

**9:30~11:45 オーラルセッション (B会場)**

9:15~9:30 接続テスト

10:00~10:30 座長：久木 一朗 (大阪大学)

OB-I-03 イオン液体の結晶多形と多経路性

○阿部 洋・小山良尋・下野聖矢・岸村浩明 (防大材料・筑波大数理物質)

OB-I-04 磁性イオン液体の相転移におけるアニオンの非対称効果

○下野聖矢・岸村浩明・丸山修生・畑慶明・阿部洋 (防大材料・防大応物)

10:30~10:45 接続テスト

11:00~11:45 座長：小澤 芳樹 (兵庫県立大学)

OB-I-06 脱溶媒和転移による空隙生成に伴ったフォトクロミック物性変化

○露木洋平・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)

OB-I-07 結晶相反応を利用したスピロピランのフォトクロミズムその場制御

○鈴木 紅音・関根 あき子・植草 秀裕 (東工大理)

OB-I-08 光トリガー相転移結晶の弾性率と発生力の測定

○谷口卓也・朝日透・小島秀子

(早大データ科学センター・早大先進理工・早大ナノライフ機構)

# OB-I-03

## イオン液体の結晶多形と多経路性

○阿部 洋、小山良尋、下野聖矢、岸村浩明  
(防大材料、筑波大数理物質)

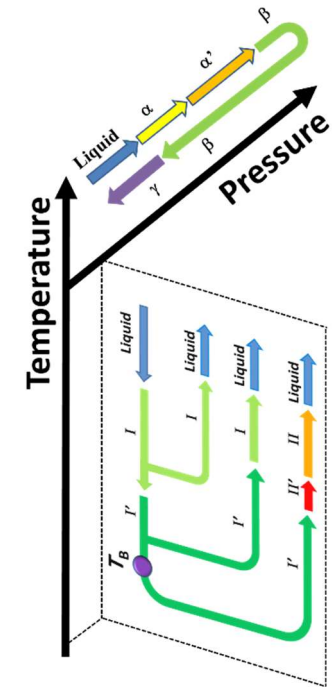
イオン液体は水や有機溶媒に次ぐ『第3の液体』と言われる、電気化学デバイス・CO<sub>2</sub>回収・分離、セルロースの溶解、触媒等に利用されている。単純な分子構造であるカチオンとアニオンで構成され、『ナノ不均一性』を有する液体として注目されている。最近、イオン液体の低温・高圧下での結晶多形と多経路性が報告されている[1-8]。これらの複雑な挙動はイオン液体の非平衡性に起因する。

本研究では、プロトン性イオン液体([EAN][NO<sub>3</sub>], [PAN][NO<sub>3</sub>])と非プロトン性イオン液体([C<sub>2</sub>mim][NO<sub>3</sub>], [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>10</sub>mim][Cl], [C<sub>n</sub>mim][PFBS] ( $n = 4, 6, 8$ ))を比較して、それぞれのカチオンとアニオンの効果を調べた。 $n$  はイミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長である。

図1にプロトン性イオン液体[EAN][NO<sub>3</sub>]の低温の複雑な結晶多経路性[1]と高圧の結晶多型を示す[8]。低温ではプロトンの動的なゆらぎによって、結晶化が抑制されて

-14.8 °C まで過冷却液体として存在する。低温の結晶の多経路性はプロトンネットワークに影響される。一方、高圧化ではプロトンのゆらぎが抑えられ、すぐに結晶化が生じる。高圧の結晶多型は[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>アニオンの1D, 2D, 3Dのネットワークで説明される。

図1. [EAN][NO<sub>3</sub>]の低温・高圧の結晶多経路性.



[1] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. 241 (2017) 301–307.  
[2] H. Abe *et al.*, ChemPhysChem 19 (2018) 1441–1447.  
[3] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. 269 (2018) 733–737.  
[4] H. Abe *et al.*, Aust. J. Chem. 72 (2019) 87–92.  
[5] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. 283 (2019) 196–207.  
[6] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. 300 (2020) 112340–9.  
[7] Y. Koyama, S. Shimono, H. Abe, K. Matsuishi, J. Mol. Liq. (2020) 113908, *in press*.  
[8] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. (2020) 113959, *in press*.

## OB-I-04

### 磁性イオン液体の相転移におけるアニオンの非対称効果

○下野聖矢<sup>1</sup>, 岸村浩明<sup>1</sup>, 丸山修生<sup>1</sup>, 畑慶明<sup>2</sup>, 阿部洋<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>防大材料・<sup>2</sup>防大応物)

イオン液体は常温・常圧下でカチオンとアニオンから形成される室温で液体の熔融塩である。液体と磁性の性質を持つ磁性イオン液体が Hayashi らによって合成された[1]。最近、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ が合成され、 $T_N \sim 4 \text{ K}$ で反強磁性相転移を起こすことが報告された[2]。この物質は、アルキル鎖長の短いイミダゾリウム系 $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ カチオンと四面体 $[\text{FeCl}_4]^-$ アニオンから構成され、 $T_c \sim 283 \text{ K}$ で結晶化が生じると報告されている[3]。一方で、 $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ カチオンからアルキル鎖長を伸ばした $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ は低温下で結晶化は起こらず、 $T_g \sim 193 \text{ K}$ でガラス転移が生じることが報告されている[1]。

本研究ではアニオンに着目し、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ に臭素を置換した $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_{4-x}\text{Br}_x]$ を合成し、結晶化および磁気特性におけるアニオンの非対称効果について調べた[4]。ラマン分光法と DFT 計算を用いて、イオン液体のアニオンに臭素が置換されていることを確認した。図 1 に $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeBr}_4]$ における DSC 曲線を示す。冷却過程では  $T_c \sim 260 \text{ K}$  で結晶化、昇温過程では  $T_m \sim 280 \text{ K}$  で融解をそれぞれ観測した。当日は、段階的に臭素を置換し

た $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_{4-x}\text{Br}_x]$ における実験結果の詳細を報告し、相変化における臭素置換効果について議論する。

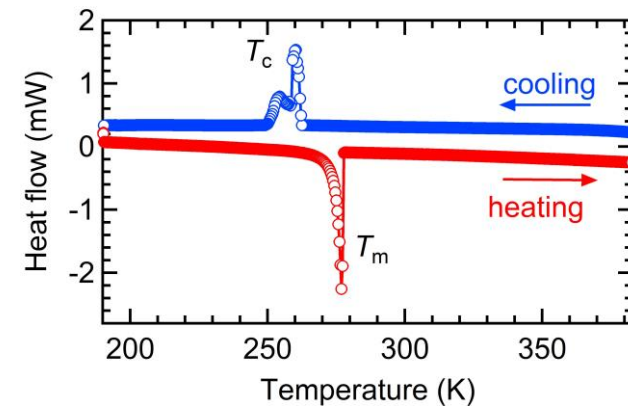


図 1.  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeBr}_4]$ における DSC 曲線

- [1] S. Hayashi and H.-o. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **33**, 1590 (2004).
- [2] I. de Pedro *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.* **323**, 1254 (2011).
- [3] A. García-Saiz *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **663**, 012008 (2015).
- [4] H. Abe *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **748**, 137389 (2020).

## OB-I-06

### 脱溶媒和転移による空隙生成に伴ったフォトクロミック物性変化

○露木 洋平, 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)

フォトクロミック有機物であるサリチリデンアニリン(SA)が配位した金属錯体は、配位子の色変化に d-d 遷移の光吸収が重なり、青色から緑色など多彩なクロミズムを示す。フォトクロミズム物性は結晶構造に関係しており、結晶中の分子が大きくねじれている、もしくは大きな空隙が存在するなど分子の動きが許容される結晶は、明瞭なフォトクロミズム物性を示すことが知られている。本研究では、SA 誘導体が配位した Co(II)錯体  $[\text{CoCl}_2(\text{SA})_2](1)$  のアセトニトリル和物結晶(1A)について、脱溶媒和転移により結晶内に空隙を形成し、フォトクロミック物性を大きく変化させることに成功した。

1A は、 $160^\circ\text{C}$ での加熱により無溶媒和物結晶(1U)へと脱溶媒転移し、アセトニトリル蒸気暴露により可逆的に1Aへと溶媒和転移した(図1)。紫外光照射により、1Aでは明瞭なフォトクロミズムを観察できなかったが、1Uでは濃緑色から茶色への色変化を示した。X線結晶構造解析から転移前後での結晶構造を比較すると、1Uではアセト

ニトリル分子の脱離した位置が空隙となり、SA配位子の異性化が起きるため、1Uのみ明瞭な色変化を示したと考えられる。また、1Uにアセトン蒸気を暴露すると、結晶構造の大きく異なるアセトン和物結晶(1B)へと非可逆的に溶媒和転移した。この構造変化にしたがって、結晶中の分子が平面配座に近くなり、フォトクロミズムを示さなくなった。以上、脱溶媒和・溶媒和転移による結晶内の空隙の変化、および配座変化により、錯体結晶のフォトクロミズム物性が変化することを明らかにした。

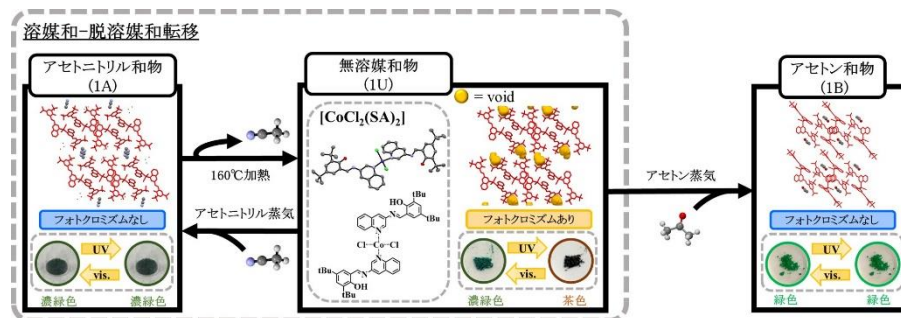


図1.  $\text{CoCl}_2(\text{SAP})_2$  のアセトニトリル和物、無溶媒和物およびアセトン和物

# OB-I-07

## 結晶相反応を利用したスピロピランのフォトクロミズムその場制御

○鈴木 紅音、関根 あき子、植草 秀裕  
(東工大)

スピロピランは紫外光照射により閉環体である SP 型から開環型である MC 型へと変化し、フォトクロミズムを示す興味深い有機化合物である(図 1)。

本研究は、スピロピラン誘導体の固相フォトクロミズムのその場制御を目的とした。可視光により結晶相  $\gamma$ - $\alpha$  光異性化反応を起こす  $\gamma$ -シアノプロピルコバロキシム錯体にスピロピランを配位して結晶中に共存させ、コバロキシムの結晶相反応により結晶内の分子周囲の環境を変化させることで、スピロピランのフォトクロミック反応性を制御した。

スピロピランが配位した  $\gamma$ -シアノプロピルコバロキシム錯体 ( $\gamma$  体) の合成及び結晶構造解析を行った。この結晶に 2 日間可視光 (520 nm~) を照射すると単結晶状態で  $\alpha$  体へと異性化した (図 2)。得られた  $\gamma$  体及び、 $\alpha$  体の結晶にそれぞれ紫外光を照射すると、いずれの結晶もスピロピランのフォトクロミズムによる黄色から紫褐色の色調変化および熱退色を示した。退色速度を比

較したところ、 $\alpha$  体の結晶では退色速度が減少しており、熱退色のその場制御に成功した。さらに、可視光照射条件を変えることにより、コバロキシム錯体の  $\gamma$ - $\alpha$  異性化反応の中間体構造が得られ、中間体の結晶構造と退色速度を含めた熱退色のその場制御メカニズムについて考察する。

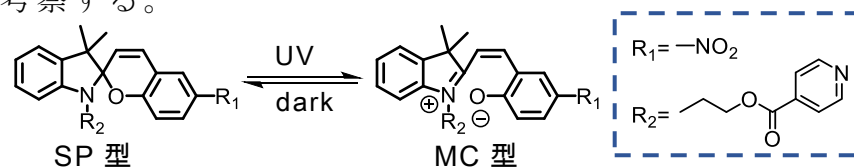


図 1. スピロピランのフォトクロミズム

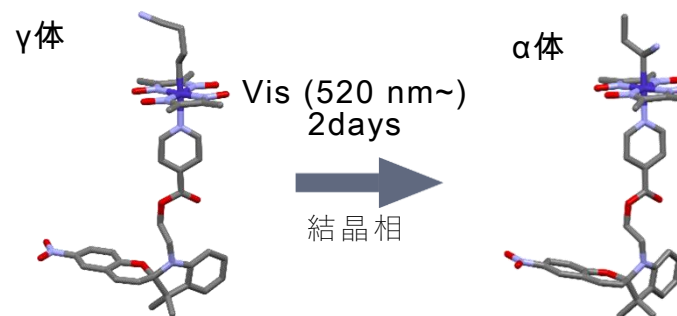


図 2. SP1 が配位した  $\gamma$ -シアノプロピルコバロキシム錯体の構造変化

## 光トリガー相転移結晶の弾性率と発生力の測定

○谷口卓也<sup>1</sup>、朝日透<sup>2</sup>、小島秀子<sup>3</sup>( <sup>1</sup>早大データ科学センター、<sup>2</sup>早大先進理工、<sup>3</sup>早大ナノライフ機構)

硬くて脆いイメージのある有機結晶であっても、光や熱などの外部刺激によってマクロに変形することが近年報告されており、アクチュエータとしての応用が期待されている。その駆動機構は多くの場合、光異性化と熱相転移に基づいていたが、我々は期せずして光トリガー相転移という新しい相転移機構を発見した (Taniguchi *et al.*, *Commun. Chem.*, **2019**, 2, 19)。その発現機構は、低温相での光異性化により結晶内部に局部的にひずみが生じ、そのひずみを解消するように結晶構造変化がドミノ倒しのように進行し、最終的には結晶全体が高温相の構造に変わるという機構である。光トリガー相転移結晶は基礎・応用の両面から興味深い。力学特性の定量解析は未だできていなかった。そこで本研究では、既報の光トリガー相転移結晶の弾性率と発生力を測定した。

曲げ試験によって弾性率を測定した結果、(001)面の弾性率は 2.5GPa であり、他の有機結晶と同程度であることがわかった。一方、(010)面と(100)面の弾性率は(001)面

に比べて2桁も小さく、大きな異方性を持つことがわかった。この光トリガー相転移結晶の(00-1)面に光照射した時の発生力を測定した(図1)。力の発生は、低温相での光異性化(I-II)、光トリガー相転移の進行(II-IV)、高温相での光異性化(IV-)の3つのステップに分けられることがわかった。また、光トリガー相転移の進行(II-IV)中に、結晶がねじれた形状となった(III)。また、照射強度依存性や結晶サイズ依存性なども調べた。

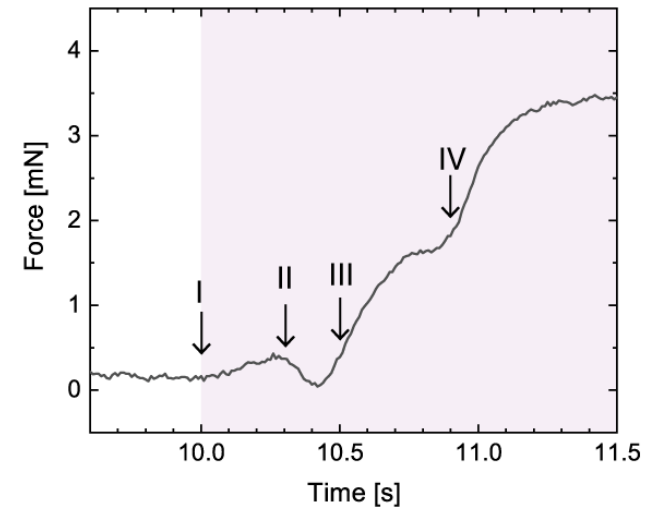


図1. 光トリガー相転移結晶に光照射した時の発生力.