

アカデミックプログラム [A講演] | 04. 物理化学—物性：口頭A講演

2024年3月18日(月) 15:55 ~ 17:05 会 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-1vn] 04. 物理化学—物性

座長：横森 創

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[A1441-1vn-01]

異なるアリールカルボン酸を有するテトラチエニレンからなる水素結合有機構造体の結晶構造変化

○齋藤 元輝¹、武田 貴志²、出倉 駿^{1,3}、芥川 智行^{1,3} (1. 東北大院工、2. 信州大理、3. 東北大多元研)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[A1441-1vn-02]

ビス-ペリアズレン連結二量体の電子構造の荷電、スピン状態依存性についての理論研究

○島田 魁智¹、岸 亮平^{1,2,3,4}、北河 康隆^{1,2,3,4,5} (1. 阪大院基礎工、2. 阪大QIQB、3. 阪大ICS-OTRI、4. 阪大RCSEC、5. 阪大CSRN)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[A1441-1vn-03]

キナクリドン色素を基盤とした電子供与体の合成と物性

○石崎 千晴¹、武田 貴志¹ (1. 信大)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[A1441-1vn-04]

2-(*p*-ベンゾキノニル)ベンゾチアゾール誘導体の合成と構造および物性○對馬 敏高¹、武田 貴志²、出倉 駿^{1,3}、坂井 賢一⁴、芥川 智行^{1,3} (1. 東北大院工、2. 信州大理、3. 東北大多元研、4. 公立千歳科学技術大)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[A1441-1vn-05]

ポリオキシメタレートからなるフレームワーク構造体における溶媒脱離過程

○和多 陸斗¹、松本 大輝²、鈴木 敦子²、綱島 亮² (1. 山口大理、2. 山口大院創成科学)

◆ 日本語

16:45 ~ 16:55

[A1441-1vn-06]

Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄結晶へのアミノ酸導入と結晶内でのペプチド形成○長友 里央菜¹、伊藤 みづき¹、眞邊 潤¹、加藤 智佐都¹、藤林 将²、井上 克也^{1,3,4,5}、芥川 智行⁶、高橋 仁徳⁷、中村 貴義⁷、西原 禎文^{1,8,5,4} (1. 広島大院先進理工、2. 宇部高専、3. 広島大キラルノット超物質拠点、4. 広島大キラル国際研究拠点、5. 広島大先進セ、6. 東北大多元研、7. 北大電子研、8. JST さきがけ)

◆ 日本語

16:55 ~ 17:05

[A1441-1vn-07]

Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂](CH₃CN)₂ 結晶を用いた分子の吸脱着と物性評価

○永田 翔¹、加藤 智佐都¹、Cosquer Goulven^{2,3}、藤林 将⁴、井上 克也^{1,2,3,5}、芥川 智之⁶、高橋 仁徳⁷、中村 貴義⁷、西原 禎文^{1,3,5,8} (1. 広大先進理工、2. 広島大キラルノット超物質拠点、3. 広島大キラル国際研究拠点、4. 宇部高専、5. 広島大先進セ、6. 東北大多元研、7. 北大電子研、8. JST さきがけ)

異なるアリールカルボン酸を有するテトラチエニレンからなる水素結合有機構造体の結晶構造変化

(東北大院工¹・信州大理²・東北大多元研³)

○齋藤 元輝¹・武田 貴志²・出倉 駿^{1,3}・芥川 智行^{1,3}

Structural Changes in Hydrogen-bonded Organic Framework of Tetrathienylene with Different Aryl Carboxylic Acid Groups (¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²Faculty of Science, Shinshu University, ³IMRAM, Tohoku University) ○Genki Saito,¹ Takashi Takeda,² Shun Dekura,^{1,3} Tomoyuki Akutagawa^{1,3}

We discuss on HOFs consisting of tetra[2.3]thienylene with different aryl carboxylic acid groups at the peripheral positions (**1,2** in Fig. 1). Compared to previously reported HOF of **2** with ideal diamondoid hydrogen bonded assembly, HOF of **1** formed similar but distorted one with 10-fold interpenetration with a smaller void space. Bending orientation of the carboxylic acids towards the tetrathienylene core through a thiophene spacer caused distortion in the diamondoid assembly and reduction in the channel size.

Keywords : Tetrathienylene; Molecular assembly; HOF; Adsorption

我々は以前にテトラ[2,3]チエニレンにフェニルカルボン酸を導入した分子 **2** (図 1) が、歪みの少ないダイヤモンド型水素結合ネットワークを形成し、それが 10 重に相互貫入した構造を有する HOF を形成することを見出した¹。 **2** のフェニレン基と異なるπ電子系スパーサーを導入することにより、HOF 中の水素結合ネットワークや HOF の光学特性・電子物性の変調が期待できる。本発表では、アリール基としてチエニル基を導入した分子 **1** からなる HOF を報告する。

1 からなる HOF は **2** の HOF と同様に、サドル型分子が四重の分子間水素結合を形成し、ダイヤモンド型のフレームワークを形成し、それが 10 重に相互貫入した構造を形成していた。一方で、**1** の HOF が形成するダイヤモンド型フレームワークは、**2** のそれと比較して大きく歪んでいることが確かめられた (図 2)。チオフェンスパーサーを介してカルボン酸の向きがテトラチエニレン側に曲げることで、ダイヤモンド構造に歪みをもたらすと同時に、チャンネルサイズの大きな縮小を引き起こした。

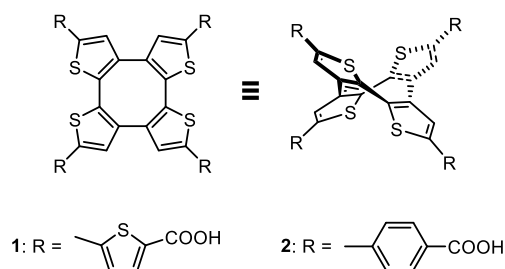


図 1. 分子 **1,2** の化学構造

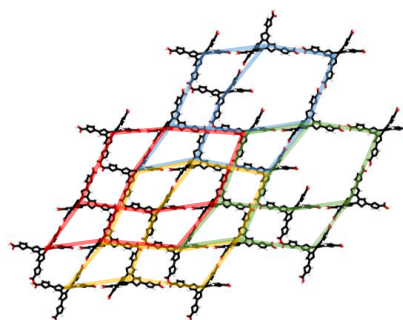


図 2. **1** の HOF のダイヤモンド構造

1. 齋藤、武田、芥川 日本化学会第 103 回春季年会講演予稿集 K204-2vn-14

ビス-ペリアズレン連結二量体のアニオン種・カチオン種の電子構造についての理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 ICS-OTRI⁴・阪大 CSRN⁵)

○島田魁智¹・岸亮平^{1,2,3,4}・北河康隆^{1,2,3,4,5}

Theoretical study on the electronic structure of anion and cation species of directly linked bis-periazulene dimers

(¹Graduate of Engineering Science, Osaka University, ²QIQB, Osaka University, ³RCSEC, Osaka University, ⁴ICS-OTRI, Osaka University, ⁵CSRN, Osaka University)

Kaichi Shimada¹, Kishi Ryohei^{1,2,3,4}, Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4,5}

Synthesis and isolation of bis-periazulene (cyclohepta[def]fluorene) derivatives were reported, and their unique open-shell electronic structures were revealed. On the other hand, the synthesis and isolation of several directly linked azulene dimers showing unique linking-position-dependent electronic structures and properties were reported. In this regard, directly linked dimers of bis-periazulene can be attractive candidates for novel stimuli-responsive open-shell molecular systems with tunable electronic properties. Here, we theoretically investigated the geometric features and electronic structures of several dimers of bis-periazulene in the anionic and cationic states using quantum chemical calculations.

Keywords : Bis-periazulene, Azulene, Quantum Chemical Calculation, Open-shell Character

近年、ビス-ペリアズレン（シクロヘプタ[def]フルオレン）誘導体の合成と単離が報告され、アズレンとは異なる特異な電子構造を示すことが明らかになった¹⁾。この系では、閉殻型構造、アズレン骨格由来の双性イオン型構造に加え、複数の開殻型構造の共鳴混成体として記述され(Fig. 1)、外部環境の変化に敏感であると考えられる。一方、アズレンを直接繋いだ連結二量体は、その結合位置によって異なる電子構造を示すことから、有機電界効果トランジスタへの応用が注目されている²⁾。一部の二量体では七員環の特性を活かし、pH によって可視光領域で可逆的な吸収波長の変化を示すことも報告されている。³⁾

そこで本研究では、新たな刺激応答性開殻分子系の候補としてビス-ペリアズレンの種々の連結二量体に着目した。二量体のアニオン、カチオン状態の構造や電子状態を量子化学計算により検討し、連結位置と各状態での主要な共鳴構造の関係を解析することで、電子状態を制御する因子について議論した。

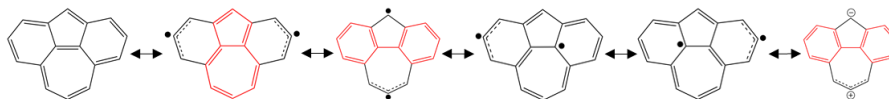


Fig.1 Important canonical forms in the resonance structure of bis-periazulene

- 1) Horii, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3370-3375.
- 2) Katagiri, H. et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 4738-4746.
- 3) Murai, M. et al., *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2721-2725.

キナクリドン色素を基盤とした電子供与体の合成と物性

(信大理¹) ○石崎千晴¹・武田 貴志¹

Preparation of Quinacridone-Based Electron Donors and their Physical Property (¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University) ○Chiharu Ishizaki,¹ Takashi Takeda¹

Quinacridone-based electron donors with different diarylethenyl substituents were prepared and their redox and optical properties were investigated. CV measurements of **1a** in MeCN revealed three reversible oxidation waves with different intensity at $E_{ox} = 0.27, 0.38,$ and 0.78 V. This result suggests the presence of conformational isomers in the neutral state, which are stepwise oxidized to the corresponding dication **1a**²⁺ (Fig. 1). Irradiation of 254 or 365 nm UV light to a solution of **1a** induced different change in UV-Vis spectra with isosbestic points, suggesting stepwise photochromism.

Keywords : Quinacridone, Dye, Redox, Molecular Structure, Dynamic Behavior

芳香族五環系ジアミノジケトンであるキナクリドンは、優れた光物理的・電子的性質を有する。一方、刺激に対し構造が変化する動的応答系は、応答前後における化合物の双安定性を付与することが可能である。我々はキナクリドンを基盤とした動的応答系分子の検討を行ってきた¹。本研究では、種々のジアリールメチレン基を導入したキナクリドン(**1**)を合成し、その酸化還元特性および光学特性について調査した。

1a のサイクリックボルタンメトリーをアセトニトリル中で測定すると、 $E_{ox} = 0.27, 0.38, 0.78$ V に異なる強度の三つの可逆的な酸化波が観測された。この結果より、**1a** は酸化電位の異なる配座が存在し、段階的にジカチオンへ酸化されていると考えられる(Fig. 1)。**1a** のジクロロメタン中の UV-Vis スペクトルでは、322, 456 nm に吸収極大が観測された。興味深いことに、この溶液に 254 nm および 365 nm の光を照射すると、等吸収点を有する、異なるスペクトル変化が観測された。このことは、段階的な光反応に基づくフォトクロミズムが存在することを示唆する。

現在、**1** の構造、動的挙動、光反応について調査を行っている。

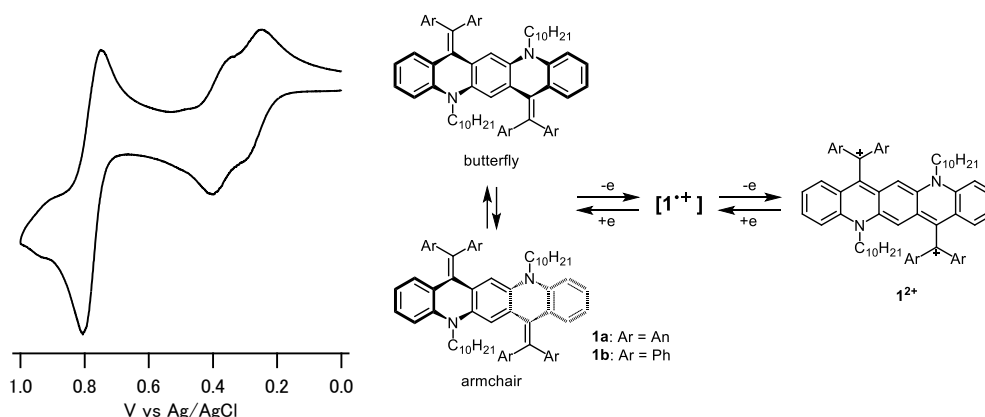


Figure 1 (a) Cyclic voltammogram of **1a** in MeCN. (b) Chemical structure of **1** and plausible dynamic equilibrium and redox behavior of **1a**.

1. T. Takeda et al. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9669.

2-(*p*-ベンゾキノニル)ベンゾチアゾール誘導体の合成と構造および物性

(東北大院工¹・信州大理²・東北大多元研³・公立千歳科学技術大⁴) ○對馬 敏高¹・武田 貴志²・出倉 駿^{1,3}・坂井 賢一⁴・芥川 智行^{1,3}

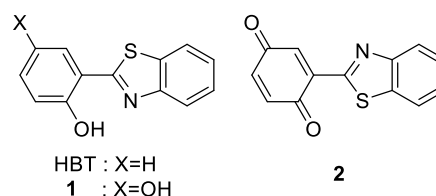
Syntheses, Structures and Physical Properties of 2-(*p*-benzoquinonyl)Benzothiazol Derivatives (¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²Faculty of Shinshu University, ³IMRAM Tohoku University, ⁴Chitose Institute of Science and Technology) ○Toshitaka Tsushima,¹ Takashi Takeda,² Shun Dekura,^{1,3} Ken-ichi Sakai,⁴ Tomoyuki Akutagawa^{1,3}

2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) shows the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence. Previously, we had reported the HBT derivative **1** and its charge-transfer (CT) complexes with *p*-benzoquinone (BQ). Herein, we synthesized the HBT derivative with BQ moiety (**2**), which electronic structure, optical properties, and crystal structure were evaluated.

Keywords : *p*-benzoquinone; Quinhydrone; Benzothiazol

2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール (HBT) は、大きなストークスシフトを有する特徴的な励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 型発光を示す¹⁾。我々は、これまでにハイドロキノン部位を有する HBT 誘導体 **1** を合成し、*p*-ベンゾキノン (BQ) およびテトラシアノキノジメタン (TCNQ) との電荷移動錯体を作製し、その結晶構造を報告している²⁾。本研究では、キンヒドラノ型錯体の形成を目的とし、**1** を酸化した BQ 誘導体 **2** を新規に合成し、その構造と物性を評価したので報告する (Scheme 1)。

DMF 溶液中で **2** および BQ の CV 測定を行った (Fig. 1)。**2** は BQ とは異なり 3 段階の可逆な酸化還元挙動を示し、BQ より高電位側に還元ピークが観測された。従って、**2** は BQ より電子アクセプター性が向上していることが示唆された。このことは、理論計算からも支持され、**1** との電荷移動錯体の形成が期待できる。当日は、**1** と **2** の電荷移動錯体についても報告する。



Scheme 1 分子 **1** と **2** の分子構造

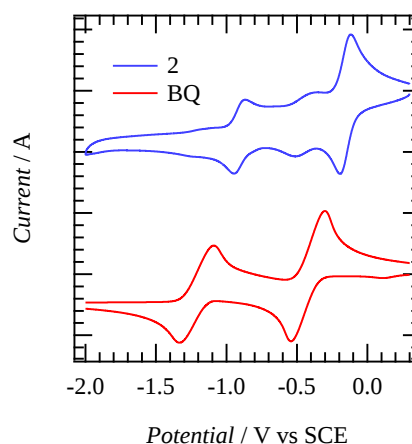


Fig. 1 分子 **2** および BQ の CV チャート (in DMF vs SCE)

1) A. Heller, *et al*, *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 4473-4480.

2) 對馬敏高, 第 17 回分子科学討論会, 2023

ポリオキソメタレートからなるフレームワーク構造体における溶媒脱離過程

(山口大理¹・山口大院創科²)○和多 陸斗¹・松本 大輝²・鈴木 敦子²・綱島 亮²
 Solvent Desorption Process Observed for Polyoxometalate-based Framework Structure
 (¹Faculty of Science, Yamaguchi University, ²Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University) ○Rikuto Wada¹, Daiki Matsumoto², Atsuko Masuya-Suzuki², Ryo Tsunashima²

We have investigated phase change and endothermic process of dehydration induced crystal-to-amorphous-to-crystal transformation in polyoxometalate-based framework structures. In this study, we report the structure and thermal properties during structural transformation of polyoxometalate-based $X_6[M^{II}_3V_{18}O_{42}(H_2O)_{12}(YO_4)] \cdot nH_2O$ ($M = Ni, Zn, Co, Mn, Cd$).
 Keywords : Phase change materials; Thermal property; Polyoxometalate

{V₁₈}型ポリオキソメタレートを遷移金属イオン M($M = Ni, Zn, Co, Mn, Cd$)で架橋したフレームワーク構造体 $X_6[M^{II}_3V_{18}O_{42}(H_2O)_{12}(YO_4)] \cdot nH_2O$ ($X = H, N_2H_5, Y = V, S$)(**1**)は、結晶水の脱離に伴った結晶からアモルファスへの相変態を示し、その過程で 900 kJ/mol の大きな吸熱を伴うことが明らかになった。架橋金属のアキシャル位には {V₁₈}が配位し、エクアトリアル位に水分子が配位した構造であり、この結晶構造は M に寄らず同形である。しかし、格子長や配位水の熱力学的パラメーターは M に依存する。そこで今回、**1** の架橋金属を固溶化させ、変態過程の構造的な理解や物性制御を試みた。

1 の架橋金属について様々な組み合わせを試行した結果、Ni_{1-x}Zn_x($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$)について、良質な結晶を得ることに成功した。ICP 測定から求めた固溶体の組成比と仕込み比は比較的線形の関係にあり、グラフを図 1 に示した。また、SEM-EDS 測定から単結晶内における Ni と Zn イオンの分布が均一であった。P-XRD 測定の結果では、固溶体はすべて同形構造であり、Zn の比に従い回折ピークが低角側にシフトし、格子長が大きくなる変化が示された。

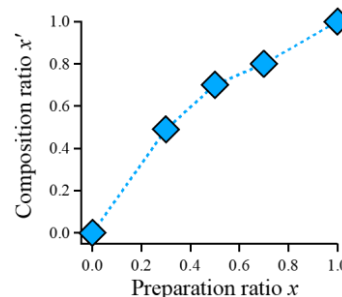


Fig1. 固溶体の組成比と仕込み比のプロット

試料調製時の架橋金属とのモル比から、結晶内での固溶比と格子長を制御が可能な全率固溶体であり、当日は固溶体の結晶相変態、熱分析の結果について議論する予定である。

Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ 結晶へのアミノ酸導入と結晶内でのペプチド形成

(広島大院先進理工¹・宇部高専²・広島大キラルノット超物質拠点³・広島大キラル国際研究拠点⁴・広島大先進セ⁵・東北大多元研⁶・北大電子研⁷・JST さきがけ⁸) ○長友 里央菜¹・伊藤 みづき¹・眞邊 潤¹・加藤 智佐都¹・藤林 将²・井上 克也^{1,3,4,5}・芥川 智行⁶・高橋 仁徳⁷・中村 貴義⁷・西原 禎文^{1,4,5,8}
 Amino acid into Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ crystal and peptide formation in the crystal. (¹Grad. Sch, Adv. Sci. Eng. Hiroshima Univ, ²NIT, Ube College, ³SKCM²; ⁴CResCent, ⁵IAMR, Hiroshima Univ., ⁶IMRAM, Tohoku Univ., ⁷RIES, Hokkaido Univ., ⁸PRESTO, JST) ○Riona Nagatomo,¹ Mizuki Ito,¹ Jun Manabe,¹ Chisato Kato,¹ Masaru Fujibayashi,⁴ Katsuya Inoue,^{1,2,3,5} Tomoyuki Akutagawa,⁶ Kiyonori Takahashi,⁷ Takayoshi Nakamura,⁷ Sadafumi Nishihara^{1,3,5,8}

Peptides are constructed by formation of peptide bonds between amino acids. However, it is difficult to synthesize unbranched peptides by selectively reacts one of the end of the chain. In order to solve this chemical problem, we aimed to introduce amino acids into a crystal and synthesize straight-chain amino acid peptides in the crystal. We focused on Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄, which can exchange cations within the crystal while maintaining its crystalline state.^{1,2} In this work, we introduced L-lysine into the crystals by solid-state ion exchange and performed polymerization reaction in the crystals. As a result, we synthesized dimer and trimer of L-lysine. (fig.1)

Keywords : Ion channel; Supramolecular cation; Amino acid; Solid state ion exchange; Peptide

アミノ酸は分子内のアミノ基とカルボキシル基が互いに結合することでペプチドを構築する。しかし、特定の箇所の官能基を選択的に反応させ、枝分かれの無いペプチドを合成することは困難である。本研究ではチャネル構造を有する結晶内にアミノ酸を取り込み、結晶内で重合反応を進行させることで直鎖ペプチドの合成を目指した。アミノ酸を導入する結晶として当研究室で開発した固相イオン交換材料、Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ (**Li 塩**)に着目した¹⁾。**Li 塩**は結晶状態を維持したまま結晶内のカチオンを交換できる、固相イオン交換機能を有している²⁾。

L-リシン塩酸塩水溶液に **Li 塩**を浸し、イオン交換を試みた。イオン交換後の結晶における ⁷Li-NMR、質量分析などの結果、イオン交換によってチャネル構造内の Li⁺をリシンへ交換することに成功した。さらに、イオン交換後の結晶を 465 K で加熱し、脱水縮合によるペプチド結合形成を試みた。加熱後の結晶について質量分析の結果、ダイマーやトリマーにあたるピークを検出し、結晶内でのペプチド合成を達成した (図 1)。当日は、イオン交換の進行、及び結晶内でのペプチド形成について議論する。

- 1) K. Ichihashi, S Nishihara, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, 7130-7137.
- 2) K. Ichihashi, S Nishihara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 4169-4172.

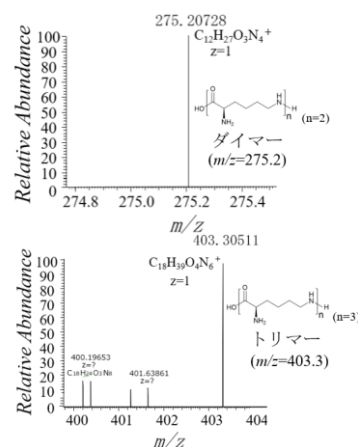


図 1. ESI-MS 測定

Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂](CH₃CN)₂ 結晶を用いた分子の吸脱着と物性評価

(広島大院先進理工¹・広島大キラルノット超物質拠点²・広島大キラル国際研究拠点³・宇部高専⁴・広島大先進セ⁵・東北大多元研⁶・北大電子研⁷・JST さきがけ⁸)

○永田 翔¹・加藤 智佐都¹・Cosquer Goulven^{2,3}・藤林 将⁴・井上 克也^{1,2,3,5}・芥川 智行⁶・高橋 仁徳⁷・中村 貴義⁷・西原 禎文^{1,3,5,8}

Adsorption/desorption of molecules using Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂](CH₃CN)₂ salt and evaluation of physical properties (¹ Grd. Sch, Adv. Sci. Eng; ² SKCM²; ³ CResCent; Hiroshima Univ., ⁴NIT, Ube College⁵, IAMR, Hiroshima Univ., ⁶IMRAM, Tohoku Univ., ⁷RIES, Hokkaido Univ., ⁸PRESTO, JST) ○Sho Nagata¹, Chisato Kato¹, Goulven Cosquer^{2,3}, Masaru Fujibayashi⁴, Katsuya Inoue^{1,2,3,5}, Tomoyuki Akutagawa⁶, Kiyonori Takahashi⁷, Takayoshi Nakamura⁷, Sadafumi Nishihara^{1,3,5,8}

We previously reported the synthesis of a novel Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂] (**NaDB salt**) complex ^[1]. **NaDB salt** formed one-dimensional ion channel structure incorporating CH₃CN as a crystalline solvent (Fig. 1). Notably, it was observed that the **NaDB salt** could reversibly desorb CH₃CN upon heating and re-adsorb CH₃CN when exposed to CH₃CN vapor^[1]. In this study, our objective was to manipulate the physical properties by introducing different molecules into the crystal lattice of **NaDB salt**.

Keywords : Supramolecules; ion channel; crown ether; molecular adsorption

当研究室では、dibenzo[18]crown-6 が Na⁺を包接した超分子カチオンと、*S* = 1/2 のスピンを有し、分子磁性体のビルディングブロックとして広く用いられている[Ni(dmit)₂]⁻錯体とを組み合わせることで、Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂](CH₃CN)₂ (**NaDB salt**) の結晶作製に成功した^[1]。**NaDB salt** 内では超分子カチオンと結晶溶媒である 2 つの CH₃CN が *b* 軸方向に交互に一次元配列している (Fig. 1)。**NaDB salt** は 433 K で 4 時間加熱を行うことで結晶内の CH₃CN が脱離し、その後 303 K で 1 時間 CH₃CN 蒸気にさらすことで再度 CH₃CN を吸着することが可能であることが示された。また、この CH₃CN の吸脱着により、磁気挙動が変化する。本研究では **NaDB salt** の吸脱着機能を用いて、結晶内に CH₃CN 以外の分子を吸着させることによる物性の制御を目的とした。実際、pyridine の吸着後に粉末 X 線回折を行ったところ吸着前には見られなかった回折ピークが観測されるなど吸着前後で結晶構造が変化した可能性が示唆された (Fig. 2)。当日は他の分子を吸着させた際の構造変化や、磁気物性について報告する。

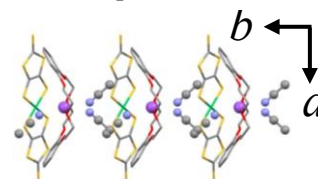


Fig. 1. The crystal structure of **NaDB salt** viewed along the *c*-axis.

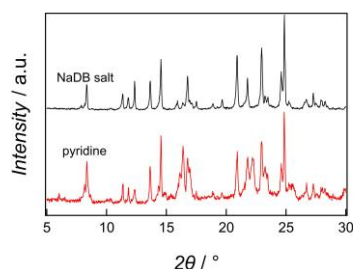


Fig. 2. powder x-ray diffraction of pyridine adsorption and **NaDB salt**

[1] K. Ichihashi, *et al.*, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 4, 329-332.