

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

📅 2025年3月27日(木) 13:00 ~ 15:20 🏢 [C]C303(第2学舎 2号館 [3階] C303)

[[C]C303-2pm] 04. 物理化学—物性

座長：高橋 一志、内藤 俊雄

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[C]C303-2pm-01]

D₂X (D = ET, STF, BETS; X = trihalide)の磁化率に見られるディラック電子固有の性質○平本 朔良¹、小西 健介^{1,2}、内藤 俊雄^{1,2,3} (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大E-USE、3. 愛媛大GRC)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[C]C303-2pm-02]

純有機伝導体(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃の4番目の多形の構造と物性○坪 広樹¹、中澤 康浩¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[C]C303-2pm-03]

キラルなジメチルシクロヘキセン縮環TTF系導体の合成と物性

○藤崎 真広^{1,2}、内藤 綾哉¹、白旗 崇^{1,2}、御崎 洋二^{1,2} (1. 愛媛大院、2. 愛媛大RU:E-USE)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[C]C303-2pm-04]

N-ペンチルキノリニウムを対成分とするTCNQ系ラジカルアニオン塩の構造と物性

○澤田 卓寛¹、石川 学¹、大塚 晃弘^{1,2}、中野 義明^{1,2} (1. 京大院理、2. 京大環安保)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[C]C303-2pm-05]

5-アゾニアスピロ[4.4]ノナンカチオンを用いたTCNQ、F₄TCNQ陰イオンラジカル塩の合成と物性○KIM YONGJIN¹、石川 学¹、中野 義明^{1,2}、大塚 晃弘^{1,2} (1. 京大院理、2. 京大環安保)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[C]C303-2pm-06]

フルオロアルキルアミド基を導入したC₈-BTBT誘導体の合成と物性○樫井 駿輝¹、三部 宏平²、笠原 遥太郎²、佐藤 鉄^{2,3}、出倉 駿^{2,3}、武田 貴志⁴、芥川 智行^{2,3} (1. 東北大工、2. 東北大院工、3. 東北大多元研、4. 信大理)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[C]C303-2pm-07]

水中のソフト有機常磁性体：両親媒性ニッケルジチオレン錯塩に基づく超分子アプローチ

○藤野 智子¹、菱田 真史²、伊藤 雅聡¹、中村 敏和³、浅田 瑞枝³、倉橋 直也¹、木内 久雄¹、原田 慈久¹、原野 幸治⁴、牧浦 理恵⁵、武野 カノクワン⁵、横森 創⁶、大池 広志⁷、森 初果¹ (1. 東京大学物性研、2. 東京理科大学、3. 分子研、4. 物質・材料研究機構、5. 大阪公立大院工、6. 立教大理、7. JSTさきがけ)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[C]C303-2pm-08]

シッフ塩基配位子を用いた中性混合原子価錯体の構造と物性

○村上 陽平¹、持田 智行^{1,2}、櫻井 敬博³、大久保 晋⁴、太田 仁⁴、高橋 一志¹ (1. 神戸大学大学院理学研究科、2. 神戸大学先端膜工学研究センター、3. 神戸大学研究基盤センター、4. 神戸大学分子フォトサイエンスセンター)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[C]C303-2pm-09]

キュバン型Mn三核錯体の強磁氣的相互作用及び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、幸田 和樹²、宮川 晃一³、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

14:40 ~ 14:50

[[C]C303-2pm-10]

有機金属イオン液体の光反応によるキュバン型四核錯体の形成

○小篠 遥¹、持田 智行^{1,2} (1. 神戸大院理、2. 神戸大先端膜工学センター)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[C]C303-2pm-11]

開殻性有機配位子を有する金クラスターの光学特性

○林 晃生¹、武藤 克也¹、小林 洋一²、中嶋 琢也¹ (1. 阪公大院理、2. 立命館大)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[C]C303-2pm-12]

非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体の電解酸化によって得られる分子性結晶の構造相転移

○望月 理美¹、高橋 仁徳²、出倉 駿³、田原 圭志朗⁴、中村 唯我⁶、松本 一彦⁷、井上 僚¹、芥川 智行³、中村 貴義²、森 健彦⁵、吾郷 友宏¹、久保 和也¹ (1. 兵庫県立大院理、2. 北大電子研、3. 東北大多元研、4. 香川大創造工、5. 東工大物質理工、6. JASRI、7. 京大院エネルギー科学)

◆ 英語

15:10 ~ 15:20

[[C]C303-2pm-13]

Perovskite Nanocrystal Assembly Formation by π - π Stacking Interaction of Ligands

○Aneesha SL¹, Takuya Okamoto¹, Biju Vasudevan Pillai¹ (1. Hokkaido University)

D₂X (D = ET, STF, BETS; X = trihalide)の磁化率に見られるディラック電子固有の性質

(愛媛大院理工¹・愛媛大 E-USE²・愛媛大 GRC³) ○平本 朔良¹・小西 健介^{1,2}・内藤 俊雄^{1,2,3}

Magnetic properties of Dirac electrons in D₂X (D = ET, STF, BETS; X = trihalide) (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²E-USE, Ehime University, ³GRC, Ehime University) ○Sakura Hiramoto,¹ Kensuke Konishi,^{1,2} Toshio Naito^{1,2,3}

D₂X (D = ET, STF, BETS; X = trihalide) are known as organic Dirac electron systems. Previous studies on the Dirac electron systems have focused on revealing the ground states by performing experiments under cryogenic conditions. In this study, we report the temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ of the title materials under ambient conditions, which unambiguously relates $\chi(T)$ to the band dispersion characteristic of the Dirac electrons. **Keywords** : Dirac Electrons; Magnetic Susceptibility; Band Structures; Zero-gap Semiconductors; Nodal-line Semimetals

有機ディラック電子系関連物質として、D₂X (D = ET, STF, BETS; X = trihalide) が知られている。しかし、これまでの研究はその基底状態に興味が集中していたために、ディラック電子系の物性実験は主に極低温を含む極限条件が多かった。本研究では、高温領域でのこれらの磁化率の温度依存性にディラック電子の性質が現れていること発見したので、報告する。まず、線形分散を特徴とする相対論的エネルギー ($E \propto |\mathbf{k}|$) と熱励起 ($dE = k_B dT$) を仮定することで、2次元ディラック電子系の常磁性磁化率 χ の温度依存性が

$$d\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 k_B L_1 L_2}{\pi \hbar^2 v_F^2} dT \quad (1)$$

となる (L_1, L_2 は伝導面の格子定数、 v_F はフェルミ速度)。次に、多結晶サンプルで測定された磁化率をこの式でフィッティングすることで、実験的に v_F を抽出することができる。ここでは、 α' -BETS₂ICl₂を例に取り上げる。図1(a)に示した磁化率の温度依存性と(1)式から、 $v_F = (4.27\text{--}4.34) \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$ が得られる。拡張 Hückel 強結合バンド計算の結果を図1(b)と1(c)に示す。バンドの底に位置する nodal-line に近いフェルミ面上のキャリア ($\mathbf{k}_4$) が磁性に寄与すると考えると、その方向の速度 $4.44 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$ が得られる。粗い理論にも関わらず、両者は高い精度で一致している。他の物質についても当日報告する。

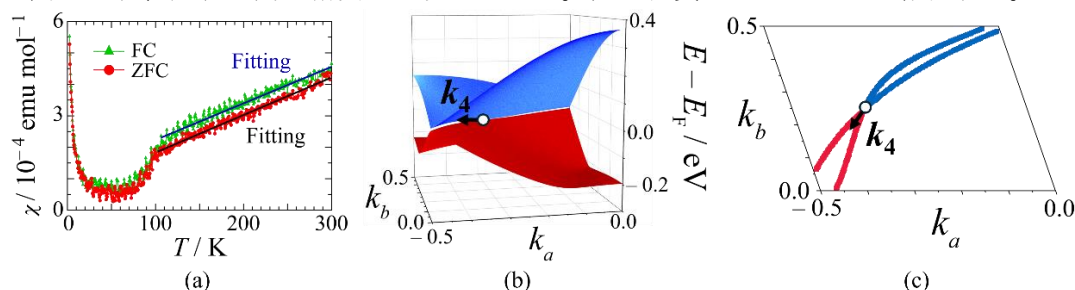


図 1. (a) Magnetic susceptibility, (b) band structure, and (c) Fermi surface of α' -BETS₂ICl₂

純有機伝導体(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃ の 4 番目の多形の構造と物性

(阪大院理) ○ 坪 広樹・中澤 康浩

Structure and property of the 4th polymorph of a purely organic conductor, (BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃ (*Graduate School of science, Osaka University*) ○ Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

We have previously reported δ -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃·H₂O (**1**), β'' -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃ (**2**) and β'' - β'' -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃ (**3**). **2** shows a phase transition, below the temperature of which the salt (**2L**) becomes isomorphous to **3**. **3** has an orientational disorder of the anions, which prevents the phase transition. Here we report the 4th polymorph, β'' -(BEDT-TTF)₂ClC₂H₄SO₃ (**4**). The crystal structure is quite similar to that of **2L** or **3**. However, the length of the *c* axis normal to the conducting plane is half. The space group of *P1* indicates that it is a polar crystal. However, Flack = 0.30(17) suggests that it is an inversion twin.

Keywords : Organic Conductors; Polar Crystal; BEDT-TTF; Disorder; Non-centrosymmetric

今までに BEDT-TTF と ClC₂H₄SO₃ が 2 対 1 の、 δ - (1 水和物) (**1**)、 β'' - (**2**)、 β'' - β'' - (**3**) 塩を紹介した。**1** は磁気的挙動が 2 度変化し、低温では Spin Ladder に従う磁性を示す¹⁾。**2** は相転移し、低温側(**2L**)は **3** と同形だった²⁾。**3** はアニオンに向きの Disorder があり、この disorder が相転移を阻害したと考えている⁴⁾。今回は 4 番目の多形(**4**)を報告する。構造は **2L** や **3** とほぼ同じだが、*c* 軸(面間方向)が半分で結晶学的に独立なドナー層とアニオン層が 1 つずつで *P1* の極性結晶であった。**3** と同様アニオン層に Disorder があり、10.1(4)% のアニオンが反対方向を向いていた。また Flack は 0.30(17) で、反転双晶のようだ。薄い板状晶であり、他に反った板状晶がいくつかあるので、そのうちの 4 枚について伝導度測定を行なったが、3 つは **2**、残りの 1 つは **3** ではないかという挙動で、今のところ X 線構造解析をしたものしか確実に **4** と言える結晶はない。そこで、この結晶に 4 端子を貼り、伝導度測定を行った(図 1)。その結果、20 K まで金属的挙動を示し、その後の抵抗上昇も残留抵抗程度で、4.2 K まで金属的とみなせる。今まで我々が得た極性結晶 4 種は全て電荷分離の半導体で、結晶全体に渡る分極によって電荷分離が誘起されているのではと考えていたのだが、この塩はその例外であり、極性結晶では初めて低温まで金属であった。

1) H. Akutsu, et al., *Cryst. Growth Des.* **2022**, 22, 5143.

2) H. Akutsu, et al., *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 16529.

3) H. Akutsu, et al., *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 16872.

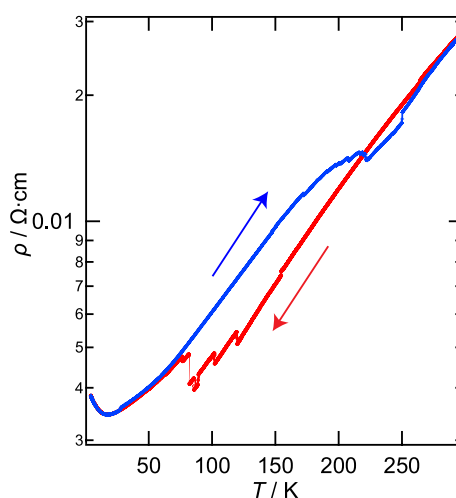


図 1.4 の電気抵抗

キラルなジメチルシクロヘキセン縮環 TTF 系導体の合成と物性

(愛媛大院理工¹・愛媛大 RU:E-USE²) ○藤崎 真広^{1,2}・内藤 綾哉¹・白旗 崇^{1,2}・御崎 洋二^{1,2}

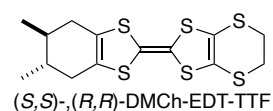
Synthesis and Properties of Molecular Conductors Based on Chiral Dimethylcyclohexene-Fused TTF (¹*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*, ²*Research Unit for Materials Development for Efficient Utilization and Storage of Energy, Ehime University*)

○Masahiro Fujisaki,^{1,2} Naito Ryoya,¹ Takashi Shirahata,^{1,2} Yohji Misaki^{1,2}

Chiral electroactive materials have attracted attention for the effects of electrical magnetochiral anisotropy (eMChA) and chirality-induced spin selectivity (CISS). The combination of tetrathiafulvalene (TTF) with chiral moieties is one of the effective strategies to access chiral electroactive materials. In this presentation, we have focused on the fused 2,3-dimethylcyclohexene (DMCh) ring with chiral carbon atoms and without heteroatoms, which has not been used in the field of molecular conductors, and we synthesized a new chiral TTF derivative. The crystal structure, band structure, and electrical conductivity of the successfully prepared radical cation salts were investigated.

Keywords : *Molecular Conductor; Crystal Structure; Band Structure; Tetrathiafulvalene; Chirality*

キラルな電気活性材料は、電気磁気キラル異方性 (eMChA)¹⁾ とキラル誘起スピン選択性 (CISS)²⁾ の特異な効果により注目されている。テトラチアフルバレン (TTF) 骨格は分子性導体を数多く生み出しているため、TTF とキラル部位の組み合わせは、キラルな電気活性材料を合成する有効な手段の一つである。我々は以前に、不斉炭素をもつ 2,3-ジメチルシクロヘキセン (DMCh) が縮環した TTF 誘導体 (DMCh-EDT-TTF) のラセミ混合物の合成とそのラジカルカチオン塩の物性を報告している³⁾。本発表では光学分割方法を検討し、エナンチオピュアな (S,S)-, (R,R)-DMCh-EDT-TTF の合成に成功したので、そのラジカルカチオン塩の構造と物性を報告する。



(S,S)-, (R,R)-DMCh-EDT-TTF は既知化合物から 8 段階で合成に成功した。電解酸化法により PF₆⁻ と AsF₆⁻ を対アニオンとするラジカルカチオン塩を得た。これらの塩は全て同型であり、ドナーとアニオンの比は 2:1 である。ドナー分子は head-to-tail 型の二量体を形成していた。また、単位格子内に結晶学的に非等価な二つの伝導層 (β型とβ'型) が存在し、それらを交互に繰り返す bilayer 構造をとっていた (Fig. 1)。当日は各塩の構造解析やバンド計算、電気伝導度測定の詳細について発表する予定である。

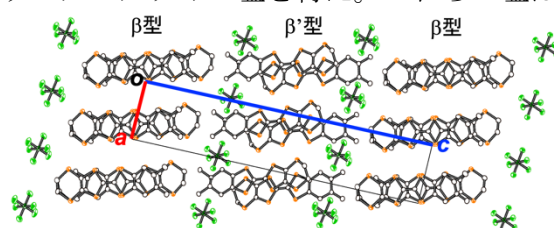


Fig. 1. Crystal structure of [(S,S)-DMCh-EDT-TTF]₂PF₆ viewed along the *b* axis at 100 K. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

1) F. Pop, G. L. J. A. Rikken, N. Avarvari, *et al.*, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3757. 2) A. Stefani, C. Fontanesi, N. Avarvari, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2023**, *159*, 204706. 3) M. Fujisaki, T. Shirahata, Y. Misaki, *et al.*, *Chemistry*, **2024**, *6*, 1509.

N-ペンチルキノリニウムを対成分とする TCNQ 系ラジカルアニオン塩の構造と物性

(京大院理¹・京大環安保²) ○澤田 卓寛¹・石川 学¹・大塚 晃弘^{1,2}・中野 義明^{1,2}
 Crystal structures and physical properties of TCNQ-based radical anion salts with *N*-pentylquinolinium (¹*Graduate School of Science, Kyoto University*, ²*Agency for Health, Safety and Environment, Kyoto University*) ○Takuhiro Sawada,¹ Manabu Ishikawa,¹ Akihiro Otsuka,^{1,2} Yoshiaki Nakano^{1,2}

Molecular conductors demonstrate diverse physical properties by precisely controlling molecular arrangements. In a previous study, we reported that (C_nDABCO)(TCNQ)₂ exhibited high electrical conductivity, low thermal conductivity, and an order-disorder transition, attributed to weak intermolecular interactions involving the alkyl chains and DABCO moieties. Herein, we investigated TCNQ radical anion salts with *N*-pentylquinolinium (C₅Qno): (C₅Qno)(TCNQ) (**1**), (C₅Qno)(F₄TCNQ) (**2**), and (C₅Qno)(TCNQ)₂ (**3**). Salt **1** revealed alternately stacked TCNQ and C₅Qno dimers, where the C₅Qno disorder observed at 300 K was ordered at 100 K. In salt **2**, one-dimensional stacking columns of F₄TCNQ and C₅Qno aligned in parallel were formed. Salt **3** exhibited high room-temperature conductivity (19.5 S cm⁻¹) and metallic behavior down to 230 K, followed by semiconducting behavior (*E*_a = 42 meV). This high conductivity is supported by the absorption band at ~3400 cm⁻¹, attributed to the charge transfer between TCNQ^{•-} and TCNQ⁰ and the TCNQ molecular charge of approximately -0.6, determined from IR and Raman spectroscopic analyses.

Keywords : Molecular Conductors; TCNQ derivatives; *N*-pentylquinolinium

分子性導体は、分子間相互作用、分子配列の制御により様々な物性を発現することが可能である。以前、(C_nDABCO)(TCNQ)₂ における高い導電性、低い熱伝導率、秩序—無秩序転移について報告しており、アルキル鎖や DABCO 部位の弱い分子間力が関係していると考えられる¹⁾。今回は、*N*-ペンチルキノリニウム(C₅Qno)を対成分とした TCNQ 系ラジカルアニオン塩 ((C₅Qno)(TCNQ) (**1**), (C₅Qno)(F₄TCNQ) (**2**), (C₅Qno)(TCNQ)₂ (**3**)) について検討した。錯体 **1** は、TCNQ と C₅Qno のそれぞれの 2 量体が交互に積層しており、300 K で観測されていた C₅Qno のデイスオーダーが 100 K では秩序化していた。錯体 **2** では、F₄TCNQ が 2 量化した 1 次元積層カラムを形成し、C₅Qno は F₄TCNQ のカラムと平行に 1 次元積層カラムを形成していた。錯体 **3** は、今のところ結晶構造は不明だが、高い室温導電率(19.5 S cm⁻¹)を示し、230 K まで金属的挙動を示した後、半導体的挙動(*E*_a = 42 meV)を示した。この高い導電性は、約 3400 cm⁻¹ に TCNQ^{•-} と TCNQ⁰ の間の電荷移動吸収帯 (Fig. 1) が観測されたことや IR、Raman スペクトルから TCNQ がおよそ -0.6 価付近にあることから支持される。

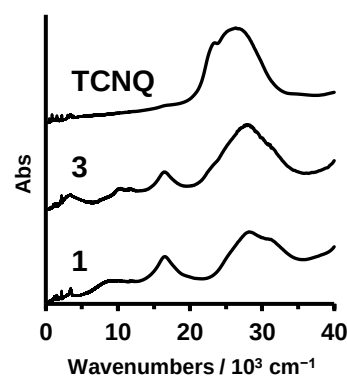
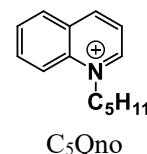


Fig. 1 TCNQ およびその錯体の UV-Vis-IR スペクトル

1) Y. Nakano, M. Ishikawa, R. Ogawa, A. Nakai, *et al.*, ICPAC KK 2022, IGS 65 (2022).

5-アゾニアスピロ[4.4]ノナンカチオンを用いた TCNQ、F₄TCNQ 陰イオンラジカル塩の合成と物性

(京大院理¹・京大環安保²) ○KIM YONGJIN¹・石川 学¹・中野 義明^{1,2}・大塚 晃弘^{1,2}
 Synthesis and Physical Properties of TCNQ and F₄TCNQ Radical Anion Salts with 5-Azoniaspiro[4.4]nonane Cation (¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Agency of Health, Safety and Environment, Kyoto University) ○Yongjin Kim,¹ Manabu Ishikawa,¹ Yoshiaki Nakano,^{1,2} Akihiro Otsuka^{1,2}

By controlling interactions between ions, ionic plastic crystals, an intermediate state between crystalline and liquid phases, have been discovered, garnering significant interest for high ionic conductivity and tunable physical properties through order-disorder transitions. In this study, organic conductors, (AS[4.4])(TCNQ)₂ (**1**), (AS[4.4])(TCNQ) (**2**), and (AS[4.4])(F₄TCNQ) (**3**), were investigated. In salt **1**, prepared by mixing (AS[4.4])I with TCNQ, AS[4.4] was disordered, and TCNQ formed a weakly dimerized stacking column at room temperature. At 250 K, the unit cell doubling and the AS[4.4] ordering were observed, where two crystallographically independent TCNQ molecules formed two strongly dimerized stacking columns. Metallic electrical conductivity ($\sigma_{RT} = 7.2 \text{ S cm}^{-1}$) was observed from room temperature to 277 K, followed by a resistivity jump at 261 K, probably due to the phase transition. The magnetic susceptibility at 300 K was as large as $9.76 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, the temperature dependence of which was of a one-dimensional antiferromagnetic chain with a maximum at 75 K and a sharp decrease at 45 K (Fig. 1).

Keywords : TCNQ, Azoniaspiro cation, Molecular conductor

イオン間に働く相互作用を適切に制御することにより、結晶と液体の中間状態である柔粘性イオン結晶が見出されており、高いイオン伝導性や秩序—無秩序転移による物性制御が注目されている。本研究では、柔粘性イオン結晶の成分として利用されるアゾニアスピロ型カチオン(AS[4.4])に導電性成分としてTCNQ、F₄TCNQを組み合わせた有機導電体((AS[4.4])(TCNQ)₂ (**1**)、(AS[4.4])(TCNQ) (**2**)、(AS[4.4])(F₄TCNQ) (**3**))について検討した。錯体**1**は、(AS[4.4])IとTCNQを混合することにより作製した。室温付近では、AS[4.4]は、激しくディスオーダーしており、結晶学的に1種類のTCNQが弱く2量化した1次元積層カラムを形成していた。250 Kでは、単位格子の2倍化とAS[4.4]の秩序化が観測され、結晶学的に2種類のTCNQがそれぞれ強く2量化した1次元積層カラムを形成していた。錯体**1**は、室温から277 Kまで金属的挙動($\sigma_{RT} = 7.2 \text{ S cm}^{-1}$)を示した後、261 Kで上述の構造相転移に伴うと考えられる電気抵抗率の飛びが観測された。また錯体**1**は、300 Kで大きな磁化率($9.76 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$)を示し、75 Kに極大を持つ1次元反強磁性鎖的な温度依存性を示した。さらに、45 Kで磁化率が急激に減少した(Fig. 1)。

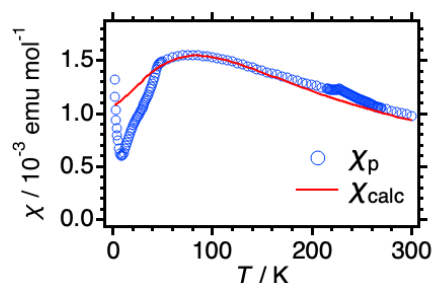
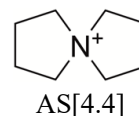


Fig. 1 Temperature dependence of magnetic susceptibility of **1**.

フルオロアルキルアミド基を導入した C8-BTBT 誘導体の合成と物性

(東北大工¹・東北大院工²・東北大多元研³・信州大理⁴) ○樫井 駿輝¹・三部 宏平²・笠原 遥太郎²・佐藤 鉄^{2,3}・出倉 駿^{2,3}・武田 貴志⁴・芥川 智行^{2,3}

Synthesis and physical properties of C8-BTBT derivative with perfluoroalkyl amide groups (¹*School of Engineering, Tohoku University*, ²*Graduat School of Engineering, Tohoku University*, ³*IMRAM, Tohoku University*, ⁴*Faculty of Science, Shinshu University*,) ○Shunki Kashii,¹ Kohei Sambe,² Yotaro Kasahara,² Tetsu Sato,^{2,3} Shun Dekura,^{2,3} Takashi Takeda,⁴ Tomoyuki Akutagawa^{2,3}

Developments of multi-functional materials through the combination of electron-active π -cores and functional groups with other physical properties have attracted much attention. Previously, we developed a BTBT derivative **1** with alkylamide groups, combining ferroelectricity and p-type semiconducting properties.^[1] In this work, we synthesized a new fluoroalkylamide-substituted C8-BTBT derivative **2**, designed to enhance dipole moments through its high electronegativity and to modulate intermolecular interactions,^[2] and investigated its molecular assembly structure, phase transition behavior, and dielectric properties.

Keywords : Benzothienobenzothiophene; Organic Semiconductor; Dielectric Properties; Fluoroalkyl Chain; Alkylamide

電子活性な π 骨格と機能性官能基を組み合わせることで多機能性材料の開拓が可能である。我々は、p 型半導体特性を持つ BTBT にアルキルアミド基を導入することで、アミド基の水素結合反転に由来する強誘電性と BTBT 由来の半導体特性を併せ持つ分子 **1** (Fig. 1) の開発に成功した^[1]。一方、フルオロアルキル鎖は高い電気陰性度に由来する分子内の双極子モーメントの増加や、分子集合体内における相互作用を変調する効果が期待される^[2]。本研究では、C8-BTBT にフルオロアルキル鎖を導入した誘導体 **2** を新たに合成し、その分子集合体構造、相転移挙動および誘電物性を検討した。DSC 測定の結果、**2** は **1** と比較して約 70 K 程度高い融点を有し、440 K において液晶相への可逆な相転移を示した (Fig. 2 上)。交流インピーダンス測定の結果、**2** は S1-LC 相転移後の温度域で誘電率実部 (ϵ_1) の周波数に依存した顕著な増加を示したことから、**1** と同様に強誘電性の発現が期待できる。

[1] K. Sambe *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *12*, 146.

[2] B. Smart, *J. Fluor. Chem.*, **2001**, *109*, 3.

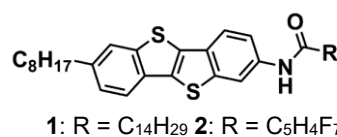


Fig. 1 C8-BTBT 誘導体の構造

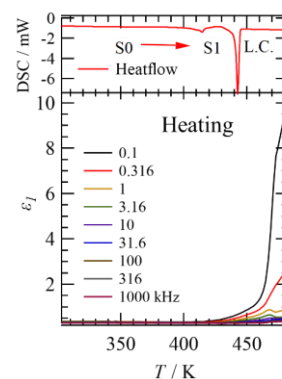


Fig. 2 分子 **2** の加熱過程における誘電率実部 (ϵ_1) の温度一周波数依存性と DSC チャート

水中のソフト有機常磁性体：両親媒性ニッケルジチオレン錯塩に基づく超分子アプローチ

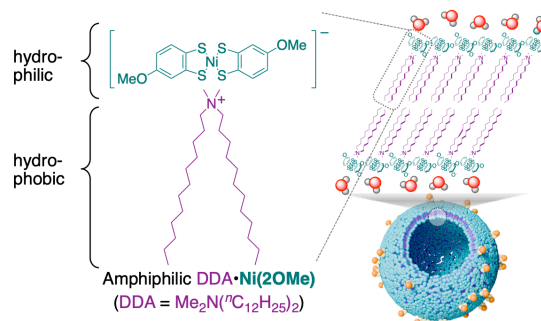
(東大物性研¹・東理大理²・分子研³・NIMS⁴・大阪公立大院工⁵・立教大理⁶・JST さきがけ⁷) ○藤野智子¹, 菱田真史², 伊藤雅聡¹, 中村敏和³, 浅田瑞枝³, 倉橋直也¹, 木内久雄¹, 原田慈久¹, 原野幸治⁴, 牧浦理恵⁵, 武野カノクワン⁵, 横森創⁶, 大池広志⁷, 森初果¹

Soft organic paramagnet in water: a supramolecular approach based on amphiphilic nickel dithiolene complex salt (¹ISSP, The Univ. of Tokyo, ²Dep. of Chem., Tokyo Univ. of Science, ³IMS, ⁴NIMS, ⁵Dep. of Mater. Sci., Osaka Metropolitan Univ., ⁶Dep. of Chem., Rikkyo Univ., ⁷JST, PRESTO) ○Tomoko Fujino,¹ Mafumi Hishida,² Masatoshi Ito,¹ Toshikazu Nakamura,³ Mizue Asada,³ Naoya Kurahashi,¹ Hisao Kiuchi,¹ Yoshihisa Harada,¹ Koji Harano,⁴ Rie Makiura,⁵ Kanokwan Jumtee Takeno,⁵ So Yokomori,⁶ Hiroshi Oike,⁷ Hatsumi Mori¹

The demand for flexible organic spintronic devices necessitates “soft” organic magnetic materials that can reorder molecular assemblies in response to external stimuli, unlike conventional “hard” paramagnets. Their magnetic properties rely on forming highly ordered assemblies with effective intermolecular interactions, requiring a balance between long-range order and the flexibility of soft matter. This study introduces a bilayer capsule based on an amphiphilic d/π-conjugated nickel dithiolate radical anion salt that self-assembles into ordered structures with temperature-dependent transitions. These assemblies demonstrate uniaxial magnetic anisotropy—rare among organic paramagnets—and exceptional aqueous stability. This system offers key insights into spin–spin interactions in soft matter and provides a versatile platform for applications in nanomedicine and stimuli-responsive materials.

Keywords : Membranes • Magnetic Properties • Amphiphiles • Electronic structure • Vesicles

柔軟な有機スピントロニクスデバイスへの需要により、従来の「ハード」な常磁性体に対して、分子集合体を外部刺激に応じて再構成できる「ソフト」な有機磁性材料が求められている。これらの磁気特性は、効果的な分子間相互作用を伴う高度に秩序化された集合体の形成に依存しており、長距離秩序とソフトマターの柔軟性の両立が必須である。本発表では両親媒性 d/π 共役ニッケルジチオレン錯体¹⁾のアニオン塩を用いた二重膜カプセルを紹介する (図1)。この構造体は、水中で温度依存的な構造転移を示し、有機常磁性体では珍しい一軸磁気異方性を示した。このシステムは、ソフトマターにおけるスピン–スピン相互作用に関する詳細な知見を提供するとともに、ナノ医療や刺激応答型材料などへの応用が期待される。



1) M. Ito, T. Fujino,* H. Mori,* *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 2127. Supplementary Cover.

図 1. ニッケルジチオレン錯体の常磁性二重膜カプセル。

Schiff塩基配位子を用いた中性混合原子価錯体の構造と物性

(神戸大院・理¹、先端膜工学セ²、神戸大研究基盤セ³、神戸大分子フォト⁴) ○村上陽平¹・持田智行^{1,2}、櫻井敬博³、大久保晋⁴、太田仁⁴、高橋一志¹

Structure and properties of neutral mixed-valence complexes with Schiff base ligands (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University, ³Research Facility Center for Science and Technology, Kobe University, ⁴Molecular Photoscience Research Center, Kobe University) ○Yohei Murakami,¹ Tomoyuki Mochida,^{1,2} Takahiro Sakurai,³ Susumu Ohkubo,⁴ Hitoshi Ohta,⁴ Kazuyuki Takahashi¹

One-electron oxidation of a homoleptic metal(III) complex monoanion composed of tridentate Schiff base ligands is expected to give a neutral metal(III) complex with mixed-valence ligands. In this study, we synthesized neutral metal(III) complexes **1-M** consisting of Schiff base ligands with *t*-butyl groups and investigated their structures and properties. Crystal structure analysis indicated that **1-M** are neutral complexes as a CH₃CN solvate. The ESR spectra for **1-Co** and **1-Al** showed relatively narrow spectra with *g* = 2, suggesting that the ligands were oxidized. Broad absorption bands were observed in the near-infrared region, ascribed to the intervalence charge transfer bands.

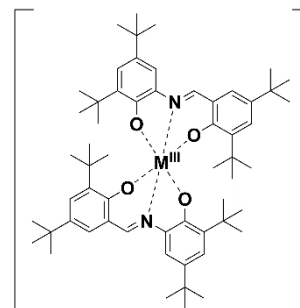
Keywords : Mixed-valence, Neutral complex, Redox-active ligand

複数の同一原子や分子が異なる酸化数を持つ錯体は混合原子価錯体と呼ばれ、単分子磁石や強誘電体などの様々な機能性を持つ物質が知られている。三座 Schiff塩基配位子からなるホモレプティック金属(III)錯体モノアニオンを一電子酸化することで異なる酸化数の配位子を持つ中性混合原子価錯体を与えることが期待される。今回、*t*-ブチル基を導入した錯体 **1-M** (Fig. 1, M = Co, Al, Cr)について構造と物性を調べたので報告する。

結晶構造解析からいずれの錯体も中性錯体 **1-M**·2CH₃CN であることが明らかになった。ESR 測定から、**1-Co** の固体では、*g* = 2.0035 の線幅 350 G のブロードなスペクトルが得られ、**1-Al** の CH₂Cl₂ 溶液では、*g* = 2.0075 の線幅 10 G のシャープなスペクトルが 1 本得られた。これらのことから、これらの錯体は配位子が一電子酸化された中性錯体であることが示唆された。

1-M の CCl₄ 溶液の吸収スペクトルを Fig.2 に示す。すべての錯体で近赤外領域にブロードな吸収があることから、いずれも混合原子価錯体であることが示唆された。

1-Cr を含めた磁化率や ESR などの他の測定についても当日に報告する。



1-Co : M = Co

1-Al : M = Al

1-Cr : M = Cr

Fig. 1. 錯体の構造

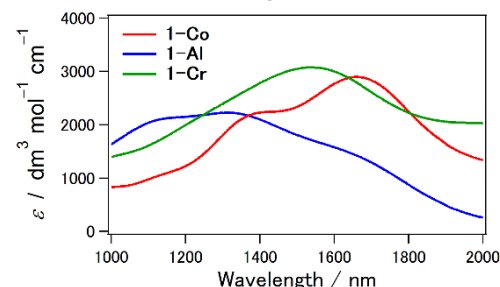


Fig. 2. 近赤外吸収スペクトル

キューバン型 Mn 三核錯体の強磁氣的相互作用及び単分子磁石発現に関する理論解析

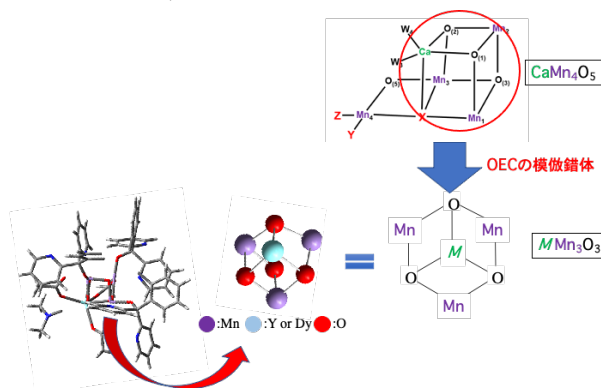
(理研¹・阪大院理²・筑波大³) ○川上 貴資^{1,2}・大塚 瑞生²・幸田 和樹²・宮川 晃一³・山中 秀介²・奥村 光隆²・中嶋 隆人¹・山口 兆^{1,2}

Theoretical studies on ferromagnetic interaction and single molecular magnetic properties in cuban-type trinuclear Mn complex (¹Center for Computational Science, RIKEN, ²Graduate School of Science, Osaka University, ³University 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 progress water-splitting reaction with solar light. Highly designed mechanism to store four photons is remarkable and contributes to Kok cycle. Mn oxidation (III→IV) and Mn-Mn interaction (Mn-O-Mn) are essential. Systematic studies of multi-centered Mn complex are very useful to reveal novel properties. For example, 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 has no magnetic spins, Dy(III) contributes to $3d-4f$ electron coupling. We carried out post-HF/beyond-DFT methods to overcome limitation of hybrid-DFT methods.

Keywords : Trinuclear Mn Complex; Ferromagnetic Interaction; Single Molecular Magnets

天然光合成 PSII の酸素発生錯体 OEC($\text{Ca Mn}_4\text{O}_5$)では、太陽光の弱い光子エネルギー4個分を蓄えて、水分子内の強固な化学結合を切断する。この光エネルギーを蓄積する機構が Kok サイクル(S_1, S_2, S_3, S_4)として現れる。ここで重要なのは Mn イオンの酸化数変化(III→IV)と、各 Mn イオン間の相互作用(Mn-O-Mn)である。つまり、天然光合成の学理解明には、複核 Mn イオン錯体の研究が有意義である。例えば、Agapie らは、OEC 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 $M\text{Mn}_3\text{O}_4$ キューバン錯体($M = \text{Y, Dy}$)を合成し電子物性を実験的に解析した¹⁾。Y(III)は OEC の Ca(II)と同じく非磁性であるが、他方の Dy(III)は Mn と $4f-3d$ 相互作用を生じる。また酸化数変化に関して、Dy $\text{Mn(IV)}_3\text{O}_4$ と Dy $\text{Mn(IV)}_2\text{Mn(III)O}_4$ 等の報告もした。高精度 post-HF/beyond-DFT 法を用いて解析する。



1) P.-H. Lin, E. Y. Tsui, F. Habib, M. Murugesu, T. Agapie, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6095.

シアノボレートアニオンを含む有機金属イオン液体の光反応によるキューバン型錯体の形成

(神戸大院理¹・神戸大先端膜工学セ²) ○小篠 遥¹・持田 智行^{1,2}

Formation of Cubane-Type Complexes from Photoreactive Organometallic Ionic Liquids with Cyanoborate Anions (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University) ○Haruka Koshino¹, Tomoyuki Mochida^{1,2}

We have developed photoreactive ionic liquids containing cationic metal complexes. Some of them form cubane-type tetranuclear complexes upon photoirradiation in solution. In this study, we synthesized ionic liquids with alkyltricyanoborate anions of varying alkyl chain lengths and investigated their photochemical reactions. These ionic liquids formed cubane-type complexes upon photoirradiation both in solution and in the neat liquid state.

Keywords : ionic liquid; thermal properties; photoreaction; ruthenium complex, polymorphism

当研究室ではこれまで、金属錯体をカチオンとする光反応性イオン液体を開発してきた。本研究では、シアノボレートに対アニオンとするサンドイッチ型Ru錯体が、溶液中での光反応によってキューバン型四核錯体を形成する反応に着目した^{1,2)}。ここではシアノボレートアニオンに直鎖アルキル基を導入した塩を合成し、イオン液体

相における反応性を検討した。無置換のサンドイッチ型Ru錯体カチオンとトリシアノボレートアニオン ($\text{BR}(\text{CN})_3$; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}$)を組み合わせた**1a**および**1b**は、いずれもイオン液体であった。これらのイオン液体に直接UV光照射を行うと、それぞれキューバン型錯体**2a**および**2b**を定量的に形成した (**Fig. 1**)。ただし、**1a**は融点が比較的高いため、過冷却状態での反応率は低く、不純物も生成した。溶液中の光反応でも同様にキューバン型錯体形成反応が起こったが、より低収率だった。これらの錯体は、光反応前のイオン液体より高い熱安定性を示した。単結晶X線構造解析より、**2b**は3種類の結晶多形を有することが判明し、うち1個は溶媒を含む疑似多形だった。

1) 富永, 持田, 日本化学会第97回春季年会, 1G5-18 (2017).

2) 井上, 小篠, 持田, 第14回イオン液体討論会, 2BO07 (2024).

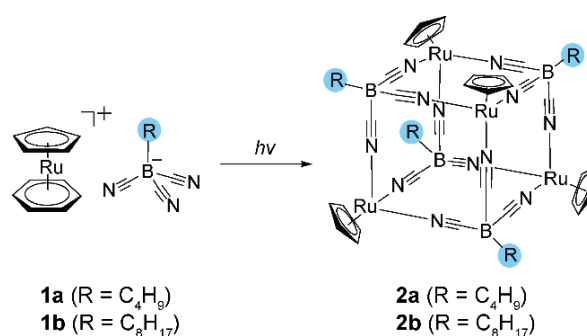


Fig. 1. Formation of cubane-type complexes in solution through the photoreaction of ionic liquids prepared in this study.

開殻性有機配位子を有する金クラスターの光学特性

(阪公大院理¹・立命館大²) ○林 晃生¹・武藤 克也¹・小林 洋一²・中嶋 琢也¹Optical property of a gold cluster with open-shell organic ligands (¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University, ²College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Kosei Hayashi,¹ Katsuya Mutoh,¹ Yoichi Kobayashi², Takuya Nakashima¹

Ligand-protected metal clusters have garnered significant attention due to their tunable electronic states, which can be modulated through surface modification or doping with different metals. These modifications result in novel optical properties and enhanced stability. However, the electronic interactions between organic ligands and cores remain poorly understood. In this study, we successfully synthesized an IrAu₁₂ superatom tethering verdazyl radical ligands. The introduction of verdazyl ligand significantly suppressed the photoluminescence of IrAu₁₂ superatom. Ultrafast time-resolved absorption spectroscopy suggested the electron transfer from the excited state of the Ir@Au₁₂ core to the verdazyl ligand.

Keywords : Gold cluster; Superatom; radical

配位子保護金属クラスターは表面修飾や異種金属のドーピングにより光学特性をはじめとする様々な物理化学的性質が変化する。その中でも金原子 13 個から成り 20 面体を有する Au₁₃ 超原子は基本単位として多くの金クラスターで観察される¹⁾。中心の金原子を Ir で置き換えた Ir@Au₁₂ は高い発光量子収率を示すことが報告されており²⁾、金超原子の構成原子と物理化学特性の相関が明らかになりつつある。一方で、保護有機配位子と超原子コアとの相互作用については未解明な部分が多く、その相互作用の詳細な検討がクラスターの物性変調の観点から求められている。本研究では、Ir@Au₁₂ に開殻性有機配位子としてベルダジルラジカル(Ver)を配位させ、基底状態及び励起状態における超原子と Ver の相互作用を詳細に検討した。

既報に従い³⁾、[IrAu₁₂(dppe)₅Cl₂]⁺を合成し、別途合成した Ver 配位子を導入した。IrAu₁₂ クラスターに Ver を導入することで、吸収スペクトルのレッドシフトが観測されたことから、超原子軌道を介して電子が非局在化したことが示唆された (Fig. 2)。一方、発光量子収率 (PLQY) は著しく低下し (0.003)、量子化学計算からコアと Ver の間で電荷移動 (CT) 相互作用が生じていることが示唆された。そこで、超高速時間分解分光測定を行ったところ、Ver の導入により励起三重項状態の生成量は大きく変化しなかった一方で、りん光寿命が大きく減少したことから励起状態において超原子と Ver 間の電子移動が生じていることが示唆された。

1) Y. Shichibu, K. Suzuki, K. Konishi, *Nanoscale* **2012**, 4, 4125.

2) H. Hirai, S. Takano, T. Nakamura, T. Tsukuda, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 17889.

3) M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13519.

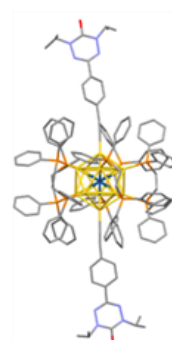


Fig. 1 [IrAu₁₂(dppe)₅Ver₂]⁺ の結晶構造

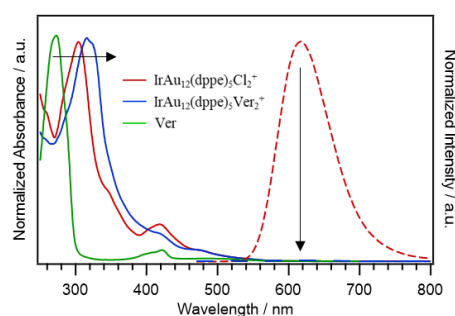


Fig. 2 [IrAu₁₂(dppe)₅Ver₂]⁺, [IrAu₁₂(dppe)₅Cl₂]⁺, Ver の吸収および発光スペクトル

非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体の電解酸化によって得られる分子性結晶の構造相転移

(兵庫県立大院理¹・東北大多元研²・北大電子研³・香川大創造工⁴・JASRI⁵・京大院エネルギー科学⁶・東工大物質理工学院⁷)

○望月理美¹・出倉駿²・高橋仁徳³・田原圭志朗⁴・中村唯我⁵・井上僚¹・

松本一彦⁶・芥川智行²・中村貴義³・森健彦⁷・吾郷友宏¹・久保和也¹

Structural Phase Transitions of Molecular Crystals Obtained by Electrochemical Oxidation of Unsymmetrical Palladium(II)-Dithiolene Complexes

(¹Graduate School of Science, University of Hyogo, ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, ³Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, ⁴Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, ⁵Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ⁶Fundamental Energy Science Department, Graduate School of Energy Science, Kyoto University, ⁷School of Material and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology) ○Satomi Mochizuki,¹ Shun Dekura,² Kiyonori Takahashi,³ Keishiro Tahara,⁴ Yuiga Nakamura,⁵ Ryo Inoue,¹ Kazuhiko Matsumoto,⁶ Tomoyuki Akutagawa,² Takayoshi Nakamura,³ Takehiko Mori,⁷ Tomohiro Agou,¹ Kazuya Kubo¹

An unsymmetrical palladium-dithiolene complex with a TTF moiety, [Pd(bpy)(etdt)] (**1**), provided six single crystals, [**1**](anion)_x (anion = BF₄⁻, ClO₄⁻, GaCl₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, TaF₆⁻; x = 0.38, 1, 2). The crystals, [**1**](anion) (anion = BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻), exhibited order-disorder type phase transitions. Measurements of temperature and frequency dependent dielectric responses of [**1**](PF₆) revealed slow relaxation processes through the phase transition.

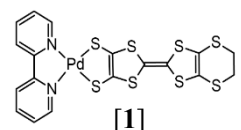
Keywords : Molecular conductor; Unsymmetrical complex; Palladium(II) complex; Dithiolene ligand; Structural phase transition

非対称型ジチオレン金属錯体は、分子性導体の好適な構成分子である¹。これまでに TTF 骨格をもつ非対称型パラジウム(II)錯体[Pd(bpy)(etdt)] (**1**)を電解酸化すると、種々の酸化数をもつ6種類の単結晶[**1**](anion)_x (anion = BF₄⁻, ClO₄⁻, GaCl₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, TaF₆⁻; x = 0.38, 1, 2)が得られることを報告した²。本研究ではこれらの結晶の構造相転移について構造や伝導度、誘電率から検討を行った。

[**1**](PF₆)は 300 K における晶系と空間群は単斜晶系・P2₁/mであった。エチレンジチオ部位には、ディスオーダーがみられた。93 K では、錯体 **1** のエチレンジチオ部位のディスオーダーが消失することによる秩序/無秩序型の結晶-結晶構造相転移がみられ、晶系と空間群が単斜晶系・P2₁となった。Fig. 1 に、[**1**](PF₆)の複素誘電率の温度および周波数依存性を示す。温度および周波数に依存した緩和過程がみられ、誘電率の虚部の温度変化から見積もった活性化エネルギーE_aは1.1×10⁻³ eVであった。この緩和過程は錯体 **1** のエチレンジチオ部位のディスオーダーが低温になるにつれて徐々に秩序化していく過程であることが示唆された。当日は、他の結晶の構造相転移についても議論する。

1) K. Kubo *et al.*, *Top. Organomet. Chem.* **2009**, 27, 35.

2) 望月理美ら、日本化学会第 104 回春季年会、A1441-3pm.



[1]

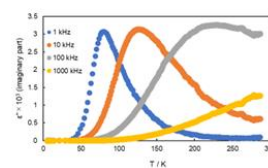


Fig. 1 Temperature and frequency dependent dielectric responses (imaginary part) of [**1**](PF₆).

Perovskite Nanocrystal Assembly Formation by π - π Stacking Interaction of Ligands

(¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University) ○ Aneesha SL¹, Takuya Okamoto^{1,2}, Vasudevanpillai Biju^{1,2}

Keywords: Lead halide perovskite, Exciton, Ligand exchange, Supercrystal, Superlattice

The assembly of lead halide perovskite nanocrystals (PNCs) into superlattices (PSL) and supercrystals (PSC) gains significant attention because such highly ordered NC assemblies enhance and modulate the optoelectronic properties of the PNCs.¹ However, the formation of PSLs and PSCs remains challenging and the correlation between their structures and photoluminescence (PL) properties has yet to be identified. Previously, we demonstrated PSC preparation by bidentate ligand exchange on PNCs.² In this study, we report the formation of cubic CsPbBr₃ PNC assemblies through a ligand exchange with anthracene-based ligands and π - π stacking interactions of the ligands (Fig. 1a).

We prepare oleic acid-capped cubic CsPbBr₃ PNCs (Fig. 1b) using the hot injection method. In parallel, we obtain anthracene-based ligands from 9-chloromethyl anthracenes and dicarboxylic acids. PSCs are prepared by the exchange of oleic acid with the anthracene-based ligands. PSCs are settled in two days after adding the anthracene-based ligands. The PSCs have been collected by centrifugation. The scanning transmission electron microscope (STEM) image of the PSC shows well-ordered PNCs without any lattice fusion (Fig. 1c). We discuss the structure and the exciton/carrier recombination processes of the PSCs.

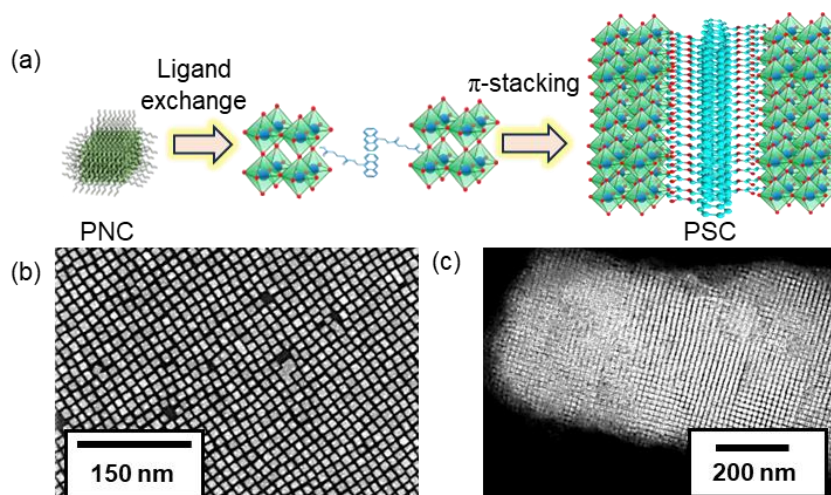


Fig. (1) A scheme of the PSC formation, (b, c) STEM images of (b) PNCs, and (c) a PSC.

1) Z. Liu, X. Qin, Q. Chen, T. Jiang, Q. Chen, X. Liu, *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2209279. 2) T. Okamoto, V. Biju, *Small*, **2023**, 19 (32), 2303496.