

## 特異値分解を用いた多成分混合系の非破壊的スペクトル解析法

(東京理科大学・薬<sup>1</sup>, 国際医療福祉大学・薬<sup>2</sup>, 大塚電子株式会社<sup>3</sup>) ○田中 優太<sup>1</sup>, 竹内 一成<sup>1</sup>, 飯島 羽<sup>1</sup>, 八巻 康弘<sup>1</sup>, 岡山 有稀子<sup>2</sup>, 黒田 秀樹<sup>3</sup>, 牧野 公子<sup>1</sup>, 島田 洋輔<sup>1</sup>, 後藤 了<sup>1,2</sup>

### Non-destructive spectroscopic analysis of multi-component mixture using singular value decomposition

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science<sup>1</sup>, International University of Health and Welfare ,Pharmaceutical Department<sup>2</sup>, OTSUKA ELECTRONICS CO, LTD<sup>3</sup>)

○Tanaka Yuta<sup>1</sup>, Takeuchi Issei<sup>1</sup>, Iijima Tsubasa<sup>1</sup>, Yamaki Yasuhiro<sup>1</sup>, Yukiko Okayama<sup>2</sup>, Kuroda Hideki<sup>3</sup>, Makino Kimiko<sup>1</sup>, Shimada Yohsuke<sup>1</sup>, Goto Satoru<sup>1,2</sup>

これまでに我々は、pH 指示薬の紫外可視吸光スペクトルに、特異値分解を用いた解析法を適用することで、pH 指示薬の pH プロファイル (図 1, 2, 3, 4) を得て、その有効性を検討した [1]。各実験条件で測定した各々のスペクトルデータを縦ベクトル  $\vec{m}_i$  とし、行列  $M = (\vec{m}_1, \vec{m}_2, \dots, \vec{m}_n)$  としたものに特異値分解を適用し、混成基底行列  $\Psi$ 、特異値行列  $\Sigma$ 、結合係数行列  $\Lambda$  の 3 つの行列を得た (式 1)。

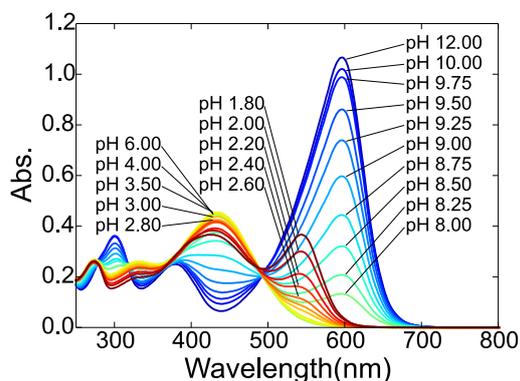


図 1 : チモールブルー(TB)の種々の pH における紫外可視吸光スペクトル

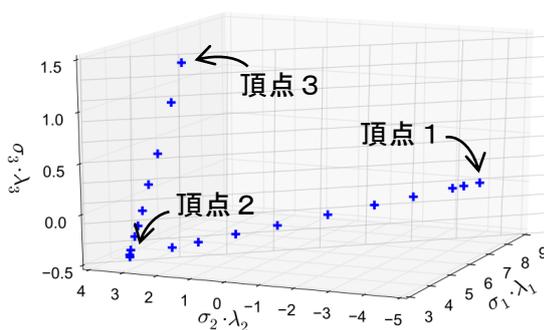


図 2 : TB の  $\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\lambda}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) プロット

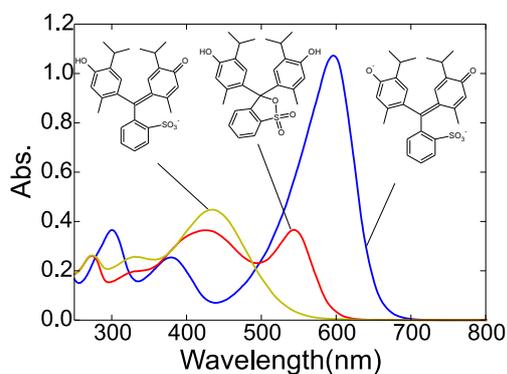


図 3 : TB の各成分単独スペクトル

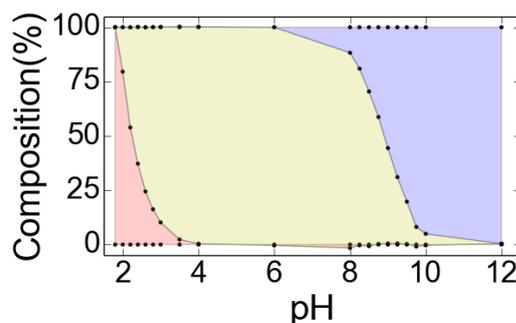


図 4 : TB の各 pH での組成

$$M = \Psi \Sigma \Lambda^T \quad \dots \text{式 1}$$

行列 $\Psi$ は、実験データ全体のコントラストをあらわし、縦ベクトル $\vec{\psi}_i$ は各実験データを説明する結合係数空間の基底である。行列 $\Sigma$ の対角成分 $\sigma_{ii}$ は特異値で、対応する混成基底それぞれの情報量である。行列 $\Lambda$ の各縦ベクトル $\vec{\lambda}_i$ は結合係数で、各データの特徴を表し、 $\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\lambda}_i$ 空間での各データの位置である。

本解析手法では、実験データ（図1）に特異値分解の適用により情報を $\Sigma \Lambda$ 行列に凝縮し、 $\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\lambda}_i$ 空間（図2）を探索することで求める情報の抽出を試みた。

pH 指示薬への適用では、n 成分系では、上位 n 個の特異値がゼロでない値を示し、 $\Sigma \Lambda$ には n 個の頂点を持つ図形の中を推移するグラフが表れることがわかった。 $\Sigma \Lambda$ で頂点の位置を予測し、座標を $\Sigma \Lambda$ ベクトルとして $\Psi$ に掛けることで成分単独スペクトル（図3）が再構成された。また、予測した頂点とプロットの位置関係から、各実験条件での組成（図4）が得られた。

本手法は、ノイズも成分として抽出する特異値分解の性質により、よりノイズの多い波長領域での分光スペクトルの分析において、より高い有効性が期待できる。フーリエ変換赤外分光法（FTIR）、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）、および X 線粉末回折計（XRPD）の様に、よりノイズの大きいスペクトル分析への特異値分解法の適応を検討する。

当日は、THz-TDS 及び XRPD を用いたニフェジピンーポリビニルピロリドン固体分散の結晶化度の推定[2]に用いられたデータ（図5、6）に、特異値分解法を適用し、すでに為された解析との比較検討を発表する。

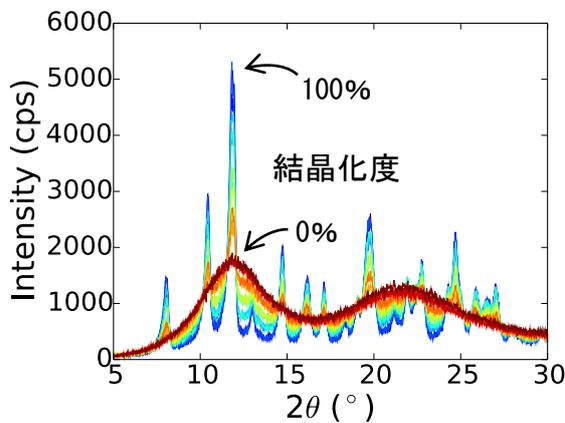


図5：XRPD 結晶化度検量線データ

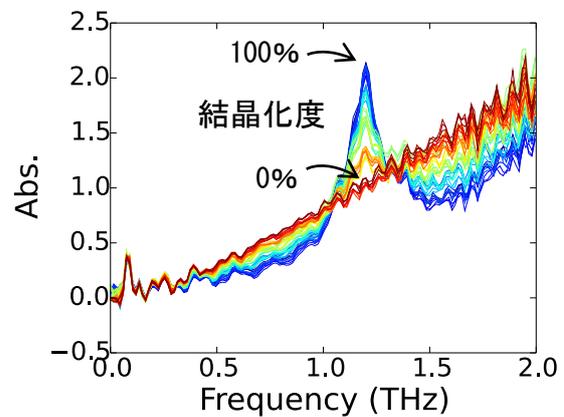


図6：THz 結晶化度検量線データ

[1] 田中、飯島、岡山、島田、後藤、第7回 分子科学討論会 2013 京都。

[2] I. Takeuchi, K. Shimakura, H. Kuroda, T. Nakajima, S. Goto, H. Terada, K. Makino Estimation of crystallinity of nifedipine-polyvinylpyrrolidone solid dispersion by usage of terahertz time-domain spectroscopy and X-ray diffractometer (to be submitted).

3P042

## 電子供与性溶媒中における Naphthacene 誘導体の 超高速電子移動に対する核波束運動の寄与

(阪大院・基礎工<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>)

○米田 勇祐<sup>1</sup>, 南部 翔平<sup>1</sup>, 竹内 英介<sup>1</sup>, 長澤 裕<sup>1,2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

The effect of molecular vibration upon ultrafast electron transfer of  
naphthacene derivative in an electron donating solvent.

(Osaka University<sup>1</sup>, JST PRESTO<sup>2</sup>)

○Yoneda Yusuke<sup>1</sup>, Nanbu Shohei<sup>1</sup>, Takeuchi Eisuke<sup>1</sup>,  
Nagasawa Yutaka<sup>1,2</sup>, Miyasaka Hiroshi<sup>1</sup>

【序】電子移動(ET)反応については、溶媒和の効果を考慮した Marcus 理論が大きな成功を収めている。この理論を拡張し、分子振動の効果をとり入れたモデルが Jortner らによって提唱されているが [1]、分子内核波束運動が ET におよぼす影響について実験的に検証された例は少ない。そこで今回我々は、電子供与性溶媒中の 5,12-bis(phenylethynyl)-naphthacene (BPN)の超高速 ET 反応について、フェムト秒過渡吸収測定を行った。この系は電子受容性分子が電子供与性溶媒に常に囲まれているため、拡散的な溶媒和よりも高速に電子移動が進行する。また、BPN は吸収スペクトルに明確な振動構造を持つため、励起波長を変化させることにより、励起状態の分子振動を選択的に誘起することができる (Fig. 1a)。電子供与性溶媒としては N,N-dimethylaniline (DMA)を用い、また DMA と同じ程度の極性を持つ非反応性溶媒として 1-chloronaphthalene (1-CN)を用い比較を行った。その結果、誘導放出中に励起状態のコヒーレントな核波束運動 (振動数 310 cm<sup>-1</sup>) を観測し、その位相緩和速度が ET 反応によって加速されていることを見出した。

【実験】光源は再生増幅器付きのチタンサファイアレーザーであり、その出力をビームスプリッターで同じ強度の2つのビームに分割し、それぞれを2つの非同軸型光パラメトリック増幅器で波長変換した。その一方は励起光 (パルス幅約 20-25 fs)として使用し、もう一方はフッ化カルシウム板に集光し白色光を発生させた。白色光は ND フィルターによってさらに2つに分割され、観測光と参照光としてマルチチャンネルフォトダイオードアレイによって検出された。

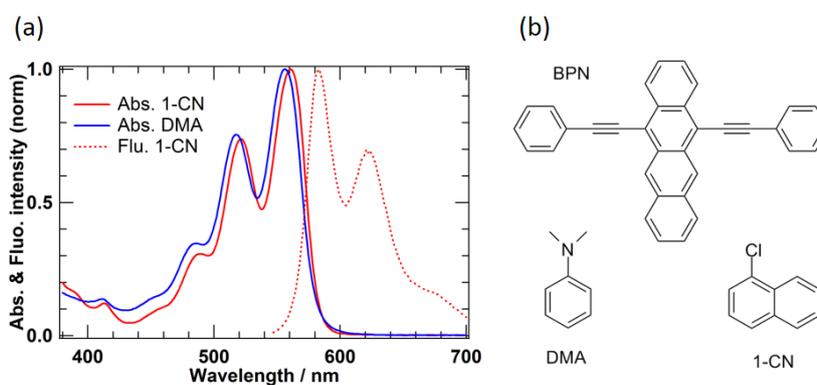


Fig. 1 BPN の吸収・蛍光スペクトル(a)と、BPN, DMA, 1-CN の分子構造(b)。

【結果・考察】BPNの吸収・蛍光スペクトルと分子構造を示す (Fig. 1)。DMA 中ではBPNの蛍光はほとんど観測されず、超高速電子移動によって消光されていることが示唆される。BPNの過渡吸収測定の結果を示す (Fig. 2)。1-CN 中では、ブリーチと誘導放出による負の信号のピーク波長(560-575 nm)が  $310\text{ cm}^{-1}$ の分子内核波束運動によって強く変調されている。この振動は、誘導放出の振動構造(610-625 nm)でも観測されることから、励起状態と基底状態の両方に同様な振動数の核波束運動が誘起されていると考えられる。また、誘導放出の振動構造は 220 fs (0.65)と 3.6 ps (0.35)の二成分で長波長側へとシフトしており、これは、溶媒の慣性応答もしくは分子内構造緩和に起因するものと考えられる。一方、DMA 中ではブリーチ領域の負の信号に 240 fs (0.66)と 3.2ps (0.34)の減衰成分があるが、これらは超高速な電子移動によって誘導放出が消光されているためである。観測波長 590-640 nm においても、誘導放出が時定数 400 fs で長波長シフトすると同時に、超高速な電子移動によって誘導放出が消光されていることが確認できる。

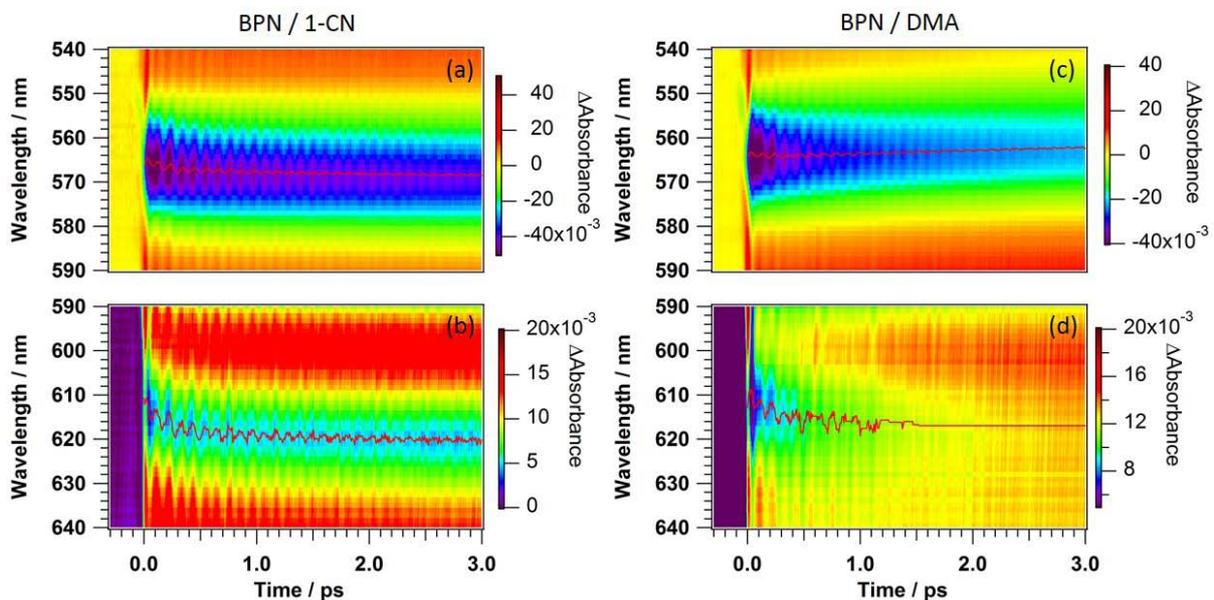


Fig. 2 BPNの1-CN中(a), (b)およびDMA中(c), (d)の過渡吸収スペクトル。赤の実線はピーク波長の軌跡を示す。

観測波長 630 nm における過渡吸光度の時間変化と振動成分のフーリエ変換スペクトルを Fig. 3 に示す。過渡吸光度の時間変化 (Fig. 3a)を比較すると DMA 中では 1-CN 中

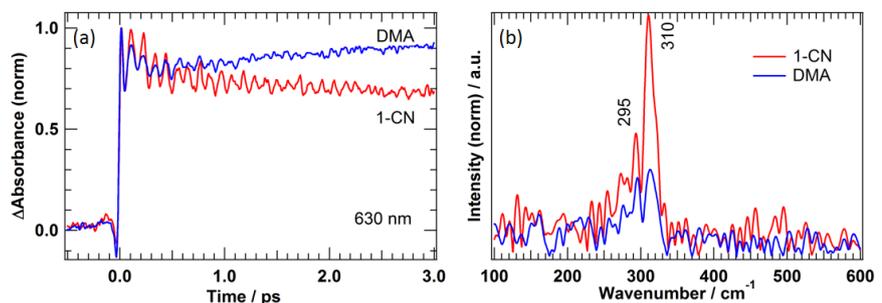


Fig. 3 BPNの観測波長 630 nm における過渡吸光度の時間変化(a)と、振動成分のフーリエ変換スペクトル(b)。

に比べて振動が抑制され、位相緩和が加速されていることがわかる。フーリエ変換スペクトル (Fig 3b)を比較すると、DMA 中では  $310\text{ cm}^{-1}$ の振動が  $295\text{ cm}^{-1}$ の振動に比べてより抑制されているため、この振動が電子移動反応によって強く影響を受けていることがわかる。講演では電子移動速度と振動の位相緩和速度、誘導放出の長波長シフトの速度との相関を議論する。

[1] J. Jortner and M. Bixon, J. Chern. Phys., 88, 167-170 (1988).

## 新規なプロトン移動型ソルバトクロミズムを示す

### イミダゾール・フェノール連結体の励起状態ダイナミクス

(<sup>1</sup>阪大基礎工・<sup>2</sup>青学理工・<sup>3</sup>JST さきがけ・<sup>4</sup>JST CREST)

○小池 洋輔<sup>1</sup>, 米田 勇祐<sup>1</sup>, 竹内 英介<sup>1</sup>, 長澤 裕<sup>1,3</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>,  
山下 裕明<sup>2</sup>, 小林 洋一<sup>2</sup>, 阿部 二郎<sup>2,4</sup>

Excited state dynamics of a phenol-linked imidazole derivative that exhibits new type of solvatochromism with proton tautomerization.

(<sup>1</sup>Osaka Univ., <sup>2</sup>Aoyama Gakuin Univ., <sup>3</sup>JST PRESTO, <sup>4</sup>JST CREST)

○Koike Yosuke<sup>1</sup>, Yoneda Yusuke<sup>1</sup>, Takeuchi Eisuke<sup>1</sup> Nagasawa Yutaka<sup>1,3</sup>,  
Miyasaka, Hiroshi<sup>1</sup>, Yamashita Hiroaki<sup>2</sup>, Kobayashi Yoichi<sup>2</sup>, Abe Jiro<sup>2</sup>

**【序】** 光、圧力、温度、イオン濃度等、周囲の環境に依存して吸収や発光スペクトルの形状が変化する化合物は、分子センサーとして様々な分野で応用されてきた。Fig. 1 に示す 2-フェニル-4,5-ジアリールイミダゾール誘導体は、溶媒の極性に応じてプロトン互変異性が起こり、極性を上げると分子構造が OH 型構造(1\_OH)から NH 型構造(1\_NH)へ変化し、これにともない黄から青へ色に変化するソルバトクロミズムを示す[1]。1\_OH の吸収極大は約 430 nm なのに対し、1\_NH は約 660 nm に極大があり、その波長変化は 230 nm にもおよぶ大きなものである。そのため、この化合物は極性や pH の高感度センサーとしての応用が期待される。もし、この溶媒依存性が蛍光でも観測されるならば、蛍光顕微鏡下での微小構造中の環境センサー等、その応用はさらに広がる。フォトクロミック化合物として有名なジアリールエテンも、発光性を付加することによりその応用が広がった。ところが、定常蛍光スペクトル測定では 1\_NH からの発光はまったく観測されない。その原因としては、*tert*-ブチル基の立体障害により 1\_NH は非平面型のキノイド構造を有しているため、光励起によってポテンシャルエネルギー曲面の形状が変化することでねじれ運動が誘起され、無輻射失活過程が促進されている可能性がある。また、1\_OH は完全に閉殻構造であるのに対し、Fig. 1 のように 1\_NH は開殻ビラジカル構造の寄与を有し、熱励起三重項ビラジカルに帰属されると考えられる ESR 信号も観測されている。こうした 1\_NH の複雑な電子構造がその無輻射失活に寄与している可能性もある。さらに、プロトン互変異性を起こすことから、溶媒との水素結合やプロトン移動の

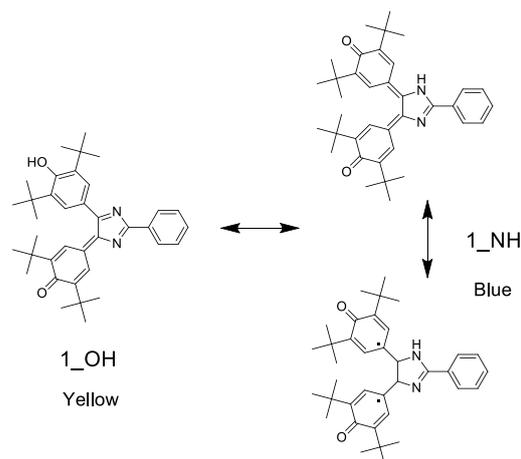


Fig. 1. 本研究で使用した 2-phenyl-4,5-diarylimidazole 誘導体の分子構造、プロトン互変異性と開殻ビラジカル構造の寄与。

寄与も考えられる。そこで、我々はフェムト秒過渡吸収(TA)分光法により、1\_NH の励起状態ダイナミクスを観察し、その無蛍光性の原因を検証した。

**【実験】** 再生増幅器付きの Ti:sapphire レーザーを光源とし、その出力を分割して2つの非同軸型光パラメトリック増幅器(NOPA)に導入した[2]。pump 光は中心波長 660 nm、パルス幅約 20 fs 程度であり、もう一方の NOPA から発生させた中心波長 1000 nm のパルスを CaF<sub>2</sub> 板に集光して発生させた白色光を probe 光とし、フェムト秒 TA スペクトルの測定を行った。サンプルセルの光路長は 0.1 mm であり、サンプル透過光と参照光が2つのマルチチャンネルフォトダイオードアレイによって検出され、パソコン上で TA スペクトルを構成した。pump 光と probe 光間の光 Kerr 効果測定により群速度分散を求め、TA スペクトルの補正が行われた。

**【結果と考察】** Fig. 2 に 1\_NH のテトラヒドロフラン (THF) 溶液のフェムト秒 TA スペクトルの吸光度差を時間と波長に対してプロットした等高線図を示す。光励起直後、680 nm を中心に現れる負のバンドは 1\_NH の基底状態の吸収のブリーチと誘導放出、<550 nm の領域に現れる正のバンドは 1\_NH の励起状態の吸収に帰属でき、約 2.3 ps の寿命で基底状態は急速に回復している。また、これにともない 740-830 nm に基底状態のホットバンドが現れている。このように、非常に速い無輻射失活過程が存在するため、1\_NH は無蛍光性であることがわかる。無輻射失活を促進する要因としては、溶媒との水素結合やキノイド部位のねじれ運動等が考えられるので、水素結合性の溶媒で粘度依存性も測定した。Fig. 3 に 650 nm における TA の時間変化を THF、メタノール(MeOH)、1-ブタノール(BuOH)溶液について示してある。粘度はそれぞれ、0.634、0.611、2.95 mPa s であり、この範囲で顕著な粘度依存性はない。MeOH 溶液ではブリーチの回復が若干遅くなっているが、その時間変化は奇妙な形状をしている。寿命 1.4 ps の成分に加え、波数 16 cm<sup>-1</sup> 寿命 0.7 ps の振動を加えたときに一番良いフィッティング結果が得られ、この波数は分子間水素結合のものに近いが、今後検討が必要である。また、50 ピコ秒までの時間差ではブリーチは完全に回復せず、5-10 %程度の成分が残留する。これは無輻射失活過程になんらかの中間体が存在する可能性を示唆するが、今後さらに長時間領域を掃因してその寿命を求める必要がある。また、無極性溶媒中で 1\_OH の励起状態ダイナミクスを検証する必要もある。1\_OH にはキノイド部位が1つしか存在しないため、*tert*-ブチル基による立体障害やピラジカルの寄与が励起状態寿命に与える影響は少ないと考えられる。

[1]. H. Yamashita & J. Abe, *J. Phys. Chem. A* 2014, **118**, 1430-1438

[2] Y. Nagasawa, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, **12**, 6067-6075.

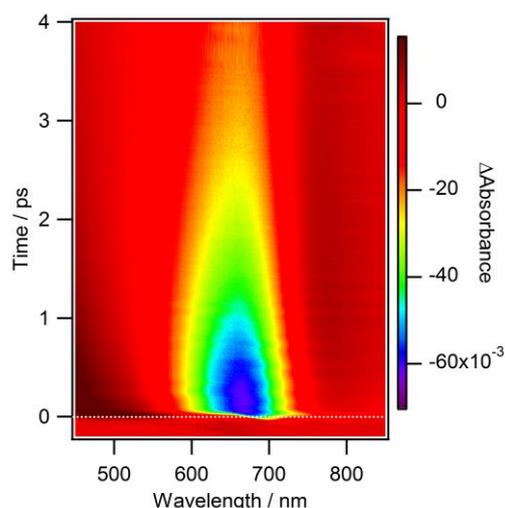


Fig. 2. THF 溶液中の 1\_NH のフェムト秒 TA スペクトルの吸光度差の時間と波長に対する等高線図 (660 nm 励起)。

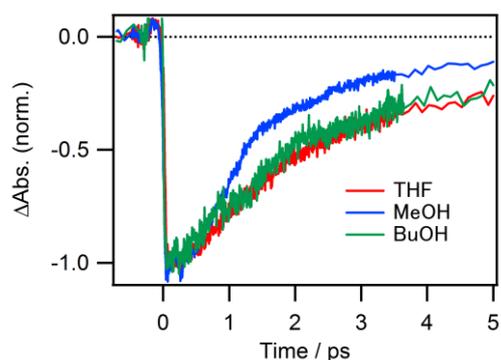


Fig. 3. 650 nm における 1\_NH の TA の時間変化の溶媒依存性。

## 光励起三重項色素分子のラジカル消光と動的電子スピン分極発生機構

(東工大院理工) ○田村俊紘、高橋広奈、河合明雄

### Dynamic electron polarization created in the radical quenching of photoexcited triplet states of organic dyes

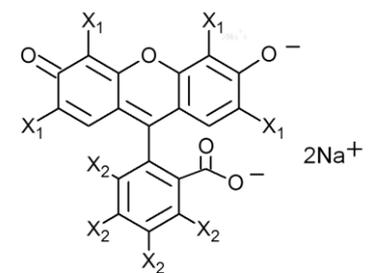
(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiro Tamura, Hirona Takahashi and Akio Kawai

【序論】TEMPOなどのニトロキシドラジカルは、EPR分光法におけるスピンプローブ分子として広く用いられている。しかし、極性溶媒中においては観測用マイクロ波の誘電損失による感度低下が深刻な問題となる。ニトロキシドラジカルは、光照射により生成した励起三重項状態の分子と衝突してエネルギー緩和すなわち消光すると、その電子スピン分布が熱平衡から外れた動的電子スピン分極 (DEP; dynamic electron polarization) の状態を示す。我々はこの現象を利用し、光照射によってスピンプローブ分子のEPR信号を制御する実験法の開発を目指している。これまでに我々は、水溶液中でキサントン系色素 (Figure 1) の光励起三重項がニトロキシドにより消光される際に、特に大きなDEPが発生することを報告した<sup>1</sup>。この大きなDEPはシグナルの光制御に有利であり、DEP発生に寄与する因子の詳細な解明は今後の発展にとって重要である。本発表では、様々な光励起三重項分子のニトロキシドラジカルによる消光で発生するDEPの大きさをパルスEPR分光法および時間分解EPR分光法により測定し、DEPの発生メカニズムについて議論する。

【実験】測定試料として、色素分子-ニトロキシドラジカルの混合溶液を調製し、フローさせながらレーザー照射 (Nd:YAG 532 nm または 355 nm) することで色素分子の光励起三重項状態を生成させた。色素分子として、キサントン系色素 (Figure 1) や tetraphenylporphyrin tetrasulfonic acid (TPPS)、メチレンブルー (MB) を用いた。

EPR測定には Bruker E580 を用いた。時間分解EPRスペクトルは、信号を直接ボックスカー積分器 (Stanford SR250) に通し、ゲートをかけて積算することで得た。色素分子-ラジカルの混合溶液にレーザーを照射すると、DEP発生によりラジカルの磁化の大きさが変化する。この経時変化を、パルスEPR分光法による free induction decay (FID) 強度測定から得た。得られた FID 強度の時間変化を、DEPによる磁化発生の項を取り入れた修正 Bloch 方程式および三重項の反応速度式により解析し、DEPの大きさを決定した。解析に要するスピンの縦緩和時間は inversion recovery により、ラジカルによる励起三重項の消光速度定数は過渡吸収測定法により、それぞれ求めた。

【結果と考察】Figure 2は、色素-TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl) の混合水溶液に対してレーザー照射直後に観測した時間分解EPRスペクトルである。ニトロキシドラジカルに特有なN原子の核スピン I=1 による三重分裂の超微細構造がみられる。これは光照射に

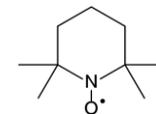


Xanthene dyes

Rose Bengal :  $X_1 = \text{I}$ ,  $X_2 = \text{Cl}$

Eosin Y :  $X_1 = \text{Br}$ ,  $X_2 = \text{H}$

Erythrosine B :  $X_1 = \text{I}$ ,  $X_2 = \text{H}$



TEMPO

Figure 1. Molecular structures of xanthene dyes and TEMPO

より TEMPO 上に DEP が発生し、TEMPO の熱分布磁化による EPR 信号よりはるかに強い信号が得られたことを表す。特筆すべき点は、色素により EPR 信号強度が大きく異なることである。Rose Bengal で極めて大きく、TPPS では弱く、MB では微弱でピークが確認されない。これは光照射で生じる DEP の大きさが色素により大きく異なるためだと考えられる。この結果は、Rose Bengal – TEMPO の系の EPR 信号が光に対して最も鋭敏な応答を示すことを示唆する。

Figure 3 に Rose Bengal – TEMPO の混合水溶液中における FID 強度の時間変化を示す。FID 強度は TEMPO 上の磁化の大きさに比例する。従って、Figure 3 の経時変化は、磁化がレーザー照射で生じた DEP によって減少し、その後再び平衡状態に緩和していくことを示す。この経時変化は、修正 Bloch 方程式および三重項の反応速度式から良く再現することができ、Rose Bengal – TEMPO の系の DEP の大きさを熱平衡時の  $-150$  倍と決定した。他のキサントン系色素もこれに近い値であった。これまで研究された一般の有機化合物では、光による DEP が熱平衡時の  $\pm 10$  倍程度<sup>2</sup>であったことから、キサントン系色素の値が非常に大きいことがわかる。

DEP は、三重項とラジカルが衝突している間の異方的ゼロ磁場分裂 (ZFS) 相互作用によるスピン状態混合で発生する。大きな DEP が発生する要因として (1) 三重項の ZFS が大きい、(2) 色素とラジカルの衝突対の寿命が長い、の 2 点が挙げられる<sup>3</sup>。キサントン系色素は局在電荷を有するイオンであるため、水溶液中での拡散が遅いと考えられる。これにより (1) 分子回転が遅いことで異方的 ZFS が平均化されずに有効に働き、かつ (2) 並進拡散が遅いことで三重項–ラジカル衝突対の寿命が長くなるため、DEP が大きくなると考えられる。一方、MB – TEMPO の系では、水溶液中で DEP の大きさが熱平衡時の  $-10$  倍程度である。MB は電荷が非局在化したイオンで、水溶液中における拡散が比較的速いため、DEP が小さくなると解釈した。以上より、キサントン系色素 – TEMPO の混合水溶液に対する光照射は TEMPO の EPR 信号強度に大きな影響を与え、その原因は色素の遅い拡散にあると結論した。

今回の発表では、重要な要素である拡散運動の他、溶媒を変化させることによる DEP 発生メカニズムへの溶媒効果について、ラジカルによる三重項消光機構の観点から議論する。

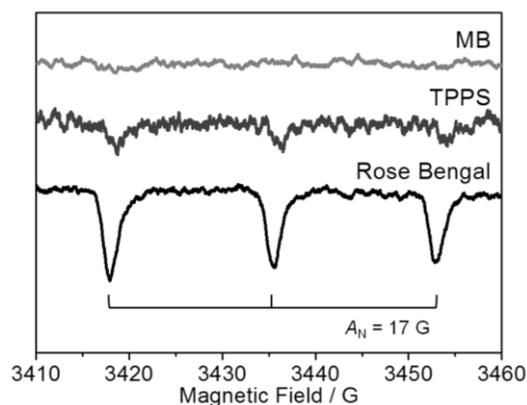


Figure 2 Time resolved-EPR spectra of TEMPO in Dye – TEMPO systems. ( $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ , Gate time = 1.5 – 2.0  $\mu\text{s}$ )

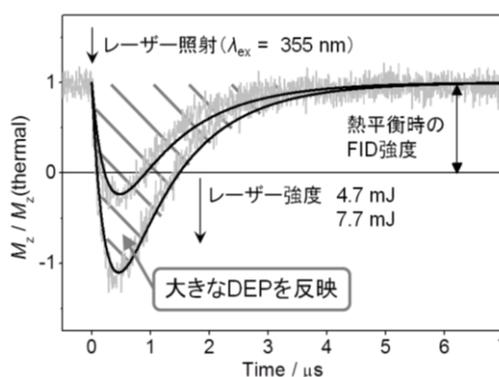


Figure 3 Time profiles of FID intensity measured under the laser excitation of aqueous Rose Bengal – TEMPO system.

[1] H. Takahashi, M. Iwama, N. Akai, K. Shibuya and A. Kawai, *Mol. Phys.*, **2014**, *112*(7), 1012-1020.

[2] Y. Kobori, K. Takeda, K. Tsuji, A. Kawai and K. Obi, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5160.

[3] A. I. Shushin, *Mol. Phys.*, **2002**, *100*, 1303.

## 積分球を用いた一重項酸素の絶対発光量子収率測定

(群馬大院・工<sup>1</sup>, 群馬大院・理工<sup>2</sup>, 浜松ホトニクス(株)<sup>3</sup>) ○長谷部直哉<sup>1</sup>, 鈴木博洋<sup>2</sup>, 鈴木健吾<sup>3</sup>, 吉原利忠<sup>2</sup>, 堀内宏明<sup>2</sup>, 奥津哲夫<sup>2</sup>, 飛田成史<sup>2</sup>

## Absolute measurements of phosphorescence quantum yields of singlet oxygen by using an integrating sphere instrument

(Graduate School of Engineering<sup>1</sup>, Graduate School of Science and Technology<sup>2</sup>, Gunma Univ.; Hamamatsu Photonics K. K.<sup>3</sup>) ○Naoya Hasebe<sup>1</sup>, Hiromi Suzuki<sup>2</sup>, Kengo Suzuki<sup>3</sup>, Toshitada Yoshihara<sup>2</sup>, Hiroaki Horiuchi<sup>2</sup>, Tetsuo Okutsu<sup>2</sup>, Seiji Tobita<sup>2</sup>

【序】一重項酸素は活性酸素の一種であり、励起三重項状態の光増感剤と酸素分子間のエネルギー移動反応によって生成する。一重項酸素は生物学的、光化学的過程において重要な役割を果たしているため、一重項酸素の光物理特性に関する知見を得ることは重要である。本研究では、一重項酸素の光物理特性の一つとして発光量子収率に注目した。

発光量子収率を測定する方法には、相対法と絶対法がある。現在、相対法を用いた一重項酸素の発光量子収率の報告はあるが、絶対法を用いた測定の報告はほとんど行われていない<sup>[1]</sup>。そこで、本研究では積分球を用いた絶対法による一重項酸素の発光量子収率測定の確立を目的とした。また、様々な溶媒中の一重項酸素のりん光速度定数( $k_r$ )および項間交差速度定数( $k_{nr}$ )を求め、一重項酸素の光物理的性質を明らかにすることを目的とした。一重項酸素の絶対発光量子収率は、式(1)のように表すことができる。ここで、 $\Phi_p^{1\Delta}$ 、 $\phi_{isc}$ 、 $\phi^{1\Delta}$ 、 $k_r$ 、 $k_{nr}$ 、 $k_q$ 、 $[S]$ および $\tau_p^{1\Delta}$ は、それぞれ一重項酸素の絶対発光量子収率、光増感剤の項間交差量子収率、一重項酸素の生成量子収率、一重項酸素の放射速度定数、無放射速度定数、増感剤による消光速度定数、増感剤濃度および一重項酸素のりん光寿命である。

$$\Phi_p^{1\Delta} = \phi_{isc} \cdot \phi^{1\Delta} \cdot \phi_p = \phi_{isc} \cdot \phi^{1\Delta} \cdot \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_q[S]} = \phi_{isc} \cdot \phi^{1\Delta} \cdot k_r \cdot \tau_p^{1\Delta} \quad (1)$$

【実験】 Fig. 1 に、本研究で用いた光増感剤 platinum (II) meso-tetra(pentafluorophenyl)porphine (PtTFPP)の構造を示す。溶媒には、四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)、二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)、トルエン(Ph-CH<sub>3</sub>)、クロロベンゼン(Ph-Cl)、ブロモベンゼン(Ph-Br)、ヨードベンゼン(Ph-I)、クロロホルム(CHCl<sub>3</sub>)、重クロロホルム(CDCl<sub>3</sub>)、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)、重アセトニトリル(CD<sub>3</sub>CN)、エタノール(EtOH)、重エタノール(EtOD)の 12 種類を用いた。

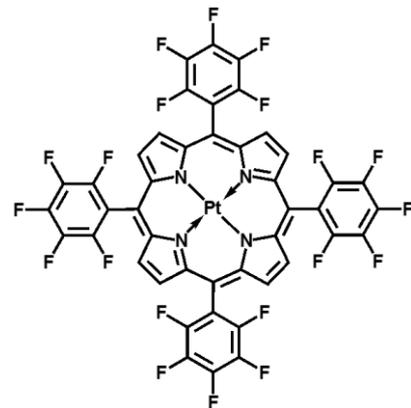


Fig. 1 PtTFPP の構造

【結果と考察】 Table 1 に、各溶媒中の一重項酸素の絶対発光量子収率( $\Phi_p^{1A}$ )、りん光寿命( $\tau_p^{1A}$ )、放射速度定数( $k_r$ )および無放射速度定数( $k_{nr}$ )を示す。ここで、 $k_r$ および  $k_{nr}$  は、式(1)において  $\phi_{sc}=\phi^{1A}=1$  と仮定し、各溶媒中の  $\tau_p^{1A}$  を用いて算出した。Table 1 より、 $\Phi_p^{1A}$  の値は溶媒依存性が著しいことが分かる。CCl<sub>4</sub> および CS<sub>2</sub> 中では、増感剤濃度依存性の検討を行ったところ、増感剤濃度の増加に伴って  $\Phi_p^{1A}$  の減少が観測された。このことから、これらの溶媒中では一重項酸素が増感剤によって消光されていることが分かった。その消光速度定数( $k_q$ )は、CCl<sub>4</sub> 中で  $8.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、CS<sub>2</sub> 中で  $1.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。重水素化溶媒中では、非重水素化溶媒中と比べて  $\Phi_p^{1A}$  は大きく増加した。これは、C-H と C-D 伸縮振動および O-H と O-D 伸縮振動のエネルギー差に起因すると考えられる。すなわち、O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)から溶媒への Electronic-to-Vibrational energy transfer (e-v エネルギー移動)の Franck-Condon factor の違いに起因すると考えられる<sup>[3]</sup>。ここで、積分球を用いた絶対発光量子収率測定の下限值について、0.01 以下の信頼性についてはまだ検証されていない<sup>[6]</sup>。そこで本報告では、 $\Phi_p^{1A} < 10^{-2}$  である溶媒中は相対法を併用し、絶対法による一重項酸素の発光量子収率測定 of 正確性の検討も行った。

Table 1. 各溶媒中の一重項酸素の絶対発光量子収率( $\Phi_p^{1A}$ )、りん光寿命( $\tau_p^{1A}$ )、放射速度定数( $k_r$ )および無放射速度定数( $k_{nr}$ )

Solvent	[PtTFPP] / 10 <sup>5</sup> M	$\Phi_p^{1A}$	$\tau_p^{1A} / \mu\text{s}$	$k_r / 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / \text{s}^{-1}$
CCl <sub>4</sub>	7.2	$6.3 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{4[1]}$	5.5	$2.9 \times 10^1$
	2.9	$1.0 \times 10^{-2}$			
	2.2	$1.2 \times 10^{-2}$			
	1.5	$1.3 \times 10^{-2}$			
	0.73	$1.6 \times 10^{-2}$			
CS <sub>2</sub>	9.0	$9.1 \times 10^{-3}$	$4.50 \times 10^{4[2]}$	12	$2.1 \times 10^1$
	3.7	$1.8 \times 10^{-2}$			
	2.7	$2.2 \times 10^{-2}$			
	1.8	$2.7 \times 10^{-2}$			
	0.95	$3.6 \times 10^{-2}$			
Ph-CH <sub>3</sub>	—	$2.5 \times 10^{-5}$	32.2	7.8	$3.1 \times 10^4$
Ph-Cl	—	$4.0 \times 10^{-5}$	51 <sup>[3]</sup>	7.8	$2.0 \times 10^4$
Ph-Br	—	$4.3 \times 10^{-5}$	44.9	9.6	$2.2 \times 10^4$
Ph-I	—	$3.1 \times 10^{-5}$	28.1	11	$3.6 \times 10^4$
CHCl <sub>3</sub>	—	$1.1 \times 10^{-4}$	177	6.2	$5.7 \times 10^3$
CDCl <sub>3</sub>	—	$3.4 \times 10^{-4}$	640 <sup>[3]</sup>	5.3	$1.6 \times 10^3$
CH <sub>3</sub> CN	—	$2.4 \times 10^{-5}$	83.0	2.9	$1.2 \times 10^4$
CD <sub>3</sub> CN	—	$4.9 \times 10^{-4}$	1625 <sup>[4]</sup>	3.2	$6.2 \times 10^2$
EtOH	—	$2.7 \times 10^{-6}$	15.7	1.7	$6.4 \times 10^4$
EtOD	—	$4.5 \times 10^{-6}$	31 <sup>[5]</sup>	1.4	$3.2 \times 10^4$

#### 【参考文献】

- [1] O. Shimizu *et al.*, *Chem. Lett.*, **1999**, 67-68.; [2] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1685-1757.; [3] J. R. Hurst and G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5756-5760.; [4] R. L. Jensen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8098-8105.; [5] D. Baumer *et al.*, *Chem. Phys.*, **2002**, *285*, 309-318.; [6] K. Suzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 9850-9860.

## 希薄溶液状態のペンタセナーラジカル誘導体における

## 一重項分裂と励起状態ダイナミクス

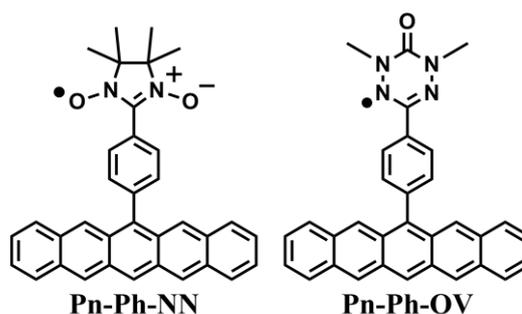
(阪市大院・理<sup>1</sup>, 阪市大複合先端研<sup>2</sup>) ○清水 章皓<sup>1</sup>, 岸田 憲明<sup>1</sup>, 伊藤 亮孝<sup>1</sup>,  
小澄 大輔<sup>2</sup>, 橋本 秀樹<sup>1,2</sup>, 手木 芳男<sup>1</sup>

Singlet Fission and Excited-State Dynamics of  
Pentacene–Radical Derivatives in Diluted Solution

(Osaka City University) ○Akihiro Shimizu, Noriaki Kishida, Akitaka Ito, Daisuke  
Kosumi, Hideki Hashimoto and Yoshio Teki

【序】一重項分裂は励起一重項状態の分子が基底状態の分子と反応して2分子の励起三重項状態種を生成する現象であり、1光子で2分子以上の励起種を生成するために太陽電池などへの応用が期待されている。この現象はこれまで固相や薄膜などの凝集相におけるアントラセンやペンタセンといった芳香族炭化水素を代表的な系として報告されてきた [1]。また、この現象はペンタセン誘導体の高濃度溶液 ( $\geq 10$  mM) でもごく最近報告されたものの [2]、いまだ希薄溶液における報告例はない。

一方、ペンタセンは可視光下において酸素と容易に反応し分解する不安定な化合物であるが、昨年度我々はラジカル置換基を導入したペンタセン誘導体とその前駆化合物と比較して極めて安定であることを報告した [3]。電子的基底状態におけるペンタセナーラジカル誘導体の電気化学的特性および吸収スペクトルは、前駆化合物のものと同様であったことから、ペンタセナーラジカル誘導体の高い光安定性は励起状態の挙動の違いによるものと考えられる。そこで本研究では、これらのペンタセナーラジカル誘導体に対してフェムト秒およびナノ秒の過渡吸収分光測定を行い、それらの励起状態ダイナミクスの詳細を検討した。



【実験】約 0.1 mM および 1.0 mM に調製した各化合物のジクロロメタン溶液をそれぞれ光路長 2 mm および 0.5 mm の薄層石英セル中においてアルゴン脱気し、フェムト秒およびナノ秒の過渡吸収分光測定 (励起波長: 590 nm) を行った。

【結果と考察】ペンタセナーラジカル誘導体の過渡吸収スペクトルでは、励起直後にペンタセン部位の励起一重項状態 ( $^1\text{Pn}^*$ ) に帰属される吸収帯が出現し、 $^1\text{Pn}^*$ の吸収帯が減衰すると同時にペンタセン部位の励起三重項状態 ( $^3\text{Pn}^*$ ) に帰属される吸収帯が現れた。このスペクトル挙動の変化はこれまでに報告されているペンタセン誘導体のものと同様だったが、その時間スケールはピコ秒オーダーであり類似化合物のものより非常に速かった。このような非常に速い  $^1\text{Pn}^*$ から  $^3\text{Pn}^*$ への変換は、ラジカル置換

基の導入に伴う増強項間交差 [4] によるものと考えられ、ペンタセナーラジカル誘導体では  $^1\text{Pn}^*$  から  $^3\text{Pn}^*$  への高効率な変換が起こっていると予想できる。そこで、詳細なスペクトル解析から  $^1\text{Pn}^*$  から  $^3\text{Pn}^*$  への生成収率 ( $\Phi_{\text{ST}}$ ) を求めた。表 1 に示すようにいずれの化合物も両濃度において  $\Phi_{\text{ST}}$  は 1 を超えた。この結果は希薄な本実験条件においても一重項分裂が起こっていることを示唆している。また  $\Phi_{\text{ST}}$  の濃度依存性は、一重項分裂が二分子反応であるためにその濃度効果を表していると考えられる。

表 1. ペンタセナーラジカル誘導体の  $\Phi_{\text{ST}}$ .

concentration	~0.1 mM	~1.0 mM
<b>Pn-Ph-NN</b>	1.30	1.41
<b>Pn-PhOV</b>	1.05	1.33

さらに、これらの化合物における過渡吸収ダイナミクスを詳細に検討した。ここでは例として、0.1 mM の **Pn-Ph-NN** およびその前駆化合物の  $^1\text{Pn}^*$  および  $^3\text{Pn}^*$  の吸収極大波長における過渡吸収信号の時間変化を、実験データに対するグローバルフィットによる解析結果とともに図 2 に示す。前駆化合物のダイナミクスは  $^1\text{Pn}^*$  の蛍光、内部転換、項間交差および  $^3\text{Pn}^*$  からの失活を考慮した解析モデル (黄色) により非常によく再現できたのに対して、**Pn-Ph-NN** においては同様のモデルでは十分なフィットが得られなかった。そこでさらに一重項分裂の寄与を考慮したモデルを導き解析することにより、緑色の曲線で示すように **Pn-Ph-NN** のデータを非常によく再現できた。以上より、励起状態ダイナミクスの解析からも一重項分裂の発現が支持された [5]。本講演では以上の詳細を報告する。

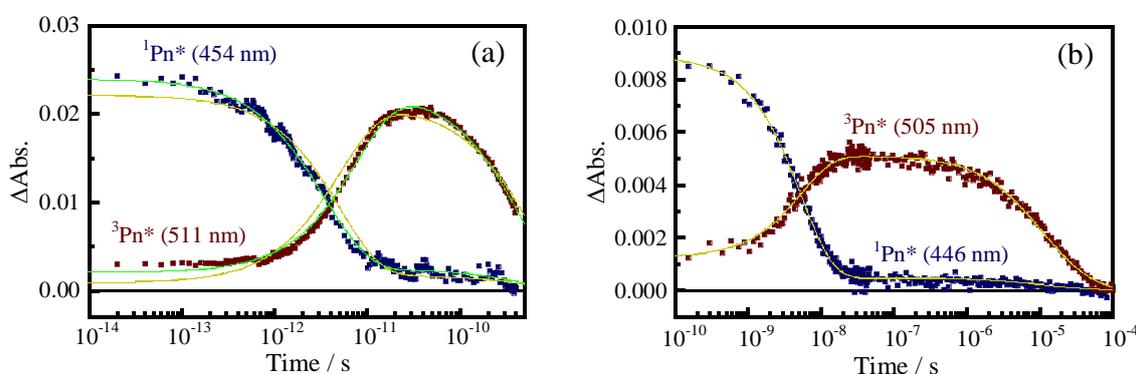


図 2. **Pn-Ph-NN** (a) およびその前駆化合物 (b) のジクロロメタン溶液 (0.1 mM) の過渡吸収ダイナミクス。緑色の曲線; 一重項分裂の寄与を考慮したモデルによる解析, 黄色の曲線; 一重項分裂を含まないモデルによる解析

#### 【参考文献】

- [1] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6891–6936.
- [2] B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne, R. H. Friend, *Nature Chem.*, **2013**, 5, 1019–1024.
- [3] 清水, 岸田, 伊藤, 川中, 小澄, 橋本, 手木, 第7回分子科学討論会2013 京都 講演要旨, **2013**, 2D06.: Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka and Teki, *Y. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6643–6647.
- [4] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 294–305.; E. M. Giacobbe, Q. Mi, M. T. Colvin, B. Cohen, C. Ramanan, A. M. Scott, S. Yeganeh, T. J. Marks, M. A. Ratner and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3700–3712.
- [5] A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6715–6719.

## 超高速時間分解赤外分光法による水素結合錯体の振動ダイナミクス

(神戸大・分子フォト) 近藤未菜子, 太田薫, 富永圭介

**Vibrational Dynamics of Intermolecular Hydrogen Bonded Complexes Investigated by Ultrafast Time-Resolved Infrared Spectroscopy**  
 (Kobe Unive., Molecular Photosciences Research Center) Minako Kondo, Kaoru Ohta, Keisuke Tominaga

## 【序】

水やアルコールのようなプロトン性溶媒中で、分子間水素結合は溶媒の微視的構造や化学反応性を決定する要因となる。このような溶媒中に溶質分子が存在するとき、溶質-溶媒の水素結合は分子間相互作用の重要な一例である。そこで、これまでにクマリン類似体やフルオレノン類似体のプロトン受容基であるカルボニル基において振動ダイナミクス研究が水素結合性溶媒中で行われてきた。励起状態カルボニル基伸縮振動バンドのピーク波数の時間依存性を調べることにより、カルボニル基が溶媒との相互作用により変調されるような、水素結合ダイナミクスが調べられてきた。<sup>1-3</sup> 本研究では、蛍光プローブ分子として代表的な4-アミノフタルイミド類似体<sup>4-6</sup>を用い電子励起状態におけるカルボニル基の振動ダイナミクスを非プロトン性溶媒中とプロトン性溶媒中で比較することにより水素結合相互作用がプローブ分子の振動ダイナミクスへ及ぼす影響を議論する。また、他のプローブ分子で測定された水素結合形成ダイナミクスと比較することにより、ダイナミクスのプローブ依存性を議論する。

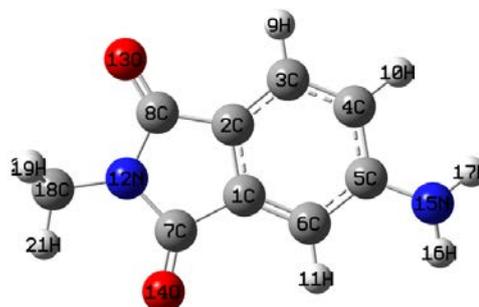


Fig. 1 Structure of 4AMP.

【実験】

プローブ分子として4-アミノ-N-メチルフタルイミド(4AMP, Fig. 1)を用いた。溶媒はプロトン性溶媒としてメタノール- $d_4$ 、エタノール- $d_6$ 、非プロトン性溶媒としてアセトニトリル- $d_3$ とジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。励起状態における赤外領域の過渡吸収スペクトルはサブピコ秒可視ポンプ - 赤外プローブ分光法<sup>3</sup>を用いて、 $1510\text{ cm}^{-1}$ から $1680\text{ cm}^{-1}$ の波数領域で測定を行った。加えて、量子化学計算も同時に行った。gaussian09によるdensity functional theory (DFT)とtime-dependent DFT (TDDFT)により構造最適化と基準振動数計算を行い、実験で得られた基底状態および励起状態の赤外吸収スペクトルとの比較を行った。

## 【結果と考察】

メタノール- $d_4$ 中における励起状態4AMPの過渡吸収スペクトルをFig. 2に示す。TDDFTによる計算結果と比較することにより $1560\text{ cm}^{-1}$ (band 1)、 $1600\text{ cm}^{-1}$ (band 2)そして $1660\text{ cm}^{-1}$ (band 3)付近に得られた過渡吸収バンドは、それぞれ、カルボニル基の水素結合形成による反対称振動バンドのスプリッティング、反対称振動、そして対称振動であると同定した。さらに、 $1615\text{ cm}^{-1}$

付近に見られるブリーチは、DFT 計算結果との比較により基底状態のベンゼン環に由来する振動バンドのブリーチであると考えられる。一方、非プロトン性溶媒である DMSO 中では  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近の band 1 の吸収強度はとても小さい。DMSO 中では 4AMP はカルボニル基を通した溶媒分子と水素結合錯体を形成せず、TDDFT 計算結果よりベンゼン環 C=C の伸縮振動とのカップリングにより C7=O14 により局在化した振動バンドであると同定した。したがって、プロトン性溶媒中において、band 1 と band 2 は励起状態の 4AMP において新たに形成されるカルボニル基-溶媒の水素結合形成ダイナミクスを反映していることが考えられる。そこで、それぞれのバンドの時間依存性をより詳細に議論するために、過渡吸収スペクトルをローレンツ関数の組み合わせにより再現を試みた。ここで、得られたバンドの吸収強度、ピーク波数を遅延時間に対してプロットした結果、プロトン性溶媒中では吸収強度やピーク波数の時間依存性が見られたのに対し、非プロトン性溶媒中では振動バンドの顕著な時間依存性は見られなかった。Fig. 3 に band 1 と band 2 のメタノール- $d_4$  中における吸収強度の時間変化をプロットした。band 1 の上昇に対応した band 2 の減少が観測された。100 ps 以内の早い時間スケールでは、単一指数関数によってその時間変化を再現することが可能であり、得られた時定数は band 1 で 10 ps、band 2 で 17ps と近い値を示した。また、band 2 と band 3 のピーク波数の低波数シフトの時定数とも良い一致を示したことから、励起状態の 4AMP において新たに形成されるカルボニル基-溶媒の水素結合形成ダイナミクスを反映していると考えられる。この結果を他のプローブで測定された水素結合形成ダイナミクスと比較することにより、ダイナミクスのプローブ依存性を調べた。さらに詳細にバンドのピーク波数の時間依存性を調べることにより、溶媒和ダイナミクスや振動冷却過程の議論を行う。

**【References】** (1)Nibbering, E. T. J.; Tschirschwitz, F.; Chudoba, C.; Elsaesser, T. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 4236. (2)Palit, D. K.; Zhang, T. Q.; Kumazaki, S.; Yoshihara, K. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 10798. (3) Hirai, S.; Banno, M.; Ohta, K.; Palit, D. K.; Tominaga, K. *Chemistry Letters* **2010**, *39*, 932. (4) Chapman, C. F.; Maroncelli, M. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 9095. (5)Krystkowiak, E.; Dobek, K.; Maciejewski, A. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2006**, *184*, 250. (6)Sajadi, M.; Oberhuber, T.; Kovalenko, S. A.; Mosquera, M.; Dick, B.; Ernstring, N. P. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 44.

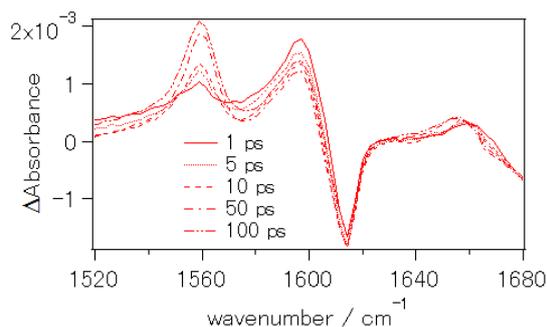


Fig. 2 Time-dependent transient IR spectra of 4AMP in methanol- $d_4$ .

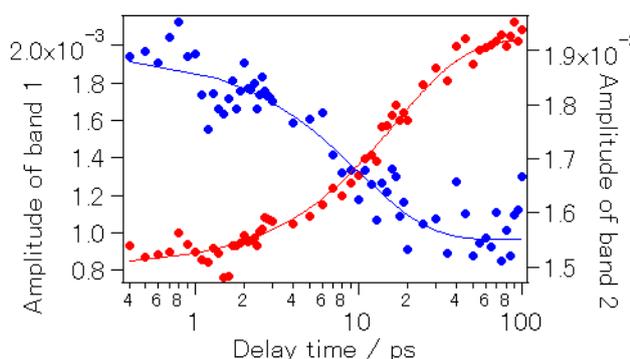


Fig. 3 Amplitude of band 1 (red) and band 2 (blue) along delaytime. Solid lines represent the fitting results.

## クエン酸ナトリウムの水和特性

(日本院総合基<sup>1</sup>, 大阪大院理<sup>2</sup>, 日本大学文理学部<sup>3</sup>)○吉留 祥平<sup>1</sup>, 山本 純史<sup>1</sup>, 名越 篤史<sup>2</sup>, 杉本 隆之<sup>3</sup>, 藤森 裕基<sup>1</sup>

## Hydration characteristics of sodium citrate

(Graduate School of Nihon Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Osaka Univ.<sup>2</sup>,  
College of Humanities and Sciences, Nihon University<sup>3</sup>)○Syohei Yoshidome<sup>1</sup>, Atsushi Yamamoto<sup>1</sup>, Atsushi Nagoe<sup>2</sup>, Takayuki  
Sugimoto<sup>3</sup>, Hiroki Fujimori<sup>1</sup>

【緒言】 一般に、水-親水分子は、マクロには均一に混合しているようにみえても、ミクロにみると不均一な会合状態を形成していると考えられる。そのような非理想的な混合状態は、混合エントロピーや凝固点降下度に影響する。クエン酸は3個のカルボキシル基を持つ弱酸である。3種類のナトリウム塩は、ナトリウムイオンの数に応じてクエン酸イオンの価数が増える。これまでの示差走査熱量測定(DSC)を用いた研究ではクエン酸水溶液中での希薄濃度で氷の凝固点降下度がナトリウム数により異なることが分かっている [1]。これは水溶液中での溶媒の水素結合状態の違いが影響していると考えられる。そこで、本研究ではクエン酸及び3種類のクエン酸ナトリウム水溶液中の水分子の水素結合状態をラマン分光分析装置を用いて調べた。

【実験】 本研究では Sigma-Aldrich 社製のクエン酸(0NaC), クエン酸ナトリウム(1NaC), クエン酸二ナトリウム(2NaC), クエン酸三ナトリウム(3NaC)を軽水または重水に溶解させ、それぞれ 1, 5, 10, 15 wt%の濃度に調製したものを試料とした。ラマン分光分析装置は ParkinElmer 社製 RamanStation400FN を用いた。測定条件は、室温常圧で、1秒間の照射を4秒間隔で300回積算した。また DSC 測定は TA Instruments 製 DSC 2910 を用い、7 Kmin<sup>-1</sup>の昇温速度で行った。213 ~ 500 K の温度範囲で測定を行い、氷の融解温度を決定した。

【結果及び考察】 図1はクエン酸二水素ナトリウム水溶液の DSC 測定結果を示す。33 wt%試料では 240 K 付近に非結晶化成分のガラス転移が、270 K 付近に氷の融解ピークが確認された。図2は、クエン酸軽水溶液のラマン測定結果を示す。軽水試料では、3200-3400 cm<sup>-1</sup>付近に O-H 伸縮振動に由来する2つの大きなスペクトルが観察される。低波数側は、正四面体に水素結合ネットワークを組んだ Ice-like な水分子に由来し、高波数側は、ネットワークの形成が不十分な水分子に由来するスペクトルである。しかし、装置の性質上、3000 cm<sup>-1</sup>以上での定量的な解析が困難であるため、重水溶液中で O-D 伸縮スペクトルを同位体効果により低波数側へシフトさせてより詳細な解析を試みた。図3はクエン酸二水素ナトリウム重水溶液のラマン測定結果を示す。2400-2600 cm<sup>-1</sup>に観察された O-D 伸縮スペクトルを2つのガウシアン型と仮定して解析した結果、波数、半値全幅は組成によりほとんど変化しなかったが、スペクトル面積は大きく変化した。

図 4 は、低波数側のスペクトル面積の濃度依存性を示す。溶質の種類に依らず、一様に減少することが見出された。これは水分子が溶質と離れた位置で水素結合ネットワークを形成しているため、溶質種類による違いの影響が小さいためだと考えられる。一方で、高波数のスペクトル面積は、重水組成の低下とともにわずかに小さくなりながら、溶質種によってその挙動がわずかに異なることが見出された。

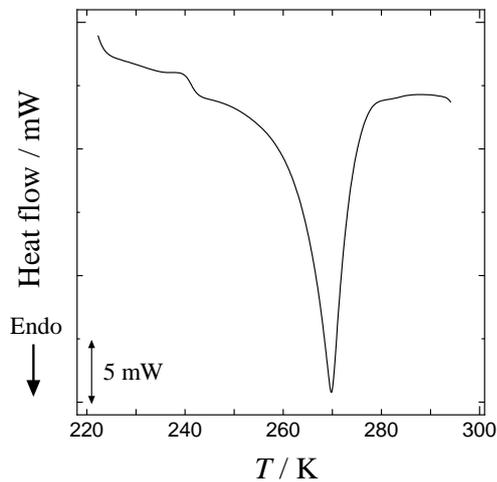


図 1. 1NaC(33 wt%)の DSC 測定結果[1].

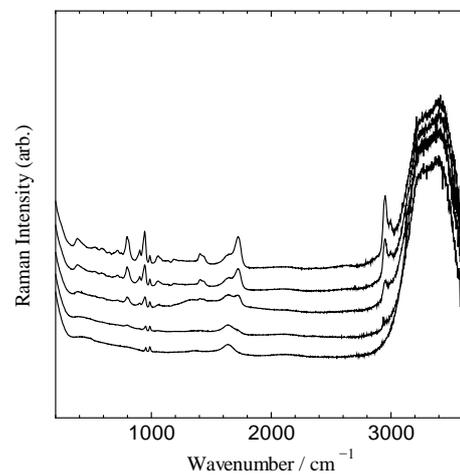


図 2 クエン酸軽水溶液のラマン測定結果

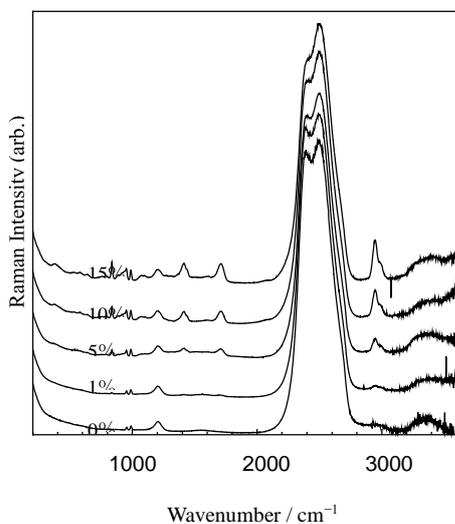


図 3 クエン酸二水素ナトリウム重水溶液のラマン測定結果.

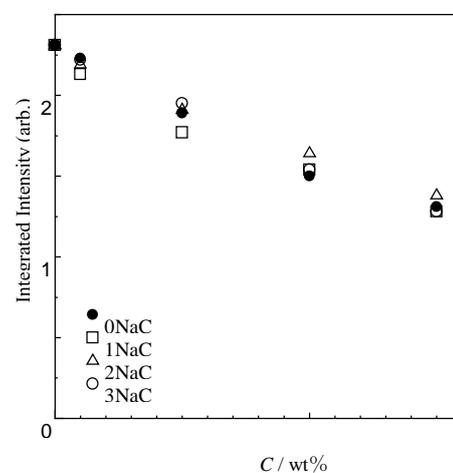


図 4 O-D 伸縮振動の低波数側スペクトルのピーク面積.

[1]A.Yamamoto et al. private communication.

## 結晶溶媒の異なるコバルト錯体の原子価互変異性

(北大院・総合化学<sup>1</sup>, 北大・理<sup>2</sup>, 北大院・理<sup>3</sup>)○佐藤 詩乃<sup>1</sup>, 金田 恭兵<sup>2</sup>, 丸田 悟朗<sup>3</sup>, 武田 定<sup>3</sup>

## Valence tautomerism of a cobalt complex in different crystal forms

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>School of Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup> Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>)○Shino Sato<sup>1</sup>, Kyohei Kaneda<sup>2</sup>, Goro Maruta<sup>3</sup>, Sadamu Takeda<sup>3</sup>

【序】 図1.に示すように *o*-benzoquinone (BQ) は電子を1個付加するとスピン1/2を持つ *o*-semiquinone (SQ) に、さらにもう1個付加するとスピンを持たない *o*-catecholate (Cat)になる。これらがCoに配位した錯体のなかには金属イオンと配位子間で電子の移動がおり電荷分布やスピン状態の異なる異性体が相互変換する原子価互変異性(Valence Tautomerism:VT)を示すものがある。

VT を示すコバルト錯体  $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2$  ( $3,5\text{-DBBQ} = 3,5\text{-di-tert-butyl-benzoquinone}$ ) は温度に応じて3種類の電子状態をとることが知られており(図2.)、結晶  $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 0.5\text{py}$  (以下「0.5py結晶」)もVTを起こすことが知られている<sup>[1]</sup>。

スピncrossオーバー錯体は温度変化についての研究のほかに結晶溶媒

分子の脱着による転移挙動変化についても研究されており応用が期待されている。本研究では過去の詳細な研究例が少ないVT錯体について温度変化についての物性評価だけでなく結晶溶媒量変化についての物性評価をすることが目的である。

【実験】 我々は0.5py結晶とは結晶溶媒の量が異なる結晶  $\text{Co}(3,5\text{-DBBQ})_2(\text{py})_2 \cdot 2\text{py}$  (以下「2py結晶」)を合成した。0.5py結晶および2py結晶の単結晶X線結晶構造解析、磁化率測定、ESR測定、<sup>2</sup>H NMR測定の結果を比較して結晶溶媒がVTに与える影響を調べた。また、結晶溶媒の量を決定するためにTG測定を、結晶構造を確認するために粉末XRD測定を必要に応じて行った。

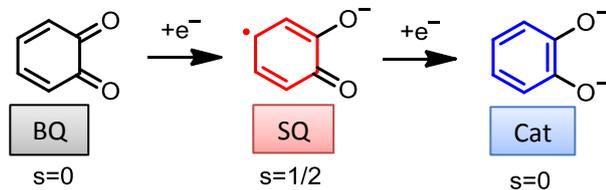
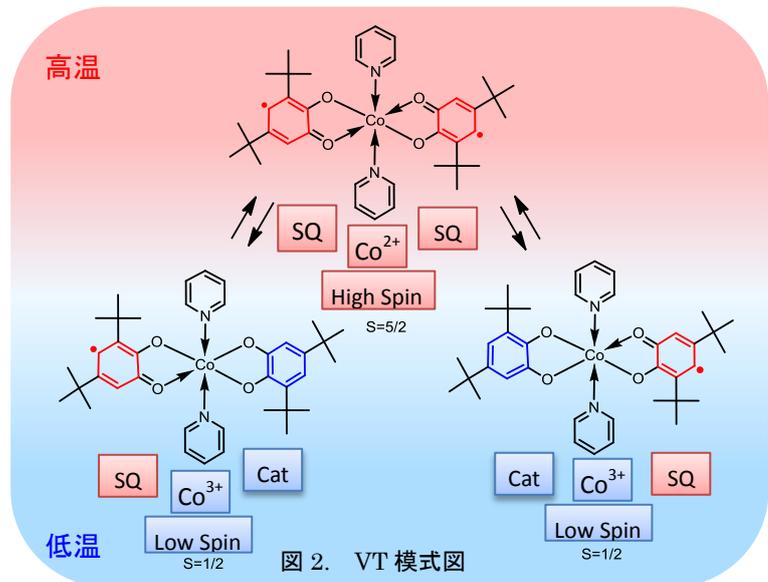
図1. *o*-benzoquinoneの酸化状態

図2. VT模式図

**【結果と考察】** 単結晶 X 線結晶構造解析からは、両者の結晶構造にどのような違いがあるのかを調べた。空間群はいずれも  $P2_1/c$  である。図 3. に示すように Co 原子だけを比較すると 0.5py

結晶では面心格子のような並びになっており、2py 結晶では平面四角形のような並びになっている。重ね合わせると 2py 結晶のほうが平均 Co 間距離が短い。(3,5-DBBQ)<sub>2</sub> を消して (Co 原子)+(py)<sub>2</sub>+(結晶溶媒)を示したものの、(py)<sub>2</sub> を消して (Co 原子)+(3,5-DBBQ)<sub>2</sub>+(結晶溶媒)を示したものをみると (py)<sub>2</sub> の向きはだいたいあっているものの (3,5-DBBQ)<sub>2</sub> の向きは異なっていることがわかった。

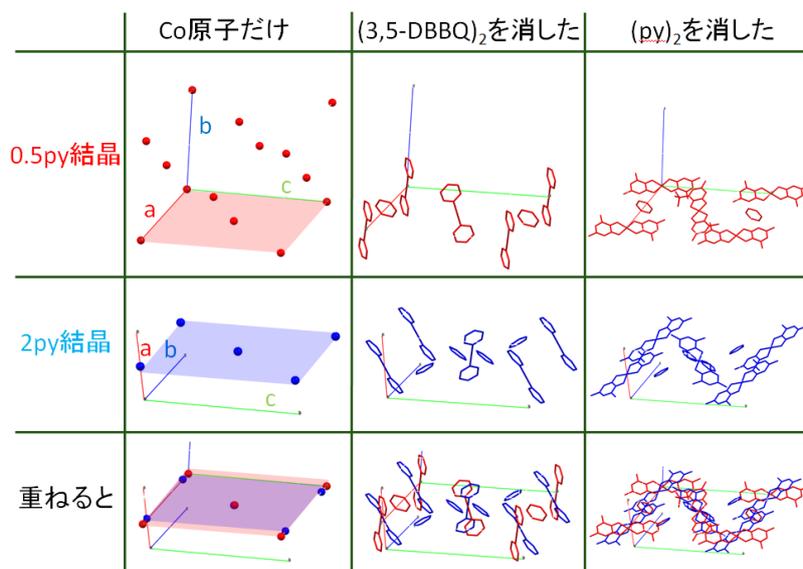


図 3. 単結晶 X 線結晶構造解析結果

また結晶溶媒の位置を比較すると異なる位置をとっていた。以上から「0.5py 結晶の空いている隙間に py が入って 2py 結晶になる」ということではなく、別々の構造を持っていることがわかった。

磁化率測定の結果から、0.5py 結晶は VT を起こし低温で Low Spin 状態、高温で High Spin 状態であることが確認できた。2py 結晶は VT を起こさず、低温でも高温でも Low Spin 状態であることがわかった。これについて、2py 結晶は 0.5py 結晶に比べ密な充填構造をとっており、Co イオンはイオン半径の小さい Co<sup>3+</sup> で安定するため VT を起こさないと考えている。

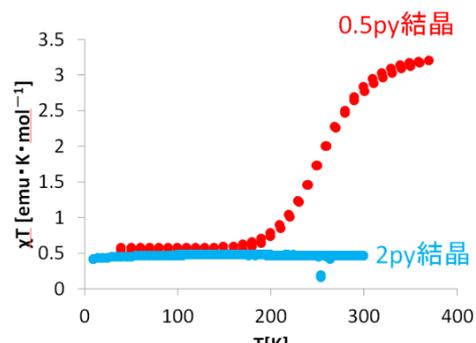


図 4. 磁化率測定結果

<sup>2</sup>H NMR 測定では 3,5-DBBQ 配位子の 3 位の *tert*-butyl 基を <sup>2</sup>H 化した錯体、および、3 位と 5 位の *tert*-butyl 基を <sup>2</sup>H 化した錯体を用いた。3 位を <sup>2</sup>H 化した 2py 結晶のピークは 1 本であり

Co<sup>3+</sup> に配位した 3 位の *tert*-butyl 基のピークである。このピークは他の 3 試料にも共通して現れる。また、1 本であることから SQ と Cat の交換が起こり SQ のピークと Cat のピークが平均化されていることもわかる。5 位も <sup>2</sup>H 化すれば Co<sup>3+</sup> に配位した 5 位のピークが左に 1 本現れる。0.5py 結晶では 3 位を <sup>2</sup>H 化すると 2py 結晶の 3 位と同じピークと Co<sup>2+</sup> に配位している 3 位のピークの 2 本が現れる。線幅が広がるのは Co<sup>2+</sup> の影響によるものである。5 位も <sup>2</sup>H 化すると Co<sup>2+</sup> に配位する 5 位のピークと Co<sup>3+</sup> に配位する 5 位のピークが新しく加わり重なってはいるが計 4 本になる。

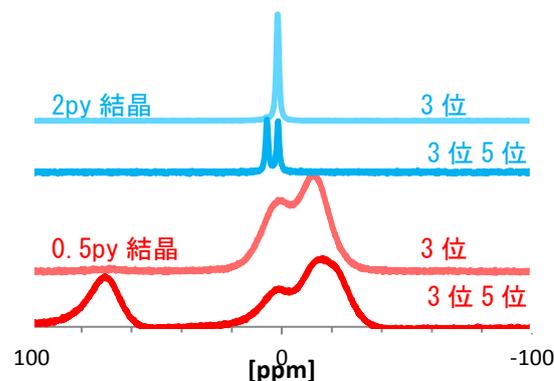


図 5. 室温での <sup>2</sup>H NMR 測定結果

## ピロリジニウム系カチオンからなるイオン液体の相挙動とダイナミクス

(千葉大院融合<sup>1</sup>・千葉大学共用機器センター<sup>2</sup>)○和智湧斗<sup>1</sup>、藤井幸造<sup>1</sup>、今成司<sup>2</sup>、森田剛<sup>1</sup>、西川恵子<sup>1</sup>

## Phase Behaviors and Dynamics of Ionic Liquids with Pyrrolidinium Based Cations

Yuto Wachi<sup>1</sup>, Kozo Fujii<sup>1</sup>, Mamoru Imanari<sup>2</sup>, Takeshi Morita<sup>1</sup>, and Keiko Nishikawa<sup>1</sup><sup>1</sup>Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University<sup>2</sup>Center for Analytical Instrumentation, Chiba University

e-mail address : y.wachi@chiba-u.jp

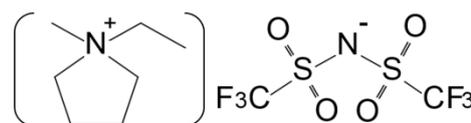
## 1、緒言

イオン液体はカチオンとアニオンだけから構成された「塩」でありながら、室温付近では液体状態をとり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性など一般的な分子性液体にみられないユニークな特徴から、広い分野での応用が期待されている物質である<sup>[1]</sup>。

本研究ではイオン液体の応用研究を支える基礎物性の解明の一端として、これまで多くの報告のあるイミダゾリウム系イオン液体とは異なる、柔軟な環構造を持った脂環式系イオン液体 N-ethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C<sub>2</sub>mpyr]NTf<sub>2</sub>)の相挙動とダイナミクスについて検討した。

## 2、実験

[C<sub>2</sub>mpyr]NTf<sub>2</sub> は塩交換による調製後、洗浄・再結晶を行い、元素分析及び NMR によって純度を確認した。熱測定は Rigaku 製 DSC8230 を用い、測定温度範囲 153-403 K での相変化を確認した。さらに JEOL 製 JNM-MU-25 を用いて NMR の <sup>1</sup>H、<sup>19</sup>F の縦緩和時間 T<sub>1</sub>(inversion recovery 法)、横緩和時間 T<sub>2</sub>(CPMG 法(液体状態)、solid echo 法(固体状態))を 203-403K の範囲で測定した。

Fig.1 Chemical structure of [C<sub>2</sub>mpyr]NTf<sub>2</sub>

## 3、結果と考察

Fig.2 に熱測定の結果を示した。試料は 343 K 付近で液相→固相へ、363 K 付近で固相→液相へ変化しているが、173、288 および 318 K 付近において固相→固相の相変化も観測された(固体状態を高温側から I、II、III、IV 相とする)。これらのピークは降温時と昇温時で形状・位置ともほとんど等しく、イミダゾリウム系イオン液体などに見られる広い過冷却領域などは観測されなかった<sup>[2]</sup>。

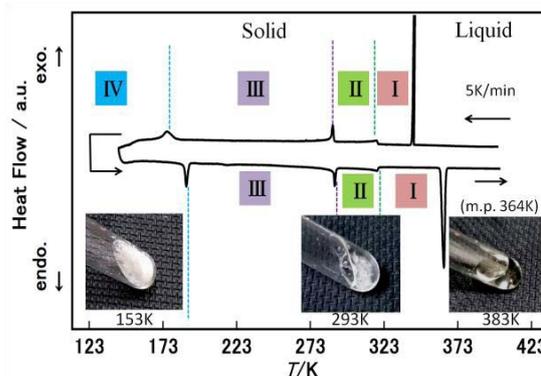
Fig.2 Calorimetric trace of [C<sub>2</sub>mpyr]NTf<sub>2</sub>

Fig.3、Fig.4 に測定核種 <sup>1</sup>H、<sup>19</sup>F における試料

の縦緩和時間  $T_1$ 、横緩和時間  $T_2$  の温度依存性を示す。 $^1\text{H}$  の緩和時間からカチオン、 $^{19}\text{F}$  の緩和時間からアニオンのダイナミクスを分離して観察することができる。 $T_1$ 、 $T_2$  はそれぞれスピン系のエネルギー変化とエントロピー変化を反映している。また、 $T_1$ 、 $T_2$  は分子の相関時間  $\tau_c$  に依存し、特に早い分子運動と遅い分子運動の中間点、すなわち  $\omega_0\tau_c \approx 0.62$  では  $T_1$  は極小値を持つ<sup>[3,4]</sup>。

実験および解析結果から以下の結論を得た。

① 相転移点と  $^1\text{H}$  ないし  $^{19}\text{F}$ - $T_1$  の極小値はほぼ一致

Fig.3 から、 $T_1$  は液相 $\leftrightarrow$ 固相での不連続点だけでなく固体状態でも極小点を持ち、カチオンとアニオンの部分的な分子運動が相転移点を境に変化していることが示唆された。

②  $^1\text{H}$ - $T_2$  は不連続に減少

$^1\text{H}$ - $T_2$  は特に II $\leftrightarrow$ III相と III $\leftrightarrow$ IV相で傾きが大きくなり、I相とIV相の  $T_2$  は10倍程度の開きがある。これは剛直な環構造を持つイミダゾリウム系イオン液体に見られる傾向とは明らかに異なっており<sup>[5]</sup>、カチオンの構造が運動の温度依存性に大きく寄与していることを示している。

③  $^1\text{H}$  と  $^{19}\text{F}$ - $T_1$ 、 $T_2$  は変化の仕方は不一致

$^1\text{H}$ - $T_1$  は II $\leftrightarrow$ III相と III $\leftrightarrow$ IV相で極小点を持ち、 $^{19}\text{F}$ - $T_1$  は液相 $\sim$ II相の間で極小点を持つ。また、 $^1\text{H}$ - $T_2$  は  $^{19}\text{F}$ - $T_2$  よりも大きく、不連続に減少していることから、カチオンとアニオンは相転移点において同時に運動モードが変化しているわけではないと推測できる。

特に  $^1\text{H}$ - $T_1$  は多くの極小点を持ち、観測された複数の固相転移にはカチオンの環構造の柔軟性が関わっていることが示唆され、ポスター発表ではこれらの結果に加えてラマン分光測定等の実験結果から分子運動についてさらに議論を行う。

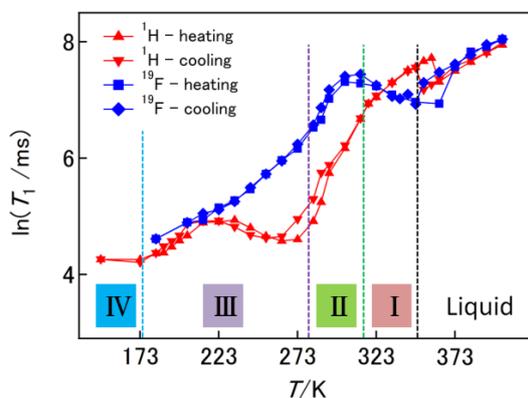


Fig.3  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $T_1$  of  $[\text{C}_2\text{mpyr}]\text{NTf}_2$

Dotted lines reveal phase transitions in the cooling process.

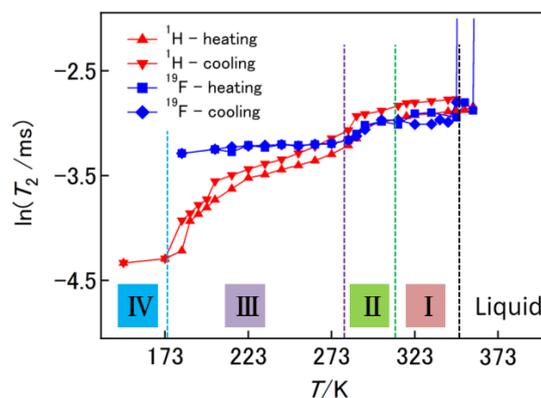


Fig.4  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $T_2$  of  $[\text{C}_2\text{mpyr}]\text{NTf}_2$

Dotted lines reveal phase transitions in the cooling process.

#### 4、参考文献

- [1] イオン液体の科学 -新世代液体への挑戦- (イオン液体研究会監修) 丸善, 2012.
- [2] T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B.*, 2010, **114**, 407-411
- [3] N. Blombergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 679-712.
- [4] I. Solomon, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 559-565.
- [5] M. Imanari, Kei-ichi Uchida, Kozue Miyano, Hiroko Seki and Keiko Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 2959-2967.