

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20日(水) 13:00 ~ 15:30 A1441(14号館 [4階] 1441)

[A1441-3pm] 04. 物理化学—物性

座長：藤野 智子、武田 貴志

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[A1441-3pm-01]

TTF骨格を導入した非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体からなる分子性導体結晶の構造と伝導性

○望月 理美¹、高橋 仁徳²、中村 貴義²、吾郷 友宏¹、久保 和也¹ (1. 兵庫県立大学大学院理学研究科、2. 北海道大学電子科学研究所)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[A1441-3pm-02]

強相関電子系としてのMn三核錯体の単分子磁石発現に関する理論解析

○川上 貴資^{1,2}、大塚 瑞生²、宮川 晃一³、鈴木 雄太²、山中 秀介²、奥村 光隆²、中嶋 隆人¹、山口 兆^{2,1} (1. 理化学研究所、2. 大阪大学、3. 筑波大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[A1441-3pm-03]

d/π共役系アンバイポーラ半導体の両キャリアにおける分子間相互作用とFET特性の相関性

○伊藤 雅聡¹、藤野 智子¹、東野 寿樹²、菱田 真史³、森 初果¹ (1. 東大物性研、2. 産総研、3. 東理大・理)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[A1441-3pm-04]

ハロゲン置換基がスピントロニクスオーバー鉄(III)錯体にもたらす電子的、立体的効果

○広田 舞¹、櫻井 敬博²、太田 仁³、高橋 一志¹ (1. 神戸大学大学院理学研究科、2. 神戸大学研究基盤センター、3. 神戸大学分子フォトサイエンスセンター)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[A1441-3pm-05]

ドナーとアクセプターの軌道混成に基づく交互積層型錯体の高伝導化

○藤野 智子¹、亀山 亮平¹、小野塚 洸太¹、松尾 一輝¹、出倉 駿¹、宮本 辰也¹、郭 紫荊¹、岡本 博¹、中村 敏和²、吉見 一慶¹、鬼頭 俊介¹、有馬 孝尚^{1,3}、佐藤 寛泰⁴、山本 薫⁵、高橋 聡⁶、森 初果¹ (1. 東大、2. 分子研、3. 理研、4. (株) リガク、5. 岡山理科大、6. 名工大)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[A1441-3pm-06]

BF₄⁻を対アニオンとしたペロブスカイト分子結晶(AA')(NH₄)(BF₄)₃のメカノケミカル法による固溶化○森口 順平¹、鈴木 敦子¹、津野地 直²、定金 正洋²、綱島 亮¹ (1. 山口大学大学院創成科学研究科、2. 広島大学大学院先進理工系科学研究科)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[A1441-3pm-07]

棒状カンファースルフォンアミド誘導体の相転移および誘電挙動

○佐藤 千慧¹、出倉 駿^{1,2}、芥川 智行^{1,2} (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[A1441-3pm-08]

2-hydroxy-2-methylpropan-1-aminium/[18]crown-6誘導体からなる超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性○金丸 和矢¹、高橋 仁徳^{1,2}、瑞康 黄^{1,2}、晨 薛^{1,2}、佳冰 呉^{1,2}、中村 貴義^{1,2} (1. 北海道大学大学院 環境科学院、2. 北海道大学 電子科学研究所)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[A1441-3pm-09]

2,2'-Disulfanediylbis(ethan-1-aminium)([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂結晶の負の熱膨張と誘電挙動○羽田 将人¹、高橋 仁徳^{2,1}、黄 瑞康^{2,1}、呉 佳冰^{2,1}、薛 晨^{2,1}、中村 貴義^{2,1} (1. 北大院環境科学、2. 北大電子研)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[A1441-3pm-10]

1,3,5-トリアザ-7-ホスファアダマンタンのモノプロトン化体の結晶構造と相転移挙動

○大坪 由季乃¹、大石 優希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

14:50 ~ 15:00

[A1441-3pm-11]

Preyssler型ポリオキシメタレート-LDH複合膜の作製と誘電物性評価

○河村 悠汰¹、藤林 将²、鈴木 敦子³、西原 禎文⁴、綱島 亮³ (1. 山口大理、2. 宇部高専、3. 山口大院創成科学、4. 広島大院先進理工)

◆ 英語

15:00 ~ 15:10

[A1441-3pm-12]

乱れたアニオン層を持つ有機伝導体κ⁻-(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brの光学物性および低温での輸送特性○矢坂 聡一郎¹、吉田 幸大¹、中村 優斗²、岸田 英夫²、北川 宏¹、前里 光彦¹ (1. 京都大学、2. 名古屋大学)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[A1441-3pm-13]

Basket型ポリオキシメタレートの構造変形に伴う誘電特性

○藤林 将¹ (1. 宇部工業高等専門学校)

◆ 英語

15:20 ~ 15:30

[A1441-3pm-14]

Physical Properties and Redox Chemistry of Copper Hexahydroxytriptycene MOFs

○Qi Chen¹, Zhongyue Zhang², Kunio Awaga¹ (1. Nagoya University, Graduate School of Science,
2. Kumamoto University, International Research Organization for Advanced Science and
Technology)

TTF 骨格を導入した非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体からなる分子性導体結晶の構造と伝導性

(兵庫県立大院理¹・北大電子研²) ○望月 理美¹・高橋 仁徳²・中村 貴義²・吾郷 友宏¹・久保 和也¹

Crystal Structures and Conducting Properties of Molecular Conductors Composed of an Unsymmetrical Palladium(II)-Dithiolene Complex Containing a TTF Skeleton

(¹Graduate School of Science, University of Hyogo, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University) ○Satomi Mochizuki,¹ Kiyonori Takahashi,² Takayoshi Nakamura,² Tomohiro Agou,¹ Kazuya Kubo¹

Unsymmetrical metal-dithiolene complexes are expected to be utilized for components of various functional materials such as molecular conductors.^{1,2} In this study, we focused on an unsymmetrical palladium(II) complex containing a tetrathiafulvalene (TTF) moiety [(bpy)Pd(C₈H₄S₈)] (**1**) as a new donor component. Six crystals [**1**](anion)_n (anion = BF₄⁻, ClO₄⁻, GaCl₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, TaF₆⁻, 0 < n ≤ 2) were obtained by electrochemical crystallization of **1**. Isolated dimers of **1** surrounded by the anions were observed in [**1**](GaCl₄)₂ crystals (Fig. 1). The donors formed one-dimensional columnar structures with a head-to-head arrangement in the radical cation crystals [**1**](anion) (anion = BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻), which were an isostructural for crystals of the platinum(II) derivative complex.¹ The columnar arrangements of **1** were also observed in the TaF₆⁻ crystals which were non-stoichiometric materials with a donor-anion ratio of 1:0.37. Temperature dependance of electrical resistivities of the crystals measured by a standard two-probe method exhibited semiconducting behaviors.

Keywords : Molecular conductor; Unsymmetrical complex; Palladium(II) complex; Dithiolene ligand; Conducting property

ジチオレン配位子とピリジン系配位子からなる非対称型金属錯体は、分子性導体など様々な機能性材料の構成分子としての応用が期待されている。^{1,2} 本研究では、分子性導体の新たなドナー分子としてテトラチアフルバレン(TTF)骨格をもつ非対称型パラジウム(II)錯体[(bpy)Pd(C₈H₄S₈)] (**1**)に着目し、この錯体を種々のアニオン存在下で電解酸化することにより 6 つの結晶[**1**](anion)_n (anion = BF₄⁻, ClO₄⁻, GaCl₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, TaF₆⁻, 0 < n ≤ 2)を得ることができた。

図 1 に、300 K における[**1**](GaCl₄)₂ の結晶構造を示す。錯体分子が head-to-tail 型の二量体を形成し、その周りの空隙に GaCl₄が存在していた。ラジカルカチオン結晶 [**1**](anion) (anion = BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻)では、300 K で錯体分子が head-to-head 型の一次元カラムを形成し、類似の白金錯体の 1:1 塩と同形構造であった。¹ TaF₆塩の結晶でも 1:1 結晶と同様に錯体分子の一次元カラムが形成されていたが、錯体とアニオンの比が 1:0.37 であった。2 端子法で測定したこれらの結晶の電気抵抗の温度変化は、半導体的な挙動を示した。

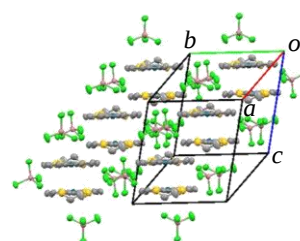
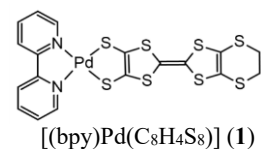


Fig. 1 Crystal structure of [**1**](GaCl₄)₂ at 300 K.

1) K. Kubo *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 336, 120. 2) K. Kubo *et al.*, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5495.

強相関電子系としての Mn 三核錯体の単分子磁石発現に関する理論解析

(理研¹・阪大院理²・筑波大³) ○川上 貴資^{1,2}・大塚 瑞生²・宮川 晃一³・鈴木 雄太²・山中 秀介²・奥村 光隆²・中嶋 隆人¹・山口 兆^{1,2}

Theoretical studies on electronic and spin properties in trinuclear Mn complex of single molecular magnets (¹*Center for Computational Science, RIKEN*, ²*Graduate School of Science, Osaka University*, ³*University of Tsukuba*) ○Takashi Kawakami,^{1,2} Mizuki Otsuka,² Koichi Miyagawa,³ Yuta Suzuki,² Shusuke Yamanaka,² Mitsutaka Okumura,² Takahito Nakajima,¹ Kizashi Yamaguchi^{1,2}

Oxygen-evolving complex (OEC) of PSII consists of four manganese ions and one calcium ion linked by oxo (or hydroxo) bridges, i.e. $\text{Ca Mn}_4\text{O}_5$, and shows complicated interaction change during five oxidation states (S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , and S_4) in Kok cycle as water-splitting reaction. In series of our studies, such electronic properties have been investigated by high accuracy MO (molecular orbital) methods. Recently, Agapie and his co-workers reported tetranuclear heterometallic $M\text{Mn}_3\text{O}_4$ cubane species as one of model complex of OEC cluster.¹⁾ Though Y(III) ion as well as Ca(II) ion in OEC have no magnetic spins, Dy(III) as lanthanoid elements possess $4f$ electrons and can contribute $3d$ - $4f$ electron coupling. In Agapie's reports, Dy $\text{Mn(IV)}_3\text{O}_4$ complex displays single molecule magnet (SMM) properties, while the one electron reduced species (Dy $\text{Mn(IV)}_2\text{Mn(III)O}_4$) does not, despite the presence of a Mn(III) center with higher spin and single-ion anisotropy. In this study, we carried out UB3LYP method and post-HF/beyond-DFT methods to overcome limitation of hybrid-DFT methods.

Keywords : *trinuclear Mn complex; single molecular magnets*

天然光合成 PSII の酸素発生錯体 OEC($\text{Ca Mn}_4\text{O}_5$ クラスター)は、Kok サイクル(S_1 , S_2 , S_3 , S_4)に従って Mn イオンの酸化数(III, IV)が変化し、また誘起される構造変化に伴って相互作用は複雑に変化していく。我々の研究では、この電子状態解析を高精度分子軌道法を駆使して行ってきた。近年 Agapie らは、この歪んだ椅子型構造に関する構造モデルとして、四核ヘテロ金属 $M\text{Mn}_3\text{O}_4$ キュバン錯体($M = \text{Ca} \rightarrow \text{Y, Dy}$)を合成し電子物性を実験的に解析した¹⁾。OEC の Ca(II) イオンと同じく Y(III) イオンは非磁性であるが、 Dy(III) イオンはランタノイド元素であるため $4f$ 電子を含み、Mn の $3d$ 電子との相互作用を研究する上で興味深い。彼らの実験結果によると、 $\text{Dy Mn(IV)}_3\text{O}_4$ は単分子磁石特性を示したが、一電子還元種($\text{Dy Mn(IV)}_2\text{Mn(III)O}_4$)は異方性を有する Mn(III) イオンの存在にもかかわらず単分子磁石特性を示さなかった。そこで本研究では、この実験結果を複数の磁氣的相互作用経路の競合に着眼して、UB3LYP 法と高精度 post-HF, beyond-DFT 法を用いて解析した。

1) Effect of the Mn oxidation state in single-molecular-magnet properties: Mn^{III} vs Mn^{IV} in biologically inspired DyMn_3O_4 cubanes, P.-H. Lin, E. Y. Tsui, F. Habib, M. Murugesu, T. Agapie, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6095.

d/π 共役系アンバイポーラ半導体の両キャリアにおける分子間相互作用と FET 特性の相関性

(東大物性研¹・産総研²・東理大理³) ○伊藤 雅聡¹・藤野 智子¹・東野 寿樹²・菱田 真史³・森 初果¹

Correlations between Intermolecular Interactions and FET Characteristics in Both Carriers of d/π-conjugated Ambipolar Semiconductors (¹ISSP, the University of Tokyo, ²AIST, ³Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Masatoshi Ito,¹ Tomoko Fujino,¹ Toshiki Higashino,² Mafumi Hishida,³ Hatsumi Mori¹

We have developed air-stable ambipolar semiconductors based on nickel bis(dithiolene) complexes. They have a herringbone-like stacking form with a two-dimensional electronic structure both in single crystals and crystalline thin films, ensuring multiple carrier conduction paths. However, interactions between frontier orbitals of neighboring molecules are not completely isotropic, and the direction in which carriers tend to conduct depends on the carrier type (hole or electron). Herein, we experimentally observed the in-plane angular dependence of hole and electron mobilities in FETs with crystalline thin films. The tendency was consistent with the predictions by theoretical calculations based on crystallographic orientation.

Keywords : Ambipolar Semiconductor; Metal Dithiolene Complex; Crystalline Thin Film; Field-effect Transistor (FET)

我々がこれまでに開発した d/π 共役系アンバイポーラ半導体材料 **C3**¹ (Fig. 1a) は、溶液塗布法により作製した結晶性薄膜においても分子がヘリングボーン様に積層し、隣接分子が複数方向で相互作用することで 2 次元的なキャリア伝導パスが確保される。しかし、分子間相互作用は完全に等方的ではなく、正孔伝導を担う隣接分子の HOMO 間と電子伝導を担う LUMO 間で、より強い相互作用を稼げる方位が異なる (Fig. 1b) ため、FET 特性にはキャリアごとに傾向の異なる異方性が生じる。本研究では、分子間相互作用とキャリア移動度の相関性を結晶学的方位に基づき議論するため、溶液塗布法により作製した **C3** の結晶性薄膜から単一の結晶性ドメインを切り出し、GIWAXS 測定により面内方向の方位を決定するとともに、当該ドメインを用いて作製した FET の方向別の特性格評価を行った。その結果、正孔移動度は電子移動度に比べてより異方的になるとともに、高い正孔移動度を示すチャネル方向が積層カラム方向と一致する傾向を示し、計算によるシミュレーション結果の傾向とも合致した。

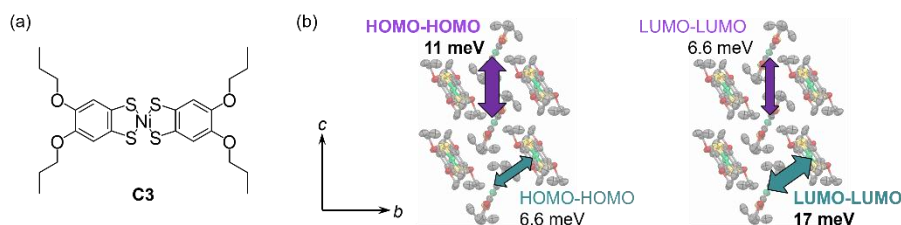


Fig. 1. (a) Structural formula of **C3**. (b) Molecular stacking form and intermolecular interactions (electron couplings calculated by the Amsterdam Density Functional, GGA:PW91/TZP) of **C3**.

1) M. Ito *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 2127 (2023).

ハロゲン置換基がスピנקロスオーバー鉄(III)錯体にもたらす電子的、立体的効果

(神戸大院理¹・神戸大研究基盤セ²・神戸大分子フォト³) ○広田 舞¹・櫻井 敬博²・太田 仁³・高橋 一志¹

Electronic and steric effects of halogen substituents on spin crossover iron(III) complexes (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University, ³Molecular Photoscience Research Center, Kobe University) ○Mai Hirota¹, Takahiro Sakurai², Hitoshi Ohta³, Kazuyuki Takahashi¹

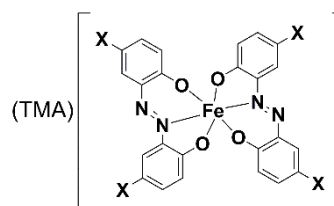
Recently we reported that the homoleptic Fe(III) complex of 2,2'-azobisphenolate ligands is a rare anionic spin crossover (SCO) complex. In this study, we prepared a series of complexes with halogen substituents on the ligands and compared their magnetic and structural properties to study the electron-withdrawing groups effect on their SCO behaviors. The magnetic susceptibility showed a gradual transition in **1-F**, while the SCO behavior changed from an abrupt transition to a gradual transition in **1-Cl**. **1-Br** was in the high spin state in the temperature range studied. These differences in magnetic behavior will be discussed by comparing their crystal structures.

Keywords : spin crossover, iron(III) complex, substituent effect

スピנקロスオーバー (SCO) とは、温度、光、圧力などの外部刺激により、遷移金属錯体のスピン状態が高スピンと低スピンの間を変化する現象である。我々は2,2'-アゾビスフェノレート Fe(III)錯体 **1-H** (Fig. 1)がこれまでに報告例の少ないアニオン性 SCO 錯体であることを見いだした¹⁾。本研究では、電子求引性基の電子的、立体的な効果を調べるために、配位子にハロゲンを導入した錯体を合成し、磁性や構造を比較した。

各配位子を合成した後、ナトリウムメトキシドと反応させ、無水塩化鉄(III)、臭化テトラメチルアンモニウムを加えることで、各錯体を合成した。単結晶 X 線構造解析を行った結果、**1-F** と **1-Cl** はともに $P2_1/n$ で同形であり、**1-Br** は $C2/c$ であった。磁化測定の結果 (Fig. 2)、**1-F** はほぼ高スピンからなだらかな可逆転移を示すが、完全な SCO ではなかった。一方、**1-Cl** は室温ではほぼ低スピンであり、昇温すると 330 K 付近で急激な転移を示した。続けて降温昇温するとなだらかな転移に変化した。**1-Br** は、すべての温度領域でほぼ高スピンであることがわかった。これらの磁気挙動の違いについて、結晶構造の比較から議論する。また、**1-I** についても併せて報告する。

1) K. Takahashi *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1253.



1-H : X = H **1-F** : X = F
1-Cl : X = Cl **1-Br** : X = Br
1-I : X = I

Fig. 1 錯体の分子構造

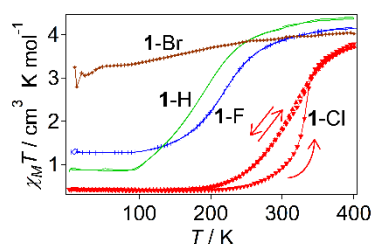


Fig. 2 錯体の磁化率の温度変化

ドナーとアクセプターの軌道混成に基づく交互積層型錯体の高伝導化

(東大物性研¹, 東大新領域², 分子研³, 理研 CEMS⁴, (株)リガク⁵, 岡山理科大理⁶, 名工大工⁷) ○藤野智子¹・亀山亮平¹・小野塚洸太¹・松尾一輝¹・出倉駿¹・宮本辰也²・郭紫荊²・岡本博²・中村敏和³・吉見一慶¹・鬼頭俊介²・有馬孝尚^{2,4}・佐藤寛泰⁵・山本薫⁶・高橋聡⁷・森初果¹

Orbital hybridization of donor and acceptor to enhance conductivity of mixed-stack complexes (¹ISSP, The Univ. of Tokyo, ²Department of Advanced Materials Science, The Univ. of Tokyo, ³IMS, ⁴CEMS, RIKEN, ⁵Rigaku Corp., ⁶Faculty of Science, Okayama Univ. of Science, ⁷Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology)

○Tomoko Fujino,¹ Ryohei Kameyama,¹ Kota Onozuka,¹ Kazuki Matsuo,¹ Shun Dekura,¹ Tatsuya Miyamoto,² Zijing Guo,² Hiroshi Okamoto,² Toshikazu Nakamura,³ Kazuyoshi Yoshimi,¹ Shunsuke Kitou,² Taka-hisa Arima,^{2,4} Hiroyasu Sato,⁵ Kaoru Yamamoto,⁶ Akira Takahashi,⁷ Hatsumi Mori¹

Mixed-stack complexes, which comprise alternating layers of donors and acceptors, are organic conductors with typically poor electrical conductivity because they are either in a neutral or highly ionic state. In this study, mixed-stack complexes that uniquely exist at the neutral-ionic boundary were synthesized by combining donors and acceptors with similar energy levels and orbital symmetry between the donor's HOMO and the acceptor's LUMO. The orbitals were highly hybridized, endowing them with the highest room-temperature conductivity for single-crystal 1D complexes under ambient pressures. The unique electronic structures at the boundary exhibited structural perturbations between their electron-itinerant and localized states. **Keywords** : Charge transfer complex; Molecular crystal; Electrical conductivity; Oligothiophene

交互積層型の電荷移動錯体は電気伝導度が低いのが通例である。ほとんどの錯体が、キャリア数の乏しい中性かキャリアの局在化したイオン性状態にあるためである。本研究では、我々が最近開発している拡張共役系オリゴマー分子^[1]をドナーに活用し、テトラシアノキノジメタン類をアクセプターとすることで、中性-イオン性境界に位置する錯体群を開発した(図1)。ドナーのHOMOとアクセプターのLUMOのエネルギー準位と軌道対称性に着目した分子設計に基づいたものである。1次元電荷移動錯体単結晶のなかで最高の室温伝導度を実現し、境界領域固有の相転移現象を見出した。

[1] Kameyama, R. *et al. Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 6696–6700; Kameyama, R. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24, 9130–9134; Kameyama, R. *et al. J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 7543–7551; Onozuka, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 15152–15161; Fujino, T. *et al. Faraday Discuss.* in press.

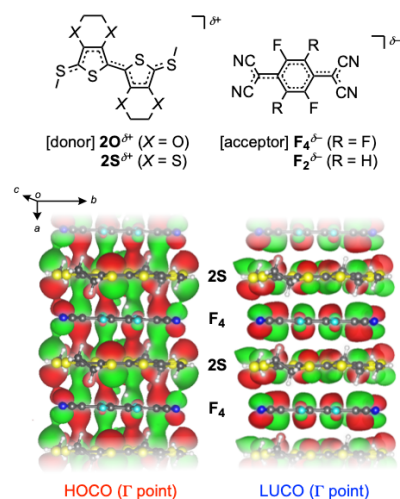


図1. 高伝導性交互積層型錯体の構造とΓ点での結晶軌道

BF₄⁻を対アニオンとしたペロブスカイト分子結晶(AA')(NH₄)(BF₄)₃のメカノケミカル法による固溶化

(山口大院・創成科学¹, 広島大院・先進理工系科学研究科²)

○森口 順平¹・鈴木 敦子¹・津野地 直²・定金 正洋²・綱島 亮¹

Molecular Perovskite Solid Solution (H₂dabco, H₂hmta)(NH₄)(BF₄)₃ Synthesized by Mechanochemical Method (¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ²Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Jumpei Moriguchi,¹ Atsuko Masuya-Suzuki,¹ Nao Tsunoji,² Masahiro Sadakane,² Ryo Tsunashima¹

We applied mechanochemical method to prepare solid solution of molecular perovskite (H₂dabco, H₂hmta)(NH₄)(BF₄)₃. By P-XRD, DSC and solid-state NMR, we revealed solution ratio dependence on phase transition temperature and morphotropic phase boundary appeared at which space group and molecular dynamics of A cation differs from end member.

Keywords: Perovskite, Solid Solution, Mechanochemical Method

固体を機械的に粉碎混合するメカノケミカル法は、溶解度や比重などの溶液・液相における性質が異なる無機化合物の固溶化に用いられている。これまで、この手法を用いて径が類似している一方で対称性の異なる dabco と hmta を固溶化したペロブスカイト分子結晶(AA')(NH₄)(BF₄)₃を作製し、溶液からの結晶化では得られない組成域での固溶化が可能となった事を報告してきた。本研究では、構造の組成・温度依存性に加え、固溶化による分子運動の影響を調査したので報告する。

(H₂dabco_{1-x}, H₂hmta_x)(NH₄)(BF₄)₃ は HBF₄ と NH₄BF₄ の存在下で dabco と hmta を摩砕することで作製し、P-XRD と DSC より、構造の組成・温度依存性を決定した(Figure 1)。相境界である II 相は、DSC に相転移を示唆する熱異常は見られず、また disorder した分子を含む *Fm-3c* 相であった。これは dabco 分子が配向の自由度を獲得した dynamic disorder 相、またはランダムな配向で凍結した static disorder 相であるが結晶学的に判断することはできない。そこで、II 相(*x*=0.5)の分子運動性を固体 NMR より評価した (Figure 2)。dabco に由来するピークは 45 ppm に現れ、固溶化によって半値幅が 0.390 から 0.210 へと変化し、結晶中の dabco 分子の運動性が端成分(*x*=0)に比べて高いためと考えられた。同様に、hmta に由来するピークは 60~80 ppm に現れ、固溶化によってより鋭いピークへ変化し、hmta 分子の運動性が端成分(*x*=1)に比べ高いためだと考えられた。以上より、300 K 以上の温度域においては、分子が配向の自由度を獲得した柔軟性結晶相であると考えられる。

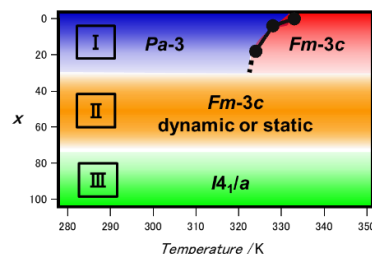


Fig 1. Phase Diagram

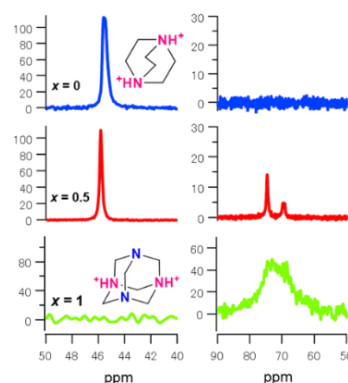


Fig 2. Solid-State ¹³C-NMR at 300 K

棒状カンファースルフォンアミド誘導体の相転移および誘電挙動

(東北大院工¹・東北大多元研²) ○佐藤 千慧¹・出倉 駿^{1,2}・芥川 智行^{1,2}
 Phase transition and dielectric behavior of rod-shaped camphor sulfonamide derivatives
⁽¹⁾Graduate School of Engineering, Tohoku University,
²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)
 ○Chisato Sato,¹ Shun Dekura,^{1,2} Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

Plastic crystalline (PC) phase is an intermediate phase between solid and liquid phases, which exhibits molecular rotational motions while maintaining the crystal lattice. We have previously reported that a sulfonamide with adamantane (**AD**) and camphor (**CS**) moieties exhibits a PC phase despite its rod-like shape. In this presentation, we synthesized sulfonamide derivatives **NBCS/CHCS**, where **AD** in **ADCS** was replaced with the smaller norbornane (**NB**) or cyclohexane (**CH**), and investigated their phase transition behaviors, crystal structures, and dielectric behaviors. **NBCS** and **CHCS** exhibited various phase transition behaviors different from **ADCS**.

Keywords : Camphorsulfonamide; Molecular dynamics; Plastic crystal; Molecular rotator; Hydrogen-bond

T / K

柔軟性結晶(PC)相は、結晶格子を保ちながら分子が回転運動を示す固液中間相である。これまで、アダマンタン(**AD**)とキラルなカンファー(**CS**)を結合させたスルフォンアミド誘導体 **ADCS** が、棒状分子にもかかわらず PC 相を示すことを報告した¹⁾。本発表では、**AD** 部位をよりサイズの小さなノルボルナン(**NB**)とシクロヘキサン(**CH**)に置き換えた誘導体である **NBCS** と **CHCS** のキラルおよびラセミ体を合成し、それぞれの相転移挙動・結晶構造・誘電挙動を検討した (図 1)。

DSC および PXRD 測定から、**NBCS** のラセミ体は可逆な結晶-液相転移を示した。一方、キラル体は、温度掃引速度を変化させることで、DSC のベースライン変化や新たなピークが出現した。**CHCS** のラセミ体は、2 周目以降に可逆なガラス転移を示し、キラル体は同様のガラス転移に加えて、加熱過程で結晶化および結晶-液相転移を示した (図 2 上)。誘電率の実部(ϵ_1)の温度-周波数依存性においても各相転移に対応する挙動が観測された (図 2 下)。**ADCS** の **AD** 部位を **NB** および **CH** に置換することで、PC 相のみならず多様な相転移挙動を発現することを見出した。

1) Sato, C., *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **23**, 5889 (2023).

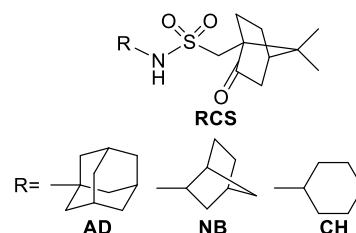


図 1. **ADCS**, **NBCS**, および **CHCS** の分子構造

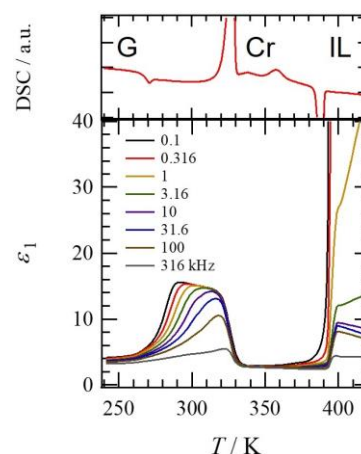


図 2. キラル **CHCS** の 2 回目の加熱過程における (上) DSC および (下) ϵ_1 の温度依存性

2-hydroxy-2-methylpropan-1-aminium/[18]crown-6 誘導体からなる超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)₂]塩の構造と物性

(北大院環境科学¹、北大電子研²)○金丸 和矢¹、高橋 仁徳^{1,2}、黄 瑞康^{1,2}、薛 晨^{1,2}、呉 佳冰^{1,2}、中村 貴義^{1,2}

Structure and physical properties of [Ni(dmit)₂] salts with supramolecular cations composed of 2-hydroxy-2-methylpropan-1-aminium/[18]crown-6 derivatives

(¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University)

○Kazuya KANAMARU¹, Kiyonori TAKAHASHI^{1,2}, Rui-kang HUANG^{1,2}, Chen XUE^{1,2}, Jiabing Wu^{1,2}, Takayoshi NAKAMURA^{1,2}

Supramolecular cations consisting of hydroxyammonium (OH-mpa⁺) and [18]crown-6 or benzo[18]crown-6 (B[18]crown-6) were introduced to [Ni(dmit)₂]⁻ salt. Within the crystal of (OH-mpa)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻•acetone (**1**), the cation and acetone exhibited dynamic disorder. B[18]crown-6 gave a partially oxidized crystal of (OH-mpa)(B[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₃ (**2**). Correlation between molecular motion in the crystals and conductivity is discussed. *Keywords* : Supramolecular cations; crystal structure; molecular motion; conductivity; [Ni(dmit)₂]

分岐鎖型アルキルアンモニウム 2-hydroxy-2-methylpropane-1-ammonium (OH-mpa) をカチオンとして用い、[18]crown-6 あるいは benzo[18]crown-6 (B[18]crown-6)との超分子カチオンを導入した結晶を合成し、結晶内分子運動と物性との相関を精査した。(OH-mpa)([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻•acetone (**1**)の構造を Fig. 1a に示す。OH-mpa および acetone 分子はそれぞれ 2 サイトにディスオーダーしており、2 分子が接近している組み合わせでは分子間水素結合を形成していた(Fig. 1 a)。

(OH-mpa)(B[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]₃ (**2**)の *a* 軸投影図を Fig. 1b 示す。結晶中で[Ni(dmit)₂]は 1 次元カラムを形成し、*ab* 面と平行な平面上に 2D 配列を形成していた。[Ni(dmit)₂] の 2D 配列間で OH-mpa と B[18]crown-6 が超分子を形成し、2D 層を形成していた。OH-mpa⁺ の OH 基がゲスト分子と相互作用する向きで配列していた。当日は、結晶構造と物性の相関について詳細に報告する。

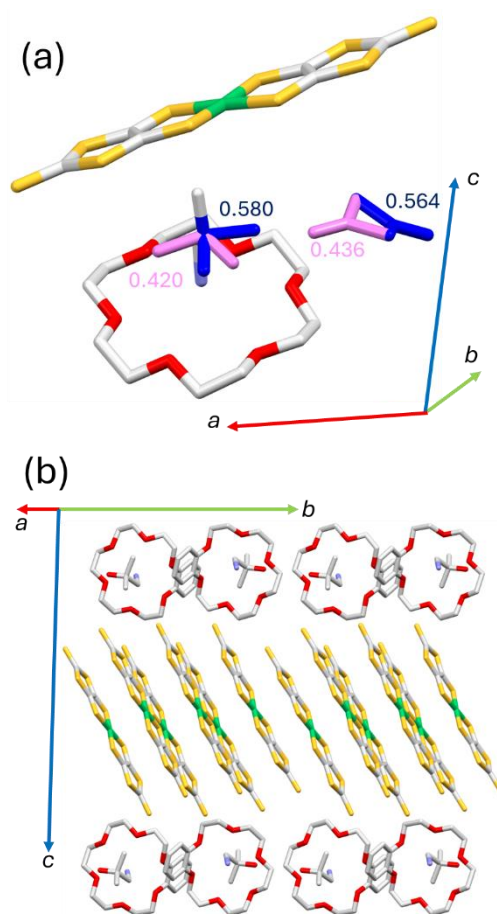


Fig. 1 (a) 93 K における結晶 **1**。図中の数字は占有率を表している。(b) 93 K における結晶 **2** の *a* 軸投影図。水素原子は省略してある。

(2,2'-Disulfanediylbis(ethan-1-aminium))([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ 結晶の負の熱膨張と誘電挙動

(北大院環境科学¹・北大電子研²) ○羽田 将人¹・高橋 仁徳^{1,2}・黄 瑞康^{1,2}・呉 佳冰^{1,2}・薛 晨^{1,2}・中村 貴義^{1,2}

Negative thermal expansion and dielectric behavior of 2,2'-disulfanediylbis(ethan-1-aminium)([18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ (¹*Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.*, ²*RIES, Hokkaido Univ.*) ○Masato Haneda¹, Kiyonori Takahashi^{1,2}, Ruikang Huang^{1,2}, Jiabing Wu^{1,2}, Chen Xue^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

A supramolecular structure consisting of the flexible cystamine dication $S_2(C_2H_4NH_3^+)_2$ and [18]crown-6 was combined with [Ni(dmit)₂] to develop unique physical properties based on molecular motion within the crystal. In the crystal of $(S_2(C_2H_4NH_3^+)_2)([18]crown-6)_2[Ni(dmit)_2]_2$ (**1**), [18]crown-6 and $S_2(C_2H_4NH_3^+)_2$ were disordered into two sites and the crystal exhibited uniaxial negative thermal expansion below 210 K. Temperature-frequency dependence of the complex permittivity showed dielectric relaxation due to molecular motion. **Keywords** : Negative Thermal Expansion, Dielectric properties, Supramolecular Cation, Molecular motion in a crystal

柔軟なアルキル鎖と剛直なジスルフィドを持つ cystamine のジカチオン、 $(S_2(C_2H_4NH_3^+)_2)$ に着目し、クラウンエーテルと組み合わせた超分子カチオンを導入した $(S_2(C_2H_4NH_3^+)_2)([18]crown-6)_2[Ni(dmit)_2]_2$ (**1**) 結晶を合成した。100 K における超分子カチオンの構造を Figure 1 に示す。超分子カチオンは隣接する[18]crown-6 間での C-H...O 相互作用により、[1 0 -1]方向に 1 次元に配列し、鎖間では[18]crown-6 と $S_2(C_2H_4NH_3^+)_2$ 間に C-H...C 相互作用が存在するため、超分子カチオンは 2 次元層を形成している。[Ni(dmit)₂] は 2 量化し、*ac* 面と平行な平面内に 2 次元層を形成した。超分子カチオンおよび[Ni(dmit)₂]それぞれの 2 次元層は *b* 軸に沿って交互に配列していた。 $S_2(C_2H_4NH_3^+)_2$ と[18]crown-6 はそれぞれ 2 サイトで等価にディスオーダーし、複素比誘電率の温度-周波数依存性は、分子運動に起因する誘電緩和を示した。210 K 以下では、 $S_2(C_2H_4NH_3^+)_2$ のアルキル鎖が分子運動することで 1 次元鎖とほぼ平行な方向に負の熱膨張を示した。一方で 220 K 以上では、一軸方向に金属並に小さい熱膨張（ゼロ熱膨張）が見られた。当日は構造変化と物性の相関について詳細を報告する。

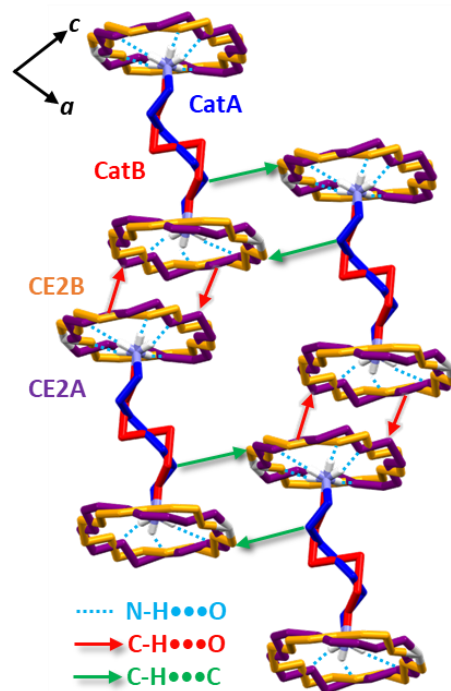


Figure 1. (a) Supramolecular structure in crystal **1**.

当日は構造変化と物性の相関について詳細を報告する。

1,3,5-トリアザ-7-ホスファアダマンタンのモノプロトン化体の結晶構造と相転移挙動

(山口大理¹・山口大院創成科学²) ○大坪由季乃¹・大石優希²・鈴木敦子²・綱島亮²

Crystal Structure and Phase Transition Behaviors of Monoprotonated 1,3,5-Triaza-7-Phosphoadamantane Salts (¹Yamaguchi University, ² Graduate School of Science and Technology for Innovation) ○Yukino Ohtsubo,¹ Yuki Ohishi,² Atsuko Masuya-Suzuki,² Ryo Tsunashima²

Molecular ionic crystals of hmtaH·X (X=Cl, Br, hmta=hexamethylenetetramine) exhibits ferroelectricity by rotational inversion of hmtaH¹⁾. Herein, similar salts with 1,3,5-triaza-7-phosphoadamantane (pta), instead of hmta, (ptaH·X, X=Cl, Br, I) was prepared. We investigated crystal structure, phase transition behavior and, dielectricity.

Keywords : Crystal Structure, Phase Transitions, Dielectricity

hmta(ヘキサメチレンテトラミン)をモノプロトン化したハロゲン化物塩 hmtaH·X(X=Cl, Br)は、分子配向の反転による強誘電性を示すことが知られている¹⁾。本研究では、hmta と類似した構造を有する一方、より低対称な分子である 1,3,5-トリアザ-7-ホスファアダマンタン(pta)に着目し、ptaH·X(X=Cl, Br, I)の作製とその結晶構造、相転移挙動、誘電性を調査した。ptaH·Cl と ptaH·Br では無極性な空間群 *Pnma* をとり、ptaH あたり 6 配位と、hmtaH·Cl、hmtaH·Br とは異なる構造であった(Figure1.)。ptaH·I は極性空間群 *Cm*、8 配位構造で結晶化した。これは hmtaH·I と同形である一方、hmtaH·I では見られなかった柔粘性結晶相への相転移が示唆された。hmtaH·X とは異なり、ptaH·X では結晶構造はアニオン種に依存し、新たに構造相転移を示すことが明らかとなった。当日は、結晶構造、相転移挙動、誘電性について ptaH·X と hmtaH·X の比較による考察を行う予定である。

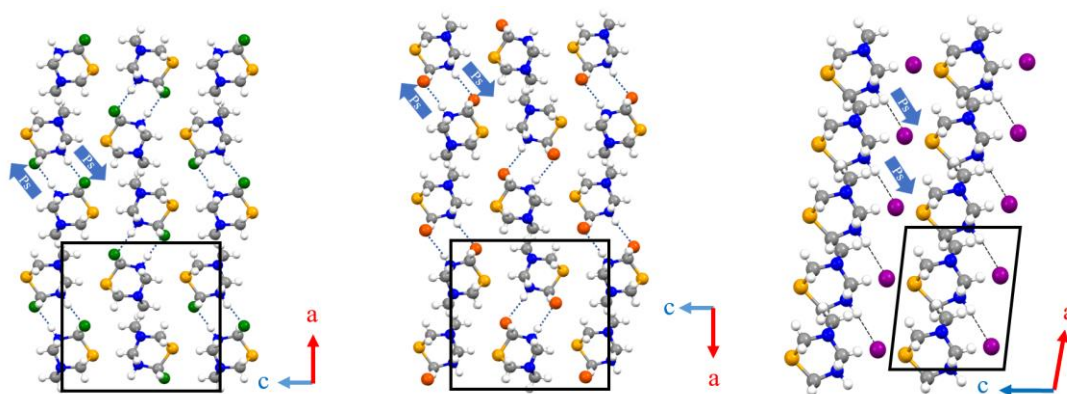


Figure1. ptaH·Cl、ptaH·Br、ptaH·I のパッキング図 (ac 面)

1) Yan-Xin Zhao, Kai-Ge Gao, Zi-Shuo Yao, and Jun Tao, *Inorg. Chem.*, **62**, 23, 8778–8783 (2023)

Preyssler 型ポリオキソメタレート-LDHs 複合体の作製と誘電物性評価

(山口大理¹・宇部高専²・山口大院創成科学³・広島大院先進理工⁴) ○河村悠汰¹・藤林将²・鈴木敦子³・西原禎文⁴・綱島亮³

Preparation of Preyssler-type polyoxometalate-LDH composite films and evaluation of their dielectric properties (¹*Faculty of Science, Yamaguchi Univ.*, ²*NIT, Ube Collage*, ³*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.*, ⁴*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ.*) ○ Yuta Kawamura¹, Masaru Fujibayashi², Atsuko Masuya-Suzuki³, Sadafumi Nishihara⁴, Ryo Tsunashima³

Preyssler-type polyoxometalates (P_5W_{30}) encapsulate a single metal ion within a cage-like molecular framework. With the aim of controlling the molecular orientation of this $Tb@P_5W_{30}$, hybrid materials with layered double hydroxides (LDHs) were prepared. The obtained compounds were confirmed to have a layered structure from powder X-ray diffraction (P-XRD) patterns, and impedance measurements.

Keywords : Polyoxometalates; Single-molecule electret; Layered Double Hydroxides

Preyssler 型ポリオキソメタレート(P_5W_{30})は、骨格内部に一つの金属イオンを内包し、外部電場によりこの内包イオンが上下二カ所の安定サイト間を移動することにより単一分子で強誘電体のような分極ヒステリシスを示す。^[1] 測定試料内でイオン移動方向を揃えることでより優れた強誘電特性が期待できる。今回新たに分子配向を制御しやすいカチオン性無機酸化物シートの層状複水酸化物(LDHs)を用いることで、層間に $Tb@P_5W_{30}$ を挿入した新たな複合体の合成を試みた。 Mg_2Al-NO_3 をホルムアミド中に分散させ単層に剥離させた

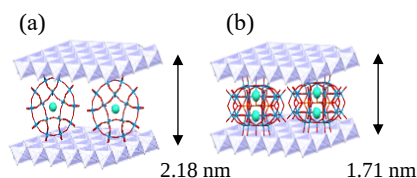


図 1. $Na@P_5W_{30}$ -LDHs の構造

のち、 $Tb@P_5W_{30}$ の水溶液を加え、複合体の合成を行った。P-XRD の回折パターンにおいて面間隔 $d = 2.11 \text{ nm}$ と $d = 1.42 \text{ nm}$ に対応する回折が現れ、ラメラ構造であることを確認した。 $Na@P_5W_{30}$ の LDHs 複合体では、 C_5 軸と垂直に挿入した場合は $d = 1.71 \text{ nm}$ となり、 C_5 軸と平行に挿入した場合 $d = 2.18 \text{ nm}$ と報告されている(図 1)。^[2] したがって、今回作製した複合体は、 $Tb@P_5W_{30}$ の配向が異なる 2 種類の複合体の混合物であると考えられる。当日は複合体の詳細な構造、また複素誘電率測定などの電気測定について報告する。

[1] C. Kato, R. Tsunashima, S. Nishihara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 13429-13432.

[2] Y. Guo *et al.*, *International Journal of Inorganic Materials*. 3, **2001**, 347-355

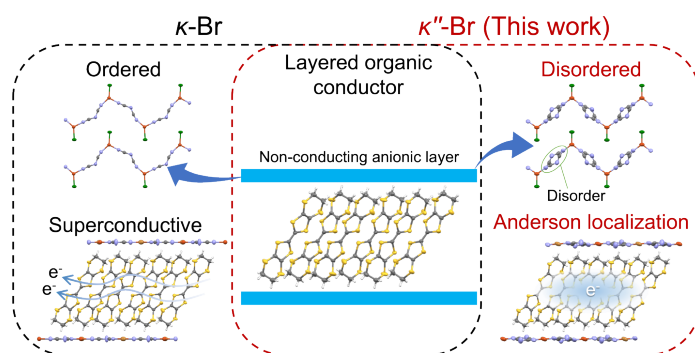
Optical and low-temperature transport properties of an organic conductor with disordered anion structure κ'' -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

(¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Soichiro Yasaka,¹ Yukihiro Yoshida,¹ Yuto Nakamura,² Hideo Kishida,² Hiroshi Kitagawa,¹ Mitsuhiro Maesato¹

Keywords: BEDT-TTF; Organic conductor; Disorder; Conductivity; Optical properties; Electron localization

The organic conductors κ -(ET)₂X have been known as highly correlated electronic systems where a superconducting phase is located in the vicinity of a Mott-insulating phase.¹ Recently, the effect of structural disorder in κ -(ET)₂X has attracted much attention. For example, X-ray irradiation induces lattice defects, leading to a disorder-induced metal–insulator transition in the superconducting κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (**κ -Br**)² and the suppression of long-range magnetic order in the Mott-insulating κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl (**κ -Cl**).³ However, the destructive X-ray irradiation may also induce secondary effects such as carrier doping due to ionization and local modulation of Coulomb interactions.⁴ To elucidate the intrinsic effect of a random potential, a nondestructive method such as chemically-introduced/controlled disorder in the anion layer while keeping the ordered conducting ET layer is desirable.

Recently, we succeeded in synthesizing κ'' -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br (**κ'' -Br**), which is the first polymorph of **κ -Br**, having very similar conducting ET layers but disordered insulating anion layers in contrast to those of **κ -Br**. It was found that the **κ'' -Br** is neither a conventional superconductor nor a Mott insulator, but the detailed electronic states remained unclear. In this study, we investigated the ground state of **κ'' -Br** from the results of reflectance spectroscopy, Raman scattering spectroscopy, and low-temperature resistivity behavior obtained by using a high-quality single crystal of **κ'' -Br** which is free from crystal twinning or magnetic impurities. Our results suggest the occurrence of Anderson localization in **κ'' -Br** due to disordered anion layers.



- 1) Kanoda K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 051007. 2) Sano K., Sasaki T., Yoneyama N., Kobayashi N. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 217003. 3) Furukawa T., Miyagawa K., Ito T., Ito M., Taniguchi H., Saito M., Iguchi S., Sasaki T., Kanoda K. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 115, 077001. 4) Sasaki T., Yoneyama N., Nakamura Y., Kobayashi N., Ikemoto Y., Moriwaki T., Kimura H. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 206403.

Basket 型ポリオキシメタレートの構造変形に伴う誘電特性

(宇部高専¹) ○藤林 将¹Dielectric Properties Related to Structural Transformation of Basket-Shaped Polyoxometalate (¹NIT, Ube College) ○Masaru Fujibayashi¹

Recently, our group reported organic-inorganic hybrids basket-shaped polyoxometalate (POM) of $[\text{Na}^+\text{C}(\text{SO}_3)_2(\text{R-PO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ with various organic functional groups, such as phenyl, propyl, *tert*-butyl, and *n*-butyl groups. Especially, *n*-butyl modified basket-shaped POM showed structural phase transition between symmetric and asymmetric POM frameworks. During the phase transition, encapsulated Na^+ ion was shifted to one side of molecular frameworks, and distorted Mo-O molecular frameworks were confirmed. In this work, the effect of DC bias on structural phase transition was investigated to elucidate the details of domain structure in a single crystal.

Keywords : Dielectrics, Polyoxometalate, Phase Transition

分子性金属酸化物であるポリオキシメタレートは、多彩な電子状態や構造拡張性の面から有機無機ハイブリッド化合物における無機ホストとして活用されてきた。近年、我々は Mo18 核からなる Mo-O 骨格表面に 4 つの有機ホスホン酸を修飾した有機無機ハイブリッド Basket 型ポリオキシメタレート $[\text{Na}^+\text{C}(\text{SO}_3)_2(\text{R-PO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ を報告した^{1,2}。分子骨格内部には、1 つの Na イオンと 2 つの亜硫酸イオンが包接されており、Na イオンは分子中心軸上に位置している。有機分子として *n* ブチルホスホン酸 ($\text{R} = n\text{-Bu}$) を用いたところ、分子骨格の変形を伴う構造相転移現象を示すことを見出した³。低温相では Na イオンが分子中心軸上からずれた非対称構造を形成していた (図 1)。本研究では、外部電場を印加しながら相転移過程を追跡することで、相転移機構におけるドメイン構造の調査、および誘電材料としての開拓を目指した。

同結晶の低温からの昇温過程について、誘電率の周波数-温度依存性評価を実施した。外部電場による影響を評価するため、DC バイアスあり/なしの両条件について評価した。DC バイアスを印加しない場合では相転移過程のみが観測された一方、DC バイアスを印加することで温度に依存した誘電異常が観測され、新たな秩序相の形成が示唆された。

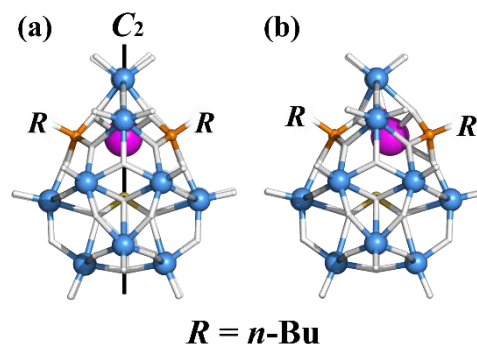


図 1. (a) 240 K、(b) 100 K における Basket 型ポリオキシメタレートの分子構造。

1. I. Nakamura, M. Fujibayashi, R. Tsunashima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 6524-6530.
2. M. Fujibayashi, R. Tsunashima, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 918-922.
3. M. Fujibayashi, R. Tsunashima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 22446-22450.

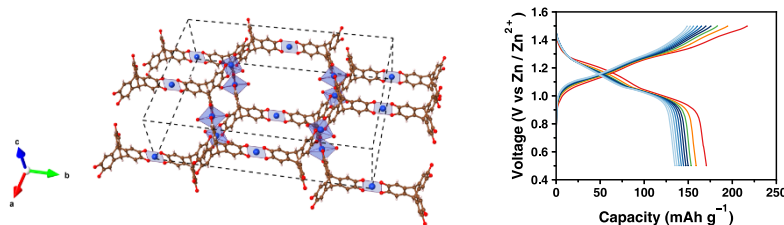
Unveiling the Physical Properties of Non-Planar Copper Hexahydroxytriptycene Metal-Organic Frameworks for High-Capacity Aqueous Zn-Ion Batteries

(¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²International Research Organization for Advanced Science and Technology, Kumamoto University) ○ Qi Chen,¹ Zhongyue Zhang,² Kunio Awaga¹

Keywords: Metal-Organic Frameworks; Zn-ion Battery; Electron Spin Resonance

Recently, the emergence of quasi two-dimensional (2D) metal-organic frameworks (MOFs) has ushered in a new platform for electronics, sensing, and electrochemical energy storage devices, owing to their tunable physical properties and high crystallinity. In our previous studies^{1,2}, we revealed the crucial role played by intralayer π -d conjugation and interlayer π - π interaction in the electrochemical performance of planar 2D MOFs, particularly in terms of specific capacity and cycling stability. In contrast, this work seeks to provide a comprehensive understanding of the charge storage mechanism inherent in non-planar copper hexahydroxytriptycene (Cu-HHTT) MOFs. In this unique architecture, the C₃ symmetric HHTT ligand lacks fully π conjugation, and the aromatic rings stand perpendicular to the 2D plane, resulting in the absence of interlayer π - π interaction.

The synthesis of Cu-HHTT MOFs employed both diffusion and solvothermal methods, yielding single crystals and polycrystalline powders with distinctive stacking models. Solid-state electrochemistry for Cu-HHTT MOFs were conducted in an aqueous Zn-ion battery, utilizing 1M ZnSO₄/H₂O as the electrolyte. Impressively, Cu-HHTT MOF delivered a substantial reversible capacity of ~150 mAh/g, corresponding to a 1.5-electron reaction per Cu, thereby suggesting the dual redox activity of Cu ions and HHTT ligands. To delve deeper into the charge storage mechanism of non-planar Cu-HHTT MOF, electron spin resonance (ESR) and magnetic susceptibility studies of pristine MOFs and electrochemical intermediates are planned, promising further insights into the function of π conjugation and interlayer π - π interaction.



Crystal structure of Cu-HHTT MOF and charge-discharge profiles Zn/Cu-HHTT battery.

1) Q. Chen *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2, 1062-1071. 2) Q. Chen *et. al.*, *J. Vis. Exp.* **2023**, *196*, e65335.