Netsu Sokutei **46** (4), 169-174 (2019)

解　説

シッフ塩基ニッケル錯体の冷結晶化現象の解明

岩瀬 勝則

株式会社デンソー マテリアル研究部

（受取日：2019 年 7 月 15 日，受理日：2019 年 9 月 3 日）

Elucidation of Cold Crystallization of Schiff-base Nickel(II) Complexes

Katsunori Iwase

DENSO CORPORATION Material R&I Div.

(Received July 15, 2019; Accepted Sept.3, 2019)

Cold crystallization is an exothermic, monotropic transition that occurs at a temperature below the sample's normal melting point during the heating process. It is thus possible to utilize the phenomenon so that a heat storage material can eliminate the time lag between heat supply and demand. In an attempt to examine some metal complexes as potential candidates for heat storage materials, Schiff-base–Ni complexes bearing tolyl (**OT**, **MT**, and **PT**) and isopropyl (**IP**) groups at the N-terminal were prepared and investigated by thermal analysis, X-ray diffractometry, FTIR-DSC measurement, and DFT calculation. The behavior of supercooling and cold crystallization observed for these four compounds led to the following two basic guidelines for designing materials to exhibit the desired heat storage property: (1) the molecular flexibility should be enhanced in order to increase the activated energy for crystallization; (2) the liquid state consists of a mixture of two (or more) conformational isomers. These guidelines are useful to prevent the molecules from crystallization during cooling, and to afford a glassy state via deep supercooling, resulting in cold crystallization in the subsequent heating process.
Keywords: Cold crystallization, heat storage material, Schiff-base–Ni complex.

1. はじめに

自動車業界は，今 100 年に一度のパラダイムシフトの変革の中にある。[1] 主には，自動運転，コネクティッドやシェアリングが話題に上がるが，一方で自動車の環境性を忘れてはならない。新たに販売する自動車の地球温暖化対策として，北米・欧州・中国等では，各地域・国毎に独自の CO_2 排出量・燃費規制を設けており，今後，その規制値は厳格化されていく見込みである。米国では，カタログ記載の燃費（カタログ燃費）では評価されないが，実走行での燃費（実燃費）向上に貢献する装備を搭載する車両に対して，燃費効果相当分のクレジットを与え，自動車燃費規制の達成を補助する措置が導入されている。この動向を受け，各車両メーカは内燃機関の効率向上やハイブリッド車（以下，HEV）の導入を進めている。

車両のカタログ燃費は年々改善の傾向にある一方で，カタログ燃費と実燃費との差（以下，燃費かい離率）が注目されている。日本国内で販売されている車両のカタログ燃費と実燃費の関係を **Fig.1** に示す。内燃機関のみで走行する自動車（以下，ICE）と HEV との比較をすると，HEV の方が大きな燃費かい離率となっている。[2] 燃費かい離率が大きくなる主要因は，空調作動によるエンジン負荷の増加

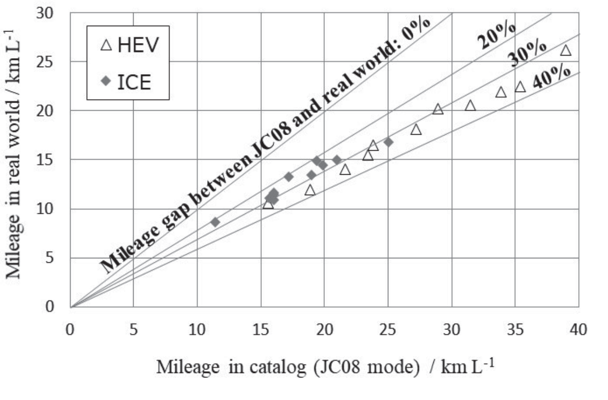


Fig.1 Mileage gap between catalog (JC08 mode) and Real world. [2]

があげられる。そのため燃費かい離率の低減には，空調システムの省動力化・小能力化が必要となる。またそれに加え車両全体を俯瞰し，車両駆動方式に応じた熱マネジメント技術も必要となる。**Fig.2** に，各車両駆動方式における今後の空調システム対策案を示す。

© 2019 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis

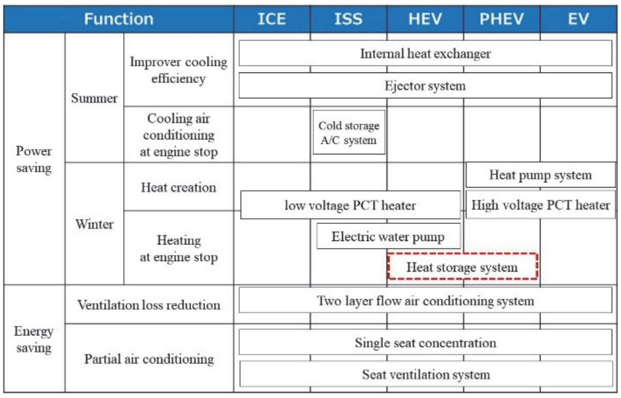


Fig.2　Applied Air-conditioning Technologies for Variety of Vehicle Types.[2] (ISS, Idling Stop and Start; PHEV, Plug-in Hybrid Electric Vehicle)

自動車のエンジン，排ガス触媒の暖気および冬季の暖房等のためには熱源が必要となる。車上の熱は，始動時には不足する一方で，走行（定常）時には熱が余るという状況にある。そのため，熱が余る走行（定常）時に蓄え，その熱を始動時に使うことで不足熱を補う，すなわち熱の時間的なずれを解消することが望まれている。そのためそれを実現する蓄熱材料が強く求められている。**Fig.3** に，自動車用蓄熱材料に求められる熱挙動を模式的に示す。再始動時（2 サイクル目）において，車上の熱容量の立ち上がり傾きが大きいのは，蓄熱材からの放熱のためである。

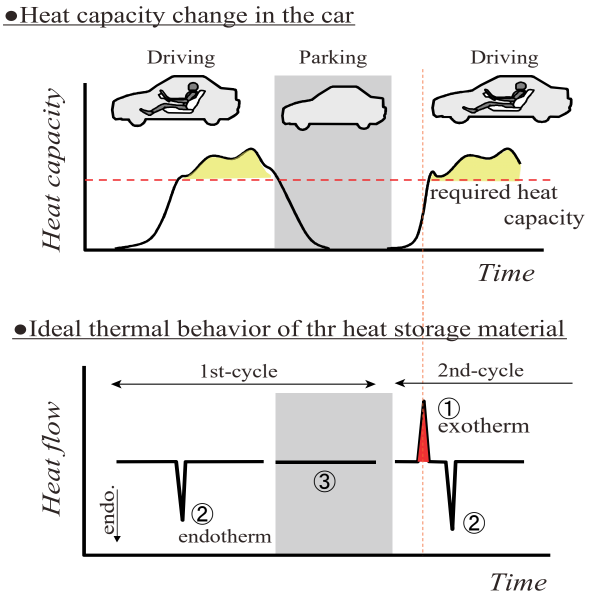


Fig.3　Thermal behavior of the cabin and heat storage material.

自動車の始動・走行(定常)・停車という 3 状態において，蓄熱材料には，それぞれ放熱 (①)，蓄熱 (②)，熱保持 (③) という “熱の制御 “が求められる。

蓄熱材料はその物理化学現象により顕熱蓄熱材，潜熱蓄熱材および化学蓄熱材の 3 つの方式 [3] に大別される。顕熱蓄熱材は，材料の比熱を利用して熱エネルギーを蓄える方式である。水，レンガおよびコンクリートなどが広く実用化されているが，蓄熱密度が小さい。潜熱蓄熱材は，材料の相変化時のエネルギー差を利用して蓄熱する方式であり，顕熱蓄熱材と比較して大きな蓄熱密度をもつ。これらの材料は熱保持のためには，ともに保温機構が必要となる。化学蓄熱材は，反応媒体（ex. 水）と蓄熱材料（ex. CaO）が反応するときの化学反応熱を利用して蓄熱する方式である。一般的には，反応媒体と蓄熱材料を物理的に分離した状態が蓄熱状態となる。これら 3 タイプの蓄熱材料が抱える主なシステム課題は，顕熱蓄熱材と潜熱蓄熱材では保温機構，および化学熱材では反応成分の分離機構が必要になることである。よって 3 つのタイプとも小型化という要求に対しては不向きな側面を持つ。自動車用蓄熱材料は，蓄熱性能（蓄熱密度，熱の制御），信頼性能に加え，小型化など車特有の環境対応も併せて求められる。しかしながら現状，要求仕様を満たす蓄熱材料は上市されていない。

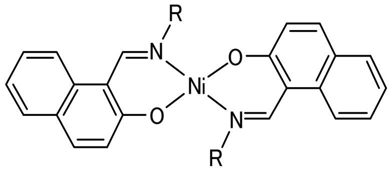
冷結晶化現象は，加熱過程で発熱の熱異常を示す現象である。本現象を示す材料は，過冷却状態でエネルギーを保持する特性を持ち，**Fig.3** の望ましい蓄熱挙動に合致する挙動を示すため，蓄熱システムの保温レス化，すなわち小型化の実現可能性を秘めている。冷結晶化現象を示す材料は，高分子,[4-6] イオン液体,[7] 有機物材料 [8] および金属錯体 [9,10] などの材料系で報告されている。

一方で，停止した自動車では，ドアの開閉，荷物の出し入れなどにより振動が発生するため，熱保持した材料の状態が過冷却液体である場合，結晶化がおこることで放熱する可能性がある。したがって自動車への適応を想定した冷結晶化材料としては，融解後，過冷却液体を介してガラス化する材料である必要がある。

本稿では，そのような考えのもとこれまでに検討を進めてきた材料の中からガラス化する冷結晶化材料であるシッフ塩基錯体の研究内容を取り上げる。本材料は，再加熱時の発熱（冷結晶化現象）と配位面の構造変化（平面－四面体）の二つの現象が報告されている [9] が，冷結晶化現象のメカニズムについては不明であった。これまで冷結晶化の材料設計指針の導出を目的に，その解明を試みている。本稿では，その研究の一部 [11-13] を解説する。

2.　実験

本研究では，Bis[1-iminomethylnaphthalen-2-olato]nickel(II) を基本骨格とする錯体を用い，窒素原子上に tolyl 基もしくは isopropyl 基を持つ 4 種の錯体（以下，**OT**，**MT**，**PT** および **IP** と呼称）を合成した（**Fig.4**）。冷結晶化現象の確認は，市販の DSC（Mettler Toledo，DSC-1）を用いて，走査速度 15.0 ^{o}C min^{-1}，0 ～ 300 ^{o}C の条件で，昇降温の繰返し測定により行った。なお熱異常時の結晶状態については XRD-DSC 同時分析（Rigaku，SmartLab）で確認した。初期結晶および冷結晶の粉末 X 線回折および単結晶 X 線構造解析は，それぞれ SmartLab，R-AXIS RAPI (Rigaku) 等により行った。**IP** の配位構造変化については，FTIR (Thermo Fisher



Abbreviation	:	R
OT	:	C_6H_5-*o*-CH_3
MT	:	C_6H_5-*m*-CH_3
PT	:	C_6H_5-*p*-CH_3
IP	:	$CH(CH_3)_2$

Fig.4　Molecular structures of Ni(5,6-benzo-Sal–R)2: R is N-terminal group.[11-13]

Scientific Inc., AVATAR360) - DSC (Seiko, DSC200) 同時測定により確認した。また得られた結晶中の分子構造を用いて，量子化学計算（Ganssian09，基底関数: B3LYP / 6-311G**）によりエネルギーの構造依存性の検討および振動計算を行った。

3. N 末端構造が，冷結晶化現象に与える影響

本節では，3 種の tolyl 基をもつ錯体を対象として，分子内の構造，特に N 末端構造と冷結晶化発現の観点からメカニズム解明を試みた。具体的には，熱挙動の確認と結晶化の活性化エネルギー（E_a）評価，結晶構造解析および量子化学計算を行った。以下，その内容を要約して述べる。

合成した 3 種錯体の再加熱時の DSC 結果を **Fig.5** に示す。冷却時に結晶化しなかった **OT** と **MT** は，過冷却液体を介して，室温においてガラス状態に固化し，安定な状態となった。続く加熱過程では，**OT** は 111 °C，**MT** は 92 °C と 148 °C でそれぞれガラス転移による階段状の熱異常を示し過冷却液体になった。その後，**OT** は 167 °C および **MT** は 183 °C において冷結晶化挙動を示した。なお 2 サイクル目以降は 加熱時の冷結晶化・融解，冷却時の液体からのガラスへの挙動繰り返しを確認している。

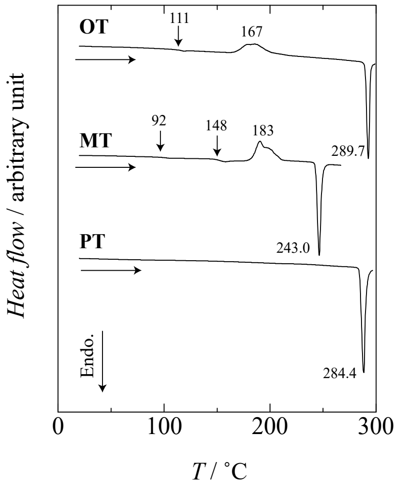


Fig.5 DSC curves of the three complexes during the second heating process.

OT と **MT** は，冷却過程で結晶化しないことからその Ea が，**PT** よりも大きいことが予想された。ここでは Kissinger の式 (1)[14] を用いて **OT, MT** および **PT** の E_a を評価した。この式は DSC 測定における加熱走査速度と結晶化時のピーク温度から E_a を求める手法である。なお冷却過程での **PT** の E_a 評価にあたっては，汎用の DSC では試料温度の不均一性が問題となるため，超高速 DSC（Mettler Toledo, Flash-DSC）を用いた強制冷却（6000 °C min^{-1}）によるガラス化後の加熱過程での結晶化を対象とした。ここで，R は気体定数，T_p は昇温速度 λ 下での DSC 測定におけるピーク温度を指す。

$$\frac{d\ln(\lambda/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \qquad (1)$$

Fig.6 に 3 種錯体の ln (λ/T_p^2) 対 ($1/T_p$) プロットを示す。**OT** において，DSC タイプの違いによる E_a 値がほぼ同じであったことから，冷却環境はほぼ同じと判断できる。冷結晶化を発現した **OT** と **MT** の E_a は **PT** のそれよりも大きかった。このことから冷結晶化を示す錯体は，結晶化し難い傾向を持つことが確認できた。

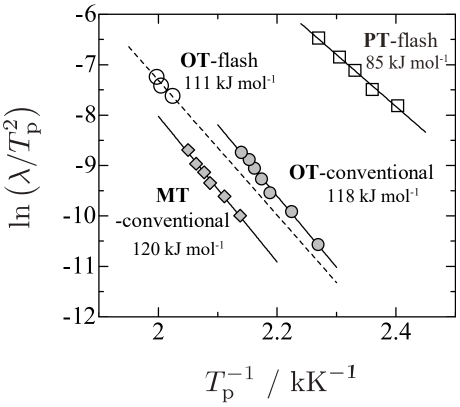


Fig.6 Plots of ln(λ/T_p^2) versus $1/T_p$ during non-isothermal cold crystallization: **OT** complex (conventional and flash DSC), **MT** complex (conventional DSC), and **PT** complex (flash DSC). [12)]

次に冷結晶化発現時の結晶状態，および初期結晶とそれとの相違を把握するために，3 種錯体の単結晶 X 線構造解析を行った。解析に用いた単結晶は，溶媒から再結晶して得た粉末初期サンプル，および融液が凝固した結晶バルクサンプルから採取した。これらの結晶多形が冷結晶化前後に対応することは XRD-DSC 同時分析により確認した。

構造解析の結果，**OT** では初期結晶 3 種，中間 1 種および冷結晶 1 種の計 5 種の結晶多形が確認され，**MT** と **PT** ではそれぞれ単一の結晶形が確認された。ここでは結晶構造の対称中心上の分子構造について考察する。なお中間結晶構造（**OT**-d）および R 値が 0.1 を超える構造（**OT**-c）は除いた。分子内の構造変化を確認するために，分子内の三

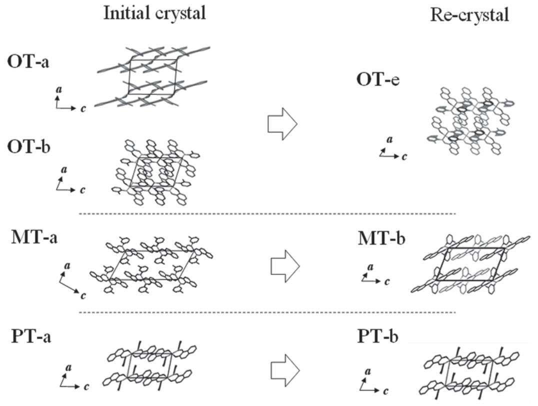


Fig.7 Crystal structures of the three complexes viewed along the crystallographic b-axis.

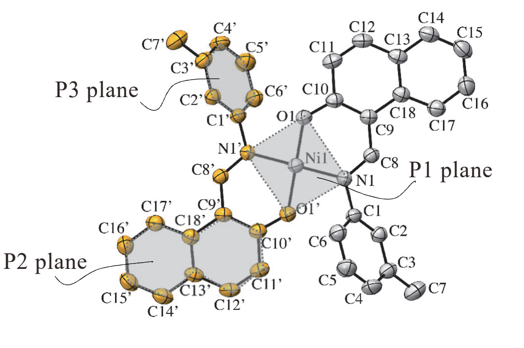


Fig.8 Definition of planes and vertical distance for **OT**-a [12)]: P1, chelate plane; P2, naphthalene plane; and P3, benzene ring.

Table 1 Geometric parameters of molecules in crystals. For definitions of planes, see **Fig.8**.[12)]

Form	Angle / °		
	P1-P2	P1-P3	P2-P3
OT – a	24.1	73.7	49.7
OT – b	15.2	79.2	63.7
OT – e	16.3	81.8	65.7
MT – a	18.1	71.2	56.6
MT – b	14.7	81.5	66.9
PT – a	23.0	71.5	48.9
PT - b	21.8	71.2	50.0

つの面（フェニル基面，ナフタレン面および配位面）に着目し，それぞれの面がなす角度を求めた。**Fig.7**，**Fig.8** および **Table 1** に，それぞれの結晶構造（*b* 軸投影），分子内の三つの面の定義，およびそれらの面のなす角度について示す。

冷結晶化現象を経た結晶である **OT**-e は，パッキング構造および分子内角度から，初期結晶相である **OT**-b とほぼ同じと考えられる。パッキング構造が大きく変化していた **OT**-a / **OT**-e(b) と **MT**-a / **MT**-b 間では，冷結晶化を経ることでそれぞれの成す角度すべてにおいて 5 ~ 10 ° の変化が起きていた。一方で，パッキングの変化がほとんど無かった **PT**-a / **PT**-b 間では大きな角度の変化は確認できなかった（2° 以下）。これら結果から，容易にガラス化し冷結晶現象を発現する分子では，初期の分子構造から柔軟に変化したと考えることができる。結晶化現象は，準安定な液体状態から分子が規則的に並ぶことで安定な固体状態になる現象である。分子自体が変形しやすい性質を持つことは，結晶化の妨げになり活性化エネルギーを高めることとなる。したがって過冷却液体やガラス状態を経た冷結晶化の発現には，分子の動き易さが強く関係していることが示唆された。これらの結果よりこれら 2 種の錯体において，分子エネルギーの極小にかなり浅い領域があることが予想された。

そこで最も変形が容易と思われる P2-P3 角度を変えたときのエネルギー計算を行った。計算に際しては，**OT**-e (b), **MT**-b および **PT**-b の座標を用いて C8-N1-C1-C2 (**Fig.8**) の二面角を 20 °毎に 25 ° ~ 385 °で変化させ，その上で H 最適化を実施した。

Fig.9 に結晶中の分子構造を基準にした計算結果を示す。冷結晶挙動を発現した **OT** と **MT** では，それぞれ 100 ° ~ 115 ° と 265 ° ~ 280 ° および 85 ° ~ 115 ° と 265 ° ~ 295 ° の間でほぼ平坦（ΔE ＝ ～5 kJ mol^{-1}）であった。ここで想定する温度帯での雰囲気の熱エネルギー[$\approx R \times (500-550\ \mathrm{K})$]が $\approx$ 4 – 5 kJ mol^{-1} であることを考慮すると，ポテンシャルの底に平坦部を有することは，分子が容易に変形できることを意味し，構造化学的な考察と整合した。しかしながら冷結晶化が見られなかった **PT** においても同様な平坦部が確認され，本結果を考慮すると冷結晶化が期待された。

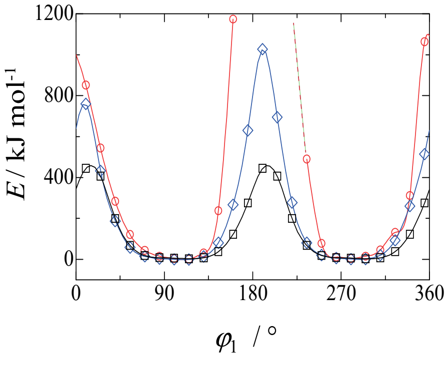


Fig.9 Differences between molecular energies of **OT** (circle), **MT** (diamond), and **PT** (square) complexes for molecules found in crystals and those with various φ_1.[12)]

一方で，**Fig.9** では φ_1 の 0 ° と 180 ° 付近にエネルギー障壁があり，3 錯体で差がみられた。その高さは **PT** が最も低く，冷結晶化を示した **OT**，**MT** では大きな値を示した。このエネルギー障壁の高さは，R 基の望ましくない角度から望ましい角度への戻り易さといえる。つまり冷結晶化現象の発現には，分子の構造変化の起こし易さ，すなわち分子の柔軟性が深く関係していると結論づけることができる。

4. 配位構造変化が，冷結晶化現象に与える影響

Wang ら[9)] は，**IP** の色調や磁気測定により，配位面が正方形（green form: *g*）から四面体（brown form: *b*）に変化することを予測している。本節では，**IP** の熱挙動の確認，分子構造の直接決定および配位構造変化が冷結晶化現象に与える影響を検討した。

緑色結晶を初期結晶とした際の熱挙動を **Fig.10** に示す。これらの熱挙動は, Wang らが報告した熱挙動と一致した。すなわち初期結晶の融解（A）を経て，茶色結晶への構造変化（B）が起こった。冷却時には結晶化することなくガラス転移温度（D）でガラス状態なり，続く加熱過程では，ガラスの緩和の後，冷結晶化（F）した。なお B での構造変化を起こり易くするために事前に初期結晶の熱処理（180 °C において 90 min）[9)] を行った。

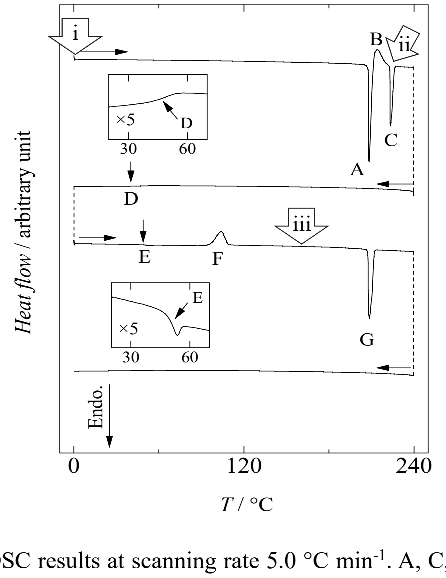


Fig.10 DSC results at scanning rate 5.0 °C min^{-1}. A, C, and G, melting; D and E, glass transition; B, crystallization (green to brown form); and F, cold crystallization.[13)]

次に緑色結晶と茶色結晶の結晶構造を明らかにするために，**Fig.10** 中の i ~ iii の温度で結晶を採取し構造解析を行った。すなわち i は初期結晶から採取し，ii と iii での結晶採取は，XRD-DSC 内で所望の温度まで加熱し，温度到達の確認後，常温まで冷却することで結晶を採取した。なおその際，冷却過程で，結晶構造が変化していないことを XRD パターンから確認した。

採取された結晶は, それぞれ単一の結晶形が確認された。i, ii および iii で採取した結晶を G_{init}, Bn および G_{cc} とする。配位面（N-Ni-O）およびナフタレン面を Π_1 および Π_2 とし，二面角 φ_2 および φ_3 を定義した（**Fig.11**）。**Table 2** に 3

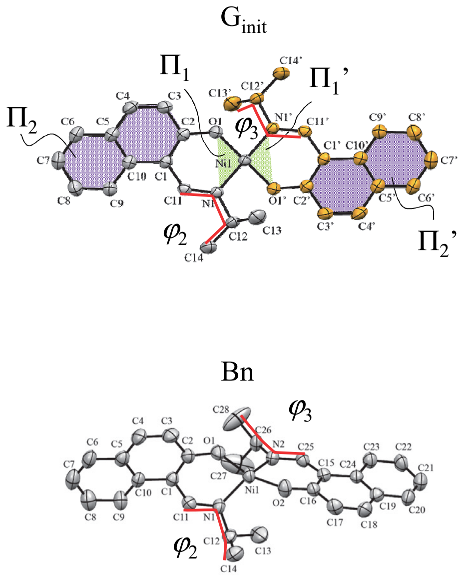


Fig.11 Atomic numbering and ORTEP diagrams of molecules in forms G_{init} and Bn. Hydrogen atoms are omitted for clarity; viewed along face of coordination plane.[13] For G_{init}, Definition of planes: Π_1, chelate plane; Π_2, naphthalene plane. The carbon atoms in the isopropyl group(s) are numbered C12 (C26), bonded to N, and C14 (C28) is the first carbon starting from the H on C12 (C26) counterclockwise around the C12–N axis viewed from the N1 side. Atoms with primed numbers are counterparts related by symmetry.

Table 2 Geometric parameters of molecules in crystals; for definitions of planes, see **Fig.11** (G_{init}).

	Angle 1 / °	Angle 2 / °	Dihedral angle / ° a)	
	Π_1–Π_1'	Π_1–Π_2	φ_2 / °	φ_3 / °
G_{init}	0.0	26.47	9.5	114.7
G_{cc}	0.0	26.53	10.0	114.3
Bn	87.0	12.87	−88.3	−125.6

a)The dihedral angles φ_2/φ_3 are (C11–N1–C12–C14)/(C11'–N1'–C12'–C13') in G_{init} (G_{cc}), and (C11–N1–C12–C14)/(C25–N2–C26–C28) in Bn.

つの結晶の分子内角度を示す。本結果より，G_{init} と G_{cc} は同じ結晶相と見なされる。G_{init} および Bn 結晶中の分子の配位面は，0 ° および 87 ° であることから，それぞれ平面正方体 (*g*) および疑四面体 (*b*) であることを直接確認した。これらの結果は Wang らの構造予測と一致した。また *g* から *b* への配位構造変化にともなって，isopropyl 基が回転していることも確認できた。

次に，前述の 3 種の tolyl 基をもつ錯体同様，**IP** の結晶化に伴う E_a と量子化学計算による分子の安定性評価を行った。**IP** (G_{init}) の結晶化に伴う E_a は 83 kJ mol^{-1} であり，**PT** と同等な値であった。このことから **IP** は，冷却時での結晶化が期待される分子と言える。 また分子の安定性評価の結果を **Fig.12** に示す。ポテンシャルカーブの平坦部およびエネルギー障壁の高さに目を向けると，*g* 分子は冷結晶化の発現が期待され，一方で *b* 分子では冷却時の結晶化が期待された。したがって，冷却過程での *b* 分子の挙動が，冷結晶化の機構解明に重要であることが示唆された。

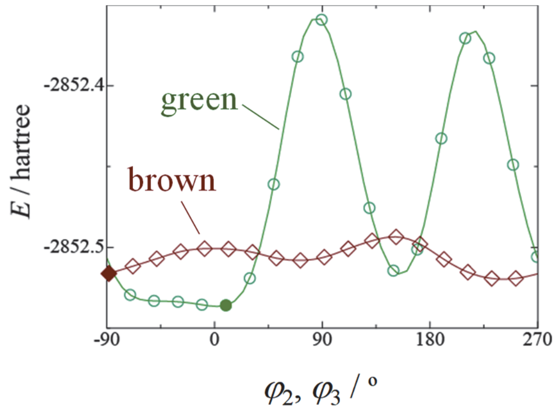


Fig.12 Potential energy curves of IP complex as a function of changes in dihedral angle φ_2 (C11–N1–C12–C14)/φ_3 (C11'–N1'–C12'–C13') in G_{init} (green line), and φ_2 (C11–N1–C12–C14)/ φ_3 (C25–N2–C26–C28) in Bn (brown line) of the isopropyl moiety in the molecule in 20° steps from −90° to 270°. Starting angles φ_2 and φ_3 were adopted from the crystal. Rotation direction of isopropyl moiety: opposite direction ($\Delta\varphi_2 = -\Delta\varphi_3$). Filled circles and diamonds correspond to structures in G_{init} and Bn, respectively.

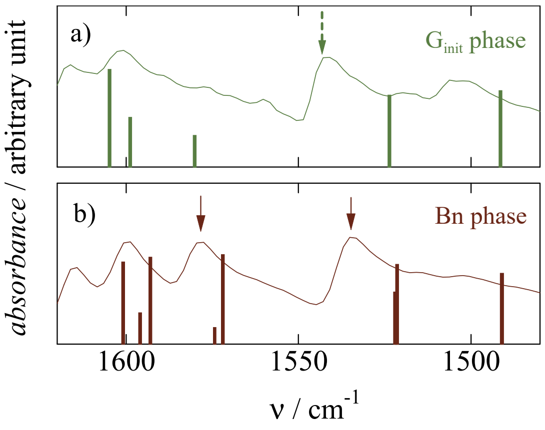


Fig.13 FT-IR spectra in 1500–1600 cm^{-1} region of (a) G_{init} phase and (b) Bn phase at room temperature. Simulated spectra are also shown for comparison. [13]

そこで冷却過程での *b* 分子の挙動把握に取り組んだ。冷却過程では液体およびガラス状態を経ることから FTIR-DSC を用いた解析を試みた。常温における G_{init} 相および Bn 相の FT-IR スペクトル (1600‑1500 cm^{-1}) を **Fig.13** に示す。G_{init} 相中の *g* 分子では 1542 cm^{-1} に，Bn 相中の *b* 分子では 1578 cm^{-1} と 1535 cm^{-1} において特徴的なピークを確認することができた。よってこれらを用いて Bn 融解後の冷却過程，続く加熱過程での冷結晶化までの配位構造の追跡を行うことができる。

Fig.14 に (a) 冷却時および (b) 再加熱時における FT-IR 温度依存性を示す。Bn 融解後の液体中では，*g* と *b* に帰属するバンドが共存することから，両分子の混合状態であることが分かる。一般に結晶化の際に異物がある場合，それを排除しながら結晶化するため，結晶化の進行が緩慢になる。ここで結晶化速度よりも冷却速度が大きくなると結晶化できない。また冷却過程での温度低下に伴い，*b* に帰属するバンドが *g* のそれに対し相対的に弱くなっていた。このことから，融液中の *b* 分子は温度低下と共に *g* 分子へと配位構造変化したと考えられる。したがって冷却過程での *b* 分子の結晶化阻害には，融液中における *b* 分子と *g* 分子の共

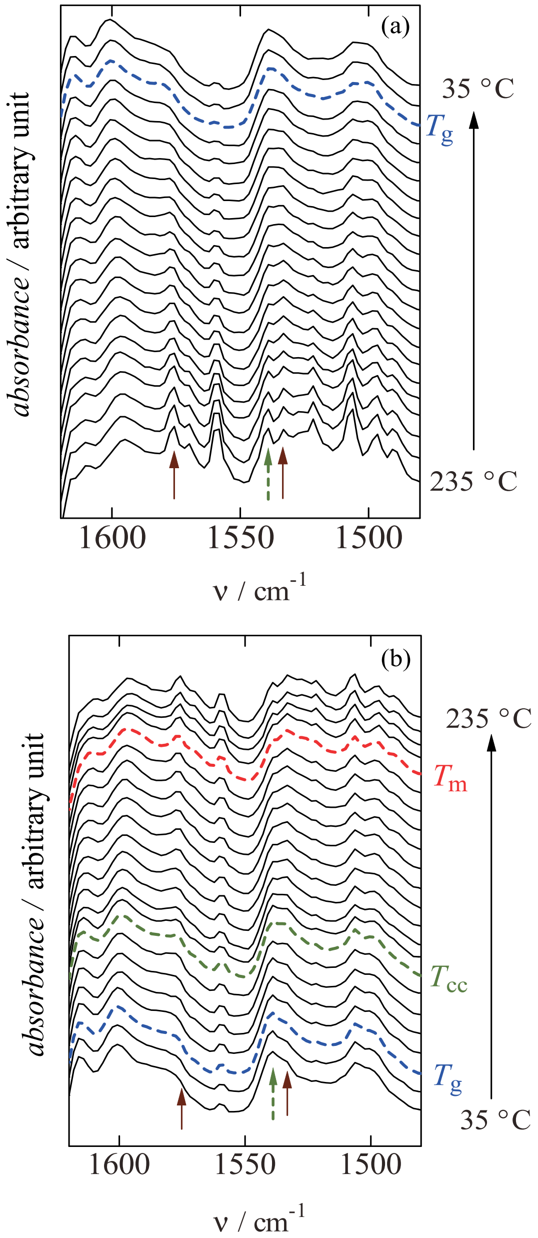


Fig.14　Temperature-dependent FT-IR spectra for **IP** complex in 1500–1600 cm^{-1} region in (a) first cooling process and (b) second heating process.[13)]

存，および *b* から *g* への配位構造変化が必要であり，これら両因子の影響により結晶化が妨げられたと考えられる。**IP** の冷結晶化現象は，*g* 分子と *b* 分子の混合状態から *g* 分子からなる結晶が選択的に生成するプロセスだといえる。

5. まとめ

車上で発生する “熱”は，車両効率の向上とともに少なくなるため，その有効利用は重要な課題となる。その課題解決のためには車両全体を俯瞰した熱マネジメントが必要であり，蓄熱材料はそのキー材料として，今後一層ニーズが高まる材料と言える。

冷結晶化現象は，加熱過程で発熱の熱異常を示す現象であるため，エンジン始動時での熱不足を補う蓄熱材としての可能性がある。しかも本現象を示す材料は，過冷却状態でエネルギーを保持するので，小型化の観点からも有意な特性を持つ。

4 つの化合物の過冷却および冷結晶化の実験的分析より，所望の蓄熱挙動を示す材料の設計指針として 2 つのガイドラインを得ることができた。一つ目は，結晶化のための活性化エネルギー（E_a）を増加させるために分子の柔軟性を高めること。二つ目には， 液体（融液）状態で物性の異なる異性体を共存させることである。これら指針は，冷却中の結晶化を妨げ，安定したガラス状態を得るために有用である。そして次の加熱プロセスにおいて冷結晶化がもたらされる。

一方，熱利用効率の観点からは低い E_a が好ましい。近い将来，蓄熱材料の性能（蓄熱密度等）改善が必要となる。その際には，錯体分子の配位幾何学的変化の利用に加えて，冷結晶化の信頼性の高い制御性実現のために，分子柔軟性の微調整が追求されるべきである。

謝　辞

本研究を進めるにあたり，熱分析のイロハからご指導・ご助言を頂きました筑波大学 数理物質系 齋藤 一弥先生，山村 泰久先生，またシッフ塩基錯体の合成についてご指導頂きました東京大学生産技術研究所 北條 博彦先生にこの場をお借りして深く感謝を申し上げます。

また，執筆の機会を与えて頂いた京都府立大学大学院生命環境科学研究科の織田 昌幸先生はじめ編集委員の先生方に感謝申し上げます。

文　献

1) H. Ina, *DENSO TECHNICAL REVIEW* **23**, 1-6 (2018).
2) S. Inoue, H. Fujii, N. Yokoyama, Y. Takano, N. Arita, and Y. Sakajo, *DENSO TECHNICAL REVIEW* **22**, 21-32 (2017).
3) 関 信弘，蓄熱工学 1 基礎編，森北出版 (1995).
4) D. Mileva, I. Kolesov, and R. Androsch, *Colloid Polym Sci* **290**, 971–978 (2012).
5) M. Di Lorenzo, M. Gazzano, and M. Righetti, *Macromolecules* **45**, 5684–5691 (2012).
6) H. Tsuji and L. Bouapao, *Polym Int* **61**, 442–450 (2012).
7) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **114**, 407–411 (2010).
8) K. Piela, I. Turowska-Tyrk, M. Drozd, and M. M. Szostak, *J. Mol. Struct.* **991**, 42–49 (2011).
9) Q. Wang, A. Takeuchi, Y. Yamamura, K. Saito, W. Mori, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **112**, 11039-11048 (2008).
10) N. Arai, M. Sorai, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45(8)**, 2398–2406 (1972).
11) K. Iwase, H. Houjou, Y. Yamamura, and K. Saito, *Chem. Lett.* **42**, 1040-1042 (2013).
12) K. Iwase, Y. Nagano, I. Yoshikawa, H.Houjou, Y. Yamamura, and K.Saito, *J. Phys. Chem. C* **118**, 27664-27671 (2014).
13) K. Iwase, I. Yoshikawa, H. Houjou, Y. Yamamura, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 989-995 (2015).
14) H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **57**, 217–221 (1956).

岩瀬 勝則
Katsunori Iwase
E-mail: KATSUNORI.IWASE.J6H@jp.denso.com