

11月28日(土) 通常講演2 (15:30~17:15)

15:30~17:15 オーラルセッション (B会場)

14:50~15:00 接続テスト

15:30~16:00 座長：石橋 広記 (大阪府立大学)

OB-II-01 六方ペロブスカイト関連構造をもつ $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ の結晶構造解析と酸化物イオン伝導経路の可視化

○安井 雄太・藤井 孝太郎・村上 泰斗・辻口 峰史・James R. Hester・八島 正知

(東工大理・オーストラリア原子力科学技術機構)

OB-II-02 新構造型酸化物イオン伝導体 BaGdInO_4 の発見

○矢口 寛・藤井 孝太郎・八島 正知 (東京工業大学理学院化学系)

16:00~16:15 接続テスト

16:15~17:15 座長：朝日 透 (早稲田大学)

OB-II-03 医薬品原薬ロキソプロフェンナトリウム水和物結晶の脱水・水和転移

○大山 滉永・関根 あき子・植草 秀裕 (東工大理)

OB-II-04 医薬品原薬ベタヒスチン塩結晶の結晶構造と吸湿性改善

○森口 真理菜・関根 あき子・植草 秀裕 (東工大理)

OB-II-05 スピロピラン光着色体の熱退色速度と分子立体配座の関係

○石本 百合絵・杉山 晴紀・関根 あき子・植草 秀裕 (東工大院理・慶大)

OB-II-06 相互作用性細孔を有するネットワーク錯体の速度論的創製とヨウ素吸着挙動

○大津博義・金丸達也・Kim Joonsik・河野正規 (東工大理)

OB-II-01

六方ペロブスカイト関連構造をもつ $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ の 結晶構造解析と酸化物イオン伝導経路の可視化

○安井 雄太^a・藤井 孝太郎^a・村上 泰斗^a・辻口 峰史^a・
James R. Hester^b・八島 正知^a

(^a 東京工業大学 理学院, ^b オーストラリア原子力科学技術機構)

【序論】酸化物イオン伝導体は、燃料電池などの幅広い応用が期待される材料である。六方ペロブスカイト関連構造をもつ $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ (δ は酸素欠損量) は実用材料であるイットリア安定化ジルコニアに匹敵するバルク伝導度をもつことが知られている。^[1] しかし、 $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ は高温その場での結晶構造解析も酸化物イオン伝導経路の可視化もされたことがなかった。

【結果】室温と高温 800 °C で、中性子回折データと放射光 X 線回折データを用いたリートベルト解析をソフトウェア RIETAN-FP で行った。空間群 $R\bar{3}m$ の、9R 六方ペロブスカイト関連構造とパルミエライト型構造のハイブリッド構造モデルが得られた。

$\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ の中性子散乱長密度分布を、ソフトウェア Dymonia を用いた最大エントロピー法で得た。VESTA を用いて中性子散乱長密度を可視化した。21 °C ではすべての酸素の散乱長密度分布が孤立していたが、高温

800 °C では O2 と O3 の散乱長密度分布が二次元的に繋がった(図 1)。酸化物イオンは…-O2-O3-O2-…という経路を通り 2 次的に拡散することが実験的に示された。

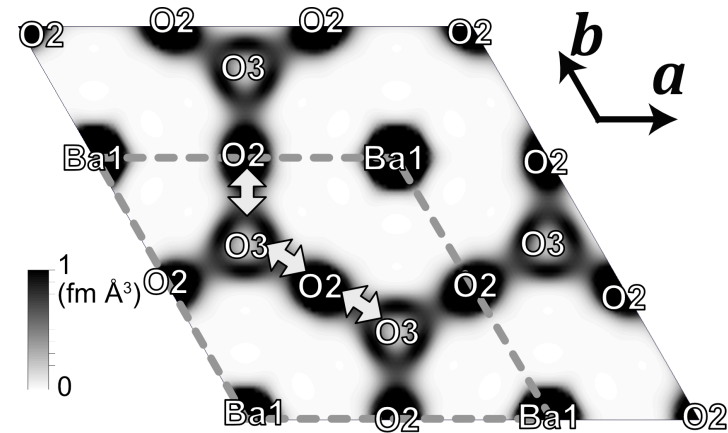


図 1. 800 °C における $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ 中性子散乱長密度分布 ($z=0$ の断面)。灰色の点線は単位格子, 白い矢印は酸化物イオン移動経路の例を示す。

OB-II-02

新構造型酸化物イオン伝導体 BaGdInO₄ の発見

○矢口 寛・藤井 孝太郎・八島 正知
(東京工業大学)

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池や酸素センサーへの応用が可能な材料である。酸化物イオン伝導度は結晶構造と密接に関係があり、酸化物イオン伝導体の新構造ファミリーを見つけることは重要な課題である。本研究では新物質 BaGd_{1-x}A_xInO_{4-x/2} ($x = 0, 0.1$; $A = \text{Sr, Ca, Mg}$) を合成し、その電気伝導度と結晶構造を調べた。(*J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(17), 8638-8647)

BaGdInO₄ および BaGd_{1-x}A_xInO_{4-x/2} ($x = 0, 0.1$; $A = \text{Sr, Ca, Mg}$) は、固相反応法(1300°C, 12 h)で合成した。単結晶 X 線回折データに基づく構造解析により BaGdInO₄ は今までに酸化物イオン伝導性の報告例の無い Ba₂Y₂CuPtO₈ 型構造を持つ事が分かった(図 1)。直流法で測定した電気伝導度は 700°C での酸素分圧によらず一定の領域が存在した。従って、BaGdInO₄ は新構造ファミリーの酸化物イオン伝導体であることが示された。さらに、Nd を Ca で 10 mol % 置換することでイオン伝導度が

400°C で 381 倍向上した。BaGd_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95} のバルクの酸化物イオン伝導度は ABCO₄ の組成を持つ材料の中でトップクラスであった(図 2)。結合原子価に基づいた酸化物イオンのエネルギー図により、酸化物イオンは *b* 軸に沿って移動することが示唆された。

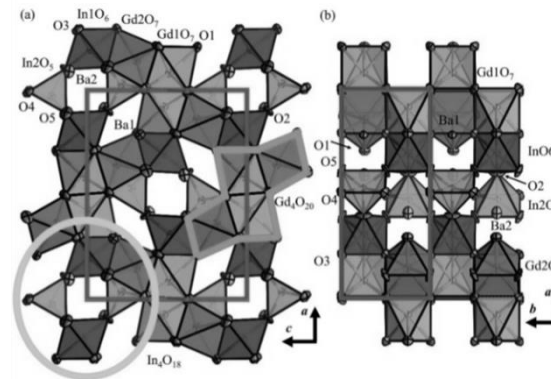


図 1: BaGdInO₄ の結晶構造

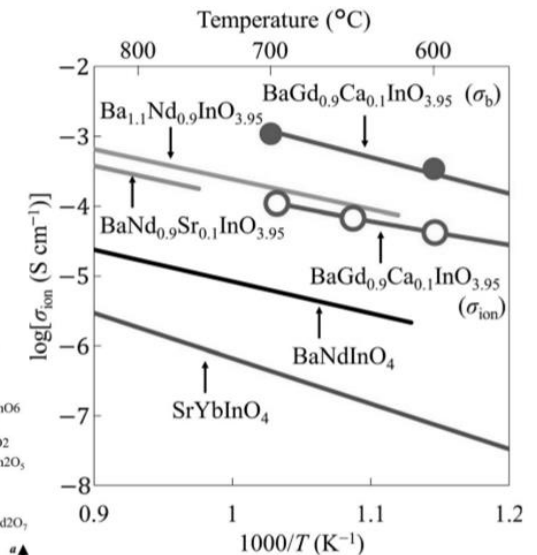


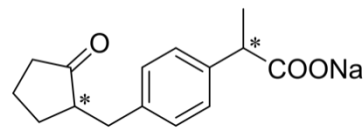
図 2: BaGd_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95} と代表的な ABCO₄ 組成酸化物イオン伝導体の伝導度の温度依存性

OB-II-03

医薬品原薬ロキソプロフェンナトリウム水和物結晶の脱水・水和転移

○大山滉永・関根あき子・植草秀裕
(東工大理)

非ステロイド性抗炎症薬ロキソプロフェンナトリウム (LOX-Na) (図 1) は、ラセミ体の 2 水和物 (DH) として市販されており、図 1 LOX-Na の分子構造その水和・脱水和挙動解明は医薬品の安定性、および吸湿性・溶解性に関係し重要である。本研究では、LOX-Na DH と無水和物結晶の多形を見出し、結晶構造と脱水和挙動の解明を行なった。



LOX-Na DH は、結晶化溶媒の違いで構造の類似した 2 つの多形 DH-I と DH-II を生じた。独立 1 分子で、シクロペンタノン環の不斉が反転した 2 つのエピマーが 1:1 で乱れていたが (epimeric disorder)、多形間で環の方位が異なっていた。カルボキシラート側の不斉中心は結晶中の親水性領域にある Na^+ カチオン、 H_2O 分子と結合しており epimeric disorder は見られなかった。スラリー試験の結果、DH-I が安定形であることがわかった。

LOX-Na DH-I, DH-II は低湿度条件 (4% R.H.) で、無水

和物 (AH-I) に単結晶状態を保って脱水和転移した。これは転移前後の結晶構造比較で Na^+ , H_2O 部位のみが変化していることから説明できる (図 2)。水和過程でも、AH-I は 23% という低い R.H. 下で、安定な水和物結晶 DH-I に転移した。一方、エタノール-エーテル溶液からの再結晶により作製した無水和物の多形 AH-III は、DH や AH-I と結晶構造が大きく異なるため、より高い R.H. (43% R.H.) まで安定であり、構造が大きく変わる水和転移では準安定形である DH-II を経由して DH-I に水和転移した。以上より結晶構造に依存した脱水和・水和過程が説明できた。

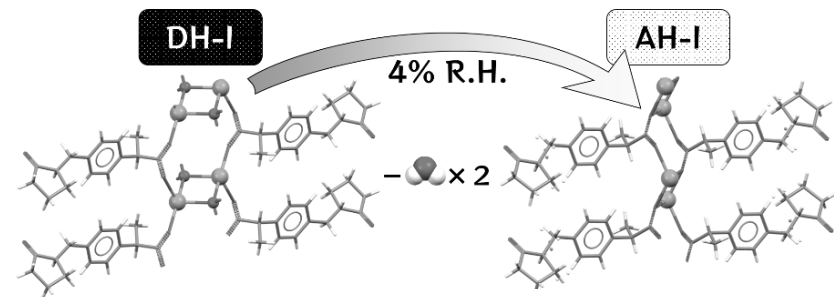


図 2 DH-I から AH-I への結晶構造変化

OB-II-04

医薬品原薬ベタヒスチン塩結晶の結晶構造と吸湿性改善

○森口 真理菜、関根 あき子、植草 秀裕
(東工大理)

抗めまい薬であるベタヒスチン(BHT、図 1)は液体化合物であるため、メシル酸塩結晶として使用される。しかし吸湿性が高く臨界相対湿度(CRH) 35%で急激に吸湿するため、新規塩結晶探索による吸湿性の改善が期待されている。

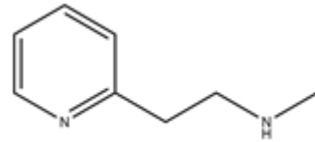


図 1. ベタヒスチン

本研究では、スラリー法で多種の有機酸をスクリーニングし、フマル酸(CRH=65%)、シュウ酸(70%)、バルビツール酸(80%)、シリンガ酸(85%)、トリメリット酸(100%)塩結晶の作成に成功した。いずれも臨界相対湿度はメシル酸塩より高く、吸湿性が改善された。

これらの結晶構造を解析したところ、すべての塩結晶中でベタヒスチンのN原子と有機酸のカルボキシ基の間に強い水素結合(charge assisted)を形成していた。ここで、結晶の吸湿性に関係する要因として、分子間相互作用、結晶表面の親水性を検討した。結晶中の有機酸イオンと周囲の分子との相互作用エネルギーが低

く安定な塩結晶ほど吸湿性は低い傾向が見られた。結晶外形では、吸湿性が高いメシル酸塩結晶では親水性基、吸湿性が低いトリメリット酸塩結晶では疎水性基が主に結晶表面に露出していた。以上から、高吸湿性結晶では、表面に水分子が吸着しやすく、さらに水の層に分子が溶出しやすいという吸湿のモデルが示唆された。また、フマル酸塩結晶、シュウ酸塩結晶は最も吸湿性が高いメシル酸塩結晶より多くの親水性基が結晶表面に露出しており、結晶表面の親水性と比べて分子間相互作用が結晶の吸湿性に大きく関係していると考えられる。

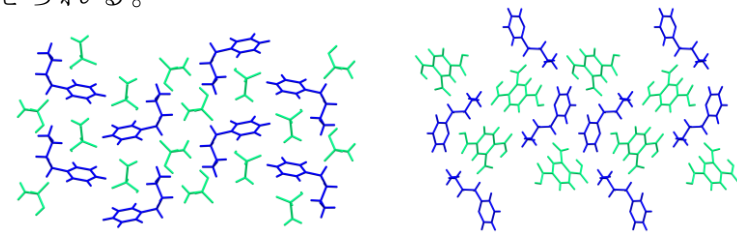


図 2. メシル酸塩(左)とトリメリット酸塩(右)の結晶構造
(青：ベタヒスチン、緑：有機酸)

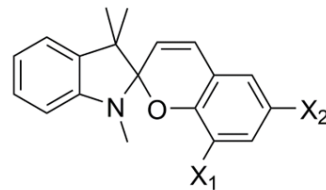
OB-II-05

スピロピラン光着色体の熱退色速度と分子立体配座の関係

○石本 百合絵、杉山 晴紀、関根 あき子、植草 秀裕
 (東京工業大学理学院化学系、慶応義塾大学)

スピロピランは結晶状態で紫外光照射により閉環体 (SP) から開環体 (MC) へ異性化し着色する。これを暗所下で静置すると徐々に MC から SP への逆反応が進行し、元の色へと戻る (熱退色反応)。スピロピランの熱退色の反応速度は結晶構造に依存することが示唆されているが、その詳細はまだ明らかではない。そこで本研究では、ハロゲン系の置換基を導入したスピロピラン誘導体を 6 種類合成し(図 1)、結晶構造決定と熱退色速度測定から結晶中での分子立体配座と熱退色速度の関係を詳細に調査した。

単結晶 X 線構造解析から、同形構造の SP-3,5Cl と SP-3,5Br を除き、各結晶中の分子配座に違いが見られた(図 2)。結晶は紫外光照射により薄桃色から緑色へ着色した。室温下の暗所静置では熱退色し、着色結晶の吸光度($\lambda =$



$X_1=H, X_2=Cl$ $X_1=X_2=Cl$
 $X_1=H, X_2=Br$ $X_1=X_2=Br$
 $X_1=H, X_2=I$ $X_1=X_2=I$

図 1 スピロピラン構造式

600nm)の時間変化測定より、結晶ごとに熱退色速度の差が見られた(図 3)。同形構造の SP-3,5Cl と SP-3,5Br には速度差がな

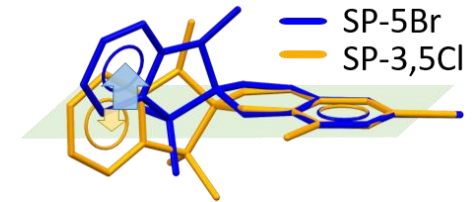


図 2 スピロピラン配座比較

いため、閉環体の分子配座の違いが速度差の主な原因と考え、分子間で芳香環間のなす角度や、芳香環平面ともう一方の芳香環の距離などを定量的に比較した。その結果、結晶相で想定される着色体(開環体;MC)の分子構造に、解析した閉環体のスピロピラン SP の分子配座が類似している結晶では MC から SP への異性化が容易に進行するため、より速い熱退色速度を示すことが判明した。

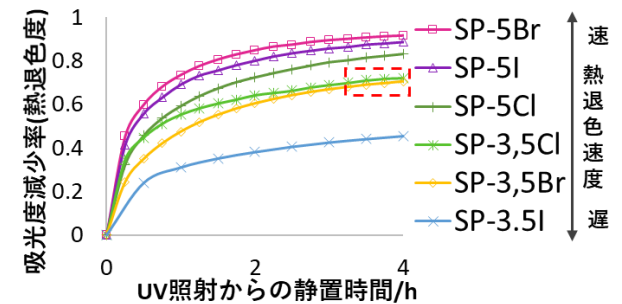


図 3 スピロピラン熱退色比較

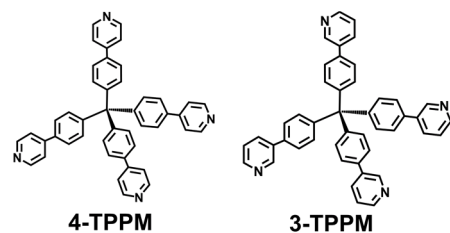
OB-II-06

相互作用性細孔を有するネットワーク錯体の速度論的創製とヨウ素吸着挙動

○大津 博義、金丸 達也、Kim Joonsik、河野 正規
(東京工業大学理学院)

相互作用性をもつ細孔は特異なゲスト吸着や不安定種の安定な捕捉に重要な役割を果たしている。我々はこれまで速度論的組立法を用いて相互作用性のある細孔をネットワーク錯体に速度論的組立により導入することに成功してきた。^{1),2)} CuI キュバン錯体と四面体型配位子 4-TPPM(右下図)を用い速度論的に得られたネットワーク錯体 $[(\text{CuI})_2(4\text{-TPPM})]$ はヨウ化物イオンが細孔表面に向いており、それが相互作用点となっている。このためヨウ素を化学吸着および熱脱着することが可能であり、放射性同位体の吸着材として期待される。

本研究では、新規に合成した 3-TPPM(右図)配位子を用いたネットワーク錯体の速度論的合成による相互作用性細孔の創製およびそのヨウ素吸着挙動を報告する。



銅キュバン錯体 $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ と 3-TPPM を DMSO 中で加熱溶解後、急冷により Cu_2I_2 ダイマーを有するネットワーク錯体 $[(\text{Cu}_2\text{I}_2)(3\text{-TPPM})]$ が、徐冷により CuI ヘリカルユニットを有するネットワーク錯体 $[(\text{CuI})_2(3\text{-TPPM})]$ が得られた。CuI ヘリカルネットワーク錯体はその結晶性を保ったまま気体のヨウ素を化学吸着した。この際、ヨウ素 2 分子を取り込み、Cu 間を I_2 と I_3^- ユニットからなる I_5^- が架橋した CuI_5 3 次元ネットワーク $[(\text{CuI}_5)_2(4\text{-TPPM})]$ が形成された。類似構造の $[(\text{CuI})_2(4\text{-TPPM})]$ は 1 分子吸着であったが、今回の系ではピリジル基の回転が制御され、ヨウ素 2 分子が入るのに十分な細孔径となった。さらに、この化学吸着したヨウ素は溶媒交換により脱着可能であった。これは柔軟なネットワーク錯体がヨウ素吸着材となる可能性を示している。

- 1) H. Kitagawa, H. Ohtsu, M. Kawano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12395. 2) H. Ohtsu, M. Kawano, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8818.