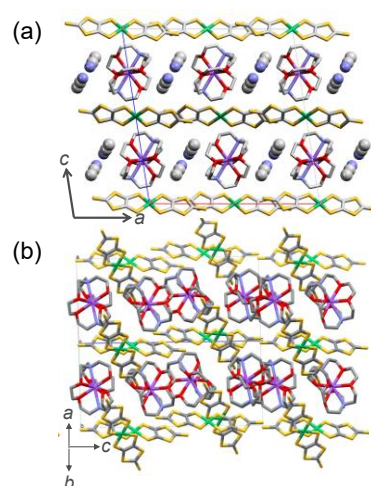


図 1 (a) 結晶 **1**·**2CH₃CN** の *b* 軸投影図 (b) 結晶 **1** の [110] 投影図

重元素置換による EDOT オリゴマー伝導体の高伝導化

(東大物性研¹・東大新領域²・JST さきがけ³) 小野塚 洸太¹、藤野 智子¹、宮本辰也²、山川貴士²、岡本博²、秋葉 宙¹、山室 修¹、大池 広志³、森初果¹

Higher conductivity of EDOT oligomer conductors by heavy element substitution

(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³JST PRESTO) ○Kota Onozuka¹, Tomoko Fujino¹, Tatsuya Miyamoto², Takashi Yamakawa², Hiroshi Okamoto², Osamu Yamamuro¹, Hiroshi Akiba¹, Hiroshi Oike³, and Hatsumi Mori¹

We have developed an oligomer-type organic conductor modeled PEDOT that models doped PEDOT family. In this study, we focused on the "terminal group" to further improve the conductivity. We replaced the SMe end group, which was introduced to improve stability and expand the conjugated system, with a SeMe group. The heavy atom substitution was easily obtained by simply changing the substrate to a Se compound in the final step of the synthesis. The SeMe derivatives showed an increase in conductivity compared to the SMe derivatives.

Keywords : Charge-transfer salts; Oligothiophene; Molecular crystal; Electrical conductivity; Radical cation

有機電子デバイスの発展に伴い、有機伝導体の伝導性制御への要求が高まっている。現在広く普及している導電性高分子は、合成時に生じる分子量分布のため、伝導性機構の解明、伝導性制御のための指針確立が困難である。上記問題解決のため、我々は近年、導電性高分子ドーパ型 PEDOT の単分子量

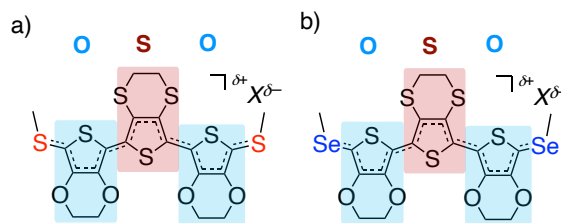


Figure 1. Chemical structures of (a) **OSO•X³⁻**, and (b) **OSO-2SeMeX**.

オリゴマーモデル **nO•X** ($n = 2-3$, $X: \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6$) (Figure 1a)^{1), 2)}を開発している。オリゴマー型伝導体は、単結晶構造解析を通じた詳細な構造情報を入手できるうえ、鎖長や配列などの豊富な構造制御因子によって電子状態の調節を可能であることから、伝導性制御に最適な材料といえる。これまでに、3 量体に対して、混合配列を導入することにより共役系拡大による分子内クーロン反発の低減に起因すると考えられる抵抗率の減少 (**3O•PF₆(CH₂Cl)_m** 室温抵抗率: $1.0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$)、**OSO•PF₆(solvent)_m** 室温抵抗率: $3.6 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$) 加えて、**OSO•Br_{1.3}(solvent)_m**において、バンドフィリング変調によるさらなる抵抗率の減少を報告している。 $(1.8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm})$ ³⁾ 本研究では、抵抗率の減少が見られた **OSO** ドナーに対して、これまで導入していた **SMe** 末端基の代わりに **SeMe** 末端基を導入することで、更なる抵抗率の減少を検討した。(Figure 1) その結果 **BF₄** 塩に関して、**SMe** 体では、1:1 塩だったのに対して、**SeMe** 体では、ドナー1 分子に対して **BF₄** が 1.3 分子存在しバンドフィリング変調が見られ、室温での電気抵抗率は、**OSO•BF₄(solvent)_m** と比較して大幅に減少した。

[1] R. Kameyama, T. Fujino, S. Dekura, M. Kawamura, T. Ozaki, H. Mori, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 6696.

[2] R. Kameyama, T. Fujino, S. Dekura, H. Mori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 9130.

[3] 藤野 智子、佐藤 駿、小野塚 洸太、出倉 駿、森 初果 第103回日本化学会春季年会, **2023**, K204-2pm-07

Molecular Assembly Structures and Physical Properties of 2,3-Diaminophenazine

○Ma Xinyuan¹, Dekura Shun^{1,2}, and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹*Graduate School of Engineering, Tohoku University*

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

Keywords: 2,3-Diaminophenazine, Proton-electron transfer, Proton conduction, Molecular assembly, Hydrogen bond

2,3-Diaminophenazine (DAP) exhibits significant fluorescent emission in solution, which has been utilizing in the field of ion recognition as a fluorescent probe. Large π - π conjugated system and hydrogen bonding interactions of DAP derivative enables the formation of protonated salt of HDAP⁺ to exhibit a unique self-assembly structure, forming a network of water channels and the proton conduction pathway. In this study, we prepared the single crystals of (HDAP⁺)(Cl⁻)•3(H₂O), which crystal structure, redox behavior, dielectric properties, and proton conduction property were evaluated.

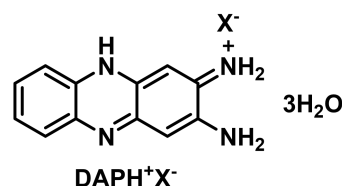


Fig.1 Molecular structure of HDAP⁺X⁻

Protonated 2,3-diaminophenazine salt of (HDAP⁺)(Cl⁻)•3(H₂O) was obtained by the addition of aqueous FeCl₃ solution into *o*-phenylenediamine under ambient conditions. By recrystallizing the precipitation with deionized water, purple single crystals of the (HDAP⁺)(Cl⁻)•3(H₂O) can be obtained. Single crystal X-ray structural analysis revealed that the HDAP⁺ molecules forms a water channel network suitable for proton conduction through hydrogen-bonding network (Fig. 2a). Dielectric spectra showed temperature and frequency dependent behavior above 360 K, suggesting dynamic behavior of polar structural unit. The semicircular trace of the Cole-Cole plots at high temperatures indicates its proton conduction properties (Fig. 2b). The proton conductivity at 430 K was 1 nS cm⁻¹ with an activation energy of 0.88 eV.

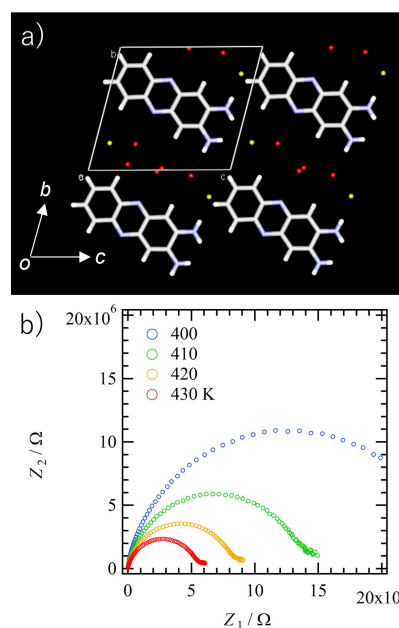


Fig. 2 Crystal structure and dielectric response of (HDAP⁺)(Cl⁻)•3(H₂O). Unit cell viewed along the *a*-axis. b) *T*-dependent Cole-Cole plots and c) log σ -*T*⁻¹ plots.

トリアゾール骨格を有する水素結合型 *p*-ベンゾキノン誘導体の合成、構造及び物性

(東北大工¹・東北大院工²・東北大多元研³) ○原田史織¹・出倉駿^{2,3}・芥川智行^{2,3}
 Synthesis, Structures, and Physical Properties of Hydrogen-bonded *p*-Benzoquinone Derivatives with Triazole Unit (¹*School of Engineering, Tohoku University*, ²*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ³*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Shiori Harada,¹ Shun Dekura,^{2,3} Tomoyuki Akutagawa^{2,3}

In recent years, Interesting multi- or coupled-functions derived from the combination of degrees of freedom for π -electrons and protons has attracted much attention.^[1] In this study, we synthesized bistriazole-*p*-benzoquinone (**H₂BTBQ**),^[2] where electron accepting *p*-benzoquinone is fused with triazole possessing proton tautomerism and electron-withdrawing property. The crystal structure and physical properties of **H₂BTBQ**, anion, and dianion salts of **NaHBTBQ** and **Na₂BTBQ** were investigated in solid state. The crystals of **H₂BTBQ**, **NaHBTBQ**·2H₂O, and **Na₂BTBQ**·4H₂O were identified. Among these, the hydrate crystals can adsorb and desorb H₂O molecules reversibly, which was confirmed by H₂O sorption isotherm at 293 K. The dielectric properties of these compounds are also discussed.

Keywords : Triazole, *p*-Benzoquinone, Hydrogen-bond, Water sorption

π 電子系とプロトンの自由度が相関した系では興味深い多重機能や相関物性の発現が期待される^[1]。筆者らは、電子受容性の *p*-ベンゾキノンに電子求引性と水素結合性を持つトリアゾールを縮環した **H₂BTBQ** の結晶構造と溶液中の酸化還元特性を報告したが^[2]、**H₂BTBQ** の固体物性は未開拓であった。本研究では、**H₂BTBQ** に加え、そのナトリウム塩である **NaHBTBQ** および **Na₂BTBQ** を合成し、固体状態における構造および物性を評価した (Fig. 1)。

元素分析から、**H₂BTBQ**、**NaHBTBQ**·2H₂O、**Na₂BTBQ**·4H₂O の組成の結晶が得られることが明らかになった。熱重量分析では、水和結晶は、いずれも H₂O の脱離後の無水結晶が安定に存在することが確認された。各結晶の水蒸気吸着等温線を 293 K で測定したところ、**H₂BTBQ** は水を吸着しなかった一方で、**NaHBTBQ** および **Na₂BTBQ** は可逆に二水和物および四水和物となることが示された (Fig. 2)。当日は、これらの H₂O 吸着挙動の相違を結晶構造から議論するとともに、誘電特性についても議論を行う。

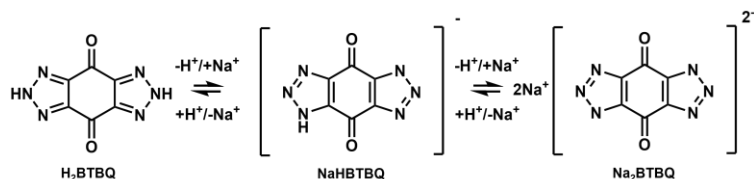


Fig. 1 本研究で対象とした化合物

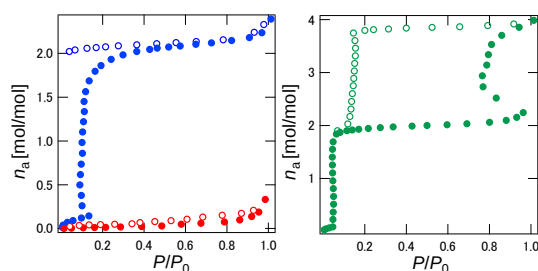


Fig. 2 **H₂BTBQ** (赤)、**NaHBTBQ** (青)、および **Na₂BTBQ** (緑) の 293 K における水蒸気吸着等温線 (closed: 吸着過程, open: 脱着過程)

[1] H. Mori *et al.*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 5668. [2] M. Sato *et al.*, *CrystEngComm*, **2017**, 19, 910.

アルカン- α,ω -ジニトリルの相挙動と構造および誘電特性

(東北大工¹・東北大院工²・東北大多元研³) ○小野寺 希望¹・出倉 駿^{2,3}・芥川 智行^{2,3}

Phase behaviors, Structures and Dielectric Properties of Alkane- α,ω -dinitriles

(¹School of Engineering, Tohoku University, ²Graduate School of Engineering, Tohoku University, ³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)○Nozomi Onodera,¹ Shun Dekura,^{2,3}Tomoyuki Akutagawa^{2,3}

Alkane- α,ω -dinitriles are molecules having two cyano groups with high polarity. Succinonitrile (SN) has attracted attention as an ionic conductor because of its high polarity and plastic crystalline phase which shows mechanically flexibility. Plastic crystalline phase is an intermediate phase between solid and liquid phases in which orientations of molecules are disordered while maintaining the translational symmetry of the center of gravity. While SN has been extensively studied as an ionic conductor, its polarization properties have not yet been reported.¹⁾ In this study, we investigated the phase behavior, structure, and dielectric properties of SN, and found that SN exhibits ferroelectric hysteresis in plastic crystalline phase. More detailed properties of SN including a comparison with the properties of another alkane- α,ω -dinitrile will be discussed.

Keywords : Succinonitrile; Malononitrile; Molecular dynamics; Molecular dynamics; Ferroelectrics

アルカン- α,ω -ジニトリルは、高極性のシアノ基を二つ持つ分子であり、特に、スクシノニトリル (SN)は、その極性の高さと、機械的に柔軟である柔粘性結晶 (PC) 相を示すことからイオン伝導体として注目されている。PC 相は、構成分子が重心の並進対称性を保持したまま配向が無秩序化した、固体と等方性液体の中間相である。その分子運動の容易さから、PC 相に隣接する結晶相で強誘電性が報告されている¹⁾。

SN はイオン伝導体として多くの研究がされているが、その分極特性は未報告である。本研究では、SN の相挙動、構造および誘電物性を評価した。固相から PC 相に相転移後の 240 K 以上の温度域において誘電率の周波数依存性を示すことを明らかにした。また、240 K において電場-分極曲線で、強誘電体に特徴的なヒステリシスを示すことが明らかになった。

講演では、他のアルカン- α,ω -ジニトリルの結果も加えて、SN の電気特性について議論する。



Fig. 1 SN の分子構造

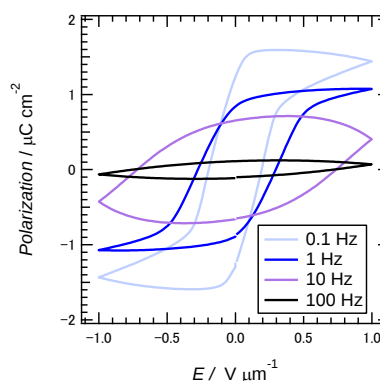


Fig. 2 SN の 240 K における電場-分極曲線

1) J. Harada *et. al*, *Nature Chem.*, 2016, **8**, 946-952

複数のアルキルアミド基を有するベンゼン誘導体の分子集合構造と物性

(信大理¹・東北大院工²・東北大多元研³) ○飯田 沙織¹・笠原 遥太郎²・芥川 智行^{2,3}・武田貴志¹

Molecular Assembly and Physical Properties of Benzene Derivatives with Multiple Alkylamide Groups (¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University*, ²*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ³*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Saori Iida,¹ Yotaro Kasahara,² Tomoyuki Akutagawa,^{2,3} Takashi Takeda¹

Benzene carboxamide derivatives [$C_6H_{6-n}(CONHR)_n$] ($n = 2-6$, $R = C_{14}H_{29}$) form ferroelectric columnar (liquid) crystalline phases.¹ Their molecular assembly structures and ferroelectric properties would be significantly modulated by simple alternation of the bonding direction of the amide groups. Herein, we focused benzene amide derivatives [$C_6H_{6-n}(NHCOR)_n$] and prepared tetradecyl amide substituted benzene derivatives (**2BA-4BA**, Figure 1). Their molecular assembly structures, phase transition behavior and dielectric properties will be discussed.

Keywords : Amide, Molecular Assembly, Hydrogen Bond, Dielectric Property, Structure-Property Relationship

ベンゼンカルボキサミド誘導体[$C_6H_{6-n}(CONHR)_n$] ($n = 2-6$, $R = C_{14}H_{29}$)はカラムナー結晶/液晶相を形成し、強誘電性を示す¹。本研究では、アミド基の導入方向を反転させたベンゼンアルキルアミド誘導体 **2BA-4BA** (図 1)に着目し、分子間水素結合の変化に伴う集合体構造および誘電物性への影響を調査することを目的とした。**2BA-4BA**は対応するアミンとペンタデカン酸塩化物との反応により合成した。¹H NMR 測定において **2BA, 3BA** はシャープなシグナルが観測された一方で、**4BA** ではベンゼンカルボキサミド誘導体と同様に、シグナルのブロードニング化が観測された。このことからアミド基の数によって分子集合能が異なることが示唆される。現在 **2BA-4BA** の分子集合構造、相転移挙動および誘電物性を調査している。

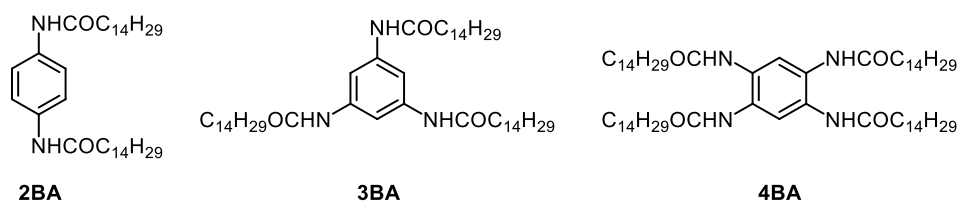


図 1. **2BA, 3BA, 4BA** の分子構造

1) Y. Shishido, H. Anetai, T. Takeda, N. Hoshino, S. Noro, T. Nakamura, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 21204–21214.