

## 11月28日(土) フラッシュトーク 2 (9:00~11:50)

### 10:00~11:40 フラッシュトーク (B会場)

#### 9:50~10:00 接続テスト

10:00~10:40 座長：秋津 貴城 (東京理科大学)

FB-II-06 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>を対アニオンとする擬一次元ヨウ素架橋Pt錯体の電荷秩序とプロトン位置の選択性

○吉田健文・山下正廣・高石慎也 (東北大院理)

FB-II-07\* 芳香環窒素原子に局在化したn軌道のホスト-ゲスト分子間相互作用

○和田雄貴・大津博義・河野正規 (東工大理)

FB-II-08\* ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム (I) 錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム

○松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明 (兵庫県立大院物質理)

FB-II-09\* ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム

○宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明 (兵庫県立大院物質理)

#### 10:50~11:00 接続テスト

11:00~11:40 座長：関根 あき子 (東京工業大学)

FB-II-11\* 2,2'-ビピリジンを導入したエチニルアントラセン誘導体の光二量化反応および結晶学的研究

○一杉礼央・羽深佑亮・中村朝夫・堀頭子 (芝浦工大院理工)

FB-II-12\* 光屈曲結晶の変位と力の関係性

○石崎一輝・萩原佑紀・小島秀子・谷口卓也・朝日透

(早大院先進理工・早大ナノライフ機構・早大データ科学センター)

FB-II-13 WAXS of photo-induced orientation of azo-metal complexes in PMMA

○Takashiro Akitsu・Yuta Mitani・Tomoyuki Haraguchi・Chieh-Tsung Lo

(東理大理・National Cheng Kung Univ.)

FB-II-14\* 光トリガー相転移結晶の分子間相互作用解析

○高木大輔・谷口卓也・朝日透 (早大先進理工・早大データ科学センター)

HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>を対アニオンとする擬一次元ヨウ素架橋 Pt 錯体の  
電荷秩序とプロトン位置の選択性

○吉田健文、山下正廣、高石慎也  
(東北大院理)

結晶構造中での分子の電荷秩序は、その物質の物性を決める重要な要素の一つであることから、金属錯体、有機半導体・伝導体を中心に盛んに研究が行われてきた。

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体は、単一原子価電荷相と混合原子価相を有し、特に混合原子価相では M<sup>II</sup>⋯X-M<sup>IV</sup>-X のハライドイオンの小さなひずみに由来する二倍周期の超構造を取る。この超構造は、一次元鎖間の相関（電荷秩序）の有無により、単結晶 X 線構造解析において、超格子反射もしくは散漫散乱として観測され、放射光を用いた解析が行われてきた。本研究では、既報の [Pt<sup>II</sup>(en)<sub>2</sub>][Pt<sup>IV</sup>(en)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>](HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O を合成し、<sup>1</sup>新たに超格子反射及び散漫散乱を観測し詳細な解析を行った。

測定の結果、Monoclinic *P*2/*n*, *a*: 7.248 Å, *b*: 5.903 Å, *c*: 18.175 Å, β: 92.165° (*b* 軸が鎖方向) と既報の論文と同様の Pt<sup>II</sup>⋯I-Pt<sup>IV</sup>-I 一次元鎖間に電荷秩序のない平均構造を得た。さらに (*h k*+0.25 *l*) の位置に四倍周期の超格子反射、

(*h k*+0.5 *l*) の位置に散漫散乱及び変調構造による  $q^* = 0.2121a^* + 0.3225c^*$  の非整数の超格子反射が観測された。すべての超格子反射を含め構造解析を行い、Pt<sup>II</sup>⋯I-Pt<sup>IV</sup>-I 一次元鎖間が *q* 方向に対して電荷秩序があることが

わかった (図 1)。散漫散乱の解析、プロトン位置の選択性についての詳細は当日報告する。これらの結果から [Pt<sup>II</sup>(en)<sub>2</sub>][Pt<sup>IV</sup>(en)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>](HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O に鎖間の電荷秩序が存在することを明らかにすることができた。

Ref : 1) N. Matsushita, *Acta Cryst.*, **2018**, *E74*, 1821–1825.

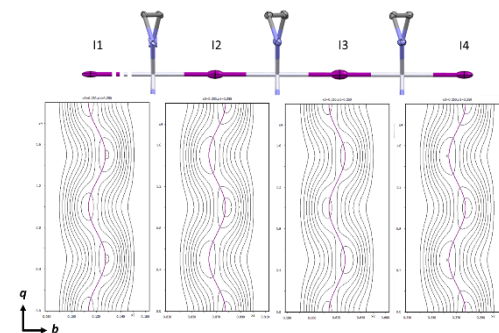


図 1 . [Pt<sup>II</sup>(en)<sub>2</sub>][Pt<sup>IV</sup>(en)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>](HSO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O の *bq* 方向に対する I の de Wolff's section。

## FB-II-07

### 芳香環窒素原子に局在化した n 軌道のホスト-ゲスト分子間相互作用

○和田 雄貴、大津 博義、河野 正規  
(東京工業大学理学院)

金属イオンと有機配位子からなる細孔性ネットワーク錯体において種々の機能性細孔が開発されてきた。これは置換基の高さをを用いた物理的作用、配位子や金属イオンの軌道を用いた電子的作用によるものである。このような作用を基に原料をデザインする事で望みの機能を有する細孔を得ることが可能となる。

含窒芳香族化合物において  $n-\pi^*$  遷移を誘起できる化合物は現在熱活性遅延蛍光材料の材料などの応用が期待されている。<sup>1)</sup>しかし、その軌道由来の分子間相互作用の研究例は少ない。

本研究では計算化学の結果、n 軌道が芳香環の窒素原子に局在化しているヘキサアザフェナレン環(HAP 環)に注目した。環を有する配位子から細孔性ネットワーク錯体を合成し、種々の分子をゲストとして取り込み、そのホスト-ゲスト分子間相互作用性を報告する。

配位子 3-TPHAP は 3-ピリジル基を配位結合部位にすることで錯体合成後に置換基が回転せず HAP 環とゲ

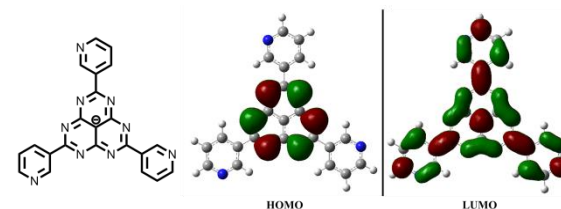


図 1 3-TPHAP (左)とその HOMO (中央)、LUMO (右)ゲスト分子の相互作用を阻害しないようにした(図 1)。この 3-TPHAP とテレフタル酸、塩化コバルトを DMF 中 80°C で 3 日加熱することにより細孔性ネットワーク錯体を合成した。この結晶にゲストとして取り込んだアントラセンなどの芳香族化合物は HAP 環とスタッキングせず、ヨウ素は HAP 環の HOMO である n 軌道とヨウ素の LUMO である  $\sigma^*$  軌道により電荷移動錯体を形成しているのが観測された。このように芳香環窒素原子に局在化した n 軌道を有する配位子を用いることでこれまでとは異なる特異的な吸着を示すことが期待される。

1) J. Li, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 105, 013301

ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶の  
ゲスト特異的発光ベイポクロミズム○松田雄貴、中村瞭汰、田原圭志朗、小澤芳樹、阿部正明  
(兵庫県立大院物質理)

外部刺激応答性を示す発光性化合物は、分子センサーへと応用できる可能性を有することから近年注目されている。我々は、二座のキレート配位子として 2-pyridyl-4-phenylthiazole (2ppt) を有するトリカルボニルレニウム(I)錯体 [ReBr(CO)<sub>3</sub>(2ppt)] (**1**) を合成し、これを CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / *n*-hexane (v/v = 1 : 5) の条件で再結晶化することにより、オレンジ色結晶である無溶媒結晶 **1**・**solvent-free** を作製した。我々は先に結晶 **1**・**solvent-free** が一部の揮発性ハロゲン化溶媒を選択的に吸蔵する発光ベイポクロミズムを示すことを見出し、さらにそのゲスト溶媒包接結晶の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかとした。本研究ではゲスト溶媒分子の包接プロセスを発光スペクトルと粉末 X 線回折(PXRD)により追跡し、発光ベイポクロミズムのメカニズムを検討した。

結晶 **1**・**solvent-free** は単結晶 X 線構造解析により、二つの錯体分子が CH···O 水素結合(2.673 Å)により支

持されたダイマー構造を有し、クロロホルム包接結晶 **1**・CHCl<sub>3</sub> ではそのダイマー間の空隙に CHCl<sub>3</sub> 分子が存在する構造をとっていた(図 1)。結晶 **1**・**solvent-free** を CHCl<sub>3</sub> 蒸気にさらしたところ、発光スペクトルと PXRD から CHCl<sub>3</sub> の包接が示唆される結果が得られた。その他の揮発性有機化合物(VOCs)に対するベイポクロミズムの可逆性や選択性についても報告する。

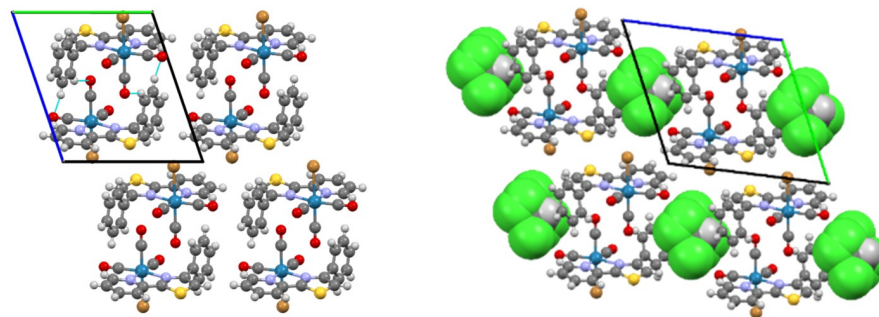


図 1. 結晶 **1**・**solvent-free** (左) と結晶 **1**・CHCl<sub>3</sub> (右) のパッキング構造

## ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光圧電クロミズム

○宮下 花・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明

(兵庫県立大院物質理)

【緒言】キューバン型四核錯体を始めとするヨウ化銅(I)多核錯体は、固体状態で温度や圧力変化により発光挙動が変化する外部刺激応答物質として注目されている<sup>1),2)</sup>。今回我々は同一配位子でヨウ化銅(I)単核、二核、四核錯体を合成し、結晶状態での発光圧力応答性における金属コア核数の影響について報告する。

【実験】トリスパラトリルホスフィン( $PpTol_3$ )を配位子とするヨウ化銅(I)単核  $[CuI(PpTol_3)_3]$  (**1**)、ヨウ素架橋二核  $[Cu_2I_2(PpTol_3)_3]$  (**2**)<sup>3)</sup>、およびキューバン型四核  $[Cu_4I_4(PpTol_3)_4]$  (**3**) の三種類の錯体を合成し、ダイヤモンドアンビルセルを用いて、結晶状態における UV ( $\lambda_{ex} = 365$  nm) 照射時の発光挙動の圧力依存性 ( $< 10$  GPa) を測定した。

【結果と考察】常圧時の **1**, **2**, **3** の発光極大はそれぞれ 495, 465, 506 nm であり、二核錯体 **2** のみ短波長側に発光極大を示す。圧力印加により、単核錯体 **1** では発光極大はほとんどシフトしなかった。四核錯体 **3** では発光極大

が単調に長波長シフトし、7.3 GPa では 572 nm となった。二核錯体 **2** では印加により発光強度が減少する一方、長波長側に新たな極大(550 nm, 4 GPa)が現れ、8.8 GPa では 576 nm にレッドシフトした (図 1)。**2** の高圧下での粉末 X 線回折実験により、加圧による格子の収縮に伴うピークの高角側へのシフトを確認した。

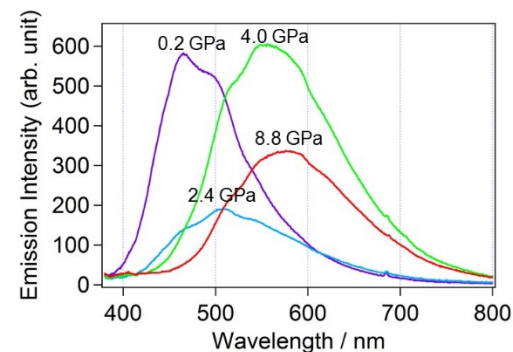


図 1 . 2 の発光スペクトルの圧力依存性

- 1) S. Nagaoka, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 1101-1104.
- 2) B. Huitorel *et al.*, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 7899-7909.
- 3) R. Meijboom *et al.*, *Acta Cryst.*, **2006**, E62, m3191-m3193.

## FB-II-11

### 2,2'-ビピリジンを導入したエチニルアントラセン誘導体の光二量化 反応および結晶学的研究

○一杉礼央、羽深佑亮、中村朝夫、堀 顕子  
(芝浦工大院理工)

エチニルアントラセン誘導体は光二量化による二次元ポリマー及び分子スイッチングなどに利用されている<sup>1,2)</sup>。一方、2,2'-ビピリジンは二座配位子として知られており、この金属錯体は光増感剤や触媒等に用いられている。本研究では、両構造を組み合わせた化合物 **1** および二量体 **2** (図 1) の合成と詳細な構造決定を計画した。

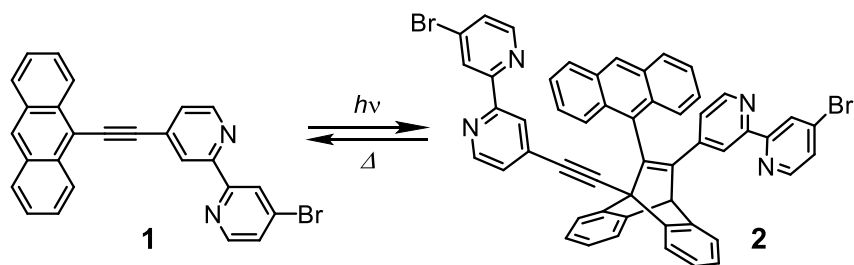


図 1. 単量体 **1** の二量化および二量体 **2** の単量化

9-エチニルアントラセン及び 4,4'-ジブromo-2,2'-ビピリジンを原料とする菌頭カップリングから化合物 **1** 及び **2** を合成した。光照射下においては **2** が生成した。得られた **2** の DMSO 溶液を遮光条件下、160 °C で加熱攪拌すると **1** が得られ、図 1 の反応の可逆性を明らかにした。

単結晶 **1** 及び **2** · 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> はそれぞれのベンゼン溶液から自然濃縮することで得た。単結晶 X 線構造解析から両者の構造を同定すると共に、**2** の構造から **1** は光照射によって非古典的に [4+2] Diels-Alder 反応が進行すること、その構造の安定化の要因として **2** の分子内のアントラセン環とピリジン水素間に顕著な CH- $\pi$  相互作用があることを明らかにした (図 2)。

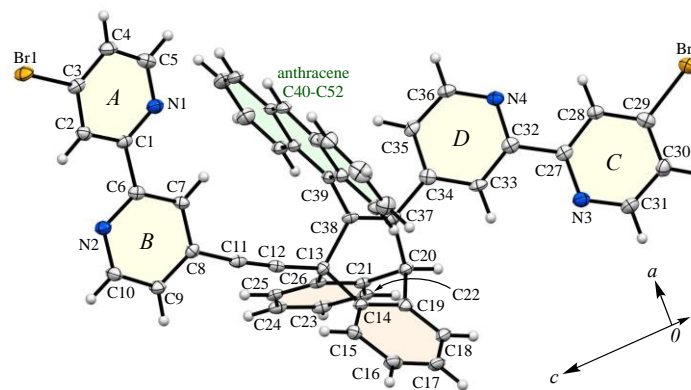


図 2. 二量体 **2** の結晶構造

- 1) J. Tanabe, *et. al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 10822; 2)  
S. Das, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 5635.

光屈曲結晶の変位と力の関係性

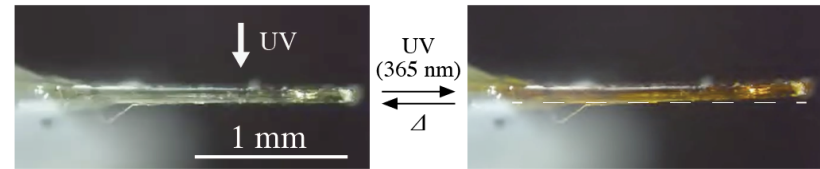
○石崎 一輝<sup>1</sup>、萩原 佑紀<sup>1</sup>、小島 秀子<sup>2</sup>、谷口 卓也<sup>3</sup>、朝日 透<sup>1,2</sup>  
 ( <sup>1</sup>早大院先進理工・<sup>2</sup>早大ナノライフ機構・<sup>3</sup>早大データ科学センター)

光照射によってマクロに変形するフォトメカニカル結晶は新しいアクチュエータとして期待されており、材料科学やソフトロボティクスの分野において注目を集めている。アクチュエータの性能指標としては変位と発生力が重要であり、フォトメカニカル結晶をアクチュエータ材料として応用するためにはそれらの関係性を調べる必要がある。本研究では、光照射によって屈曲するフォトメカニカル結晶を用いて変位と力の関係性を調べた。

サリチリデンナフチルエチルアミン結晶の(001)面に光照射した時の屈曲挙動を観察した (図 1a)。光源に近く方向に屈曲することがわかり、先端変位の経時変化を解析した (図 1b)。光屈曲過程に対して指数関数をフィッティングすることで、最大変位と時定数を得ることができた。光強度と結晶サイズを変えて同様の測定を行い、得られた結果を統計解析し、最大変位、時定数の光強度と結晶サイズに対する応答関数を得た。また、光照射時

の発生力の経時変化も測定し、指数関数にフィッティングさせ、最大発生力と時定数の光強度・結晶サイズに対する応答関数を得た。変位と発生力のそれぞれの応答関数を比較することで変位と力の関係性を調べた。

(a)



(b)

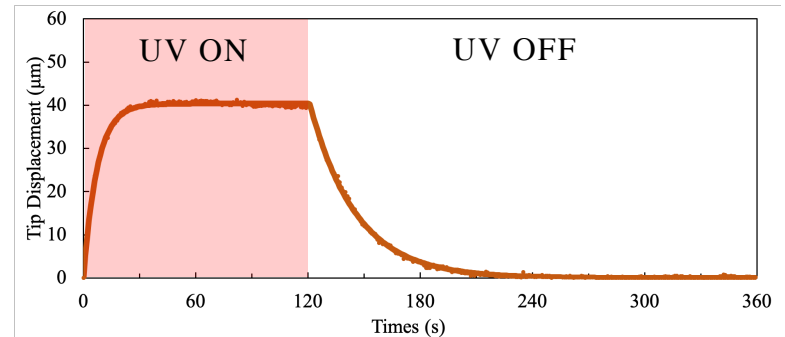


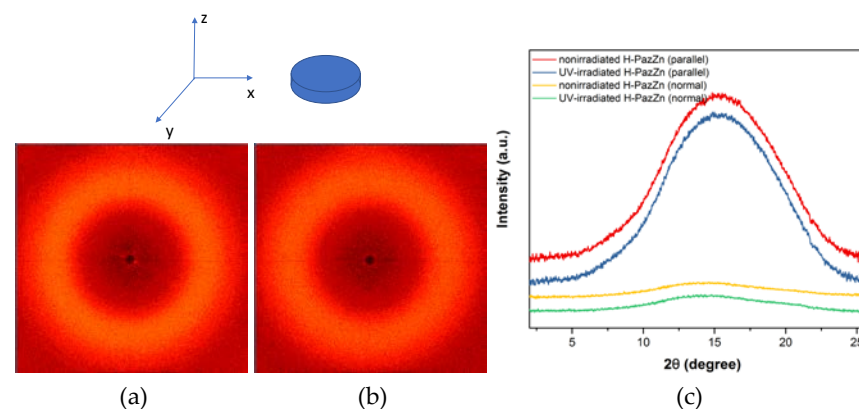
図 1. (a)屈曲の観察(b)先端変位の経時変化  
 (照射強度: 120 mW/cm<sup>2</sup>)

WAXS of photo-induced orientation of azo-metal complexes in PMMA  
 ○Takashiro Akitsu<sup>1</sup>, Yuta Mitani<sup>1</sup>, Tomoyuki Haraguchi<sup>1</sup>, Chieh-Tsung Lo<sup>2</sup>  
 (<sup>1</sup>Tokyo Univ. of Science, <sup>2</sup>National Cheng Kung Univ.)

Azo-containing metal complexes (**H-PazZn** *etc.*) exhibited polarized UV light induced molecular orientation due to Weigert effect. Besides polarized spectra, herein, orientation was also observed with WAXS.

Fig. 1 shows the WAXS patterns of **H-PazZn** under UV irradiation. Both the patterns measured with the X-ray beam parallel (Fig. 1a) and normal (Fig. 1b) to the x-y plane of **H-PazZn** exhibited a single ring pattern, indicating no preferred orientation of mesogens. We converted the two-dimensional WAXS patterns to one-dimensional profiles, as shown in Fig. 1c. It also compares the WAXS profiles of the UV-irradiated **H-PazZn** with those of the non-UV irradiated **H-PazZn**. All patterns exhibited a broad peak at  $2\theta$  ( $2\theta$ : the scattering angle) of approximately  $15^\circ$ , which resulted from the periodic ordering of mesogens. The lack of higher order peaks indicated that mesogens only formed short-range order. UV treatment did not result in apparent

changes in the packing or preferential ordering of mesogens. When the incident X-ray beam was parallel to the x-y plane of the samples, the long period obtained by Bragg's law was approximately  $5.4 \text{ \AA}$ . By contrast, when the incident X-ray beam was normal to the x-y plane of the samples, the broad peak slightly shifted to a small angle. The resulting long period was  $5.9 \text{ \AA}$ . Such behavior suggested that mesogens formed more compact packing in the z-direction than in the x-y plane.



**Fig. 1** WAXS patterns of **H-PazZn** (see in text).



## 光トリガー相転移結晶の分子間相互作用解析

○高木 大輔<sup>1</sup>・谷口 卓也<sup>2</sup>・朝日 透<sup>1</sup>  
 ( <sup>1</sup>早大先進理工・<sup>2</sup>早大データ科学センター )

結晶は分子が安定的に集合した状態であるため一般的に硬いものであるが、近年、相転移することでマクロな変形を起こす分子結晶が見出されつつある。こういった結晶材料は、アクチュエータなどへの応用が期待されている。我々は光トリガー相転移という新しい相転移を起こす分子結晶を見出し、その必要条件は分子が光反応性をもち、結晶が熱的な相転移を起こすことであるとわかっている。新規の光トリガー相転移結晶を設計するには相転移のメカニズムを理解する必要がある。そこで本研究では、光トリガー相転移結晶における分子間相互作用を解析した。

既報の光トリガー相転移結晶は、3つの結晶相 $\alpha$  ( $<-90^\circ\text{C}$ )、 $\beta$  ( $-90^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ )、 $\gamma$  ( $40^\circ\text{C}<$ )がある。各結晶相における分子間相互作用を Hirshfeld surface により解析した結果、 $\alpha$ 相から $\beta$ 相への相転移において $\pi\cdots\pi$ 相互作用は弱くなる一方、 $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用は強くなることがわかった(図1)。 $\beta$ 相での $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用は

温度上昇に伴って減少し、 $\gamma$ 相においてわずかに上昇した。一方、 $\pi\cdots\pi$ 相互作用に関しては $\beta$ 、 $\gamma$ 相間での変化は見られなかった。量子化学計算により相互作用エネルギーの温度依存性も明らかにし、光トリガー相転移結晶における相転移メカニズムについて議論した。

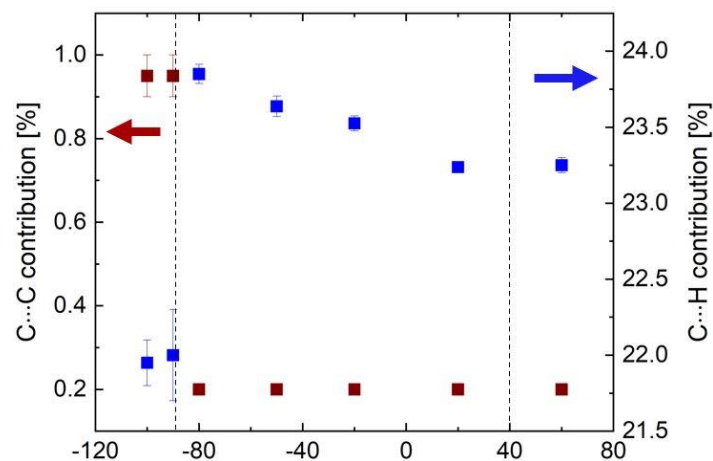


図1. Hirshfeld surface 上における C...C (茶色) および C...H (青色) 相互作用の割合の温度依存性。それぞれ、 $\pi\cdots\pi$  および  $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用に対応する。