

アカデミックプログラム [ポスター] | 04. 物理化学—物性：ポスター

2025年3月27日(木) 10:00 ~ 11:30 ポスター会場B-2(新関西大学会館北棟 [1階] ホール)

[[PB]-2am] 04. 物理化学—物性

◆ 日本語

[[PB]-2am-04]

ゲルと溶液間の高分子鎖の分配：ゲルの網目構造が分配係数に与える影響

○宝居 治希¹、安田 傑¹、作道 直幸¹、酒井 崇匡¹ (1. 東大)

◆ 日本語

[[PB]-2am-05]

EDOT系オリゴマー伝導体における熱電効果

○永盛 寛之¹、中村 彌法¹、藤野 智子¹、今城 周作¹、小野塚 洸太²、森 初果¹ (1. 東大 物性研、2. 長岡高専)

◆ 日本語

[[PB]-2am-06]

超共役系化合物に基づく電荷移動錯体の電気伝導機構

○趙 旻赫¹、池田 美沙子²、内藤 俊雄² (1. 愛媛大 理、2. 愛媛大院 理工)

◆ 日本語

[[PB]-2am-07]

直線型金属錯イオンを用いた有機ディラック電子系関連物質の開発と構造

○山本 翔斗¹、平本 朔良²、船津 公輝²、内藤 俊雄^{2,3,4} (1. 愛媛大 理、2. 愛媛大院 理工、3. 愛媛大 GRC、4. 愛媛大 E-USE)

◆ 日本語

[[PB]-2am-08]

傾角反強磁性単一成分分子性導体における置換基修飾・元素置換による構造・物性への影響

○荒井 翔太¹、横森 創¹、松下 信之¹ (1. 立教大理)

◆ 日本語

[[PB]-2am-09]

芳香環に結合したエチル基が電荷移動を担う分子性金属の電気伝導の異方性評価

○池田 美沙子¹、佐々木 良城¹、藤川 佳乃¹、森 重樹²、小西 健介¹、小原 敬士¹、高瀬 雅祥¹、出倉 春彦³、内藤 俊雄^{1,2,3,4} (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大ADRES、3. 愛媛大GRC、4. 愛媛大RU: E-USE)

◆ 日本語

[[PB]-2am-10]

新規な光応答性分子磁性体・伝導体の開発を目指したフォトクロミック分子縮環金属ジチオレン錯体の合成

○若尾 海斗¹、横森 創¹、西村 涼¹、森本 正和¹、松下 信之¹ (1. 立教大理)

◆ 日本語

[[PB]-2am-11]

時間分解イメージングと数値シミュレーションによる熱活性化遅延蛍光材料中のnegative diffusionの検証

○米田 英範¹、五月女 光¹、保田 悠花²、奥村 亮祐²、伊都 将司¹、梶 弘典²、宮坂 博¹ (1. 大阪大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-12]

BaZrS₃合成における硫化度と光学特性の評価○岩田 あき¹、隈部 佳孝^{1,2}、立川 貴士^{1,2} (1. 神戸大院理、2. 神戸大分子フォト)

◆ 日本語

[[PB]-2am-13]

柔粘性イオン結晶に対する発光性白金(II)錯体のドーピングによる機能化の検討

○重田 泰宏¹、安藤 士雄馬²、水野 元博¹ (1. 金沢大学ナノマテリアル研究所、2. 金沢大学理工学域)

◆ 日本語

[[PB]-2am-14]

光励起後の特異的に遅い状態変化における電子状態と結晶構造の追跡

○西田 春音¹、株本 実果¹、中家 南帆²、内藤 俊雄^{2,3,4} (1. 愛媛大理、2. 愛媛大院理工、3. 愛媛大GRC、4. 愛媛大E-USE)

◆ 日本語

[[PB]-2am-15]

含窒素1,2'-ビナフチルの分光特性に対する窒素原子位置依存性

○後藤 海翔¹、濱本 信次¹、井口 真¹ (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-16]

9-ヒドロキシトリプチセンの置換基に依存したずれ応力効果

○徳久 一騎¹、大谷 優生子¹、服部 聖也¹、濱本 信次¹、井口 真¹、岩田 隆幸²、新藤 充² (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学大学院、2. 九大先導研)

◆ 日本語

[[PB]-2am-17]

キラルなDMEDT-DM-STF系導体の合成と物性

内藤 綾哉¹、藤崎 真広^{1,2}、○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

[[PB]-2am-18]

トランジスタとラマン分光測定を組み合わせた窒素ドーブ多孔質グラフェンの電子-フォノン相互作用の解明

○増部 舜也¹、末吉 隼¹、田邊 洋一²、鄭 サムエル¹、伊藤 良一¹ (1. 筑波大学、2. 岡山理科大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-19]

キラルアルキル鎖を有する銅フタロシアニンの合成とその薄膜の磁気キラル二色性

○山口 慶志¹、石井 諒¹、村田 慧¹、石井 和之¹ (1. 東大生研)

◆ 日本語

[[PB]-2am-20]

α置換したβ-ジケトンフッ化ホウ素錯体の光物理特性

○藤本 悠史¹、齋藤 美咲²、伊藤 冬樹^{1,2} (1. 信州大院総合理工、2. 信州大教育)

◆ 英語

[[PB]-2am-21]

Molecular Interactions in Cumene + Alkan-1-ol Binary Mixtures: Viscometric, Spectroscopic, and DFT Analysis

○Ismail M.M. Rahman¹, M. Maruf Hasan², M. Ashraful Amin², M. Mehedi Hasan Rocky³, Abul Fazal M. Sanaulah², M. Ashraf Uddin² (1. Fukushima University, Japan, 2. University of Chittagong, Bangladesh, 3. Kanazawa University, Japan)

◆ 日本語

[[PB]-2am-22]

フーリエ面イメージングによる共振器強結合下にある π 共役分子集合体の光物性評価

○荒川 由多可¹、五月女 光¹、平井 健二²、雲林院 宏²、伊都 将司¹ (1. 大阪大学、2. 北海道大学)

◆ 日本語

[[PB]-2am-23]

イミダゾールをインターカレートした α -リン酸ジルコニウムのプロトン伝導性と局所構造

○土田 優希¹、重田 泰宏^{2,3}、栗原 拓也²、雨森 翔悟^{2,3}、井田 朋智²、水野 元博^{2,3} (1. 金沢大学理工、2. 金沢大学院自然、3. 金沢大学ナノマテリアル研究所)

◆ 日本語

[[PB]-2am-24]

シクロデキストリンとスピロピラン誘導体を用いた共増感型色素太陽電池の作製と評価-SQ2/SPNO2系-

○江島 隆平¹、原 道寛¹、大野 馨大朗¹ (1. 福井工業大学)

◆ 英語

[[PB]-2am-25]

Synthesis and Photophysical Properties of Assymetric Bithiazoyl-Based Diarylethenes: A Potential Ligand for Metal Complex-Based Smart Catalysts

○Mark Lester Gallego Viendo¹, Lucie Jarrige², Tsuyoshi Kawai¹, Marine Louis³ (1. Nara Institute of Science and Technology, 2. University of Rennes, 3. Tokyo University of Agriculture and Technology)

◆ 英語

[[PB]-2am-26]

長期蓄熱セラミクス λ -Ti₃O₅の温度および圧力誘起相転移における金属置換効果

○大竹 登夢¹、吉清 まりえ¹、大越 慎一¹ (1. 東京大学)

ゲルと溶液間的高分子鎖の分配：ゲルの網目構造が分配係数に与える影響

(東大院工¹) ○宝居 治希¹・安田 傑¹・作道 直幸¹・酒井 崇匡¹

Polymer Partitioning Between Solution and Gel: Influence of Gel Network Structures on Partition Coefficients (¹*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Haruki Takarai,¹ Takashi Yasuda,¹ Naoyuki Sakumichi,¹ Takamasa Sakai¹

The partitioning of substances between two phases is fundamental in separation and purification processes. The partition coefficient, defined as the ratio of solute concentrations in two phases, is determined by the standard chemical potential difference in ideal solutions. However, the influence of porous media's structural features on partitioning remains unclear. This study systematically measured the partition coefficients between tetra-poly (ethylene glycol) (tetra-PEG) hydrogels with homogeneous network and linear-PEG solutions. Solute concentration in the gel was calculated from swelling degrees and validated by dry weight measurements. The partition coefficients were found to depend on the ratio between the radius of gyration of the polymer chain and the mesh size of the polymer network.

Keywords : Polymer Network; Partition Coefficient; Mesh Size; Porous Media; Hydrogel

物質の二相間分配は分離・精製プロセスにおいて基礎となる現象である。相間の溶質濃度比で定義される分配係数は、理想溶液間では各相における溶質の標準化学ポテンシャル差により決定される。しかし、多孔質媒体の持つ立体構造が分配に与える影響は十分に研究されていない¹⁾。特に、ポリマーゲルなどに代表される3次元の高分子網目構造が分配に与える影響は解明されていなかった。

本研究では均一な網目構造を持つテトラ-ポリ(エチレングリコール)(tetra-PEG)ハイドロゲル²⁾と、直鎖 PEG 水溶液(分子量 5,000-20,000、分子量分布 $M_w/M_n < 1.05$ 、濃度 10-120 g/L)との分配係数を測定した。ゲル内部の溶質濃度は膨潤度により決定し、ゲルの乾燥重量を測定することで確認した。その結果、ゲル/高分子溶液間の分配係数の対数値は高分子鎖の慣性半径とゲルの網目サイズの比の2乗に比例することを見出した。さらに、異なる化学種としてポリ(ビニルピロリドン)(PVP)についても同様の測定を行い、分配係数に関して普遍的な法則が成り立つかどうか調べた。

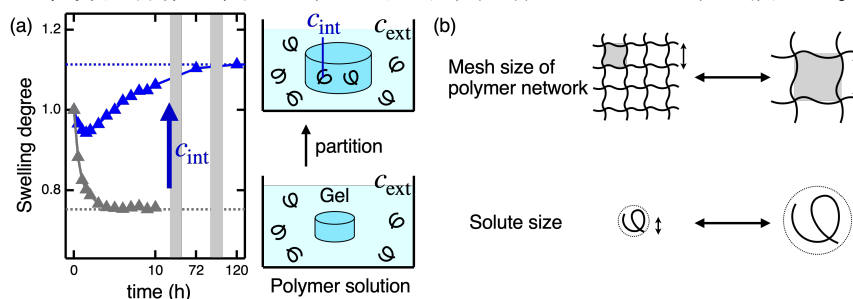


Figure (a) Partition of solutes into gels. (b) Mesh size of polymer network and solute size.

1) I. Teraoka, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21, 89. 2) T. Sakai *et al.*, *Macromolecules* **2008**, 41, 5379.

EDOT 系オリゴマー伝導体における熱電効果

(東大物性研¹・長岡高専²) ○永盛 寛之¹・中村 彌法¹・藤野 智子¹・今城 周作¹・小野塚 洸太²・森 初果¹

Thermoelectric Effect of EDOT-based Oligomeric Conductors (¹*Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*, ²*Department of Materials Engineering, Nagaoka National College of Technology*) ○Hiroyuki Nagamori,¹ Mihou Nakamura,¹ Tomoko Fujino,¹ Shusaku Imajo¹, Kota Onozuka², Hatsumi Mori¹

The Seebeck effect is a phenomenon in which a temperature gradient causes a thermoelectric effect, and is useful not only for clarifying the electronic structure of materials, but also investigating thermoelectric effect for energy harvesting. Moreover, the trade-off relation between electrical conductivity and Seebeck coefficient makes it difficult to design thermoelectric materials. The conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), has high electrical conductivity and thermoelectric properties, but its origin is unknown owing to structural and electronic disorder. In this study, we focus on EDOT-based oligomeric conductors modeled of doped PEDOT, systematically investigate their Seebeck coefficient, and consider their potential as thermoelectric conversion on the Mott insulating dimer salt,¹⁾ the semiconducting trimer salts [(OSO-2SMe)·Br_{1.3}(solv.)²⁾ (Fig. 1), (OSO-2SeMe)·(BF₄)_{1.4}(solv.)³⁾], and the metallic tetramer salt 4PS·(PF₆)_{1.2}(solv.)_m.⁴⁾ As a result, the trimer salt exhibited remarkable thermoelectric properties.

Keywords : Molecular Conductor; Seebeck Effect; Oligomer; PEDOT:PSS

Seebeck 効果は温度勾配により熱起電力が生じる現象であり、物質の電子構造を調べる際に有用である。また熱電変換としてエネルギーハーベスティングを調べる手法としても知られている。一方、電気伝導度と Seebeck 係数はトレードオフの関係にあり、熱電材料の設計は困難とされている。その中で導電性高分子として利用されている PEDOT:PSS は高い電気伝導度と熱電特性を有しているが、その起源は不明である。

本研究ではドーパ型 PEDOT をモデルとした EDOT 系オリゴマー伝導体に着目し、Seebeck 係数の温度依存性を系統的に調査することで、電子構造と熱電特性の相関を明らかにし、熱電変換材料としての可能性を検討している。具体的には、モット絶縁体となる 2 量体塩¹⁾に加え、良導性半導体の 3 量体塩(OSO-2SMe)·Br_{1.3}(solv.) (Fig. 1),²⁾ (OSO-2SeMe)·(BF₄)_{1.4}(solv.)³⁾ および室温以上で金属状態を示す 4 量体塩 4PS·(PF₆)_{1.2}(solv.)_m⁴⁾における Seebeck 係数の温度依存性を調べた。その結果、特に 3 量体(OSO-2SMe)·Br_{1.3}(solv.)²⁾が顕著な熱電特性を有することが明らかになったので報告する。

1) R. Kameyama *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 6696. 2) 藤野智子ほか, 日本化学会第 103 春季年会, 3) 小野塚洸太ほか, 日本化学会第 104 春季年会. 4) K. Onozuka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 15152.

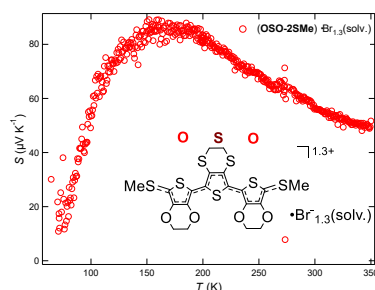


Fig.1 (OSO-2SMe)·Br_{1.3}(solv.)²⁾における Seebeck 係数の温度依存性

Conduction Mechanism of Charge-Transfer Complexes Based on Hyperconjugated Compounds

(¹Faculty of Science, Ehime University, ²Graduate School of Science and Engineering, Ehime University) ○MinHyuk Cho ¹, Misako Ikeda ², Toshio Naito ²

Keywords: Metal-Insulator transitions; σ - π hybrid orbitals; Electron spin resonance(ESR); Electrical resistivity measurements; Quantum chemistry calculations

Recently, we synthesized a charge-transfer complex (EtHAC)₂I₃ to realize a three-dimensional metallic band structure based on the non-planar hyperconjugated molecule EtHAC.¹ Despite the nearly identical lattice constants, some of the single crystals of the complex exhibited non-metallic behavior. This study explores what makes such qualitative differences in the electrical properties. Regarding the angular-dependence of linewidths (Γ) in electron spin resonance (ESR), the insulating crystals exhibit different angular-dependences depending on the rotation axes, while the metallic crystals exhibit quantitatively similar angular-dependence irrespective of the rotation axes (**Fig. 1**). These observations suggest that the metallic carriers in (EtHAC)₂I₃ possess a three-dimensional character.²

The electrical resistivity measurements provide further evidence for the distinction between metallic and non-metallic behavior based on the anisotropy in the ESR spectra. Anomalies attributed to the ethyl group disorder, often observed around 200 K, were interpreted as phenomena independent of the metallic properties of the sample. Insulating samples exhibited steeply increasing resistivity below 200 K, while metallic samples exhibited unusually low resistivity with small temperature dependence (**Fig. 2**). This contrast suggests a fundamental shift in the conduction mechanism occurring around 200 K. Additionally, the non-metallic samples exhibited ESR spectra that appear to be characteristic of a charge-ordering phase transition, which is thought to be associated with a metal-insulator transition. We further investigate the overall conduction mechanism paying particular attention to the behavior around 200 K.

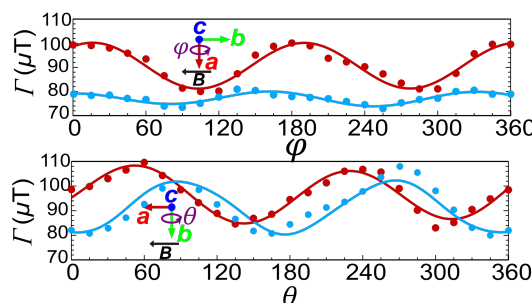


Fig 1. Magnetic field(B)-angular-dependence of ESR linewidths in metallic and insulating single crystals of (EtHAC)₂I₃ (Red: Metal, Blue: Insulator)

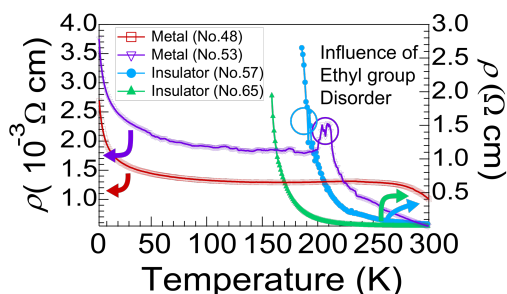


Fig 2. Temperature dependence of electrical resistivities of metallic and insulating (EtHAC)₂I₃

1) Y. Sasaki *et al.*, *Molecules*, **2020**, 25.11: 2486.

2) M. Ikeda *et al.*, Submitted

直線型金属錯イオンを用いた有機ディラック電子系関連物質の開発と構造

(愛媛大理¹・愛媛大院理工²・愛媛大 GRC³・愛媛大 E-USE⁴) ○山本翔斗¹・平本朔良²・船津公輝²・内藤俊雄^{2,3,4}

Development and structures of organic Dirac electron related systems with linear-metal-complex ions (¹*Faculty of Science, Ehime University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*, ³*GRC, Ehime University*, ⁴*E-USE, Ehime University*) ○ Shoma Yamamoto¹, Sakura Hiramoto², Koki Funatsu², Toshio Naito^{2,3,4}

The organic charge transfer complex α -ET₂I₃ (Fig. 1a) has a characteristic band structure in which the conical valence and conduction bands are in contact with each other at their apexes, and is known as an organic Dirac electron system (ODES)¹⁾. The bands are formed by both ET and I₃²⁻. However, it is not known whether ODES can be formed exclusively by organic molecules. Therefore, we synthesized charge transfer complexes of BETS (Fig. 1a) with linear-metal-complex anions MX₂⁻ (M = Au, etc., X = Cl, Br, etc.), which were expected to produce ODESS. In the obtained materials BETS₂MX₂, the organic (BETS) and inorganic (MX₂⁻) species form α - (Fig. 1b) and α' -type (Fig. 1c) arrangements, respectively. The α and α' -type arrangements produce different types of ODES from each other. An extended Hückel calculation showed that the conical bands were in contact with each other at their apexes, implying that BETS dominates the band structure. Our result shows a possibility that ODES can be formed exclusively by organic molecules.

Keywords : BETS; linear metal-complex ions; Dirac electron systems; X-ray crystallography; band calculation

有機電荷移動錯体である α -ET₂I₃(Fig. 1a)は、円錐型の価電子バンドと伝導バンドが頂点で接する特徴的なバンド構造を持ち、有機ディラック電子系(ODES)と呼ばれている¹⁾。そしてそのバンドを形成しているのは、ET と I₃²⁻の両方である²⁾。しかし、有機分子のみでも ODES を形成できるのかは知られていない。そこで、そうした電子系の期待できる BETS(Fig. 1a)と直線型金属錯イオン MX₂⁻(M = Au, etc., X = Cl, Br, etc.)との電荷移動錯体を合成し、その結晶構造と電子構造を調べた。得られた物質 BETS₂MX₂は、有機分子 BETS が α 型の配列(Fig. 1b)となり、無機イオン MX₂⁻が α' 型という別の ODES を与える配列となった(Fig. 1c)。拡張ヒュッケル法による計算では円錐型のバンドどうしが頂点で接する α 型特有のバンド構造であることがわかった。つまり、有機分子のみでも ODES を実現できる可能性がある。

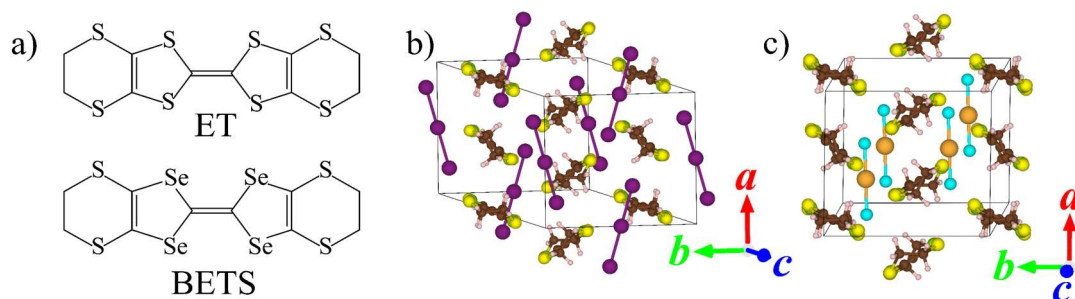


Fig. 1. a) Molecular structures of ET and BETS. Crystal structures of b) α -BETS₂I₃ and c) BETS₂AuCl₂.

1) K. Kajita, *et al*, *JPSJ*, **2014**, 83, 072002. 2) R. Oka, *et al*, *Mater. Adv.*, **2024**, 5, 1492—1501.

傾角反強磁性単一成分分子性導体における置換基修飾・元素置換による構造・物性への影響

(立教大理) ○荒井翔太・横森創・松下信之

Effects of substituent modification and element substitution on structures and physical properties in canted antiferromagnetic single-component molecular conductors (College of Science, Rikkyo University) ○Shota Arai, So Yokomori, Nobuyuki Matsushita

Canted antiferromagnetism (CAF) showing spontaneous magnetization is rare in especially molecular conductors, and thus its structure-property relationships have not been revealed in molecular materials with $S=1/2$. In our previous works, a family of alkoxybenzene-fused Au dithiolene complex crystals exhibiting CAF have been found. In this study, in order to investigate effects of substituent modification and element substitution, several kinds of new neutral radical gold dithiolene complexes have been synthesized. In this presentation, the changes in structures and physical properties will be reported.

Keywords : Metal dithiolene complex; Single-component molecular crystal; Canted antiferromagnetism; Single crystal

傾角反強磁性とは反強磁性的磁気秩序を持つにも関わらず強磁性的磁気挙動を示す特異な磁性である。特に π 電子非局在系分子性導体では傾角反強磁性を示す例はわずかであり^(1,2)、その構造物性相関に関する系統的研究は行われていない。こうしたなか、我々はジエトキシベンゼン縮環 Au ジチオレン錯体 (**Au4OEt**, 図 1(a))とその類縁体が 2 次元ヘリンボーン構造を取り、傾角反強磁性を示すことを見出した。そこで本研究では、さらなるアルコキシ基の修飾による構造・物性への影響の解明を目的とし、アルキル鎖長を変調した新規 Au ジチオレン錯体の合成、物性測定を行った。

3 種の錯体について結晶化に成功し、**Au2OMe2OEt** では板状結晶、**Au4OHex** では針状結晶、**Au2OPr2OBu** ではその両方の結晶が得られた。XRD 測定から板状結晶は 2 次元ヘリンボーン構造(図 1(b))、針状結晶は 1 次元 π - π スタッキング構造(図 1(c))を持つことがわかった。磁化率測定の結果、2 次元構造を有する **Au2OPr2OBu** の結晶は傾角反強磁性体と示唆されたのに対し、1 次元構造を有する **Au4OHex** の結晶は傾角反強磁性相への転移が消失することが明らかとなった。発表ではその詳細な物性・構造との関連について報告する。

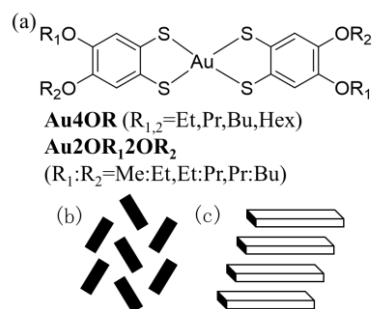


図 1 (a)アルコキシベンゼン縮環 Au ジチオレン錯体の構造
 (b)2 次元ヘリンボーン構造の模式図
 (c)1 次元 π - π スタッキング構造の模式図

(1) X. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2264. (2) R.Ishikawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2018**, 87, 064701.

芳香環に結合したエチル基が電荷移動を担う分子性金属の電気伝導の異方性評価

(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²・愛媛大 GRC³・愛媛大 RU: E-USE⁴) ○池田 美沙子¹・佐々木 良城¹・藤川 佳乃¹・森 重樹²・小西 健介¹・小原 敬士¹・高瀬 雅祥¹・出倉 春彦³・内藤 俊雄^{1,2,3,4}

Anisotropy Evaluation of Electrical Conduction in Molecular Metal Based on Charge Transfer Involving Ethyl Groups Surrounding Fused Aromatic Rings (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University, ³Geodynamics Research Center (GRC), Ehime University, ⁴Research Unit for Materials Development for Efficient Utilization and Storage of Energy (E-USE)) ○Misako Ikeda,¹ Yoshiki Sasaki,¹ Yoshino Fujikawa,¹ Shigeki Mori,² Kensuke Konishi,¹ Keishi Ohara,¹ Masayoshi Takase,¹ Haruhiko Dekura,³ Toshio Naito^{1,2,3,4}

Most molecular conductors are based on interactions between planar π -conjugated molecules. However, the new molecule EtHAC (Decaethylhexapyrrolohexaazacoronene) (Fig. 1)¹⁾ forms hyperconjugated systems including ethyl groups. The charge-transfer complex (EtHAC)₂I₃ consists of EtHAC^{0.5+} and I₃⁻. It exhibits three-dimensional metallic properties with intermolecular interactions via the ethyl groups.²⁾ In this study, we performed the X-ray structural analyses, DFT band calculations, and measurements of anisotropy in electron spin resonance (ESR) and electrical resistivities. Based on the results, the material exhibits three-dimensional metallic properties. For example, the ratio between the resistivities along the *a*-, *b*-, and *c*-axes is $\rho_a : \rho_b : \rho_c = 1 : 25 - 60 : 20 - 40$. The *a*-axis is parallel to the EtHAC columns. It means that the ethyl groups are involved in the conduction pathways. We will also discuss the interactions between ethyl groups and I₃ anions associated with the anisotropy of electrical conduction.

Keywords : Organic Conductors; Electrical Conductivity; First-principles Calculations

従来の分子性導体は、平面分子に広がる π 共役系を介する電荷移動相互作用により低次元の金属的伝導性を発現するものが大半であった。一方、縮環した芳香環周縁に 10 個のエチル基を持つ有機分子 EtHAC (Decaethylhexapyrrolohexaazacoronene) (Fig. 1)¹⁾ は芳香環からエチル基末端まで広がる超共役系をもつ。EtHAC^{0.5+}ラジカルカチオンと I₃⁻アニオンから構成される電荷移動錯体(EtHAC)₂I₃ は、EtHAC のエチル基を介する電荷移動相互作用により、三次元金属的伝導性を発現する²⁾。

本研究では、(EtHAC)₂I₃ について X 線構造解析、密度汎関数理論に基づく第一原理バンド計算、及び電子スピン共鳴(ESR)と電気抵抗率に関する異方性の測定を行った。ESR の角度依存性と計算結果のフェルミ面はこの物質が三次元金属であることを支持する。また、*a*, *b*, *c* 軸方向の電気抵抗率の比は $\rho_a : \rho_b : \rho_c = 1 : 25 - 60 : 20 - 40$ であり、比較的小さな異方性を示した。これは EtHAC 積層方向(*a* 軸方向)の伝導に加えて、隣接する EtHAC のエチル基間の電荷移動相互作用が伝導に関与していることを裏付ける結果である。発表では伝導の異方性及びエチル基とヨウ素の電子状態に注目して議論する。

1) Y. Sasaki *et.al*, *molecules*, **2020**, 25, 2486. 2) M. Ikeda *et.al*, submitted.

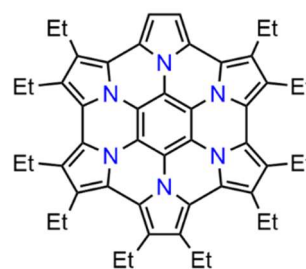


Fig. 1 : Structure of EtHAC.

新規な光応答性分子磁性体・伝導体の開発を目指したフォトクロミック分子縮環金属ジチオレン錯体の合成

(立教大理) ○若尾 海斗・横森 創・西村 涼・森本 正和・松下 信之

Synthesis of photochromic molecule-fused metal dithiolene complexes for the development of novel photoresponsive molecular magnets/conductors (*College of Science, Rikkyo University*)

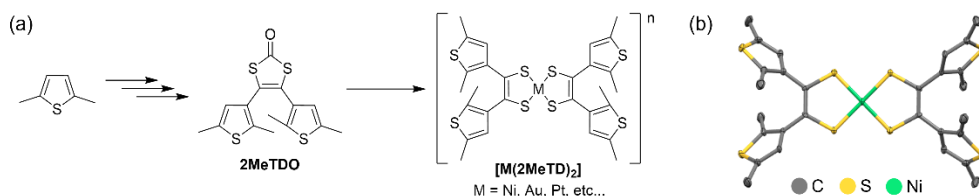
○Kaito Wakao, So Yokomori, Ryo Nishimura, Masakazu Morimoto, Nobuyuki Matsushita

Metal dithiolene complexes have been developed to exhibit various physical properties such as magnetism and electrical conductivity, and their external-stimuli responsivities (e.g., temperature and pressure) in the solid states. However, there are few reports of photoresponsive molecular conductors/magnets based on metal dithiolene complexes. Based on the background, we focused on diarylethene, which shows photochromic properties even in the crystal layer and is expected to show significant property modulation with the change in conjugation length before and after photoisomerization. In this presentation, crystal structures and properties of newly synthesized $[M(2MeTD)_2]$ ($M=Ni, Au, Pt, \text{etc.}$) complexes will be reported.

Keywords : Metal Dithiolene Complex, Single Crystal, Photochromic Molecule

金属ジチオレン錯体は、固体状態で磁性や電気伝導性など様々な物性を示すことで知られる酸化還元活性な金属錯体である。この錯体からなる結晶では、その電子物性を熱や圧力などの外部刺激によって変調・制御可能な例が多く報告されているものの、光に応答する報告例は限られている⁽¹⁾。そこで我々は、結晶層でもフォトクロミック特性を示し、光異性化前後での共役長の変化に伴った有意な物性変調が期待できるジアリールエテンに着目した⁽²⁾。本研究では、ジアリールエテンを縮環した新規金属ジチオレン錯体の合成および新たな光応答性分子の開拓を試みた。

まず、下図 a に示したように配位子前駆体 2MeTDO を合成したのち、複数種のジアリールエテン縮環金属錯体 $[M(2MeTD)_2]$ ($M=Ni, Au, Pt, \text{etc.}$) の合成および単結晶化を行った。現在、中心に Ni を用いた中性錯体の合成、単結晶化に成功している。この錯体は結晶中で図 b のような分子構造であり、ジアリールエテン部位が光異性化する経験則を満たしていた⁽²⁾が、溶液中、結晶中ともに紫外光 (365 nm) 照射による色変化は観測されなかった。発表では、その他各種金属錯体の合成、結晶構造、およびその基礎物性について報告する予定である。



(a) $[M(2MeTD)_2]$ の合成経路 (b) $[Ni(2MeTD)_2]$ の結晶構造

1) A. Kobayashi *et al.*, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243; R. Kato, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5319.

2) M. Irie *et al.*, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174.

時間分解イメージングと数値シミュレーションによる熱活性化遅延蛍光材料中の negative diffusion の検証

(大阪大学¹・京都大学²) ○米田英範¹・五月女 光¹・保田悠花²・奥村亮祐²・伊都将司¹・梶 弘典²・宮坂 博¹

Verifying Negative Exciton Diffusion in a Thermally Activated Delayed Fluorescence Material with Time-Resolved Imaging and Numerical Simulation (¹Osaka University, ²Kyoto University) Hidenori Yoneda,¹ Hikaru Sotome,¹ Yuka Yasuda,² Ryosuke Okumura,² Syoji Ito,¹ Hironori Kaji,² Hiroshi Miyasaka¹

Spatiotemporal diffusion of excitons and charge carriers plays a crucial role in photo-energy conversion systems such as solar cells and light emitting devices. In the present work, using time-resolved fluorescence imaging, we evaluated diffusion dynamics of singlet and triplet excitons in MA-TA crystals, which is one of thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials. The mean square displacement (MSD) of excitons in the MA-TA crystals increased with time upto 50 ns from photoexcitation, then it showed a partial decrease after 50 ns. This result implies the negative diffusion of the excitons: the excitons were spatially concentrated in the center of the photoexcitation spot, which was verified with numerical simulations on the exciton diffusion.

Keywords; *Thermally Activated Delayed Fluorescence, Exciton Diffusion, Time-Resolved Imaging, Numerical Simulation, Heterogeneity*

熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料は、電荷再結合によって生成される三重項励起子を効率的に活用することで、原理的に 100% の内部量子効率を達成可能な次世代型発光材料として注目されている。これらの材料における励起子や電荷キャリアの時空間的拡散挙動は、光電変換効率を左右する重要な因子である。本研究では、TADF 分子である MA-TA (Fig. 1a) の結晶中における一重項および三重項励起子の拡散挙動を時間分解蛍光イメージングを用いて評価した。その結果、光励起後、数十ナノ秒の時間スケールでは、励起子は時間とともに光照射スポットから外部に拡散する様子が観測された (Fig. 1b)。一方興味深いことに、50 ns 以降では励起子の空間分布幅を示す平均二乗変位 (MSD) が減少に転じた (Fig. 1c)。この現象は、励起子が高濃度の高い方向に濃縮される negative diffusion に対応し、数値シミュレーションによっても再現された。発表では、この negative diffusion の発現機構について詳細に議論する。

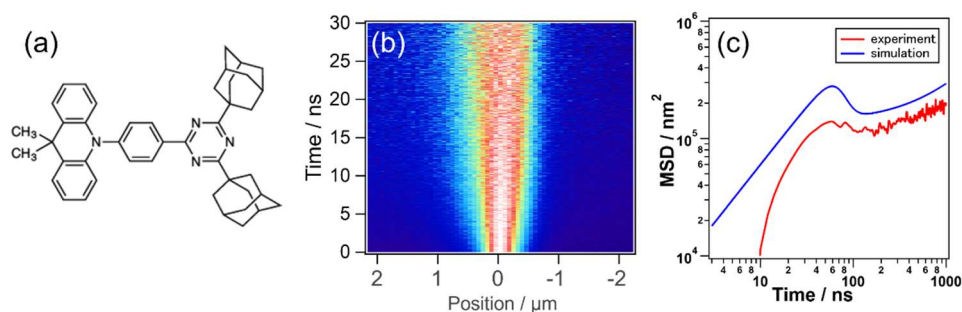


Fig. 1. (a) Chemical structure of MA-TA. (b) Exciton distribution in a MA-TA crystal plotted as functions of position and time in nanosecond time scale. (c) Time evolutions of mean square displacement of singlet excitons obtained from the experiment and simulation.

BaZrS₃ 合成における硫化度と光学特性の評価

(神戸大院理¹・神戸大分子フォト²) ○岩田 あき¹・隈部 佳孝^{1,2}・立川 貴士^{1,2}
 Characterization of the degree of sulfurization and optical properties in BaZrS₃ synthesis
 (¹Grad. Sch. of Sci., Kobe Univ., ²Mol. Photosci. Res. Center, Kobe Univ.) ○Aki Iwata,¹
 Yoshitaka Kumabe,^{1,2} Takashi Tachikawa^{1,2}

BaZrS₃, one of the chalcogenide perovskites, is expected to be a promising new optoelectronic material owing to its strong absorption in the visible-light region, non-toxicity, and superior stability against heat and moisture compared to halide perovskites [1]. In this study, BaZrO₃ obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis was sulfurized by heating at high temperature under CS₂ gas flow using a tube furnace. The products were characterized by powder XRD, XRF, and SEM-EDX. Single-particle photoluminescence (PL) observations were also conducted using fluorescence microscopy.

BaZrO₃ was sulfurized at 1050 °C for 1 or 4 hours. The XRD pattern matched the reference, confirming BaZrS₃ as the main component. Additionally, the peak intensity of the byproduct ZrO₂ decreased with increasing reaction time (Figure 1). Single-particle PL observations in air under 488 nm laser irradiation showed that the peak width of the PL spectrum narrowed, and the intensity increased with increasing reaction time (Figure 2).

Keywords : perovskite; optoelectronics material; photoluminescence

カルコゲナイドペロブスカイトの一種である BaZrS₃ は、可視光を吸収し、無毒で、ハライドペロブスカイトと比較して熱や湿気に対する安定性が高いことから、新たな光機能性材料として注目されている¹⁾。本研究では、BaZrO₃ を管状焼成炉内で、CS₂ ガスフロー下で高温加熱することにより硫化した。生成物について、粉末 XRD、XRF、SEM-EDX などによる物性評価と、蛍光顕微鏡を用いた単一粒子発光観測を行った。

BaZrO₃ を 1050 °C で 1 時間または 4 時間硫化した。XRD パターンがデータベースと一致したことから、BaZrS₃ が主生成物であることがわかった。また、硫化時間の増加により副生成物である ZrO₂ のピーク強度が減少した (Figure 1)。大気中、488 nm のレーザー照射下の単一粒子発光観測から、硫化時間が長いほど発光スペクトルのピーク幅が狭く、また、発光強度が増加することがわかった (Figure 2)。これらの結果から、硫化の程度が欠陥の形成やキャリアダイナミクスに影響を及ぼすことが考えられる。

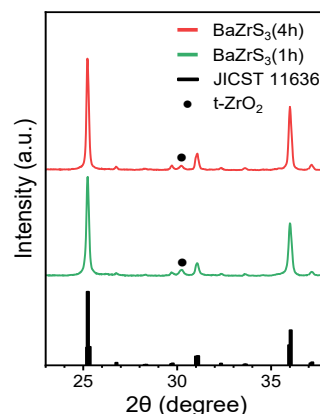


Figure 1. XRD patterns of BaZrS₃.

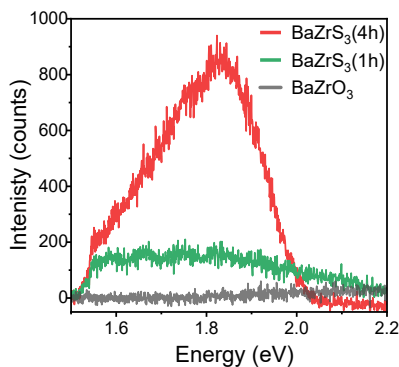


Figure 2. PL spectra of BaZrS₃.

1) A. Swarnkar et al., *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 565.

柔粘性イオン結晶に対する発光性白金(II)錯体のドーピングによる機能化の検討

(金沢大ナノマリ¹・金沢大理工²) ○重田 泰宏¹・安藤 士雄馬²・水野 元博¹

Functionalization of ionic plastic crystal by doping of luminescent Pt(II) complex (¹NanoMaterials Research Institute, Kanazawa University, ²College of Science and Engineering, Kanazawa University) ○Yasuhiro Shigeta,¹ Shuma Ando,² Motohiro Mizuno¹

Plastic crystalline phases are mesophase with plasticity, therefore, materials with this phase (plastic crystal) could be potentially utilized as flexible devices. However, due to the requirement for the specific molecular structure (shape) to exhibit plastic crystalline phase, the function of plastic crystals is limited. In this work, we have examined to endow luminescence property to plastic crystal by doping of luminescent Pt(II) complex.

DSC curves of (Pip₁₄)PF₆ (Pip₁₄ = 1-methyl-1-butylpiperidinium; plastic crystal) and its composite with (Pip₁₄)[Pt(CN)₂(ppy)] (ppy = 2-phenylpyridinato) were shown in Fig. 1. The pure plastic crystal showed two endothermic peaks, which could be assigned to crystal phase to plastic crystal phase transition and melting point, respectively. The composite showed crystal to plastic crystal phase transition at similar temperature to the pure plastic crystal. However, the melting point of composite was obviously lower than that of pure plastic crystal. This is probably due to the existence of Pt(II) complex destabilized the plastic crystal phase.

Keywords : Plastic crystal, Pt(II) complex, doping

柔粘性結晶相は固液中間相とも呼ばれ、柔らかく可塑性をもつことからフレキシブルなデバイスへの応用可能性がある。しかしながら、柔粘性結晶相の発現には分子形状に制限があるため、この相を示す化合物(柔粘性結晶)の機能化例は限られている。本研究では、柔粘性結晶を機能化する方法として機能性化合物のドーピングを考えた。実際、柔粘性結晶にイオン性化合物をドーピングすることで、電気伝導率を向上させた報告例は数多くある。一方その他の物性については未開拓であり、複合体の知見には乏しい。本発表では機能として発光性を選択し、発光性白金(II)錯体を添加して得られる複合体と単体それぞれの相挙動や発光性の違いについて調べたので報告する。

Fig.1 に DSC 測定の結果を示す。柔粘性結晶相を示す(Pip₁₄)PF₆ 単体は 53 °C 及び 77 °C に二つの熱異常を示し、文献¹および観察結果から、53 °C 以上で柔粘性結晶相を、77 °C 以上で液相をとることが確認された。一方、白金(II)錯体(Pip₁₄)[Pt(CN)₂(ppy)]存在下で測定すると、固相-柔粘性結晶相の転移温度は単体と同程度であった一方で、液相への転移温度は 62 °C と明確に低い温度へと変化した。これは、柔粘性結晶相への転移に伴って取り込まれた白金(II)錯体の存在によって、柔粘性結晶相が不安定になったためと考えられる。

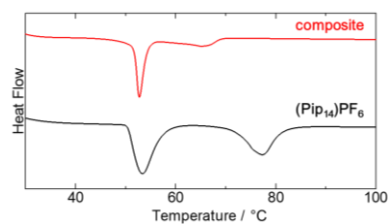


Fig.1 柔粘性結晶(黒)及び複合体(赤)の DSC 曲線

- 1) K. Nishikawa, K. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 931-937.

光励起後の特異的に遅い状態変化における電子状態と結晶構造の追跡

(愛媛大理¹・愛媛大院理工²・愛媛大 GRC³・愛媛大 E-USE⁴) ○西田 春音¹・株本 実果¹・中家 南帆²・内藤 俊雄^{2,3,4}

Electronic states and crystal structures in uniquely slow changes after photoexcitation (¹ Faculty of Science, Ehime University, ² Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ³ Geodynamics Research Center, Ehime University, ⁴ Research Unit for Materials Development for Efficient Utilization and Storage of Energy (E-USE), Ehime University) ○ Harune Nishida,¹ Mika Kabumoto,¹ Minaho Nakaie,² Toshio Naito^{2,3,4}

As photoexcitation and subsequent relaxation processes proceed rapidly, it was difficult to observe them directly. However, by using the material exhibiting uniquely slow processes after photoirradiation, the processes can be observed as if they are in steady states. Then the mechanisms of various photochemical processes can be elucidated. BPY[Au(dmit)₂]₂¹⁾ and MV[Au(dmit)₂]₂²⁾ are reported as such materials. In this study, we observed the electronic states and crystal structures of an additional example of such materials, MV[Ni(dmit)₂]₂³⁾. Observation of the core electronic states using X-ray photoelectron spectroscopy, they achieved steady states different from that before irradiation (Fig. 1, $t \geq 400$ h). The crystal structure exhibited changes in the lattice constants and volume (Fig. 2, $t \geq 534$ h). By slightly making unstable their energy levels and structures, a part of the photon energy received is retained in the molecular crystals.

Keywords : real-time observation; XPS; single-crystal X-ray structure analysis; DFT; metal-dithiolene complexes

光励起とその後の緩和過程は通常迅速に進行するため、直接観測するのは困難だった。しかし、光応答が特異的に遅い物質を用いれば、その過程を定常状態の様に観測することが可能になり、様々な光化学過程の機構を明らかにできる。このような物質として、BPY[Au(dmit)₂]₂¹⁾やMV[Au(dmit)₂]₂²⁾が報告されている。本研究では、同様の応答が期待できるMV[Ni(dmit)₂]₂³⁾を用いて、光照射後の電子状態と結晶構造を観測した。X線光電子分光で内殻の電子状態を観測すると、約400時間後に照射前の状態とは別の定常状態を示し、照射前の状態には戻らなかった (Fig. 1)。結晶構造に関しては、格子定数や体積が534時間以降で明確に変化した (Fig. 2)。エネルギー準位や構造をわずかに不安定化させ、そのまま準安定状態として留まることで、受光したエネルギーの一部を保持していると考えられる。

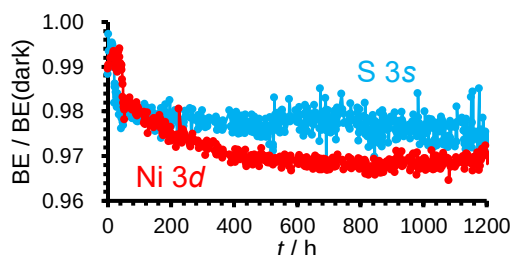


Fig. 1: Changes in the binding energy of Ni 3d and S 3s orbitals after UV irradiation for 162 min. The values of BE are normalized by the values before UV irradiation (dark). The time when irradiation was stopped was defined as 0 h.

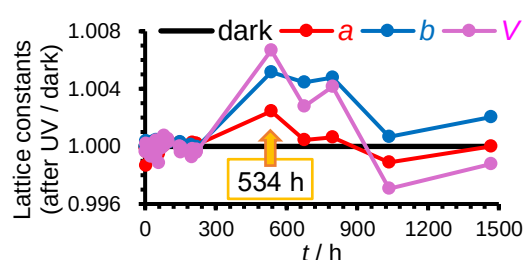


Fig. 2: Changes in the lattice constants and volume after UV irradiation for 142 min. The values are normalized by the values before UV irradiation (dark). The time when irradiation was stopped was defined as 0 h.

1) T. Naito *et al.*, *Dalton Trans.*, 48, 12858, 2019.

2) M. Nakaie *et al.*, in preparation.

3) T. Naito *et al.*, *Adv. Mater.*, 24, 6153, 2012

含窒素 1,2'-ビナフチルの分光特性に対する窒素原子位置依存性

(山口東理大工) ○後藤 海翔・濱本 信次・井口 眞

Effect of the nitrogen atomic position on the spectral properties for nitrogen-containing 1,2'-binaphthyl (*Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University*) ○Kaito Goto, Nobutsugu Hamamoto, Makoto Inokuchi

In this study, we focused on 14 types of nitrogen-containing 1,2'-binaphthyl and experimentally investigated their ultraviolet-visible spectra to elucidate the dependency on the position of the nitrogen atom. The comparison among the spectra, especially the excitation energy corresponding to the first excited state (S_1), showed that the examined compounds can be classified into two groups based on Quinoline and Isoquinoline scaffolds. Additionally, we could see that the difference in the way the Naphthyl group is introduced leads to the difference in spectral properties.

Keywords : Binaphthyl; ultraviolet-visible spectra; Heteroring

3 種類のビナフチル化合物 (BN) の中で、1,2'-BN は、1,1'-及び 2,2'-BN (C_2 対称) とは異なる分子対称性 (C_1 対称) を持つ。本研究では、低対称性を持つ 1,2'-BN への窒素原子導入が分光特性に与える効果を調べ、全ての含窒素 BN 化合物に関する包括的な知見を得ることを目的とした。含窒素 1,2'-BN (1 置換の全 14 種) の紫外可視吸収スペクトルから、BN への窒素原子導入効果の系統性を検討した。

はじめに、2 種類の含窒素ナフタレン (キノリン (Q) 及びイソキノリン (IQ)) に対するスペクトルの比較から、第一励起 (S_1) 状態に対応する吸収帯は、Q が IQ よりも短波長側に位置することを確認した。次に、この相対関係を基に、14 種類の含窒素 1,2'-BN を 2-ナフチル基 (2_N 群) と 1-ナフチル基 (1_N 群) を有する化合物に分類し、系統性を検討した (Fig.1)。 2_N 群に属する 2 つの化合物 (4-Q と 4-IQ) を比較したところ (Fig.2(a))、 S_1 に対応する吸収帯は、含窒素ナフタレンの相対関係を維持した状態で長波長にシフトしていた。一方、 1_N 群に属する 2 つの化合物 (6-Q と 6-IQ) を比較すると (Fig.2(b))、含窒素ナフタレンの相対関係が反転した状態で長波長にシフトした。 2_N 群と 1_N 群の 14 種のスペクトルの比較から、例外はあるが、ナフチル基の導入位置が含窒素 1,2'-BN の分光特性に与える影響には系統性があることを確認した。

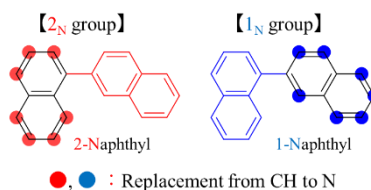


Fig.1 Classification of 1,2'-BN based on the difference in the way of introducing naphthyl group

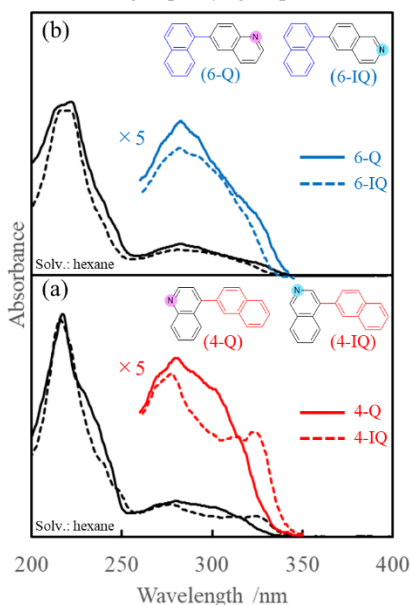


Fig.2 UV-vis spectra of several compounds in 2_N and 1_N

9-ヒドロキシトリプチセンの置換基に依存したずれ応力効果

(山口東理大院工¹・九大先導研²) ○徳久 一騎¹・大谷 優生子¹・服部 聖也¹・濱本 信次¹・井口 眞¹・岩田 隆幸²・新藤 充²

Shear stress effect of 9-hydroxytryptycenes depending on substituents. (¹Graduate School of Engineering, Sanyo-Onoda City University, ²Kyusyu University IMCE) ○Ikki Tokuhisa,¹ Yukiko Ohtani,¹ Seiya Hattori,¹ Nobutsugu Hamamoto,¹ Makoto Inokuchi,¹ Takayuki Iwata² Mitsuru Shindo²

9-Hydroxytryptycenes (TP) undergo ring-opening reaction under strongly acidic conditions, such as with TfOH. In this study, we investigated the cleavage of chemical bonds of TP through the infrared spectrum under shear stress. [OMe]₂TP and [OMe]₃TP did not show color change under shear stress. In addition, [OMe]₆TP changed color due to stress but returned reversibly. In the infrared spectrum, the peak moved to a higher wavenumber and became broad. [OMe]₆TP showed the hysteresis in IR spectrum after releasing stress. This spectral behavior suggests molecular distortions induced by shear stress, although stress could not lead the ring opening reaction. In contrast, [TMS]₃TP exhibited irreversible IR spectral change, showing the cleavage of chemical bonds. The shear stress effects are depended on the substituents on TPs.

Keywords : Triptycene, Shear stress, Infrared spectrum

我々は、ずれ応力によって化学結合を制御することを目標に、開裂しやすい結合を有する分子に対するずれ応力効果を調べている。9-ヒドロキシトリプチセン(TP)類には酸性条件下で化学結合が開裂し、アントロン誘導体を生成するものがある¹⁾。本研究では、Fig.1のTP結晶のずれ応力下の光学スペクトルから結合開裂と分子の歪みについて考察した。

メトキシ(OMe)基を有する **1** [OMe]₂TPと **2** [OMe]₃TPは、ずれ応力下で色変化せず、赤外スペクトルは応力によって幅広く高波数に移動するが、除圧すると形状は可逆的に戻った²⁾。一方、**3** [OMe]₆TPは強いずれ応力下で黄色に変化し、除圧後は白色に戻った。Fig.2に示す**3**の応力下の赤外スペクトルは、**1,2**に比べ、C=C伸縮振動の吸収(1400 cm⁻¹)などの形状の変化が大きく、除圧後も全体に履歴が残った。**1**~**3**は応力の印加によって結合の開裂は起こしていないが、**3**は**1,2**よりも分子が歪んだ状態にあると考えられる。これに対して、TMS(SiMe₃)基を有する **4** [TMS]₃TPはずれ応力で不可逆に色変化し、開環反応が誘起された³⁾。以上のように、ずれ応力効果はTPの置換基に依存した分子構造の歪みと結合の開裂を誘起する。

1) T. Iwata, R. Kawano, T. Fukami, M. Shindo, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202104160.

2) 大谷, 濱本, 井口, 岩田, 新藤 第61回 化学関連支部合同九州大会、PC-0033 (2024)

3) 服部, 濱本, 井口, 岩田, 新藤 日本化学会第 103 春季年会 (2023) P1-3am-38.

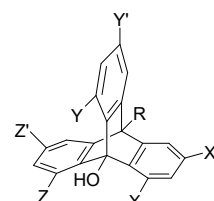


Fig.1 Structure of 9-hydroxytryptycene

1. [OMe]₂TP X,X'=OMe, R=H
2. [OMe]₃TP X,Y,Z=OMe, R=n-Bu
3. [OMe]₆TP X,Y,Z,X',Y',Z'=OMe, R=n-Bu
4. [TMS]₃TP X,Y,Z=TMS, R=hexyl

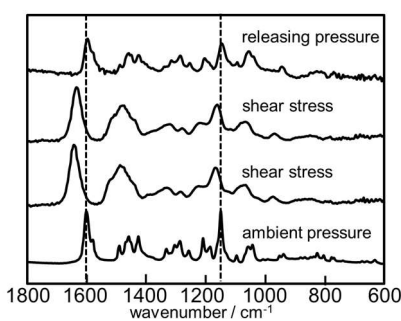


Fig.2 Infrared spectrum of (OMe)₆TP(3)

キラルな DMEDT-DM-STF 系導体の合成と物性

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

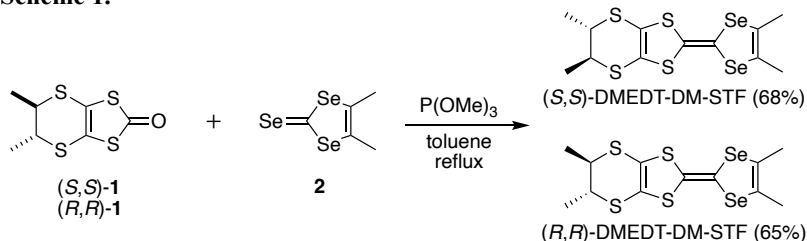
Synthesis and Physical Properties of Molecular Conductors Based on Chiral DMEDT-DM-STF Donors (¹*Graduate School of Science and Engineering, Ehime University*, ²*Research Unit for Materials Development for Efficient Utilization and Storage of Energy, Ehime University*) Naito Ryoya,¹ Masahiro Fujisaki,^{1,2} ○Takashi Shirahata,^{1,2} Yohji Misaki^{1,2}

Recently, the emergence of eMChA¹⁾ and CISS²⁾ in superconductors has led to a growing interest in chiral superconductors. In this study, a novel dimethyl-substituted diselenadithiafulvalene (STF)-based donor (DMEDT-DM-STF) with a dimethylethylenedithio (DMEDT) group as a chiral moiety was designed to develop chiral organic superconductors. The synthesis of (*S,S*)- and (*R,R*)-DMEDT-DM-STF was carried out according to Scheme 1. Radical cation salts of (*S,S*)-, (*R,R*)-, and *rac*-DMEDT-DM-STF with BF₄[−], ClO₄[−], and ReO₄[−] anions were prepared by electrocrystallization. In all salts of a 2:1 stoichiometry, the donor molecules formed head-to-tail dimers. Two crystallographically equivalent conducting layers existed in the unit cell, and β-type donor molecular arrays with different stacking axes intersected. We will discuss the details of synthesis, crystal structure, and physical properties.

Keywords : Molecular Conductor; Chirality; Conductivity; Crystal Structure; Band Structure

超伝導体における eMChA¹⁾および CISS²⁾が報告され、キラル超伝導体への関心が高まっている。また、DMET-STF³⁾や TMET-STF⁴⁾のようなアルキル基が置換した STF 系導体は多数の超伝導体を与えることが報告されている。本研究では、キラル有機超伝導体の開発を目的とし、不斉部位を含むジメチルエチレンジチオ (DMEDT) 基を有する新規ジメチル STF 系ドナー (DMEDT-DM-STF) を設計した。(*S,S*)-, (*R,R*)-DMEDT-DM-STF の合成は Scheme 1 に従って行った。電解酸化法により (*S,S*)-, (*R,R*)-, *rac*-DMEDT-DM-STF の BF₄[−], ClO₄[−], ReO₄[−] を対イオンとするラジカルカチオン塩を作製した。いずれの塩もドナーとアニオンの比は 2:1 であり、ドナー分子は head-to-tail 型の二量体を形成していた。単位格子内に結晶学的に等価な二つの伝導層が存在し、異なる積層軸を持つ β 型ドナー分子配列が交差していた。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。

Scheme 1.



1) F. Qin, W. Shi, T. Y. Iwasa, *et al.*, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14465. 2) R. Nakajima, D. Hirobe, H. M. Yamamoto, *et al.*, *Nature* **2023**, 613, 7944. 3) I. Ikemoto, K. Kobayashi, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 181, 185. 4) R. Kato, H. Sawa, *et al.*, *Chem. Commun.*, **1997**, 947.

トランジスタとラマン分光測定を組み合わせた窒素ドーブ多孔質グラフェンの電子-フォノン相互作用の解明

(筑波大学¹、岡山理科大学²) ○増部 舜也¹、末吉 隼¹、田邊 洋一²、鄭 サムエル¹、伊藤 良一¹ Investigation of Electron-Phonon Interactions in Nitrogen-Doped Porous Graphene Using a Transistor Device and Raman Spectroscopy (¹University of Tsukuba,²Okayama University of Science) ○Shunya Masube¹, Hayato Sueyoshi¹, Yoichi Tanabe², Samuel Jeong¹, Yoshikazu Ito¹

Nitrogen-doped nanoporous graphene is the unique platform for developing the novel graphene functions by utilizing the interactions between the 3D curved surface and the chemical dopant, which brings the Urbach tail states around the charge neutral point. In the graphene, when the chemical potential is near the charge neutral point, phonon softening occurs via electron-phonon interactions between π -electrons and E_{2g} phonons. On the other hand, the effects of nitrogen doping-induced formation of Urbach tail states on this phonon softening have not been elucidated. In this study, we fabricated an electrical double layer transistor by filling ionic liquid into nitrogen-doped porous graphene and performed simultaneous Raman spectroscopy measurement with the carrier doping by applying gate voltages. We will report on the carrier doping dependence of the G-band phonon, which originates from the E_{2g} phonon mode.

Keywords: graphene; Raman spectroscopy; nitrogen doping, porous structure

多孔質グラフェンへの窒素ドーピングは、電荷中性点近傍へのアーバックテール状態の形成など曲面と化学ドーピングの相互作用を利用したグラフェンの機能開発が期待される。化学ポテンシャルが電荷中性点付近に位置するグラフェンの場合、 π 電子と E_{2g} フォノンの電子格子相互作用を介したフォノンのソフトニングが起こることが知られているが、窒素ドーピングによるアーバックテール形成がフォノンソフトニングにどのように影響するかは分かっていない。そこで、窒素ドーブ多孔質グラフェン内部にイオン液体を注入した電気2重層トランジスタを作製し、ゲート電圧によるキャリアドーピングとラマン分光の同時測定を行った。本講演では、 E_{2g} フォノンモード由来の G バンドフォノンのキャリアドーピング依存性について報告する。

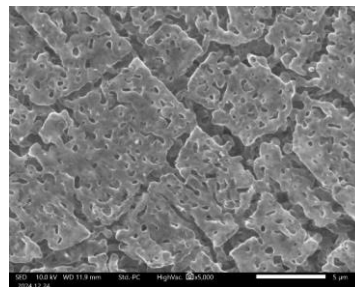


図 1. 多孔質窒素ドーブグラフェンの SEM 像。

キラルアルキル鎖を有するフタロシアニンの合成とその薄膜の磁気キラル二色性

(東大生研) ○山口 慶志・石井 諒・村田 慧・石井 和之

Synthesis of Copper Phthalocyanines with Chiral Alkyl Chains and Magneto-chiral Dichroism of Their Thin Films (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Keishi Yamaguchi, Ryo Ishii, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Recently, magneto-chiral anisotropies, the electronic effects of chiral materials, have attracted considerable attention. In magneto-chiral dichroism (MChD), one of them, the absorption coefficient of chiral molecules depends on the relationship between the propagation direction of light and the magnetic field direction. However, the observations of MChD, which is a cross effect of circular dichroism (CD) and magnetic circular dichroism (MCD), have been limited, and new chiral molecular systems are strongly required for the detailed understanding.

In this study, we synthesized copper phthalocyanines (CuPc) with chiral alkyl chains (*Fig. 1*). The complex is expected to exhibit strong CD and MCD. Optical properties of the thin films of CuPc with S-alkyl chains prepared by casting its solution were measured, and strong CD and MCD signals were observed in the Q band region. The magnetic field direction dependence of electronic absorption spectra was measured using a pulsed magnet, the MChD signal was observed in the Q band region. In the poster presentation, the detailed results of optical properties will be shown.

Keywords : Phthalocyanine; Chirality; Magneto-chiral Dichroism; Cu complex; π -interaction

近年、キラル物質の電子的効果に相当する磁気キラル異方性が注目されている。その一つが、キラル分子の光吸収が光の伝播方向と磁場方向に依存して変化する磁気キラル二色性 (MChD) であり、円偏光二色性 (CD) と磁気円偏光二色性 (MCD) のクロス効果で発現する¹⁾。しかし、その観測例は限定されており、詳細な理解には新しいキラル分子系の構築が必要である。

本研究では、キラルアルキル鎖を有する銅フタロシアニン (CuPc, *Fig. 1*) を合成した。この錯体では、キラル集積化による強い CD、 π 電子系の軌道角運動量による MCD の発現が期待できる。キャスト法を用いて (S)-アルキル側鎖を持つ銅フタロシアニンの薄膜を作製し、その光学物性を測定したところ、Q 帯領域に強い CD、MCD 信号が観測された。パルス電磁石を用いて光吸収の磁場方向依存性を測定したところ、Q 帯領域で MChD 信号が観測された²⁾。ポスター発表の際には観測された光学物性について詳細に説明する。

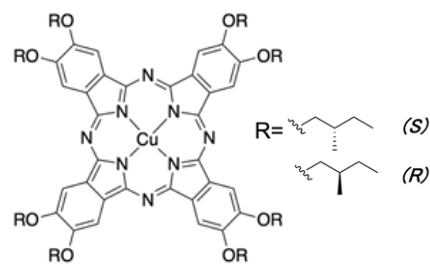


Fig. 1 Molecular structure of chiral copper phthalocyanine

1) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 5084. 2) S. Hattori, Y. Yamamoto, T. Miyatake, K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 674, 38.

α 位置換した β -ジケトンフッ化ホウ素錯体の光物理特性

(信州大院総合理工¹・信州大教育²) ○藤本 悠史¹・齋藤 美咲²・伊藤 冬樹^{1,2}
 Photophysical Properties of α -Substituted Difluoroboron β -Diketonate (¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Institute of Education, Shinshu University). ○ Yushi Fujimoto,¹ Misaki Saito,² Fuyuki Ito^{1,2}

Difluoroboron β -diketonate complex (BF_2bdk) are widely studied due to their versatile photofunctional properties, including highly efficient luminescence in both solution and solid states, and fluorescence color changes triggered by mechanical stimuli. Our previous research has focused on α -substituted BF_2bdk derivatives bearing benzoyl groups at both ends, revealing that the excited-state dynamics associated with the expansion of their π -conjugated system significantly influence their photophysical properties. We investigated the photophysical properties of α -substituted BF_2bdk derivatives with a benzoyl group on only one side.

Keywords : Difluoroboron β -diketonate complex; aggregation-induced emission property

β -ジケトンフッ化ホウ素錯体(BF_2bdk)誘導体は様々な光機能性材料への応用が期待されている．両端にベンゾイル基を有する BF_2bdk 誘導体は，ジオキサボリン環 α 位の置換基に応じて様々な光物理特性を示す¹⁾⁻⁴⁾．我々は，これまでに，この置換基依存性は，両端のフェニル環およびジオキサボリン環から構成されるジベンゾイルメタン π 共役系の関与した励起状態ダイナミクスの相違に起因することを報告した³⁾⁻⁴⁾．そこで，本研究では，片側のみにベンゾイル基を有する α 位置換した BF_2bdk 誘導体(Fig. 1)の光物理特性を検討した．

α 位にプロトンを有する 1aBF_2 の室温での蛍光量子収率は，ジクロロメタン溶液(Φ_{DCM})および固体状態(Φ_{solid})いずれも 0.49 であった⁵⁾．メチル基置換した 1amBF_2 の Φ_{DCM} と Φ_{solid} はそれぞれ 0.03 と 0.28 であった．テトラロン骨格を有する 1atBF_2 の Φ_{DCM} と Φ_{solid} はそれぞれ 0.99 と 0.16 であった⁶⁾．すなわち， 1amBF_2 および 1atBF_2 はそれぞれ凝集誘起発光および凝集起因消光を示した．この光物理特性の置換基依存性を調査するために，2-メチルテトラヒドロフラン溶液について蛍光スペクトルの温度変化を測定した． 1aBF_2 では，温度低下にともなう蛍光強度増加を示したことから，励起状態における構造変化を示唆している． 1amBF_2 では，温度低下にともなう蛍光スペクトルの長波長側の裾の強度の増加を示したことから，三重項励起状態などの暗状態への遷移を示唆している．一方 1atBF_2 では，温度依存性を示さなかったことから，剛直な骨格であることを示唆している．当日は，量子化学計算の結果も踏まえて，各誘導体の光物理特性の詳細について議論する．

1) W. A. Morris, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 22539.; 2) F. Ito, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 1469.; 3) K. Minemura, et al., *Annual Meeting on the CSJ*, **2023**, P3-3am-05.; 4) Y. Fujimoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, 32529.; 5) E. V. Fedorenko, et al., *J. Lumine.*, **2018**, 196, 316.; 6) G. Haucke, et al., *J. Mol. Struct.*, **1990**, 219, 411.

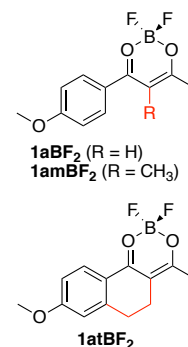


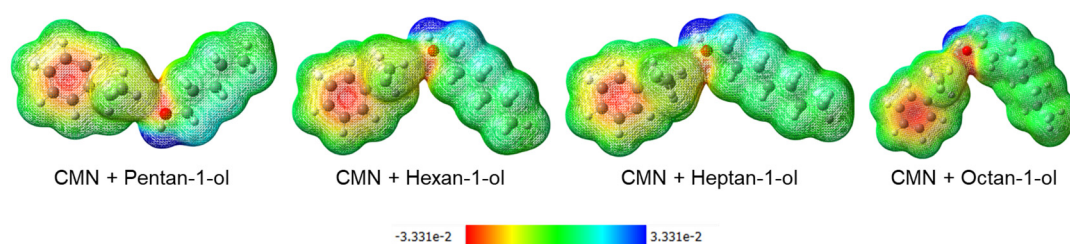
Fig. 1. Molecular Structures of BF_2bdk s.

Molecular Interactions in Cumene + Alkan-1-ol Binary Mixtures: Viscometric, Spectroscopic, and DFT Analysis

(¹*Institute of Environmental Radioactivity, Fukushima University*, ²*Department of Chemistry, University of Chittagong*, ³*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Ismail M.M. Rahman,¹ M. Maruf Hasan,² M. Ashraf Amin,² M. Mehedi Hasan Rocky,³ Abul Fazal M. Sanaullah,¹ M. Ashraf Uddin¹

Keywords: Viscosity; Cumene; Alkan-1-ols; FT-IR; DFT

The dynamic viscosity (η) of binary mixtures comprising cumene (CMN) and four alkan-1-ols (pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol, and octan-1-ol) have been investigated. Measurements were conducted across a temperature range of 298.15 K to 323.15 K, at 5 K intervals, under atmospheric pressure. From the measured data, deviation in viscosities ($\Delta\eta$), free energies for the activation of viscous flow ($\Delta G^\ddagger$), and their excess ($\Delta G^{\ddagger E}$) were assessed. Analysis of these properties revealed the influence of several intermolecular forces, including hydrogen bonding, alkyl chain length effects, π - π interactions, dipole-dipole interactions, and geometric fitting, on the behavior of these mixtures. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy provided further insights into the specific intermolecular interactions. The measured η and $\Delta G^\ddagger$ data were fitted to concentration-dependent polynomial equations, while excess properties ($\Delta\eta$ and $\Delta G^{\ddagger E}$) were fitted to Redlich-Kister equation. Moreover, the measured viscosity data were fitted with the temperature-dependent Jouyban-Acree model. The correlative abilities of several other viscosity models, including the McAllister three-body, McAllister four-body, and Ausländer models, were also evaluated. Density functional theory calculations were employed to gain a molecular-level understanding of the interactions within the mixtures. The study's findings highlight the complex and composition-dependent nature of molecular interactions in these binary systems.



1) I. Hossen, M.M.H. Rocky, M. Riyad, M.M. Billah, I.M.M. Rahman, S. Akhtar, *J. Chem. Thermodyn.* **2024**, 192, 107247. 2) I.M.M. Rahman, M. Ashraf Uddin, F. Yeasmin, M.M. Hasan, F. Hossain, K. Iwakabe, *J. Mol. Liq.* **2023**, 391, 123224.

フーリエ面イメージングによる共振器強結合下にある π 共役分子集合体の光物性評価

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・北大電子研³) ○荒川 由多可¹・五月女 光²・平井 健二³・雲林院 宏³・伊都 将司²

Evaluation of Photophysical Properties of π -Conjugated Molecular Aggregates under Cavity Strong Coupling with Fourier Plane Imaging (¹Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ., ²Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ., ³RIES, Hokkaido Univ.) ○Yutaka Arakawa,¹ Hikaru Sotome,² Kenji Hirai,³ Hiroshi Uji-i,³ Syoji Ito²

Molecules in a cavity undergo strong coupling between exciton and the cavity mode, and lead to formation of exciton polariton, which shows intriguing phenomena such as long-range electron transfer and lasing at extremely low threshold. In the present study, toward realization of polariton lasing under strong coupling, we have investigated photophysical properties of π -conjugated molecular assemblies in a cavity using Fourier plane imaging. Diphenylanthracene dispersed in polystyrene was placed in a cavity structure with distributed Bragg reflector and silver mirrors. In addition, we developed a Fourier plane imaging setup to measure angle dependence of emission from the cavity. A clear dispersion relation was confirmed in the emission from the lower branch polariton in 420-450 nm, as shown in Figure 1b.

Keywords : Cavity Strong Coupling, Exciton Polariton, Emission, Polariton Lasing

共振器内に分子を置くと、励起子と共振器モードの強結合により励起子ポラリトンが形成され、低閾値におけるレーザー発振や超長距離電子移動などの新奇な現象が観測されている。本研究では、種々の π 共役分子集合体材料を共振器内部に入れ、共振器強結合を用いたポラリトンレーザーの実現を目標としている。今回は強結合状態の確認のための試料として、典型的な π 共役分子としてジフェニルアントラセン (DPA, Fig. 1a) を選定し、ポリスチレン中に分散させ、銀ミラーと DBR (distributed Bragg reflector) ミラーを用いて共振器試料を作製した。さらに、共振器に対する発光の角度依存性を一挙に測定できるフーリエ面イメージング装置を構築して、励起子ポラリトンの分散関係を評価した。共振器外部から連続発振またはパルスレーザー光を照射したところ、420-450 nm の範囲に試料からの発光が検出され、Fig. 1b に示すように、下枝ポラリトンからの発光に明瞭な分散関係が確認された。この結果から、DPA と共振器の相互作用により励起子ポラリトンが形成されていることが確かめられた。講演では、低閾値でレーザリングを示すジスチルベンゼン誘導体やフルオレン誘導体の測定結果についても報告する。

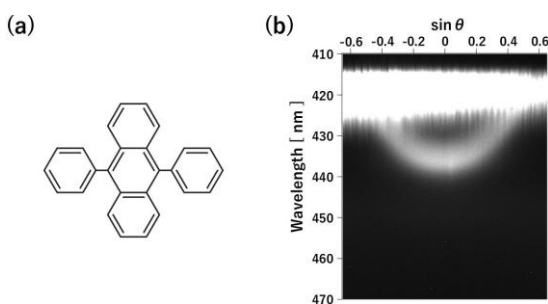


Figure 1. (a) Chemical structure of DPA. (b) Angle-resolved emission spectra of DPA in a cavity.

イミダゾールをインターカレートした α -リン酸ジルコニウムのプロトン伝導性と局所構造

(金沢大理工¹・金沢大院自然²・金沢大ナノマテリアル研究所³) ○土田優希¹・重田泰宏^{2,3}・栗原拓也²・雨森翔悟^{2,3}・井田朋智²・水野元博^{2,3}

Proton conductivity and local structure of imidazole-intercalated α -zirconium phosphate

(¹ School of Chemistry, College of Science and Engineering, Kanazawa University, ² Graduate School of Natural Science and Technology, ³ Kanazawa University, Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University) ○Yuki Tsuchida¹, Yasuhiro Shigeta^{2,3}, Takuya Kurihara², Shogo Amemori^{2,3}, Tomonori Ida², Motohiro Mizuno^{2,3}

Proton conductors are used as electrolytes in fuel cells. There is a demand for proton conductors that can operate stably in the medium temperature range (100–200 °C) even under non-humidified conditions, and the basic substance imidazole (Im) has attracted attention as a proton carrier, instead of the commonly used water molecule. Im is a nitrogen-containing heterocyclic base that shows a proton conductivity of 10^{-3} S/cm when it becomes liquid above its melting point (90 °C) [1]. In this study, we prepared ZrP- x Im (x is the molar ratio of Im to the phosphate group in α -ZrP) by introducing Im between the layers of α -zirconium phosphate (α -ZrP, composition formula: $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) with a layered structure, and investigated the local structure around the phosphorus using proton conductivity and NMR.

Keywords : proton conductivity ; intercalation ; zirconium phosphate ; solid-state NMR

中温領域(100~200 °C)で無加湿条件でも安定作動する固体プロトン伝導体は燃料電池の電解質材料として開発が進められており、プロトンキャリアとして水分子ではなく、含窒素複素環式化合物のイミダゾール(Im)が注目を集めている。[1] バルクの Im ではプロトン伝導性は低い、高分子やナノ細孔材料に Im を導入することで高いプロトン伝導性が得られている。本研究では、層状構造をもつ α -リン酸ジルコニウム (α -ZrP、組成式: $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の層間に Im を導入した ZrP- x Im (x は α -ZrP に含まれるリン酸基に対する Im のモル比) を作製し、プロトン伝導性を調べた。また、PXRD や固体 NMR を用いて局所構造や分子運動を解析し、プロトン伝導との関係を考察した。

PXRD の測定より試料の層間距離を見積もると、Im が取り込まれていない α -ZrP では 7.36 Å であったが、ZrP-0.7Im では 10.32 Å となった。Im が α -ZrP の層間に取り込まれることにより層間距離が増大していることが分かる。図 1 に ZrP- x Im ($x = 0.5, 0.7$) のプロトン伝導率の温度変化を示す。プロトン伝導率は温度が上昇に伴い増加し、また Im の含有量が多いほど高い傾向にあり、ZrP-0.7 Im は 170 °C で最大値 2.6×10^{-3} S/cm を示した。

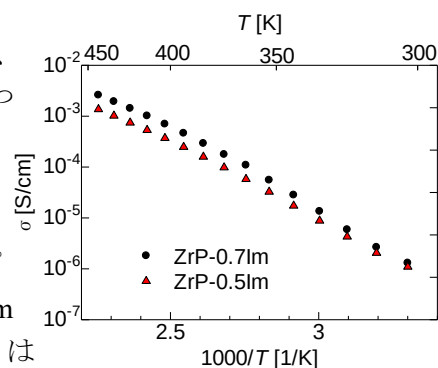


図 1 ZrP- x Im ($x = 0.5, 0.7$) のプロトン伝導率の温度変化

[1] A. Kawada, A. R. McGhie and M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* 1970, **52**, 3121.

シクロデキストリンとスピロピラン誘導体を用いた共増感型色素太陽電池の作製と評価-SQ2/SPNO₂系-

(福井工大院工¹ 福井工大環境情報²) ○江島隆平¹, 大野馨大朗², 原 道寛^{1,2*}

Fabrication and Characterization of Co-sensitized Dye Solar Cells Using Cyclodextrins and Spiropyran Derivatives-SQ2/SPNO₂ System-

(¹Graduate School of Engineering, Fukui University of Technology ²Department of Applied Chemistry and Food Science, Fukui University of Technology) ○Ryuhei Ejima¹, Keitaro Ono², Michihiro Hara^{1,2*}

We fabricated dye-sensitized solar cells (DSSCs) containing a sensitizing dye (SQ2), a spiropyran derivative (SPNO₂), and various cyclodextrins (CDs), and characterized their photovoltaic conversion efficiency (η). The addition of CDs was confirmed to enhance the η of DSSCs. We found that the photoelectric conversion efficiency of these DSSCs increased after UV irradiation and decreased after visible light irradiation. The SPNO₂ on the DSSC photoisomerized from SP (closed-form) to PMC (open-form) by the UV irradiation. This suggests that the mechanism of the improved photoelectric conversion properties in the DSSC is energy transfer from PMC to SQ2 by FRET.

Keywords : Cyclodextrin; photochromic molecules; sensitized dye solar cells; energy transfer; spiropyran derivative

色素増感太陽電池(DSSC)は薄型有機系太陽電池の一つであり、高効率かつ色や透明度等の光学特性を調整できることが特長の一つである¹⁾。先行研究では、スクアレイン系色素である SQ2 色素とスピロピラン誘導体である SPNO₂ (1,3,3-Trimethyl indolino - 6'-nitrobenzopyrylospi-ran :SPNO₂) を含む、色と発電効率が光照射で制御できる DSSC を報告した²⁾。また、機能層としてカルボキシメチル β シクロデキストリン(CM- β -CD)を含む Ru 系 DSSC が CD 効果で光電変換特性が 3 倍に向上したことが報告されている³⁾。本研究では SQ2 色素, CDs(native: CD なし, α -, β -, γ -CD), SPNO₂ に TiO₂ 電極を浸漬させる事で SQ2/CDs/SPNO₂ 素子の作製と評価を行った。さらに、フォトリソミック分子を含むデバイスの可能性として、外部光刺激による色と光電変換特性を制御できる DSSC の作製を検討した。

SQ2/CDs/SPNO₂ 素子の光電変換効率(η)を CD 層ごとに比較した結果、 η は CD の内径が大きいほど向上する CD 効果が観測された。また、SQ2/CDs/SPNO₂ 電極の色は UV 照射で青→紫、可視光照射で紫→緑に変化することが観測された(Fig.1)。これは、各電極に含まれる SPNO₂ が UV で SP(SPNO₂ の閉環構造)→PMC(SPNO₂ の開環構造)、可視光で PMC→SP に異性化し、それに伴い色が変わることが示唆された。また、 η もそれに伴い、UV 照射で増加し、可視光照射で減少した。このことから、異性化した PMC が関与していることが示唆され、そのメカニズムとして、PMC から SQ2 へのエネルギー移動(FRET)により SQ2 から TiO₂ への電子注入量が増大したことが示唆された。よって、PMC と SQ2 を含む共増感 DSSC を作製できたと考えられた。さらに、本研究では CM- β -CD を含む各 CDs の DSSC の光電変換のメカニズムについて報告する。

1) Y. B.; K. K. A.; Y. K.; C. K. H.; R. J.; K. A. F.; L. J. J. *Chem. Open* **2023**, *12*, e202300170. 2) Michihiro H, and Ryuhei E, *Molecules* **2024**, *29*, 4896. 3) T. Takeshita, T. Umeda, N. Oonishi, and Michihiro Hara, *Int. J. Photoenergy*, **2015**, Article ID 786246.

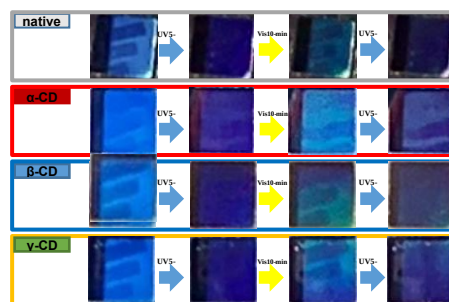


Fig.1 The photographs of the photoisomerization of SQ2/CDs/SPNO₂ onto TiO₂ using UV and visible light irradiations.

Synthesis and Photophysical Properties of Asymmetric Bithiazoyl-Based Diarylethenes: A Potential Ligand for Metal Complex-Based Smart Catalysts

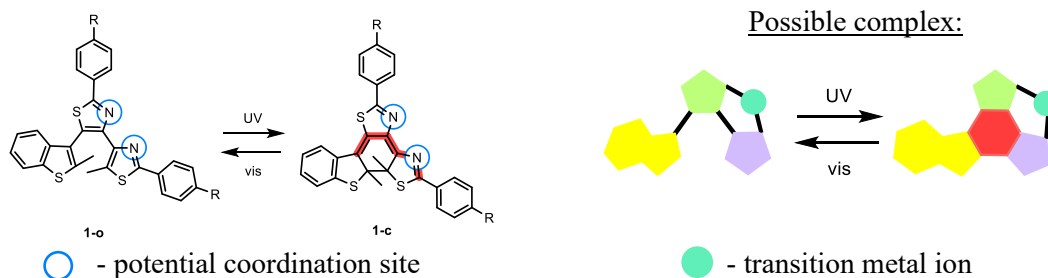
(¹Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, ²Rennes Institute of Chemical Science, University of Rennes, ³Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Mark Lester Gallego Viendo,¹ Lucie Jarrige,² Tsuyoshi Kawai,¹ Marine Louis³

Keywords: diarylethenes, photoswitchable catalyst, photoisomerization

Diarylethenes (DAEs) are a class of molecular photoswitches that undergo reversible 6 π electrocyclic ring-opening/ring-cyclization reactions. They differentiate **o/c** photoisomers in their photophysical properties, which has been probed extensively and served as baseline data in developing more robust DAEs of greater photocyclization efficiency, thermal and fatigue resistance^[1]. This also led to the exploration of all possible applications of DAEs through intricate molecular design, one of which is ligands for transition metal complexes.

Through coordinate covalent bonding, DAE-metal complexes can yield distinct and interesting properties exclusive to the complex formed through metal-to-ligand or ligand-to-metal charge transfer. As such, DAE-metal complexes have been used in a plethora of applications, including molecular cages, metal-organic frameworks, sensors, and photoswitchable catalysts^[2].

Several examples of photoswitchable catalysts based on DAE-metal complexes have been developed, but most of them only exhibit an on/off modulation of the catalytic activity, often with small differences between photoisomers. In this work, we have synthesized a series of asymmetric DAEs with potential multidenticity and studied their photophysical properties. With their potential coordination sites located both above and on the side of the ethylene backbone, it is our hypothesis that the geometric and electronic differences between the photoisomers will have a greater influence on the potential complex as a whole, which can lead to a better-modulated photoswitchable catalyst.



- [1] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [2] E. C. Harvey, B. L. Feringa, J. G. Vos, W. R. Browne, M. T. Pryce, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 77–86.

Metal-substitution effects in temperature- and pressure-induced phase transitions of long-term heat-storage ceramics λ - Ti_3O_5

(¹Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo)

○Tomu Otake,¹ Marie Yoshikiyo,¹ Shin-ichi Ohkoshi¹

Keywords: Lambda-trititanium-pentoxide, Phase transitions, Heat-storage materials, Ceramics

To achieve carbon-neutral, it is crucial not only to promote renewable energy but also to efficiently use the energy produced. Especially, effective reuse of wasted heat energy is an urgent issue. From this point of view, long-term heat-storage ceramics, lambda-trititanium-pentoxide (λ - Ti_3O_5) is one of the promising materials.¹ λ - Ti_3O_5 is a metastable phase of Ti_3O_5 discovered in 2010 by our group.² Since this material has bistability with the energetically most stable β - Ti_3O_5 , it shows reversible phase transition between λ and β -phases in response to pressure and heat. The stored thermal energy can be released at a desired timing by applying pressure. Furthermore, the heat storage performance can be adjusted by metal substitution of the Ti atom.³⁻⁶ In this presentation, we report the synthesis of Sc-substituted λ - Ti_3O_5 by co-precipitation method and long-term heat-storage property of the obtained material.

Sc-substituted λ - Ti_3O_5 was synthesized by sintering rutile- TiO_2 precursor coated with $\text{Sc}(\text{OH})_3$ in a reductive atmosphere. Powder X-ray diffraction (PXRD) measurement showed that the λ -phase was obtained as the major phase. Elemental analysis showed that the chemical formula is $\text{Sc}_{0.054}\text{Ti}_{2.946}\text{O}_5$. The phase transition pressure at which half of the λ -phase changes to β -phase was determined as 350 MPa from the PXRD patterns after pressurizing the sample uniaxially. The heat-storage property was measured by differential scanning calorimetry (DSC) using the pressure-produced β -phase sample by applying 600 MPa. The phase transition temperature from β -phase to λ -phase was decreased from 197°C of λ - Ti_3O_5 to 158 °C of λ - $\text{Sc}_{0.054}\text{Ti}_{2.946}\text{O}_5$.

[1] H. Tokoro, S. Ohkoshi, et al., *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7037. [2] S. Ohkoshi, et al., *Nat. Chem.* **2010**, 2, 539-545. [3] Y. Nakamura, S. Ohkoshi, et al., *Sci. Adv.* **2020**, 6, aaz5264. [4] S. Ohkoshi, et al., *Mater. Adv.* **2022**, 3, 4824. [5] S. Ohkoshi, et al., *Chem. Commun.* **2023**, 59, 7875. [6] T. Otake, S. Ohkoshi, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, 27, e202400047.

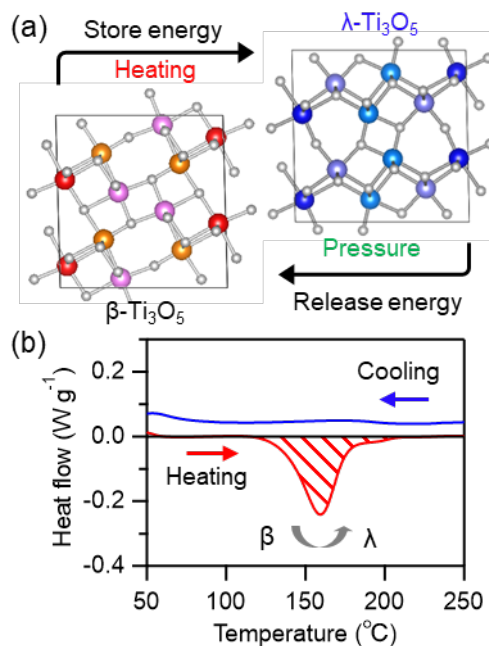


Figure 1. (a) Crystal structure of λ - and β - Ti_3O_5 and schematic illustration of long-term heat-storage. (b) Endothermic peak of λ - $\text{Sc}_{0.054}\text{Ti}_{2.946}\text{O}_5$ observed using DSC.