

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28日(金) 9:00 ~ 11:10 📍 [C]C303(第2学舎 2号館 [3階] C303)

[[C]C303-3am] 04. 物理化学—物性

座長：西川 浩之、藤野 智子

📌 日本語

9:00 ~ 9:10

[[C]C303-3am-01]

ニッケルジチオレン錯体の電子構造と近赤外領域における光学特性との相関

○伊藤 雅聡¹、藤野 智子¹、Flavia Pop²、Nicolas Zigon²、Narcis Avarvari²、牧浦 理恵³、森 初果¹
(1. 東大物性研、2. アンジェ大学、3. 阪公立大工)

📌 日本語

9:10 ~ 9:20

[[C]C303-3am-02]

光励起とそれに続く過程の電子状態変化の実時間観測

○中家 南帆¹、村上 海人²、内藤 俊雄^{1,3,4} (1. 愛媛大院理工、2. 愛媛大理、3. 愛媛大GRC、4. 愛媛大RU: E-USE)

📌 日本語

9:20 ~ 9:30

[[C]C303-3am-03]

トリアゾール縮環*p*-ベンゾキノンの結晶構造、水吸着挙動および誘電物性におけるH⁺/Na⁺置換効果○原田 史織¹、出倉 駿^{1,2}、佐藤 鉄^{1,2}、芥川 智行^{1,2} (1. 東北大院工、2. 東北大多元研)

📌 日本語

9:30 ~ 9:40

[[C]C303-3am-04]

二次元層状Cu(II)-ピラゾール-4-カルボキシレートMOFにおけるゲスト分子吸脱着に伴う磁気相互作用および誘電物性変調

○堤 咲良¹、出倉 駿^{1,2}、佐藤 鉄^{1,2}、金城 克樹²、佐藤 卓²、堀 優太³、北嶋 奨羽¹、笠井 均^{1,2}、岡 弘樹^{1,2}、芥川 智行^{1,2} (1. 東北大院工、2. 東北大多元研、3. 筑波大計算科学センター)

📌 日本語

9:40 ~ 9:50

[[C]C303-3am-05]

スクシノニトリルの相転移挙動および誘電物性におけるH/D同位体効果

○小野寺 希望¹、出倉 駿^{1,2}、佐藤 鉄^{1,2}、笠井 均^{1,2}、岡 弘樹^{1,2}、栗原 拓也³、水野 元博³、芥川 智行^{1,2} (1. 東北大院工、2. 東北大多元研、3. 金沢大院自然)

📌 日本語

9:50 ~ 10:00

[[C]C303-3am-06]

キラルなカンファースルホン酸テトラデシルアンモニウム塩の分子集合体構造、相転移挙動および誘電特性

○小笠原 琢匡¹、出倉 駿^{2,3}、佐藤 鉄^{2,3}、芥川 智行^{2,3} (1. 東北大工、2. 東北大院工、3. 東北大多元研)

10:00 ~ 10:10

休憩

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[C]C303-3am-07]

非従来型の素子構造に基づく円偏光有機発光デバイスの研究

○朝日 宗将¹、長谷川 真士²、西川 浩之¹ (1. 茨城大学、2. 北里大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[C]C303-3am-08]

オリゴエチレングリコールアミド基が導入されたテトラフェニルエチレンの合成と物性

○内藤 悠士¹、芥川 智行²、武田 貴志¹ (1. 信大、2. 東北大)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[C]C303-3am-09]

長寿命励起状態を示す有機分子の熱輸送特性

○影山 凜¹、竹原 陵介¹、志賀 拓磨²、劉 芽久哉²、森川 淳子¹、福島 孝典¹ (1. 科学大、2. 産総研)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[C]C303-3am-10]

光学特性に基づく金属フタロシアニン誘導体の分子骨格の柔軟性評価

○濱田 岳克¹、濱本 信次¹、井口 眞¹ (1. 山陽小野田市立山口東京理科大学)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[C]C303-3am-11]

減圧ろ過法によるPreyssler型ポリオキソメタレート-LDHs複合体の薄膜化

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

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[C]C303-3am-12]

原子価互変異性二核錯体の誘電率

○池長 志紋¹、知念 巧己²、佐藤 治³、山本 薫¹ (1. 岡山理科大学、2. (株) 沖電工、3. 九州大学先端物質科学研究所)

ニッケルジチオレン錯体の電子構造と近赤外領域における光学特性との相関

(東大物性研¹・アンジェ大学 (仏)²・阪公立大工³) ○伊藤 雅聡¹・藤野 智子¹・Flavia Pop²・Nicolas Zigon²・Narcis Avarvari²・牧浦 理恵³・森 初果¹

Correlation between Electronic Structures and Optical Properties in the NIR Region of Nickel Dithiolene Complexes (¹ISSP, the University of Tokyo, ²Université d'Angers, France, ³Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University) ○Masatoshi Ito,¹ Tomoko Fujino,¹ Flavia Pop,² Nicolas Zigon,² Narcis Avarvari,² Rie Makiura,³ Hatsumi Mori¹

Nickel dithiolene complexes **Ni(4OR)** (R = Me, Et, ⁿPr), which we have developed as ambipolar semiconductors¹, have narrow energy gaps and exhibit both donor and acceptor properties. Herein, focusing on these properties of **Ni(4OR)**, we realized optical absorption properties in the near-infrared (NIR) region and its modulation based on the electronic states and molecular packing. Spectroscopic analyses showed that the absorption peak in the NIR region of neutral complexes shifts toward longer wavelengths for radical anionic complexes and toward shorter wavelengths for radical cationic complexes both in the solution and solid states, revealing the effect of the electronic state on the optical properties. Furthermore, first-principle calculations and spectroscopic analyses of various **Ni(4OR)** radical anion salts revealed that enhanced **Ni(4OR)** intermolecular interactions allow for broader and lower energy optical absorption.

Keywords : Metal Dithiolene Complexes; π -d Electron System; NIR Absorption

我々がアンバイポーラ半導体材料として開発したニッケルジチオレン錯体 **Ni(4OR)**¹ (R = Me, Et, ⁿPr, **Fig. 1a**) は、狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップとドナー性/アクセプタ性双方の具有を特徴とする。これらに着目し本研究では、 π 共役系低分子では実現例が限られる近赤外領域での光吸収特性において、多様な電子状態や、結晶中の分子積層に基づく変調を見出した。具体的には、中性錯体の近赤外領域における吸収は、ラジカルアニオン性錯体では長波長側に、ラジカルカチオン性錯体では短波長側に、各々シフトする傾向を溶液状態と固体状態の双方の分光分析により観測し (**Fig. 1b**)、電子状態が光学特性に与える影響を明らかにした。さらに、種々の **Ni(4OR)** ラジカルアニオン塩の単結晶構造解析やこれに基づく第一原理計算と分光分析を組み合わせることで、**Ni(4OR)** 分子間のより強い相互作用が、特に長波長の光の吸収を許容する効果を与えることを明らかにした。

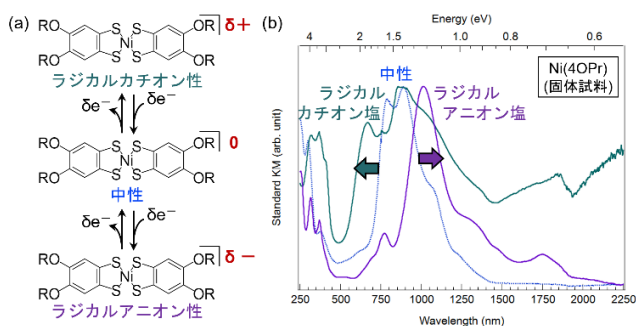


Fig. 1. (a) Structural formula of **Ni(4OR)** (R = Me, Et, ⁿPr) which exhibit various electronic states. (b) Diffuse reflectance spectra (Kubelka-Munk converted) of **Ni(4OPr)** salts (solid state) in various electronic states.

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

光励起とそれに続く過程の電子状態変化の実時間観測

(愛媛大院理工¹・愛媛大理²・愛媛大 GRC³・愛媛大 RU: E-USE⁴) ○中家 南帆¹・村上 海人²・内藤 俊雄^{1,3,4}

Real-time Observation of Electronic State Changes During Photoexcitation and Subsequent Processes (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²Faculty of Science, Ehime University, ³GRC, Ehime University, ⁴E-USE, Ehime University) ○Minaho Nakaie,¹ Kaito Murakami,² Toshio Naito,^{1,3,4}

Photoirradiation changes structures and electronic states of materials. However, these changes are so fast that direct observation of each process in a real-time manner is demanding. We have recently discovered that these processes of some material are so slow that the structural changes can be directly observed. In this study, the changes in electronic states after photoirradiation were observed by UV-Vis-NIR absorption spectra to reveal two types of charge transfer (CT) transition gradually changed in intensity and wavelengths. Density functional theory calculations based on the observed structures before and after photoirradiation supported the interpretation of the spectral change: they demonstrated changes in energy level of the molecular orbitals associated with the CT transitions. We conclude that the gradual change in the electronic states is responsible for the shift in the absorption spectra. **Keywords** : Direct observation, Real-time observation, UV-Vis-NIR absorption spectra, XPS, Metal dithiolene complex

物質の光応答は構造や電子状態の変化を伴うが、それらの状態変化が非常に速いため変化の各過程を実時間で直接観測するには様々な制約がある。MV[Au(dmit)₂]₂ (Fig. 1 (a)) は光応答 (300—450 nm)

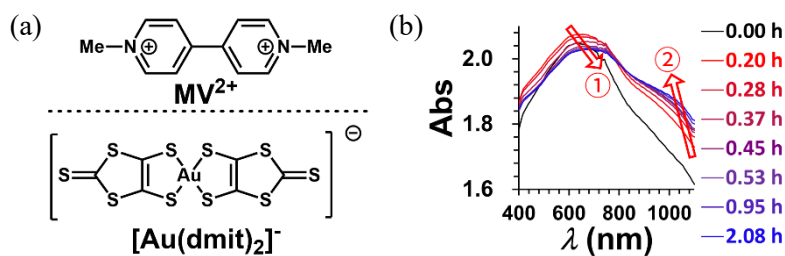


Fig. 1. (a) Molecular formulae and (b) UV-Vis-NIR absorption spectra. 0 h indicates the beginning of the first measurements of the spectra. Spectra gradually changed in the direction of red arrows (① and ②).

が非常に遅いため、光照射後の構造変化を直接観測できる。本研究では、光照射後の電子状態の経時変化を UV-Vis-NIR 吸収スペクトルで追跡した。Fig. 1 (b)の矢印の方向に二種類のスペクトル変化が現れた。矢印に付した①は Au(dmit)₂ (HOMO-2)—MV (LUMO)の電荷移動遷移、②は Au(dmit)₂ (HOMO)—MV (LUMO)の電荷移動遷移と帰属される。①は長波長シフト、②は短波長シフトした。直接得られた光照射前後の構造に基づく第一原理計算によって、光照射後は HOMO の安定化と HOMO-2, LUMO の不安定化が示された。光照射によって各軌道間のエネルギー差が徐々に変化したことで吸収スペクトルがシフトしたと考えられる。

トリアゾール縮環 *p*-ベンゾキノンの結晶構造、水吸着挙動及び誘電特性における H^+/Na^+ 置換効果

(東北大院工¹・東北大多元研²) ○原田史織¹・出倉駿^{1,2}・佐藤鉄^{1,2}・芥川智行^{1,2}

Effects of H^+/Na^+ substitution on the crystal structures, water sorption behaviors, and dielectric properties of triazole-fused *p*-benzoquinone (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ²*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Shiori Harada,¹ Shun Dekura,^{1,2} Tetsu Sato,^{1,2} Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

In recent years, the developments of new functional materials utilizing systems with both π -electron system and hydrogen bonding abilities. In particular, alkali-metal salts of π -planar hydrogen-bonding molecules are expected to exhibit stable and reversible functionality switching in response to water sorption. In this study, we focused on triazole-fused *p*-benzoquinone, which possesses multiple mobile protons, and investigated the effects of H^+/Na^+ substitution effects on the solid-state properties. The crystals of H_2BTBQ , $\text{NaHBTBQ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_2\text{BTBQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were identified. Among these, the hydrate crystals can adsorb and desorb H_2O molecules reversibly, which was confirmed by H_2O sorption isotherms at 293 K. The dielectric properties of these compounds are also discussed.

Keywords : Triazole, *p*-Benzoquinone, Electron Acceptor, Hydrogen-bond

近年、 π 電子系と水素結合を併せ持つ新機能性材料の開拓が注目されている^[1]。その中で、平板状の水素結合型 π 共役分子のアルカリ金属塩では、可逆な水吸着に伴う物性スイッチングが期待できる^[2]。筆者らは、自由に脱着可能なプロトンを複数有するトリアゾール縮環 *p*-ベンゾキノ (H_2BTBQ) に着目し、その結晶構造と溶液中の酸化還元特性を報告したが^[3]、固体物性は未開拓であった。本研究では、 H_2BTBQ に加え、その H^+/Na^+ 置換体である NaHBTBQ および Na_2BTBQ を合成し、固体状態における構造および物性を評価した (Fig. 1)。

元素分析から、各組成は H_2BTBQ 、 $\text{NaHBTBQ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{BTBQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であることが明らかになった。各結晶の水蒸気吸着等温線を 298 K で測定したところ、 H_2BTBQ は水を吸着しなかった一方で、 NaHBTBQ および Na_2BTBQ は可逆に二水和物および四水和物となることが示された (Fig. 2)。当日は、 H_2O 吸着挙動の相違を結晶構造から議論するとともに、誘電特性についても議論を行う。

[1] H. Mori *et al.*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 5668. [2] H. Abe *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, **2020**, 12, 37391. [3] M. Sato *et al.*, *CrystEngComm*, **2017**, 19, 910.

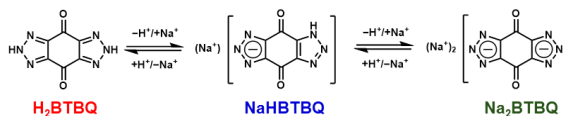


Fig. 1 本研究で対象とした化合物

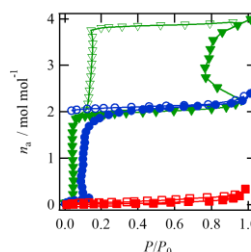


Fig. 2 H_2BTBQ (赤)、 NaHBTBQ (青)、および Na_2BTBQ (緑) の 298 K における水蒸気吸着等温線 (closed: 吸着過程、open: 脱着過程)

二次元層状 Cu(II)–ピラゾール-4-カルボキシレート MOF におけるゲスト分子吸脱着に伴う磁気相互作用および誘電物性変調

(東北大院工¹・東北大多元研²・筑波大計算科学センター³) ○堤 咲良¹・出倉 駿^{1,2}・佐藤 鉄^{1,2}・金城 克樹²・佐藤 卓²・堀 優太³・北嶋 奨羽¹・笠井 均^{1,2}・岡 弘樹^{1,2}・芥川 智行^{1,2}

Modulation of magnetic interactions and dielectric properties via guest-molecule adsorption in 2D layered Cu(II)–pyrazole-4-carboxylate MOFs (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ²*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*, ³*Center for Computational Sciences, University of Tsukuba*) ○Sakura Tsutsumi,¹ Shun Dekura,^{1,2} Tetsu Sato,^{1,2} Katsuki Kinjo,² Taku J Sato,² Yuta Hori,³ Showa Kitajima,¹ Hitoshi Kasai,^{1,2} Kouki Oka,^{1,2} Tomoyuki Akutagawa,^{1,2}

Transition-metal complexes with proton-transferable azole moiety are expected to show interesting functionalities based on dynamic proton and electronic functions.¹⁾ In this study, we synthesized metal complexes **1**, **2**, and **3** consisting of methylpyrazolecarboxylic acid derivatives **3mPzCOOH**, **PzCOOH** and Cu(II) ions (Fig. 1). All the complexes are 2D layered MOFs (Fig. 2), and **1** is reversibly transformed into **2** upon pyridine vapor sorption. All these compounds exhibited proton conductivity under humidified conditions. DC magnetic susceptibility measurements showed that **1** has antiferromagnetic Cu–Cu interactions whereas **2** exhibit paramagnetic behavior (Fig. 3). In conclusion, **1** shows dielectric/magnetic property modulation upon reversible adsorption of water and pyridine.

Keywords : Metal Complexes; Copper(II) Ions; Magnetic Properties, Adsorption Properties, Proton Conductivity

プロトン授受可能なアゾール部位および電子活性な金属錯体部位を併せ持つ物質は、動的プロトンと電子物性が相関する興味深い物性が期待される¹⁾。本研究では電子–プロトン多重機能性材料の開拓を目的に、ピラゾールカルボン酸誘導体 **3mPzCOOH**, **PzCOOH** と Cu(II)イオンを用いて水素結合性金属錯体 **1**, **2**, **3** を合成した(Fig. 1)。単結晶 X 線構造解析の結果、いずれの錯体も二次元層状 MOF であり(Fig. 2)、錯体 **1** はピリジン (Py) 曝露により可逆に錯体 **2** に変換可能であった。無加湿および加湿下での交流インピーダンス測定では、すべての錯体が加湿下でのみ誘電応答を示し、吸着水分子由来のプロトン伝導が示唆された。一方、直流磁化率測定から、錯体 **1** では Cu イオン間で反強磁性的相互作用が観測されたのに対し、錯体 **2** では常磁性的挙動となった (Fig. 3)。以上より、錯体 **1** における水および Py の可逆的吸着に伴う誘電物性と磁性の変調が示された。発表では錯体 **3** の結果も併せて議論を行う。

1) H. Mori *et al.*, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 5668–5682.

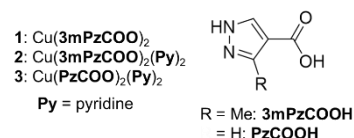


Fig. 1 Target materials **1–3** in this study.

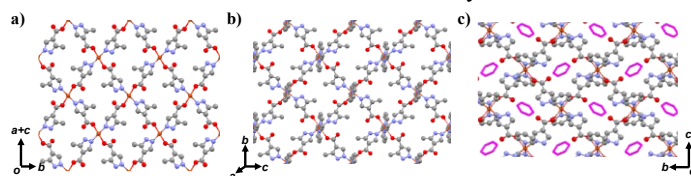


Fig. 2 2D layered structures of a) **1**, b) **2**, and c) **3**.

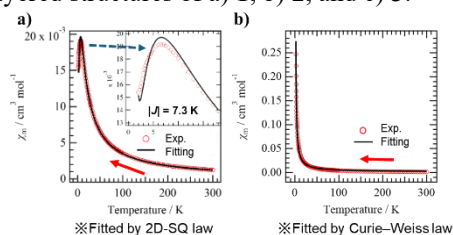


Fig. 3 Temperature-dependent magnetic susceptibilities of **1** and **2**.

スクシノニトリルの相転移挙動および誘電物性における H/D 同位体効果

(東北大院工¹・東北大多元研²・金沢大院自然³) ○小野寺 希望¹・出倉 駿^{1,2}・佐藤 鉄^{1,2}・笠井 均^{1,2}・岡 弘樹^{1,2}・栗原 拓也³・水野 元博³・芥川 智行^{1,2}

H/D isotope effect on phase transition behavior and dielectric property of succinonitrile

(¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, ³Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University) ○Nozomi Onodera,¹ Shun Dekura,^{1,2} Tetsu Sato,^{1,2} Hitoshi Kasai,^{1,2} Kouki Oka,^{1,2} Takuya Kurihara,³ Motohiro Mizuno,³ Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

Plastic crystal (P.C.) is a type of mesophase with both molecular rotational dynamics and ordered positions of molecules, which have attracted much attention as ferroelectrics utilizing the peculiar dynamics and flexibility. We have previously revealed that succinonitrile (SN) is the first example which shows ferroelectric-like polarization–electric field (P – E) hysteresis in the P.C. phase, involving two-step polarization reversals related to its rotational and conformational degrees of freedom. To approach the polarization reversal mechanism, we prepared fully deuterated SN (SN- d_4), and investigated H/D isotope effect on the phase transition behavior and the dielectric property of SN. Both of the real and imaginary parts of dielectric constants of SN- d_4 were smaller than that of SN at lower frequency than 10^3 Hz, indicating the modulation of the molecular dynamics by H/D isotopic substitution.

Keywords : Succinonitrile; Isotope effect; Molecular dynamics; Plastic crystal; Ferroelectrics

柔粘性結晶 (P.C.) は、分子の位置秩序性と配向無秩序性を併せ持つ固液中間相の一つであり、その分子ダイナミクスと可塑性を活用した誘電材料としての可能性が見出されている¹⁾。我々は、分子回転と立体配座の自由度を併せ持つ P.C. 物質であるスクシノニトリル (SN : Fig 1a) に着目し、SN の P.C. 相において二段階の分極反転を伴う強誘電体的な P – E ヒステリシスを示す初めての例であることを見出した²⁾。本発表では SN の分極反転機構の解明および誘電物性の制御に向けて、SN を H/D 同位体置換した重水素化 SN (SN- d_4 : Fig. 1b) を用い、SN の相転移挙動と誘電物性に対する H/D 同位体効果を検討した。

SN と SN- d_4 の 241 K における複素誘電率の周波数依存性を比較したところ、SN- d_4 の誘電率の実部 (Fig. 2 左青) および虚部 (Fig. 2 右赤) とともに低周波領域 ($f < 10^3$ Hz) において SN よりも小さな値が観測され、分子ダイナミクスの変調が示唆された (Fig. 2)。当日は相転移挙動における H/D 同位体効果を踏まえて議論を行う。

1) J. Harada *et al.*, *Nature Chem.* **2016**, 8, 946-952. 2) 小野寺希望 他, 第 20 回分子科学討論会, 3C08, **2024**

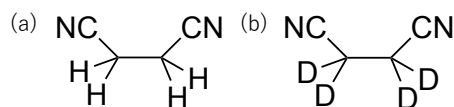


Fig. 1. (a) SN, (b) SN- d_4 の分子構造

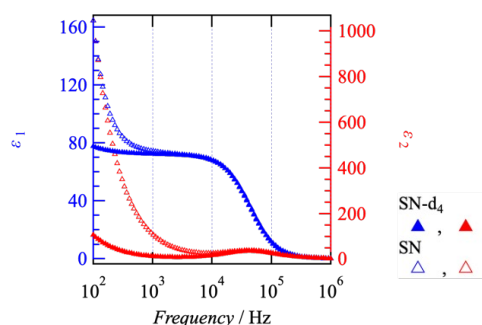


Fig. 2. 241 K における SN と SN- d_4 の複素誘電率の周波数依存性

・キラルなカンファースルホン酸テトラデシルアンモニウム塩の分子集合体構造、相転移挙動および誘電特性

(東北大工¹・東北大院工²・東北大多元研³)○小笠原 琢匡¹・出倉 駿^{2,3}・佐藤 鉄^{2,3}・芥川 智行^{2,3}

Molecular Assembly Structure, Phase Transition Behavior, and Dielectric Property of Chiral Tetradecylammonium Camphorsulfonate (¹*School of Engineering, Tohoku University*, ²*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ³*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University*) ○Takumasa Ogasawara,¹ Shun Dekura,^{2,3} Tetsu Sato,^{2,3} Tomoyuki Akutagawa^{2,3}

Liquid crystalline (L.C.) phase has recently attracted attention as functional materials such as ferroelectrics and semiconductors utilizing the remarkable molecular dynamics.^[1] On the other hand, peculiar molecular dynamics can be realized in chiral molecular assemblies.^[2] Chiral tetradecyl ammonium camphor sulfonate (**C₁₄ACS**; Fig. 1) has been reported to show a L.C. phase in homochiral 1*S*- and 1*R*-salts of **S**-**C₁₄ACS** and **R**-**C₁₄ACS**.^[3] However, the effect of chirality introduction on the structures and physical properties has not been explored. In this study, we investigated the effect of chirality introduction on the phase transition behavior, molecular assembly structure, and physical properties of **C₁₄ACS**. Comparing the homochiral salts, an additional phase transition was observed in the racemic salt (Fig. 2). The dielectric properties of **S**-, **R**-, and **rac**-**C₁₄ACS** are also discussed.

Keywords : Camphor Sulfonic Acid; Alkyl Ammonium; Chirality; Liquid Crystal; Dielectric Properties

固液中間相の一つである液晶 (L.C.) 相は、配向秩序を利用した光学材料や、近年では、その顕著な分子ダイナミクスに着目した強誘電体や半導体材料などの機能性有機材料として期待されている^[1]。一方、キラルな分子集合体は、一方向回転運動などの特異な分子ダイナミクスの発現が期待できる^[2]。アニオンにキラリティを有するカンファースルホン酸テトラデシルアンモニウム塩(**C₁₄ACS**; Fig. 1)は、ホモキラル体(**S**-**C₁₄ACS**, **R**-**C₁₄ACS**)で L.C.相の出現が報告されているが^[3]、その集合体構造や分子ダイナミクスおよび誘電物性に対するキラリティ効果については未開拓である。本研究では、**C₁₄ACS** のホモキラル体(**S**-, **R**-**C₁₄ACS**) およびラセミ体 (**rac**-**C₁₄ACS**) の相転移挙動、分子集合体構造、物性に及ぼすキラリティの効果を検討した。DSC 測定の結果、**S** 体では先行研究と同様に可逆な固相(Cr.)—L.C.—等方性液体(IL)相転移が観測された。一方、**rac** 体は **S** 体と比較して相転移温度が低温にシフトする同時に、**S** 体には存在しない新たな相転移を示唆するピークが観測された (Fig. 2)。当日は、**S**-, **R**-, **rac**-**C₁₄ACS** の相転移挙動、分子集合体構造、誘電物性について比較検討する。

[1] K. Sambe *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 8557–8566.

[2] C. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 22699–22710. [3] X. Rao *et al.*, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25334–25340.

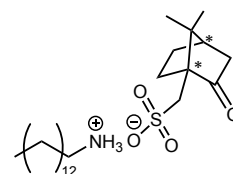


Fig. 1 **S**-**C₁₄ACS** の分子構造

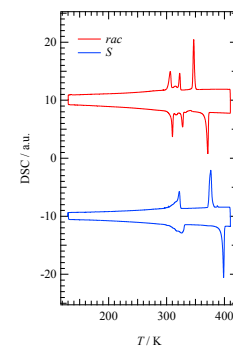


Fig. 2 **S**-, **rac**-**C₁₄ACS** の DSC チャート

非従来型の素子構造に基づく円偏光有機発光デバイスの研究

(茨城大院理工¹・北里大理²) ○朝日 宗将¹・長谷川 真士²・西川 浩之¹

Research on circularly polarized organic light-emitting devices based on unconventional device structures (¹*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, ²*School of Science, Kitasato University*) ○ Kazuyuki Asahi,¹ Masashi Hasegawa,² Hiroyuki Nishikawa¹

Circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs) have conventionally been developed using chiral luminescent materials by replacing achiral emitters in the standard organic light-emitting diodes (OLEDs). Recently, alternative devices employing an achiral inorganic emitter have been reported, in which a chiral carrier transport layer was incorporated as the chiral-induced spin selectivity (CISS) layer¹⁾. We have developed CP-OLEDs using an achiral luminescent polymer (F8BT) as the light-emitting layer and a chiral organic-inorganic hybrid perovskite as the chiral hole transport layer. These devices showed weak CPEL properties originated from the emission from F8BT²⁾. In this study, we will report the development and properties of CP-OLEDs integrating a chiral electron transport layer (*(R,R)*-/*(S,S)*-2-BNP (2-BNP = *N,N*'-bis(1-(2-naphthylethyl))perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide), in addition to the chiral hole transport layer.

Keywords : Circularly Polarized Electroluminescence, Circularly Polarized Organic Light-emitting Diode, Chiral Transport Layer, Spin Polarization, Chiral Induced Spin Selectivity Effect

円偏光電界発光 (CPEL) 特性を示す円偏光有機発光ダイオード (CP-OLED) はこれまで、従来の有機 EL の発光層をキラルな発光材料に置き換えることで開発されてきた。一方、アキラルな無機発光層とキラルなキャリア輸送層を組み合わせることで、キラル誘起スピン選択性 (CISS) 効果を利用した新たな円偏光発光デバイスが報告されている¹⁾。我々は、アキラルな発光性ポリマーである F8BT を発光層に、キラルな有機無機ハイブリッドペロブスカイトをキラル正孔輸送層に用いたデバイスを開発し、F8BT の発光波長で微弱ながら CPEL の観測に成功した²⁾。本研究では、キラルな正孔輸送層に加え、キラルペリレンジイミド誘導体である (*R,R*)-/*(S,S)*-2-BNP を電子輸送層として挿入したデバイスの開発を行った (図 1)。新たに作製したデバイスのデバイス特性および CPEL 特性について報告する。

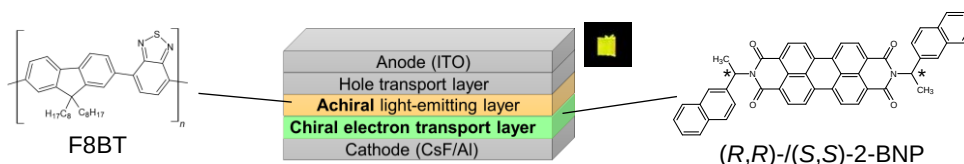


図 1. キラルな電子輸送層を組み込んだ CP-OLED

- 1) (a) *Science*, **2021**, 371, 1129.; (b) *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33, 2213587.
- 2) 第 18 回分子科学討論会, **2024**, 3C14.

オリゴエチレングリコールアミド基が導入されたテトラフェニルエチレンの合成と物性

(信大理¹・東北大多元研²) ○内藤 悠士¹・芥川 智行²・武田 貴志¹

Synthesis and properties of tetraphenylethylene with oligoethylene glycol amide groups (¹*Faculty of Science, Shinshu University*, ²*Institute of Multidisciplinary Research of Advanced Material, Tohoku University*) ○Yuji Naitoh,¹Tomoyuki Akutagawa,²Takashi Takeda¹

Areneoligoxamide derivatives could form ferroelectric hydrogen-bonded assembly due to inversion hydrogen-bonded amide chains in response to electric field.¹ Tetraphenylethylene is known to show aggregation-induced emission. Previously, we reported TPE derivatives with alkylamide chains and oligoethylene glycol ester groups, which showed strong aggregation behavior and temperature-dependent fluorescence, respectively.^{2,3}

In this study, we designed and synthesized oligoethylene glycol amide-substituted TPE **1a-c** and investigated their molecular assembly, optical and dielectric properties. **1a** showed temperature- and frequency-dependent dielectric anomaly near the solid-liquid phase transition, suggesting the presence of inversion of the amide chains.

Keywords : Amide, Hydrogen bond, Dielectric property, Tetraphenylethylene, Oligoethylene glycol

アレーンオリゴキサミド誘導体は電場によるアミド水素結合鎖の共同的反転に基づく強誘電性を示し、適切な芳香族ユニットの導入により多重機能性を与えることが可能である¹。テトラフェニルエチレン (TPE) は、凝集誘起発光を示す代表的な物質である。我々は TPE のテトラアルキルアミドが強い凝集性に基づく特異な発光を示すことを明らかにしている²。この化合物は強い凝集のためアルキルアミド基の運動性は制限されていた。一方、TPE のオリゴエチレングリコールエステルは高い運動性を示し、発光の温度依存性を示す³。

本研究では、高い運動性をもつと考えられるオリゴエチレングリコール鎖とアミド基を併せ持つオリゴエチレングリコールアミド TPE **1a-c** を設計・合成し、その分子集合構造、相転移挙動、光学特性、誘電物性を評価した。**1a** の誘電率測定において **1a** は固相—液体相転移付近において誘電異常が観察され、アミド基の反転運動の存在が示唆された。

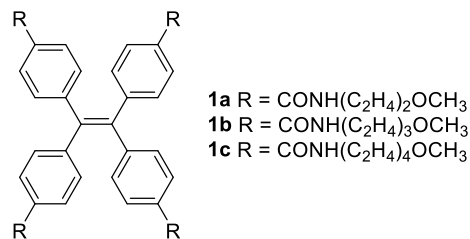


Fig. 1 Molecular structure of **1a-c**

1. T. Takeda, T. Akutagawa, *Chem. Commun.* **2022**, 22, 11898–11912.
2. T. Takeda et. al., *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 8922–8926.
3. T. Takeda, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 9593–9598.

長寿命励起状態を示す有機分子の熱輸送特性

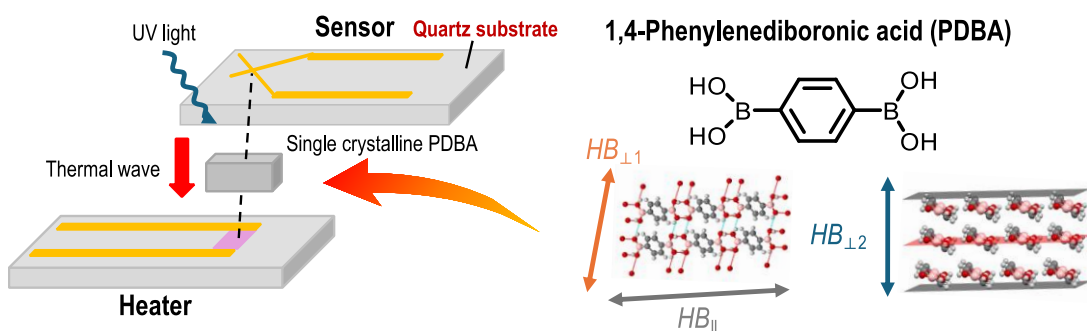
(科学大化生研¹・科学大物質理工²・科学大 ASMat³・産総研⁴) ○影山 凜^{1,2}・竹原 陵介^{1,2,3}・志賀 拓磨⁴・劉 芽久哉⁴・森川 淳子^{2,3}・福島 孝典^{1,2,3}

Thermal Transport Properties of an Organic Molecule in the Long-Lived Excited State (¹CLS, Science Tokyo, ²Sch. Mater. Chem. Tech., Science Tokyo, ³ASMat, Science Tokyo, ⁴AIST) ○Rin Kageyama,^{1,2} Ryosuke Takehara,^{1,2,3} Takuma Siga,⁴ Meguya Ryu,⁴ Junko Morikawa,^{2,3} Takanori Fukushima^{1,2,3}

We have recently shown that hydrogen bonding between molecules provides efficient heat transport pathways. To further explore the relationship between hydrogen bonding and heat transport, we have investigated the thermal conduction properties of 1,4-phenylenediboronic acid (PDBA) using its single crystals. We have also shown that arylboronic esters exhibit long-lived phosphorescence on the order of milliseconds.¹ This is also true for PDBA.² Thus, thermal conduction measurements for PDBA single crystals under light irradiation can detect changes in thermal conduction related to the long-lived excited state. In this presentation, we will report the thermal conduction properties of PDBA single crystals with and without light irradiation.

Keywords : Thermal Transport; Intramolecular Vibrations; Hydrogen Bonds; Organic Single Crystal

最近我々は、テレフタル酸やホウ酸の単結晶を用いた熱伝導挙動の詳細な検討から、水素結合が分子間の熱伝導に有利に働くことを明示する結果を得ている。水素結合と熱伝導の関係性をさらに探究すべく、本研究では新たに 1,4-フェニレンジボロン酸 (PDBA) の単結晶を対象とし、熱伝導挙動を調べた。また、先に我々は、アリールボロン酸エステルがミリ秒オーダーの長寿命燐光を示すことを見いだしている^[1]。これは同様に PDBA にも当てはまる^[2]。したがって、PDBA 単結晶に定常光を照射しつつ熱伝導を測定すれば、長寿命励起状態が関与する熱伝導の変化を観測できる可能性がある。本発表では、PDBA 単結晶の熱伝導特性とともに、UV 照射下の熱拡散率測定から評価した長寿命励起状態の熱輸送特性への関与について報告する。



[1] Y. Shoji, Y. Ikabata, Q. Wang, D. Nemoto, A. Sakamoto, N. Tanaka, J. Seino, H. Nakai, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2728–2733.

[2] S. Kuno, T. Kanamori, Y. Zhao, H. Ohtani, H. Yuasa, *ChemPhotoChem* **2017**, 1, 102–106.

光学特性に基づく金属フタロシアニン誘導体の分子骨格の柔軟性評価

(山口東理大院工¹⁾ ○濱田 岳克¹・濱本 信次¹・井口 眞¹

Evaluation of Molecular Framework Flexibility Using Optical Properties for Metal Phthalocyanine Derivatives (¹Graduate School of Engineering, Sanyo-Onoda City University)

○Takekatsu Hamada,¹ Nobutsugu Hamamoto,¹ Makoto Inokuchi¹

Metal Phthalocyanines (MPc) exhibit planar or distorted geometries depending on the central metal, influenced by the number and position of nitrogen atoms in their ligands. This study analyzed the flexibility of MPc derivatives (MTBP and MTpyzPz) using spectroscopic methods. UV-vis spectra showed that Q-band excitation energy increases as MTBP < MPc < MTpyzPz reflecting ligand flexibility. IR spectra under stress further confirmed this flexibility.

Keywords : Phthalocyanine; UV-vis spectrum; IR spectrum; Stress

金属フタロシアニン (MPc)は、配位する中心金属 (M)の種類により歪んだシャトルcock型構造を持つ。MPc 配位子内の窒素 (N)原子数の異なる類縁体 (Fig. 1)の物性に関する報告はあるが、N 原子増減による歪み構造の変化のような分子の機械的柔軟性に関する知見は十分ではない。本研究では、3 種の MPc 誘導体配位子の機械的柔軟性に対する N 原子の効果を光学特性から評価した。

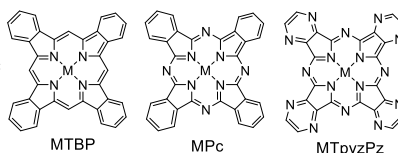


Fig. 1 Molecular structure of MPcs.

まず、DMSO 溶液の紫外可視吸収スペクトルから、分子種の歪みの度合いを評価した。各 MPc 誘導体における平面構造種 (M: Zn)を基準とし、歪んだ分子構造種 (M: Sn)との Q 帯の励起エネルギー差 (ΔE_Q)を見積もったところ、MTBP < MPc < MTpyzPz の順に増加した。この結果から、歪みの増大は、 ΔE_Q を増加させると予想され、この順序は MPc 誘導体単分子の機械的柔軟性に対応すると考えられる¹⁾。

次に、凝集体としての柔軟性を評価するため、各 MPc 誘導体 (M: Cu, Zn, Sn, Pb)の常圧及び応力下での赤外スペクトルを測定した。Fig. 2 に MTpyzPz の結果を示す。1200 cm^{-1} の付近に見られる C-H および N-M 面内変角振動に帰属される 2 つの吸収 a, b は、Cu, Zn では常圧と応力下ともに a が強いが、Sn, Pb では応力下で a, b の相対強度が逆転した。この強度の逆転は、歪んだ構造を持つ MPc (M: Sn, Pb)でも観測されており、歪んだ構造から平面構造への応力による変化の過程を示している。このように、分子構造の歪みの有無が分子の機械的柔軟性に影響を与えると考えられる。

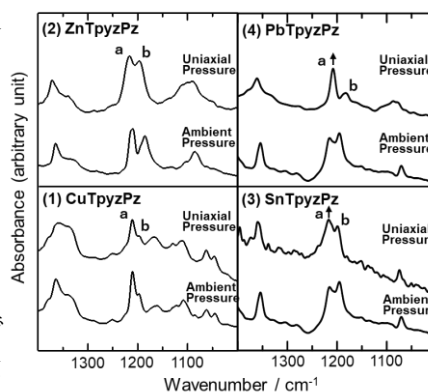


Fig. 2 IR absorption spectra.

1) 濱田, 松田, 濱本, 井口, 2024 年 第 18 回分子科学討論会 (1P042)

減圧ろ過法による Preyssler 型ポリオキソメタレート-LDHs 複合体の薄膜化

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

Fabrication of thin films of Preyssler-POM@LDHs Hybrid by vacuum filtration (¹Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ²National Institute of Technology, Ube College, ³Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Yuta Kawamura,¹ Masaru Fujibayashi,² Atsuko Suzuki,¹ Sadaharu Nishihara,³ Ryo Tsunashima¹

Preyssler-type polyoxometalate $[M^{n+} \subset P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ (M@POM) shows ferroelectric behavior with displacement by electric field. Here thin films were prepared to controlled molecular orientation with intercalating Tb@POM into layered double hydroxides (LDHs) and structure and dielectric properties of the films are reported.

Keywords : polyoxometalate; layered double hydroxides; ferroelectrics

Preyssler 型ポリオキソメタレート ($[Tb^{3+}@P_5W_{30}O_{110}]^{12-}$: 以降、Tb@P₅W₃₀) は、かご型の骨格内部に金属イオンを内包した分子性の金属酸化物である。この分子に、外部電場を印加すると、上下二カ所の安定サイト間を内包イオンが移動し、単一分子で強誘電体のような分極ヒステリシスを示す。¹⁾ 変位分極の配向を制御した高分極な薄膜の実現を目指し、カチオン性無機酸化物シートである層状複水酸化物(LDHs)を用いて、層間に Tb@P₅W₃₀ を包接させた薄膜の作製を目指した。

今回、再構築法により複合体の作製を行い、結晶性および Tb@P₅W₃₀ の層内分子配向について評価した。酸性下で安定な Zn₂Al-LDH-CO₃ を焼成し、層状構造を崩壊させた後、Tb@P₅W₃₀ 水溶液に 24h 浸漬させ、複合体を作製した。粉末 X 線回折実験では、Zn₂Al-Tb@P₅W₃₀ の新たな回折ピークが、6.84°、11.8°に観測され、面間隔 $d = 1.39$ nm のラメラ構造に対応する (Fig.1)。先行研究より、Na@P₅W₃₀ が挿入された LDHs 複合体において、積層構造と垂直、平行に挿入された場合で、 d が 1.24 nm と 2.17 nm と報告されている (Fig.2)²⁾。再構築法を用いること

で、積層方向とイオンの変位方向が平行な積層構造が得られた。当日は、減圧濾過を行うことにより、積層方向を揃えた薄膜の作製、誘電物性を合わせて詳細を報告する。

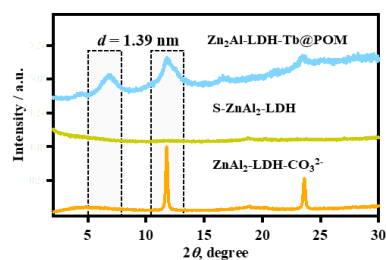


Fig.1. P-XRD pattern

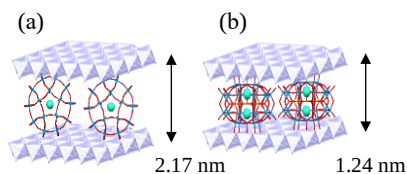


Fig.2. Na@P₅W₃₀-LDHs の構造²⁾

1) S. Nishihara, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**,13429, (2018).

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

原子価互変異性二核錯体の誘電率

(岡理大¹・沖電工²・九大先導研³)○池長 志紋¹・知念 巧己²・佐藤 治³・山本 薫¹
 Dielectric Response in Valence Tautomeric Dinuclear Complexes (¹Okayama Univ. of Sci.,
²Okidenko Co., ³IMCE, Kyushu Univ.) ○Shimon Ikenaga¹, Takumi Chinen², Osamu Sato³,
 Kaoru Yamamoto¹

Valence tautomerism (VT) complexes, noted for their magnetic properties, exhibit unique dielectric properties closely linked to spin crossover and intramolecular electron transfer. A class of VT dinuclear complexes forming non-centrosymmetric structures has been shown to display pyroelectricity. Here, we report measurements of the dielectric responses of single crystals of such dinuclear complex, using a custom-built, highly sensitive system.

Keywords : Dielectric relaxation; Valence Tautomerism; Electronic dielectrics; Pyroelectric

我々は電子移動によって電気分極する電子型誘電体の探索と機能開拓に注目している。スピン転移と結合して金属イオンと配位子間で電子が移動する原子価互変異性現象は、電子型誘電性の発現原理の1つとして有力である。図1の二核遷移金属錯体(Fe(RR-cth))(Co(SS-cth))(μ-dhbq) (FeCo)は、反転非対称に分子が配列した極性の結晶構造を構成し、巨視的な電気分極を発生することが確認されているが、スピン変化と電子移動の関係は十分に理解されていない。本研究では電気双極子の温度変化と集団的振る舞いに注目し、静電容量測定による誘電率の観測を試みた。

物質の誘電率は通常、真空の数倍から10倍程度に限られる物性であり、特に薄膜形成が難しい試料では、極板や導線に寄生する浮遊容量の影響を受けやすい。この課題を克服するため、我々は電磁シールドと回路設計を駆使して寄生容量を可能な限り抑制し、LCRメータの測定限界に近い微小な静電容量を観測可能とする温度可変(10~400 K)の誘電率測定システムを構築した。図2は上記システムを用いて予備的に測定したFeCo単結晶の複素誘電率である。報告されている98 Kのスピンクロスオーバー温度¹⁾より高温側で、スピン転移と分子内電子移動との連続性を示唆する緩慢な誘電緩和が観測された。当日は、開発した誘電率測定システムと二核錯体の誘電特性について議論する。

1) P. Sadhukhan et al., *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 4836.

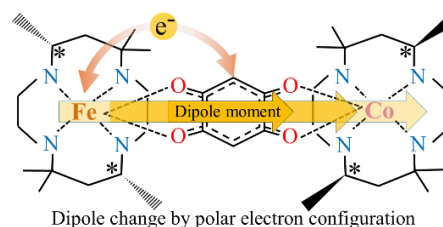


図1. FeCo 錯体の分子構造と分子内電子移動と双極子変化

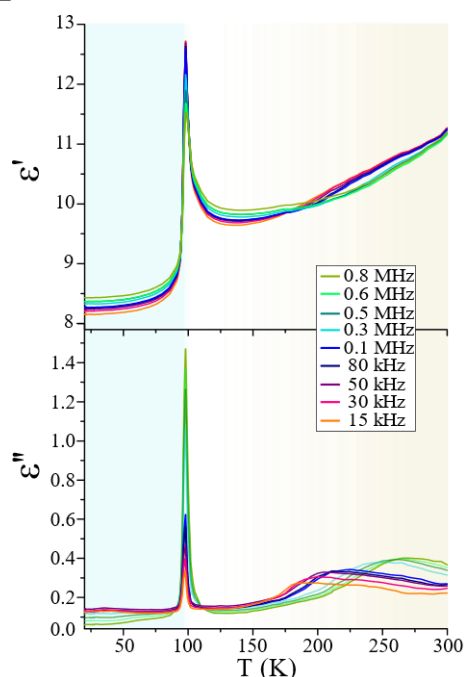


図2. FeCo 錯体の複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ''