

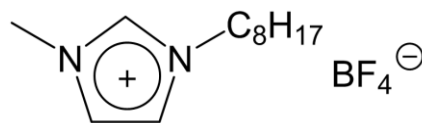
イオン液体(C_8mim) BF_4 の熱履歴に伴う秩序化挙動

(福岡大院・理) ○高松卓矢・渡辺啓介・柰宜田啓史

The ordering of ionic liquid (C_8mim) BF_4
with change of the thermal history

(Fukuoka Univ.) ○ T. Takamatsu, K. Watanabe, and K. Negita

【序論】イオン液体は、嵩高いカチオンとアニオンからなる室温で液体の電解質である。イオン液体には、不揮発性、不燃性、高電気伝導性などの特有の性質があり、有機溶媒に代わる新しい反応溶媒や二次電池の電解質などへの応用が期待されている。しかし、液体中の構造などの基礎的性質は、いまだ明らかではないことが多い。これまで Holbrey ら[1]は、イオン液体 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; (C_8mim) BF_4 (図 1) を、 5 K min^{-1} の冷却速度で冷却すると結晶化することなく、 190 K でガラス転移のみが観測されることを報告している。一方、当研究室では、(C_8mim) BF_4 (和光純薬工業社製、純度 $> 99.8\%$) をガラス転移温度以下に冷却した後、約 0.02 K min^{-1} でゆっくり昇温すると、 223 K 付近で中間相への相転移が始まることを明らかにしている[2]。さらに、昇温過程ではガラス転移温度 $T_g = 193 \text{ K}$ と相転移温度 223 K 付近で周期的な発熱と誘電率の変化が生じることも報告している。この周期的変化はガラス転移温度付近での熱履歴に依存すると考えられるが、その発生条件の詳細は明らかではない。本研究では、過冷却状態で等温保持する温度（以後、アニール温度と呼ぶ）に依存して(C_8mim) BF_4 の秩序化挙動がどのように変化するか、そして秩序化に伴う周期的変化が現れるか否かについて調べた。

図 1: (C_8mim) BF_4 の分子構造。

【実験】試料には、(C_8mim) BF_4 (IOLITEC 社製、純度 $> 99.9\%$) を精製せずに使用した。水分を除去するために、室温で約 50 時間の真空乾燥 ($1.3 \times 10^{-3} \text{ torr}$) を行い、含水量が 434 ppm であることをカルフィッシャー法で確認した。その後試料を、二重円筒型電極を組み込んだセルに He ガス ($4.0 \times 10^2 \text{ torr}$) とともに封入した。誘電率の温度依存性は、インピーダンスアナライザー (HP 社製、4284A) と温度コントローラー (OMRON 社製、E5CN-HT) をそれぞれ GPIB と RS-232C で PC と接続し、HP-

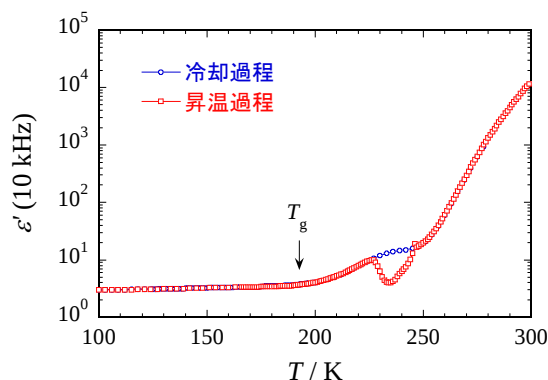


図 2: 冷却および昇温過程における誘電率の温度依存性。昇温過程では、秩序化による誘電率の減少が観測される。

BASIC プログラムを用いて自動で測定した。

【結果と考察】図 2 は，冷却および昇温過程での誘電率を 10 kHz で測定した結果である．これらは，試料温度を変化させて 3000 秒後に，誘電率の値を決定したものである．冷却過程での誘電率は温度とともに徐々に減少するが，ガラス転移温度 193 K 以下では，ほとんど変化しない結果となった．一方，昇温過程の 227 K 以下では，誘電率は冷却過程のものとほぼ同じ値となるが，それより高い温度では，中間相の形成に伴い急激に減少する．さらに温度を上げると，240 K あたりで再び増加し始め，246 K で融解すると冷却過程の値と一致する．図 3 は，そのときの誘電率の時間依存性を測定したものである．226 K 以下では，誘電率は約 600 秒で平衡に達するが，227 K 以上では，誘電率は 3000 秒を越えても平衡には達せず，減少し続けた．このような誘電率の減少は，過冷却状態から秩序相への変化が非常にゆるやかに進行することを示している．なおこの条件では，以前観測された周期的な発熱および誘電率の変化は観測されなかった．

図 4 は，250 K から，210 K，200 K，190 K まで 1 K min^{-1} の冷却速度で冷却し，それぞれの温度で 30 時間アニールした後に，誘電率の温度依存性を 10000 秒の平衡時間で測定した結果である．アニール温度の低下に伴い，秩序化の開始温度は，230 K，228 K，226 K と低下することが分かった．図 5 は，これらの秩序化開始温度における誘電率の時間依存性を測定したもので，10000 秒後も誘電率は平衡値に達することはなかった．また，周期的な誘電率の変化も認められなかった．周期的な誘電率の変化は，秩序化が開始する温度だけではなく，アニール時間にも関係すると考えられ，今後検討していく予定である．

【参考文献】

- [1] J. D. Holbrey et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **13**, 2133 (1999).
- [2] 高松卓矢等：第 8 回分子科学討論会 2014 (広島) 講演要旨 2P040.

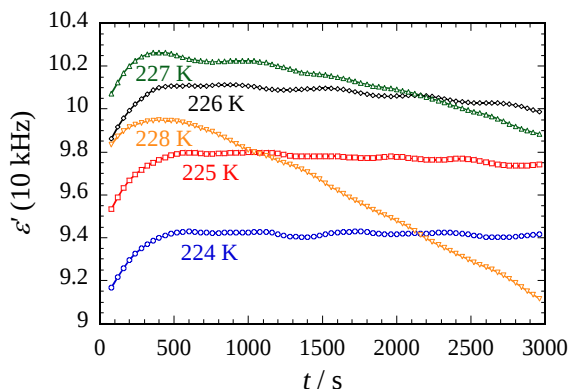


図 3：100 K まで冷却した後，図中で示した温度まで昇温した際の，誘電率の時間依存性．

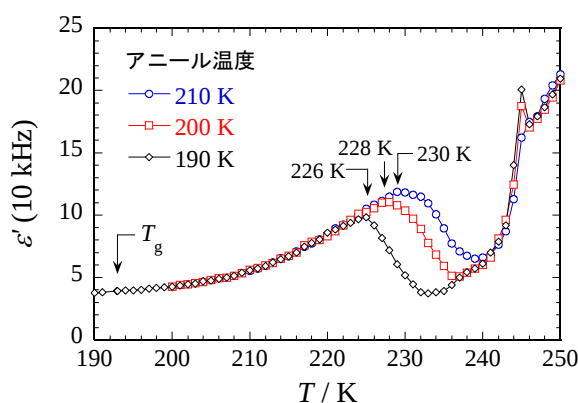


図 4：210 K，200 K，190 K で 30 時間アニールした試料の昇温過程における誘電率の温度依存性．

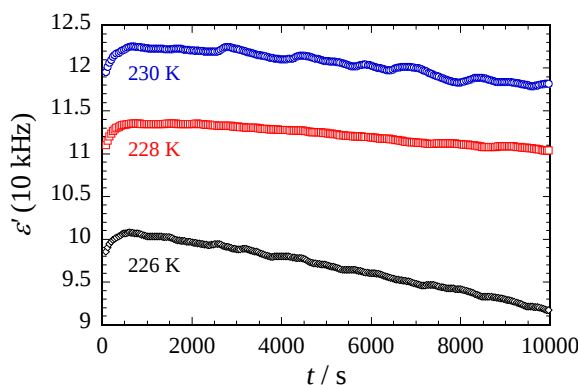


図 5：図 4 の秩序化開始温度 (210 K, 200 K, 190 K) の誘電率の時間依存性．

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の相転移に対する
 ホフマイスターイオンおよび巨大分子混み合いの複合効果
 (九州大学) ○米山可凜, 迫田憲治, 関谷博

The combined effect of Hofmeister ions and macromolecular crowding
 on the phase transition of poly(*N*-isopropylacrylamide)

(Kyushu univ.) ○Karin Yoneyama, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

[緒言] タンパク質水溶液に塩を添加するとタンパク質の凝集が促進あるいは抑制されることがある。水溶液中におけるタンパク質の凝集機構の解明は、基礎科学的な興味だけでなく、アルツハイマー病のようなタンパク質凝集に起因する病気の発症機構の理解やタンパク質を基盤とした薬剤の凝集を抑制する手法の開発にとっても重要であり、化学、生物学や医薬品開発など広い分野において基礎的な課題となっている。ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) はタンパク質の低温変性のモデルとしてよく扱われる温度応答性ポリマーである。PNIPAM は $\sim 31^{\circ}\text{C}$ でコイル-グロビュール転移を起こし、転移温度以下では広がったランダムコイル状態、転移温度以上ではコンパクトなグロビュール状態をとる。更にグロビュール状態のPNIPAMは可視光の波長スケール以上の大きさの凝集体を形成するため、光散乱により溶液が白濁する(図1)。PNIPAMの相転移に対する塩の添加効果はホフマイスター系列に従うことが知られている。ホフマイスター系列は強く水和するイオン(コスモトロープ)と弱く水和する

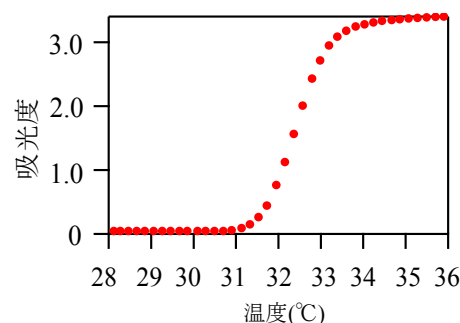


図1. PNIPAMの転移曲線

イオン(カオトロープ)からなり、一般的にコスモトロープは塩析、カオトロープは塩溶効果を示す。ところで、実際の細胞中ではタンパク質などの生体高分子が混み合った環境にある。このような巨大分子の混み合い環境では、タンパク質の折り畳み・酵素反応といった生化学過程の速度や平衡が変化することが知られている。過去の研究から、本研究で用いたポリエチレングリコール(PEG)は、PNIPAM水溶液中において混み合い分子として働き、その混み合い効果によりPEGの濃度上昇に伴ってPNIPAMの転移温度が低下することが知られている。本研究ではカオトロピック塩の1つであるヨウ化ナトリウム(NaI)に注目した。生体内により近い環境である塩と高分子の共存溶液中におけるPNIPAMの相転移温度を測定することで、NaIとPEGが相転移に及ぼす複合効果について調査した。

[実験手法] 分子量40000のPNIPAM 2.0 mg/mLと分子量20000のPEG 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/mLの溶液, PNIPAM 2.0 mg/mLとNaI 0~2.0 Mの溶液, NaI 0~2.0 Mの水溶液で調整したPEG 0, 50, 150, 250 mg/mLの溶液をPNIPAM 2.0 mg/mLと混合した溶液をそれぞれ調整し、532.0 nmにおける吸光度の温度変化を測定した。各溶液の吸光度が上昇し始めた温度を転移温度とすることで

PNIPAM の転移温度曲線を測定した。

[結果及び考察] まず、PEG のみを添加したときの PNIPAM の転移温度変化を測定した。各溶液における転移温度 T_1 と PNIPAM 水溶液における転移温度 T_0 (30.9°C) の差 $\Delta T_1 = T_1 - T_0$ を PEG の濃度に対してプロットすると図 2 のようになった。PEG の混み合い効果により、PEG の濃度が増加するほど転移温度が低下していることが確認できる。

つぎに、PEG の濃度を一定にして NaI の濃度を変化させたときの転移温度変化を測定した。各溶液における転移温度 T_2 と、図 2 より得られた PNIPAM+PEG 水溶液における転移温度 T_1 の差 $\Delta T_2 = T_2 - T_1$ を NaI の濃度に対してプロットすると図 3 のようになった。もし、PEG の混み合い効果と NaI の添加効果が単純な足し合わせになるとすると、PEG の添加量を変化させても図 3 のプロットは全て同一の

曲線になるはずであるが、実際はそうになっていない。このことから、PEG の混み合いと塩添加は PNIPAM の相転移に対して複合的に効果を及ぼしていることが分かった。また、図 3 から、PEG の添加量が増加するにしたがって、転移温度の非線形的な上昇部分が徐々に消失していき、塩濃度に対して転移温度が線形的に低下するようになっていくことが分かる。Cremer らによると、カオトロープは、低濃度ではアニオンが PNIPAM に吸着することによって非線形的に転移温度を上昇させるが、塩濃度が増加するにつれて、PNIPAM とその周辺の疎水性水和層の間の界面張力が増加するため、転移温度が線形的に低下するとしている[1]。このことをふまえると、図 3 で観測された PEG の濃度増加に伴う転移温度変化の変遷から、PNIPAM 水溶液中に PEG が増加するほど、NaI が PNIPAM に吸着しにくくなっていると考えられる。PNIPAM の相転移において、塩濃度が増加するにしたがって転移温度が線形的に減少する振る舞いは、一般にコスモトロピック塩によく見られる現象である。以上の結果から、PEG の添加により PNIPAM 水溶液が混み合い環境になるにつれて、NaI のカオトロピックな性質が減少し、コスモトロピックな性質が現れるようになる、つまり、NaI がカオトロープからコスモトロープに変化することが示唆された。当日は NaI 以外のカオトロピックアニオンについても同様の実験を行った結果に基づいて、ホフマイスターアニオンの添加効果および PEG の混み合いの複合効果を系統的に調査した結果を報告する。

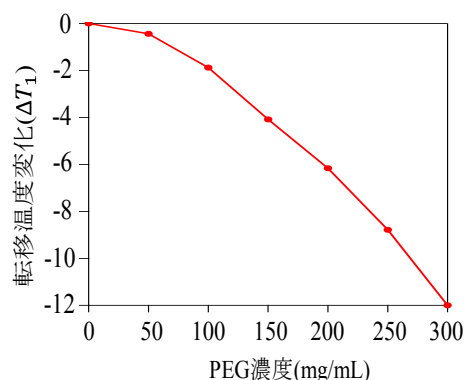


図2. PEGの濃度に対する転移温度変化

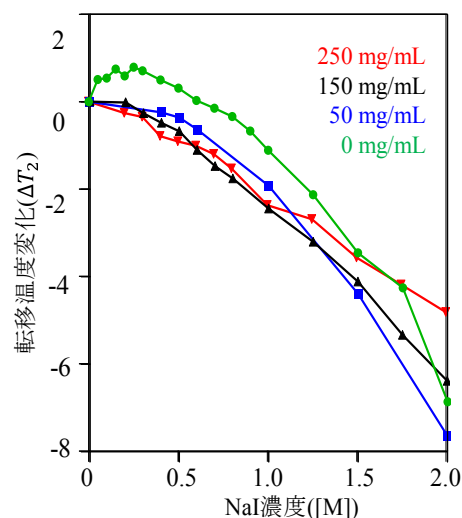


図3. PEGの濃度を変えた時のNaIの濃度に対する転移温度変化

[参考文献] (1) Zhang, Y. J.; Furryk, S.; Bergbreiter, D. E.; Cremer, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14505.

H₂SO₄ と NaOH の反応過程の液滴衝突ラマン分光による観測

(学習院大学) ○穴原 和真, 河野 淳也

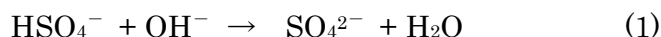
Raman spectroscopic observation of reaction process between H₂SO₄ and NaOH induced by droplet collision

(Gakushuin University) ○Kazuma Anahara, Jun-ya Kohno

[序] 溶液反応の初期過程では、溶液の混合と反応が同時に進行するため、詳細な解析が難しい。そのため、2 液滴衝突により溶液の混合から反応に至る素過程を精密に可視化することには大きな意義がある。

溶液の研究にはラマン分光法がよく用いられるが、一般的にラマン散乱光の強度は非常に小さい。一方、微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴表面で光が共振し、定在波が生じることによってその強度が大幅に増強され、離散的なピークが得られる。この現象を利用した方法を共振増強液滴分光法と呼ぶ。

本研究では H₂SO₄ と NaOH の中和反応に注目した。H₂SO₄ 水溶液と NaOH 水溶液の液滴を衝突させ、顕微鏡で衝突過程を観測した。同時にパルスレーザーを液滴に照射して共振増強したラマンスペクトルを測定した。H₂SO₄ と NaOH は溶液中で次のように反応する。



本研究では、1050 cm⁻¹に現れる反応物由来の HSO₄⁻ のラマンバンドと 980 cm⁻¹に現れる生成物由来の SO₄²⁻ のラマンバンドから反応過程を観測した。

[実験] 図 1 に実験装置図を示す。顕微鏡を用いて直径 50 μm の液滴の衝突過程を観測した。XYZ ステージに取り付けられたピエゾ素子駆動の液滴ノズルから 1 M H₂SO₄ 水溶液の液滴と 2.5 M NaOH 水溶液の液滴を生成し、衝突させた。衝突後の液滴はストロボ写真として観測した。また、衝突後の液滴に Nd:YAG レーザー光の 2 倍波(0.65 mJ/pulse、532 nm)をダイクロイックミラーで反射し、集光して照射した。ラマン散乱光は波長 537 nm 以上の光を透過するロングパスフィルターを通したあと、ハーフミラーを用いて強度比 3:7 の光に分け、それぞれ CCD カメラと分光器に導いて、画像とスペクトルを同時に測定した。本研究では衝突から 10-300 μs 間の経過時間（反応時間）の範囲で測定した。比較のため 1 M H₂SO₄ の液滴同士の衝突過程も観測した。

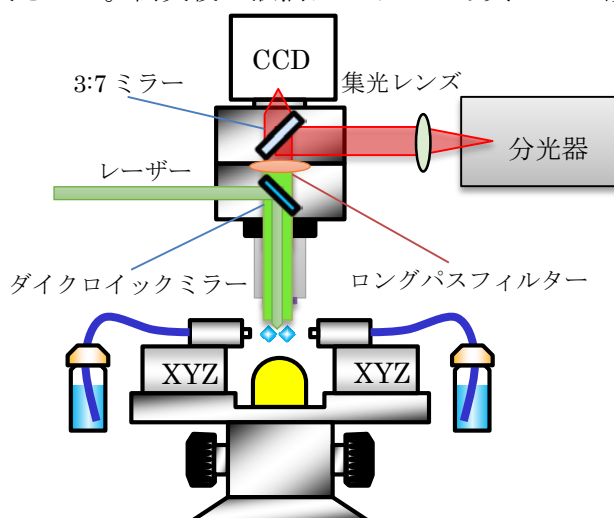


図 1 液滴衝突実験装置

[結果] 全てのスペクトルで SO_4^{2-} 、 HSO_4^- のピークが観測された。このピークに加え、より強度の弱いピークが観測される場合があった。図 2 に衝突液滴のラマンスペクトルと観測画像の例を示す。図 2a-d は H_2SO_4 液滴と NaOH 液滴の衝突から 83-240 μs 後に測定したラマンスペクトルと液滴画像である。図 2e は H_2SO_4 液滴同士の衝突から 130 μs と 156 μs 後に測定したラマンスペクトルと液滴画像である。 H_2SO_4 と NaOH の衝突では、衝突から 10-150 μs のとき 1050 cm^{-1} のピーク強度が大きく、180-300 μs のとき 980 cm^{-1} の強度が大きかった。 H_2SO_4 液滴同士の衝突では、 1050 cm^{-1} のピーク強度が大きかった。

[考察] 1 M H_2SO_4 には SO_4^{2-} は少量しか存在しないと考えられるため、図 2e の強度の弱いピークは HSO_4^- のラマンバンドが共振により離散的になったものであると考えている。一方、 H_2SO_4 液滴と NaOH 液滴の衝突の場合、衝突から 10-50 μs 間では反応物である HSO_4^- のバンドが高強度であり、180-300 μs 間の反応時間では SO_4^{2-} のバンドが高強度であった。図 2b の 980 cm^{-1} のピークは H_2SO_4 液滴同士の衝突の 130 μs 後に観測されたスペクトルと同じ形状であるため、 SO_4^{2-} の生成量は HSO_4^- よりも少ないと考えられる。また図 2c、d の弱いピークは HSO_4^- のピーク位置がずれていることから HSO_4^- のラマンバンドではなく、液滴表面で光が共振したことにより SO_4^{2-} のラマンバンドが離散的になったものであると考えている。これらのことから、(1)の反応は反応時間が 150 μs 付近で起こり始め、180 μs 後には反応が終わったと考えている。発表では反応時間が 150-180 μs 間についても議論する予定である。

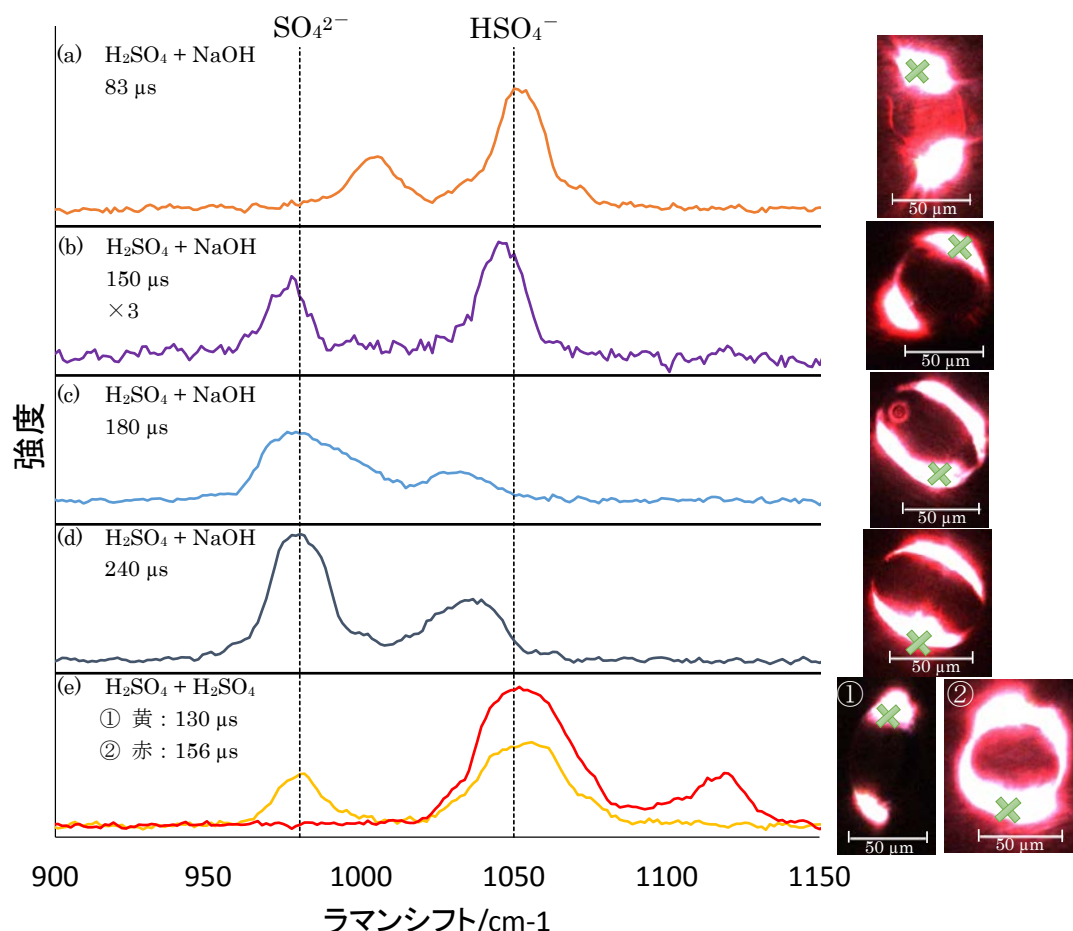


図 2 同時測定したラマンスペクトルと液滴画像 (a)、(b)、(c)、(d)は 1 M H_2SO_4 の液滴と 2.5 M NaOH の液滴の衝突からそれぞれ 83 μs 、150 μs 、180 μs 、240 μs 後 (e) 1 M H_2SO_4 の液滴同士の衝突から 130 μs 後と 156 μs 後 バツ印はレーザー位置

化学反応誘起を目指したニトロシル錯体 NO 伸縮振動の振動ラダークライミング
(東大生研) 田山 純平, 芦原 聡

Efficient Vibrational Ladder Climbing of NO Stretching Mode of Nitrosyl Complex for Laser
Induced Chemical Reaction

(IIS, The University of Tokyo) Jumpei Tayama, and Satoshi Ashihara

E-mail: tayama@iis.u-tokyo.ac.jp

【序】近年、波形整形されたレーザー光によって化学反応を制御することが試みられてきた。光による化学反応制御の特徴は、起こす反応を自由に選択できることにある(図 1(a)). これまで我々は波形整形中赤外パルスによる反応誘起を目指し、振動ラダークライミングや経路間干渉などの振動状態制御を行ってきた。¹ 本研究では、波形整形中赤外パルスを用いた高効率振動ラダークライミングによってニトロシル錯体の NO 伸縮モードを高振動励起し、溶液中反応を誘起することを目指した。

光による化学反応の制御では、反応に関与する運動モードを直接励起することで行うことが多い。本研究では、ターゲットとなる低振動モードの励起を、それと非調和カップリングの大きい基準モードを中赤外光で高振動励起することで行った。具体的には $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2+}$ のニトロシル錯体 NO 伸縮モードを振動励起して反応が起こるかどうかを、波形整形中赤外ポンプ-プローブ測定および数値シミュレーションにより解析した。

【結果と考察】まずは NO 伸縮モードとの非調和カップリングを、ポテンシャルを以下のように冪展開した際の 3 次の非調和ばね定数 Φ_{ijk} により評価した(図 1(b)).

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_{eq} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{eq} Q_i Q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \right)_{eq} Q_i Q_j Q_k + \dots, \quad \Phi_{ijk\dots} = \left(\frac{\partial^n V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \dots} \right)_{eq}$$

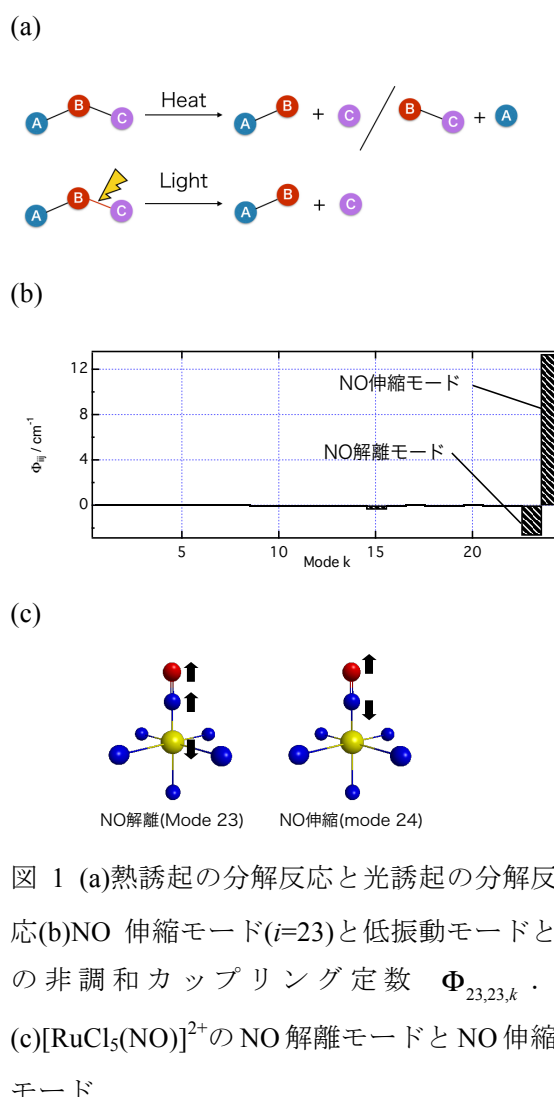


図 1 (a)熱誘起の分解反応と光誘起の分解反応(b)NO 伸縮モード($i=23$)と低振動モードとの非調和カップリング定数 $\Phi_{23,23,k}$ (c) $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2+}$ の NO 解離モードと NO 伸縮モード

ここで V はポテンシャル, Q_i は無次元化された基準座標である. 図 1(b) に計算結果を示す. NO 伸縮振動は 23 番目のモード(図 1(c), NO 解離モード)と特に強くカップリングしていることがわかる(ただし 24 番は NO 伸縮モード自身の非調和性). 次いで, NO 伸縮モードと非調和カップリングの最も強い NO 解離モードの 2 次元を反応に関与する座標として選択し, NO 伸縮モードの振動励起に伴う NO 解離モードの解離反応を, 2 次元ポテンシャル面上における核波束の運動から解析した. NO 伸縮モードを励起するパルス波形には負チャープパルスを用いた.

図 2 に計算に用いたポテンシャル面(a), 振動基底状態($t=0$ fs)および振動励起状態の波動関数の実部(b) (c)を示す. 座標系には質量調整されたヤコビ座標系

$$Q_1^J = \sqrt{\frac{m_{\text{RuCl}_5}(m_N + m_O)}{m_{\text{RuCl}_5(\text{NO})}}} r_{\text{Ru-NO}}, Q_2^J = \sqrt{\frac{m_N m_O}{m_N + m_O}} r_{\text{NO}}$$

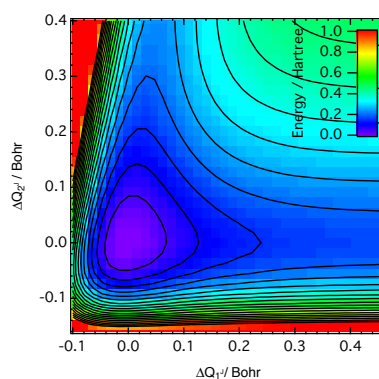
を用いた. ここで m_i は原子(および分子) i の質量, $r_{\text{Ru-NO}}$ は NO の重心と Ru 間の距離, r_{NO} は NO 間距離であり, Q_1^J , Q_2^J はそれぞれ NO 解離モードと NO 伸縮モードに平行である. 中赤外光によって励起された波動関数は基底状態に比べて NO 解離座標 (Q_2^J) の方向にも節を有しており, NO 解離モードが振動励起されていることがわかる.

NO の振動励起により反応が実際に起こり, 波形整形赤外ポンプ-プローブ測定で信号として観測されるかどうかは, 上に示したように非調和カップリングを通じた励起の起こりやすさに加え, 反応座標に沿ったポテンシャル地形や反応物と生成物の赤外スペクトルの変化量にも依存する. 当日は, 上記の数値シミュレーションによる解析に加え, 波形整形ポンプ-プローブ計測による実験結果(現在のところ NO 伸縮振動を $v=4$ まで励起)も合わせて紹介する予定である.

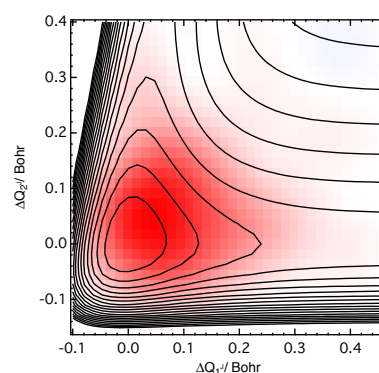
【参考文献】

- ¹ 田山純平, 榎本薫里, 芦原聡, 第 7 回分子科学討論会 1D07

(a)



(b)



(c)

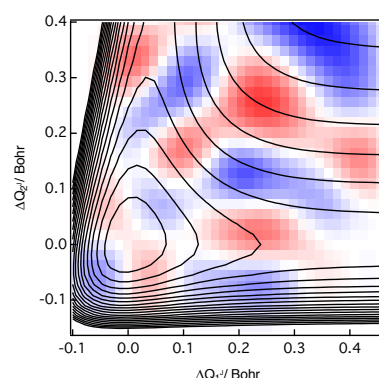


図 2(a) ポテンシャルエネルギー面(b)基底状態の波動関数(実部)(c)中赤外光により励起された波動関数(実部).

水酸化物イオンによる水の近赤外吸収スペクトルの変化

(東農工大・農学部¹, 農学府², 連農³) ○勝さやか¹, 内田考哉², 吉村季織³, 高柳正夫³

Variation of near-infrared spectra of water by hydroxide ion

(Tokyo Univ. Agricult. & Technol.)

Sayaka KATSU, Naruya UCHIDA, Norio YOSHIMURA, Masao TAKAYANAGI

【序】水の水素結合状態は、イオンを溶かすことにより変化する。イオンは、水の水素結合ネットワークを構造化（拡張強化）させるイオン種（コスモトロープ）と構造を破壊するイオン種（カオトロープ）に分類される¹⁾。コスモトロープに分類される水酸化物イオン (OH^-) は、水酸化ナトリウムなど OH^- を含む塩を水に溶かした場合ばかりではなく、種々の電解質を水に溶かした際に加水分解により発生し、電解質から直接生じるイオンと同様に水の水素結合ネットワークに影響を与えると考えられる。そこで本研究では、 OH^- が水の水素結合ネットワークにどのような影響を与えるかについて、近赤外分光法により検討した。

【実験】水酸化ナトリウム（和光特級，精製・乾燥させずに使用）の水溶液を様々な濃度（モル分率）で調整し、近赤外吸収スペクトルを FT-NIR 分光光度計 (Bruker, MPA, 分解能 8 cm^{-1} , 積算 64 回) により、光路長 1 mm と 1 cm の石英セルを用いて測定した。溶液の温度は、外部温度調節器（タイテック，CTU-Mini を用いて作製）により種々に調整した。得られたスペクトルには、溶液調整時の重量測定および文献²⁾を参考にして密度補正を施した。

【結果・考察】Figure 1 に、2 つの異なる温度 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) で測定した純水と 4 つの異なる濃度 (10~40%) の水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトル (OH^- 伸縮振動の倍音の領域) を示す。どちらの温度でも、水酸化ナトリウムの濃度が高くなると、約 7060 cm^{-1} を吸収極大とする比較的幅が狭いバンドが顕著に観測されるようになった。Heiman³⁾らはこのバンドを OH^- の倍音に帰属をしているが、彼らは帰属の根拠を明示していない。そこでまず、このバンドの帰属を検討した。純水の吸収バンドも、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ではおよそ 7000 cm^{-1} に吸収極大を示すようになるが、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液で観測されるバンドは、高温の水に比べると吸収極大が少し高波数で、かつ幅が狭い。また、この幅の狭いバンドの位置は温度にほとんど依存しない。これらから考えて、このバンドは OH^- の伸縮振動の倍音によるものであり、偶然高温の水（水素結合をしていない、あるいは弱く水素結合した水）の吸収とほぼ同じ位置に観測されているものと考えられる。このことは、Gaussian09 を用いた振動数の計算 (B3LYP-6-31(d,p) により計算) により支持される。水溶液中の水素結合をしていない OH^- の振動数は、 7093 cm^{-1} と計算される。この値は同様に計算で求めた水中の水素結合をしていない水の吸収、 7164 cm^{-1} (倍音), 7171 cm^{-1} (結合音) と近い。

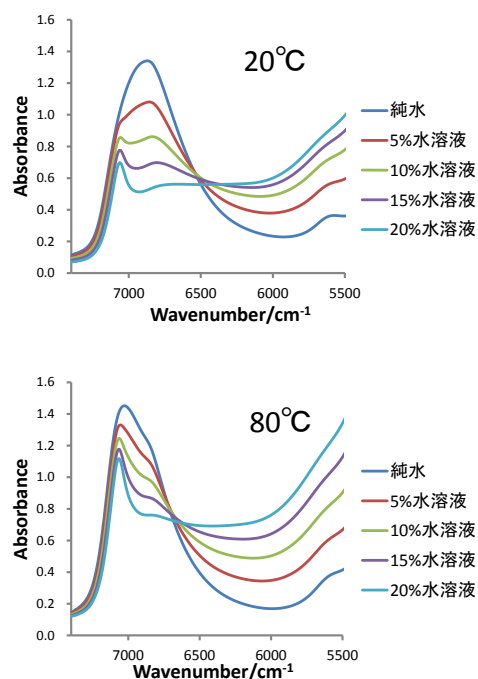


Figure 1 温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (上) と $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (下) で測定した純水と 4 つの異なる濃度の水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトル

水の伸縮振動の倍音と OH^- の倍音がほぼ同じ位置に観測されていることは、より高波数のスペクトルからも確かめることができる。Figure 2 は、Figure 1 の高波数側に隣あう領域のスペクトルである。約 8600 cm^{-1} に観測される水の結合音のバンドは、水酸化ナトリウムの濃度を高くしても弱くなる一方であるのに対して、約 10350 cm^{-1} に観測される水の第二倍音のバンドの強度は水酸化ナトリウムの濃度上昇と共に増大している。このことは後者に OH^- の第二倍音が重なって観測されていることを示唆している。

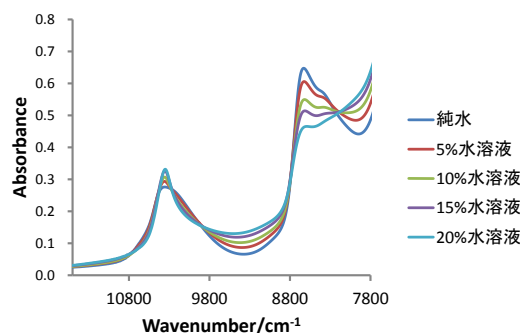


Figure 2 水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトル (80°C)

水溶液中の OH^- は、周囲の水分子により水和されていると考えられる。その水和数は OH^- の濃度に依存して、 OH^- が低濃度ときには 3.9 ± 0.3 、水分子と OH^- の粒子比が 1:6 では 3.5 ± 0.3 、1:3 では 2.9 ± 0.3 であると報告されている⁴⁾。しかし本実験では、水酸化ナトリウムの濃度を 5% から 20% まで変化させても OH^- によると考えられるバンドのピーク位置はほとんど変化しなかった。水和の状態が変化すれば、バンドのピーク位置や幅が変化することが期待される。変化が観測されていないことから、 OH^- の水和状態はこの濃度範囲では大きく変化していないと考えられる。

次に、Figure 1 のスペクトルの約 6630 cm^{-1} に観測されている等吸収点の低波数側のスペクトル変化について考察する。 OH^- の濃度が大きくなるにしたがって、この部分の吸収強度は増大する。この部分の吸収は、水の吸収であって OH^- の吸収ではないと考えられる。Figure 2 のスペクトルに観測される結合音 (7800 cm^{-1} 付近) を見ると、ここでも等吸収点の低波数側の吸収が OH^- の濃度とともに強度を増している。上述のようにここには OH^- の吸収は観測されないから、この吸収強度の増大は水によるものである。同様に、 6000 cm^{-1} 付近、 9300 cm^{-1} 付近の幅広い吸収も、水によるものだと考えられる。

Figure 3 に、Figure 1 に示した 10 のスペクトルを主成分分析したときのローディングを示した。第一主成分 (p1) は平均スペクトルに対応する。第二主成分 (p2) と第三主成分 (p3) が変化の成分にあたる。これら 3 つの成分で Figure 1 のスペクトル変化の 99.996% を再現できる。p3 は、純水のスペクトルの温度変化を説明する主成分と良く似た主成分である。p3 は、この領域の低波数側 (6630 cm^{-1} 以下) の吸収強度の変化を説明しない。p2 が水酸化ナトリウムを溶かすことにより生じるスペクトル変化を説明する主成分である。 7060 cm^{-1} のバンド出現も、低波数側の吸収強度の増大もここに含まれていて、これらがともに OH^- に起因していることを示唆している。

低波数の吸収強度が増大していることから、水酸化ナトリウムを溶かすことにより水の水素結合が強くなり拡大していると考えられる。この変化は、 OH^- がコスモトロップに分類されていることと矛盾しない。具体的に OH^- がどのように水素結合ネットワークに影響しているのかを検討することが今後の課題である。

1) Zhang, Y., Cremer, P.S., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10**, 658 (2006).

2) 化学便覧, 第 5 版。

3) Heiman, A., Licht, S., *Anal. Chim. Acta* **394** 135 (1999).

4) Botti, A., Bruni, F. Imberti, S., Ricci, M.A., Soper, A.K., *J. Chem. Phys.* **120**, 10154 (2004).

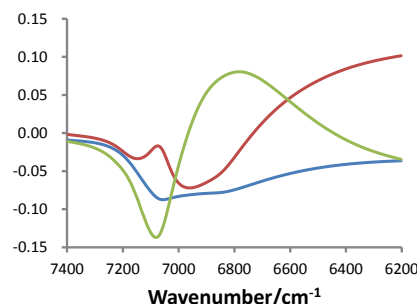


Figure 3 Figure 1 に示した純水および水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトルの主成分分析で得られたローディング

カロテノイド S_2 状態の緩和ダイナミクスの
フェムト秒時間分解近赤外分光測定
(学習院大 理) ○阿南真郷, 高屋智久, 岩田耕一

Relaxation dynamics of S_2 state carotenoids observed
by femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy
(Gakushuin Univ.) ○Masato Anan, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

[序]

カロテノイドは、共役ポリエンの構造を持つ天然色素の一群である。カロテノイドには2つの主要な電子励起状態である第一励起状態(S_1 , $2A_g^-$)と第二励起状態(S_2 , $1B_u^+$)がある。カロテノイドの励起ダイナミクスは、光合成の機構と密接に関連している[1]。カロテノイドは基底状態から可視光で S_2 状態に光励起される。 S_2 状態から S_1 状態へは非常に速い内部転換が起こる。我々はフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計およびフェムト秒時間分解誘導ラマン分光計を用いて 900-1500 nm の領域で β -カロテンの S_1 , S_2 状態の緩和ダイナミクスを直接観測した[2]。

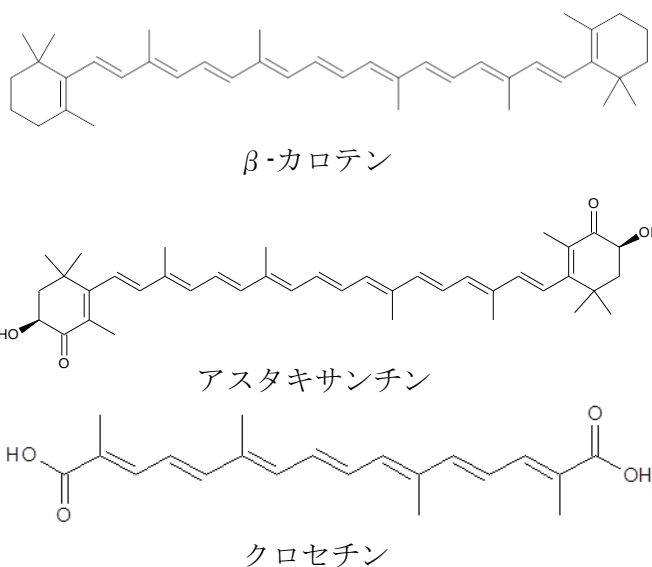


図 1. 3 種類のカロテノイドの構造式

カロテノイドの電子状態とその励起ダイナミクスに、共役系の長さと両端の置換基がどのような影響を与えるかは興味深い。本研究では、近赤外領域の時間分解吸収分光法と時間分解誘導ラマン分光法によって3種類のカロテノイド(図1)の励起ダイナミクスを観測した。

[実験]

近赤外領域での時間分解分光測定は既報[2]の方法で行った。 β -カロテン、アスタキサンチン、クロセチンの3種類のカロテノイドを試料として用いた。 β -カロテンは共役二重結合の数が9個で両端にヨノン環を持つ。アスタキサンチンは β -カロテンと同じ9個の共役二重結合を持つが、両端のヨノン環にカルボニル基とヒドロキシル基が導入されている。クロセチンは20個の炭素原子を含むアポカロテノイドであり、共役二重結合の数は7個で両端はカルボキシル基である。 β -カロテンのシクロヘキサン溶液とアスタキサンチンのアセトン溶液を 480 nm の光で励起し、一方、クロセチンのアセトニトリル溶液を 400 nm の光で励起して、引き続いて起こる変化をフェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した。

[結果と考察]

ポンプ光とプローブ光の遅延時間を-1.9 ps から 480 ps まで掃引し、900-1300 nm の領域で時間分解吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを図 2 に示す。励起直後の β -カロテンおよびアスタキサンチンのスペクトルでは、 S_2 状態からの強い吸収帯が見られた。この吸収極大波長は β -カロテンでは 971 nm、アスタキサンチンでは 1042 nm にある。吸収帯の位置が異なったのは、末端のヨノン環に導入されたカルボニル基とヒドロキシル基の影響であると考えられる。 S_2 状態の寿命は β -カロテンでは 0.19 ps であり、アスタキサンチンでは 0.15 ps であった。ヨノン環への置換基の導入は、 S_1 状態への内部転換の速度を増加させた。

クロセチンの S_2 状態からの吸収は β -カロテンやアスタキサンチンとは著しく異なった(図 2)。励起直後のクロセチンのスペクトルでは、強い吸収帯が 936 nm と 1113 nm に観測された。これらはそれぞれ近接して存在する 2 つの終状態への遷移を示すと考えられる。クロセチンの S_2 状態からの吸収帯の吸光度は、ほぼ同濃度の β -カロテンおよびアスタキサンチンの吸光度と比較して約 10 分の 1 であった。クロセチンの S_2 状態の寿命は 0.10 ps と見積もられた。発表では、水溶液中におけるクロセチンの励起ダイナミクスについても議論する。

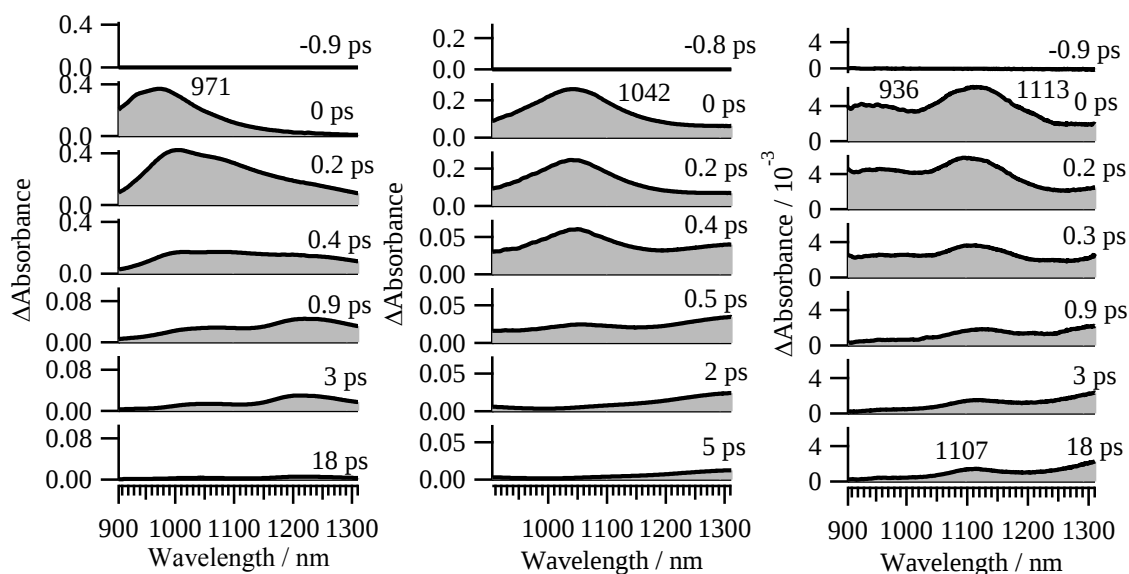


図 2. β -カロテン(左)、アスタキサンチン(中)およびクロセチン(右)の時間分解近赤外吸収スペクトル

[参考文献]

- [1] T. Polívka, V. Sundström, Chem. Rev. 104 (2004), 2021– 2071.
- [2] T. Takaya, K. Iwata, J. Phys. Chem. A 118 (2014), 4071–4078.

4P027

2 台の超短パルスレーザによる時間分解光サンプリングシステムの構築

(京都工芸繊維大・材料化学) ○永原 哲彦

Time resolved optical sampling utilizing ultrafast twin lasers

(Kyoto Institute of Technology) ○Tetsuhiko NAGAHARA

【序】これまで超短パルスレーザを用いた時間分解分光法は主として光学遅延ステージを用いてきたが、その移動は時間がかかりビームの広がりや重なりに変化が生じる問題がある。高速な凝縮相時間分解イメージングの為には、電気制御を用いた光サンプリング法が適切と考え、レーザとその位相制御システムを開発している。

以前からレーザの位相同期では、その位相雑音特性から高次高調波を用いる方が有利であることが知られており^[1]、最近になって fs またはそれ以下のタイミングジッターが報告されている^[2]。モードロック Ti:Sapphire レーザの位相雑音の多くは、励起レーザの雑音か機械的振動や熱変形に由来すると考えられるので、2 台のレーザ共振器を共通のベースプレート上に組み立て共通の励起レーザでポンプすることで、既報のものより簡略なシステムで位相同期できるのでは無いかと考えた。相対揺らぎの評価と時間分解分光への適用を意識した実験結果について報告する。

【実験】レーザ： 2 台のモードロック Ti:Sapphire レーザを共通の水冷ブレッドボード (600 x 300 mm²) 上に構築した。白金抵抗温度センサと水冷ペルチェ素子により温度制御されたレーザ結晶(2 mm, OD > 7, Crystal Systems)の周りに角度非対称 (14.0, 17.5°) X 型配置で凹面鏡対(ROC = 50 mm)を設置し、共通の励起グリーンレーザ (JUNO5000, 昭和オプトロニクス) から分配された出力 (各 2 W) をそれぞれレンズ (f = 40) で結晶に集光し励起した。共振器は凹面鏡対を挟んで非対称長さ (約 1.1 m, 約 0.7 m) とし、長い側にブリュースター石英プリズム対を挿入し、短い側の部分透過鏡 (~5 %) から出力 (モードロック時、各 ~400 mW) を取り出した。どちらも繰り返し周波数 $F_{rep} = 80$ MHz に調整した。モードロックはその空間モードの励起光とのオーバーラップによってのみ行い、機械的振動の可能性があるキャビティ内のアパーチャやスリットは用いていない。ブレッドボード温度に対する F_{rep} の変化は、~2 kHz / °C @22 °C であった。共振器外部での群遅延分散の補償は行っていない。

キャビティ長の可変： 圧電素子により繰り返し周波数を可変するが、その反力に抗し共振を生じさせない様、文献^[3]を参考に構築した。Φ25 mm の銅棒を円錐形に加工し、内部に鉛を充填した。頂点を切り落とし反射鏡 (Φ6 mm) とキャビティ長制御の積層圧電素子 (PL055.31, 2.2 μm @ 100 V, PI) をエポキシ樹脂で接着した。+95 V の印加電圧に対して、 $\Delta F_{rep} = \sim 100$ Hz であった。

位相の検出と同期制御： 繰り返し周波数(F_{rep})の高次高調波 (HH) 信号は、キャビティ内プリズムの反射光を PIN フォトダイオード (ET4000, >12.5 GHz, EOT) に集光して得た。基本波信号はキャビティ内の折り返しミラーの透過光を別の PIN フォトダイオード (S5973-01, ~1GHz, Hamamatsu) に照射して得た。

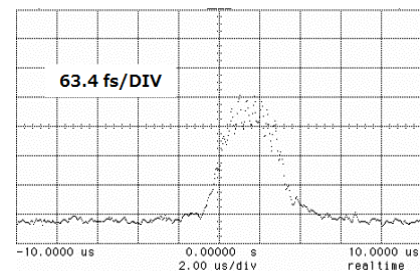
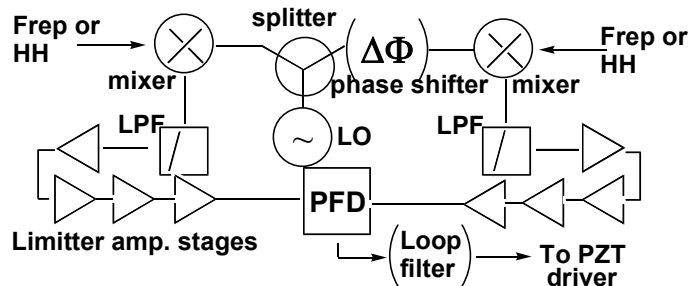
位相検出器 (PD) は、ラジオ波発振器の高感度位相雑音測定で用いられる Dual mixer

time difference multiplier⁴を参考に構築した(下左図)。この方法は低周波数にヘテロダイン周波数変換してから位相検出を行うことで、同じ位相差に相当する時間差が増倍され検出が容易となる特徴がある。2 台のレーザからの Frep またはその HH を、共通のラジオ波または X-バンドマイクロ波発振器 (Local oscillator, LO) と 1 対のダイオードミキサーを用いて低周波にヘテロダイン周波数変換する。変換後のそれぞれの低周波信号を多段の制限増幅器とローパスフィルタを用いて整形し、デジタル位相周波数検波器 (PFD) で位相差を検出する。LO の雑音は原理的に相殺されるが、これら LO と測定機器は GPS 人工衛星受信機を参照し周波数の長期安定性(< ppb)を確保した。

一般に Frep の N 次高調波での位相差 0 は基本波でも 0 とは限らず、N 倍周期的に起こる。従って HH での位相同期は様々な時間差(基本波では位相差)で可能なので、その位相差を補償する為に基本波 PD には周波数変換前に位相器($\Delta\Phi$)を挿入した。HH と基本波 Frep、2 台の PD からの信号はそれぞれローパスフィルタ(位相同期回路のループフィルタ)を通過し、その電圧を利得可変の加算回路で合成し圧電素子ドライバ(M-2629, 100 kHz, Mess-Tek)へ入力することで、全体の帰還ループが閉じる。いったん位相同期すると、位相器の調整で HH の次数で決まる時間差毎に 2 台のレーザの時間遅延が変化する。現在、Frep と HH それぞれの帰還ループ周波数を ~ 5 Hz, 数 kHz に設定している。また、片方のレーザのみの制御なので、他方のレーザの位相雑音も含めて位相同期している。マイクロ波周波数は 12.4 GHz ($N = 155$)を用いた。

パルス幅と位相差揺らぎの評価: 各レーザのパルス幅は回転ミラーラピッドスキャン型オートコリレータ (FR-103XL, 0.3 mm KDP, Femtochrome) を用いて強度自己相関で評価した。位相同期の確認はオートコリレータの干渉計の片側アームを構成するミラーを取り外し、外部からもう一方のレーザ光を導入して相互相関波形を得た。

【結果と考察】 自己相関 65, 71 fs(FWHM)に対して、 ~ 90 fs(FWHM)の相互相関幅(下右図)を得た。またこの相互相関波形は 30 分後にも変化しなかった。しかし、オシロスコープ上で相互相関波形が一瞬消える時があり、原因としてループ周波数が低いことや参照側レーザを制御していないことが考えられ、現在検討を行っている。



【引用文献】 [1] D. von der Linde, Appl. Phys. B 39, 201 (1986). [2] L.-S. Ma et al., Phys. Rev. A 64, 021802 (2001). [3] T. C. Briles et al., Opt. Exp. 10, 9739 (2010). [4] D. W. Allan, NBSIR 75-827 (1976).

【謝辞】 レーザ結晶ホルダのワイヤ放電加工は分子科学研究所装置開発室にて行った。矢野氏、水谷氏に感謝する。本研究は科研費(基盤 C 24550023)の助成で行っている。

シアノ基とカルボニル基をもつシクロペンタン-1,3-ジイル型ジラジカルの時間分解赤外分光

(筑波大学大学院数理物質科学研究科¹, 広島大学大学院理学研究科²)

○窪木俊介¹, 吉富翔平², 安倍学², 石橋孝章¹

Time-resolved IR spectroscopy of cyclopentane-1,3-diyl diradicals that has cyano and carbonyl groups

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba¹,
Graduate School of Science, Hiroshima University²)

○Shunsuke Kuboki¹, Shohei Yoshidomi², Manabu Abe², and Taka-aki Ishibashi¹

【序】シクロペンタン-1,3-ジイルは5員環の1位と3位にラジカル電子を1つずつ持つジラジカル種であり、2位の置換基を変えることによりスピン多重度を制御でき、環内へのヘテロ原子の導入などによって長寿命化ができるなど興味深い系である。[1] これまでの研究の結果、カルボニル基を持つ三重項ジラジカル種 TD1 (図1) の CO 逆対称伸縮振動バンドが、親分子であるアゾ化合物 AZ1 よりも 20 cm^{-1} 低波数シフトをすることが示されている。また、1位と3位の炭素に *p*-シアノフェニル基をもつ三重項ジラジカル種 TD3 (図2) の CN 逆対称伸縮振動バンドが、親分子であるアゾ化合物である AZ3 よりも 20 cm^{-1} 低波数シフトすることが示されている。これらの大きな波数シフトは、ラジカル電子の影響として有機電子論的に解釈されてきた。[2] 本研究では、カルボニル基とシアノ基の両方を持つジラジカルの場合、ラジカル電子がカルボニル基やシアノ基にどのような影響を与えるかを解明することを目的とし、TD1 の1,3位の炭素に *p*-シアノフェニル基を導入した TD2 の時間分解赤外吸収スペクトルを測定し、CO 伸縮振動バンドおよび CN 伸縮振動バンドの波数シフトに注目した。

【実験方法】AZ2 の 5 mM ジクロロメタン溶液を紫外光励起(波長 266 nm、パルスエネルギー6.5

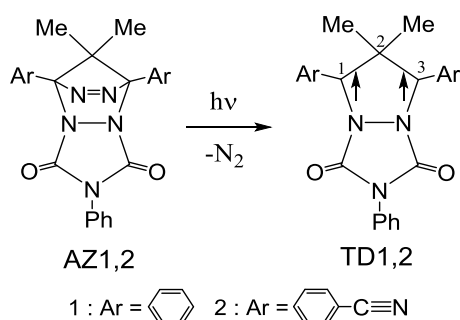


図1. カルボニル基をもつ三重項ジラジカル TD1, TD2 の生成過程

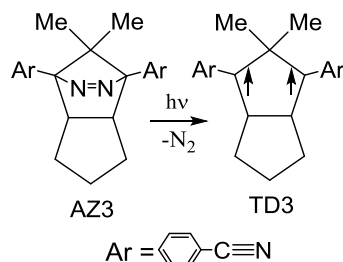


図2. *p*-シアノフェニル基をもつ三重項ジラジカル TD3 の生成過程

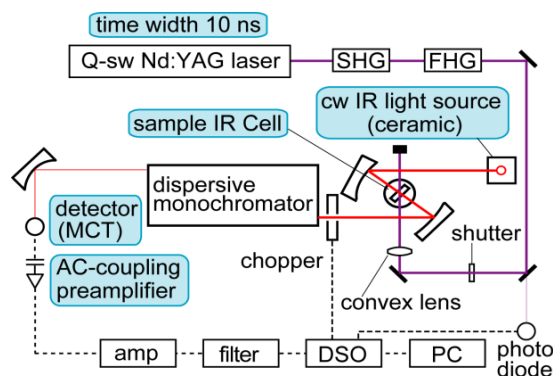


図3. TR-IR 測定装置図

mJ、繰り返し周波数 2 Hz) し、脱窒素反応により TD2 を発生させた(図 1)。時間分解赤外吸収スペクトルは図 3 に示すような AC 結合方式分散型赤外分光装置(時間分解 30 ns、波数分解 8 cm^{-1})で観測した。

【結果と考察】得られた AZ2 ジクロロメタン溶液の時間分解赤外スペクトルを図 4 に示す。これらのスペクトルは過渡状態と定常状態との差スペクトルであり、正の向きと負の向きのバンドはそれぞれ分子種の増加と減少を表している。 1746 cm^{-1} には下向きに親分子である AZ2 によるバンドが、 1726 cm^{-1} には上向きに生成した TD2 のバンドが現れている。つまり、CO 伸縮振動領域では、AZ2 から TD2 への変化に対し、CO 逆対称伸縮振動バンドの 20 cm^{-1} の低波数シフトが観測され、これは AZ1 から TD1 への変化とほぼ同じ波数シフトを示している。これに対して、CN 伸縮振動領域には振動バンドが観測されなかった。これは、CN 伸縮振動バンドの波数と振動子強度が、AZ2 と TD2 でほとんど変化しないことを示している。これらの結果より、カルボニル基とシアノ基の両方を持つ三重項ジラジカル TD2 のラジカル電子はカルボニル基に一方的に影響を与えており、シアノ基およびそれらが結合しているベンゼン環の電子状態にほとんど影響していない

と解釈した。現時点で、この結果の原因は特定できていない。現在、今回の結果と比較するために、TD2 の 2 位のメチル基をメトキシ基に置換した一重項ジラジカルについても検討を進めている。

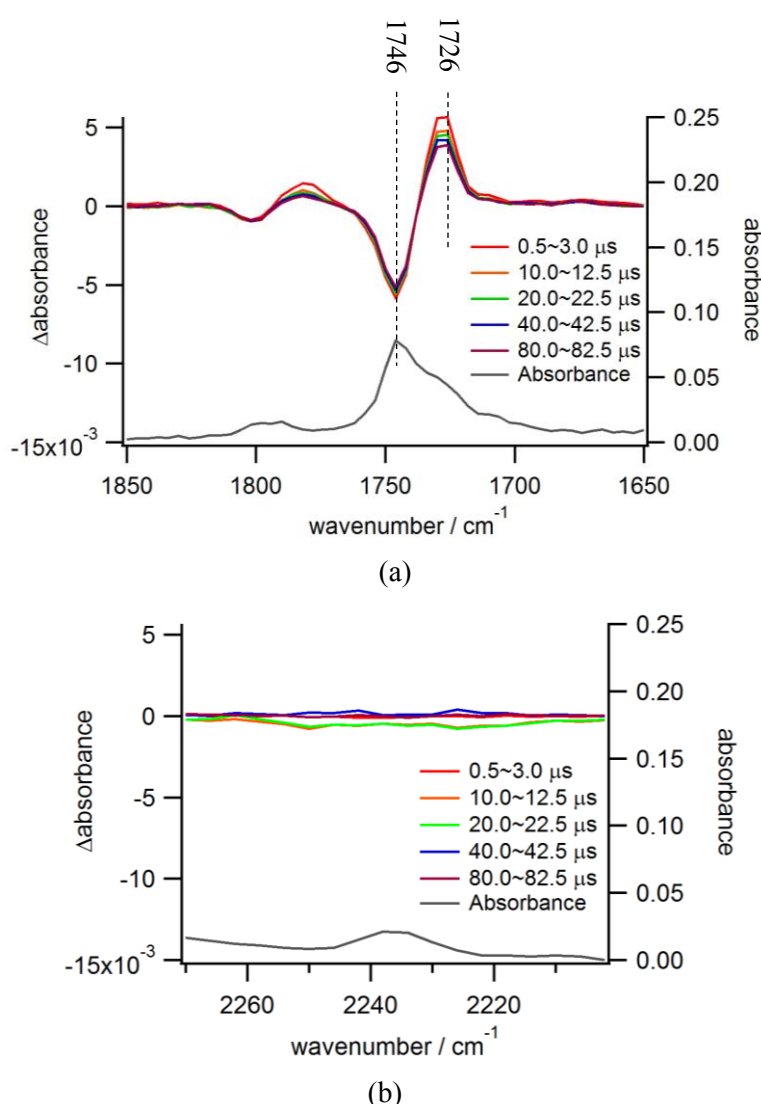


図 4. (a):CO 領域, (b):CN 領域における AZ2 ジクロロメタン溶液の定常スペクトル(下)および時間分解赤外スペクトル(上)

[1] Abe, *Chem. Rev.*, **113**,7011 (2013).

[2] Maeda, Oshita, Abe, Ishibashi, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 3991 (2014).

4P029

時間分解赤外分光法を用いたフェニルピリジン Ir(III)錯体の 光励起ダイナミクス

(東工大理工¹, 首都大理工², 豊田中研³, JST さきがけ⁴) ○丹野恭平¹,
菊池信之助², 田中誠一¹, 稲垣昭子², 佐藤俊介³, 腰原伸也¹, 恩田健^{1,4}

Photoexcited dynamics of phenylpyridin Ir(III) complexes using time-resolved infrared spectroscopy

(Tokyo Tech.¹, Tokyo Metro. Univ.², Toyota CRDL³, PRESTO-JST⁴) ○Kyohei
Tanno¹, Shinnosuke Kikuchi², Sei'ichi Tanaka², Akiko Inagaki², Shunsuke
Sato³, Shin-ya Koshihara¹, Ken Onda^{1,4}

【序論】イリジウムを中心金属とした錯体は重原子効果により項間交差が大きく促進されるため、有機 EL に用いられる燐光材料や、光触媒、可視光吸収の光増感剤などへの応用が期待され様々な材料開発が行われている。しかしその一方で、それらの光励起過程を決定づける電子励起状態の構造は、その複雑さから未だ明らかとなっていないのが現状である。そこで我々は広く用いられているフェニルピリジン(ppy)を配位子に含むイリジウム錯体の電子状態を時間分解赤外分光法を用いて明らかにすることを試みた。

【実験】図.1 に今回対象としたイリジウム錯体を示す。それぞれの錯体について発光寿命測定、FT-IR 測定、時間解析赤外分光(TR-IR)スペクトル測定、DFT 計算による構造最適化と基準振動計算、および TD-DFT 計算を行った。発光寿命測定はピコ秒レーザーを光源とした時間相関単一光子計測法を用いて行った。FT-IR は KBr ペレットを用いて測定した。TR-IR スペクトルは光源にフェムト秒パルスレーザーを使用し、ポンプ・プローブ法で測定した。なお溶媒には CH₂Cl₂ を使用し、励起波長は 400nm とした。DFT 計算は Gaussian09 を用いて汎関数 MPW1PW91、基底関数 LanL2DZ に分極関数を加えて計算した。

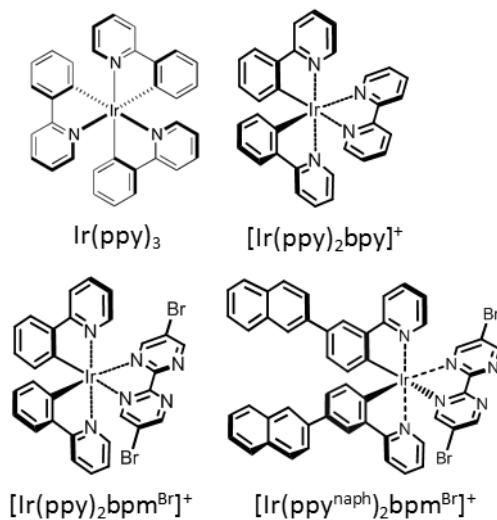


図 1. 本実験で対象としたフェニルピリジン Ir 錯体

【結果】まずこれらの錯体の発光寿命を文献値も含めて表 1 に示した。非等価な配位子を持つイリジウム錯体では Kasha 則に反して複数の異なる発光寿命があることが分かった。

表 1. 各種フェニルピリジン Ir 錯体の発光寿命

錯体	発光寿命
Ir(ppy)_3	1.6 μs^*
$[\text{Ir(ppy)}_2\text{bpy}]^+$	0.79-2.56 ns, 0.13- 4.8 ns, 1.5-2.8 μs^{**}
$[\text{Ir(ppy)}_2\text{bpmBr}]^+$	2.3 ns, 20.4 ns
$[\text{Ir(ppy}^{\text{naph}})_2\text{bpmBr}]^+$	730 ps, 180 ns, 3.9 μs

* Thomas Hofbeck, et al. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9290

** C.-H. Wu, et al. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10339

次に TR-IR 測定によって得られた吸収変化が極大、極小となる波長における吸光度変化の寿命を測定したところ、複数の発光寿命のうちそれぞれ一番短い寿命に対応することが判明した。そこでこれらの状態を同定するために TR-IR スペクトルを 1000-1700 cm^{-1} で測定した。図.2 には一例として、 $[\text{Ir(ppy)}_2\text{bpy}]^+$ の 100 ps における TR-IR スペクトルと DFT 計算で得られた振動スペクトルを示した。実測と計算の間に比較的良好一致が見られることから、計算結果は実測した励起状態をよく再現していると考えている。また TD-DFT 計算の結果から、この錯体の最低励起状態は HOMO から LUMO への遷移であると推定される。図.3 にはこれらの電子状態の分子軌道を示すが、この計算結果から本錯体の最低励起状態は、フェニルピリジンの π 軌道の電子が中心金属の軌道を介して他の配位子の π^* 軌道へ電子が移動した励起状態 $^3\text{MMLLCT}$ (Metal-mixed Ligand-to-Ligand Charge transfer) であると推定される。一方、最も

短い発光寿命に対応して TR-IR スペクトルのピークが消失していることから、他の長い発光寿命成分の起源となっている励起状態としては、配位子の電荷の変化量が $^3\text{MMLLCT}$ と比較して小さく赤外活性が小さい金属中心状態や、配位子内励起状態である可能性が考えられる。なおポスター発表では、図 1 に示した全ての錯体についての議論も行う。

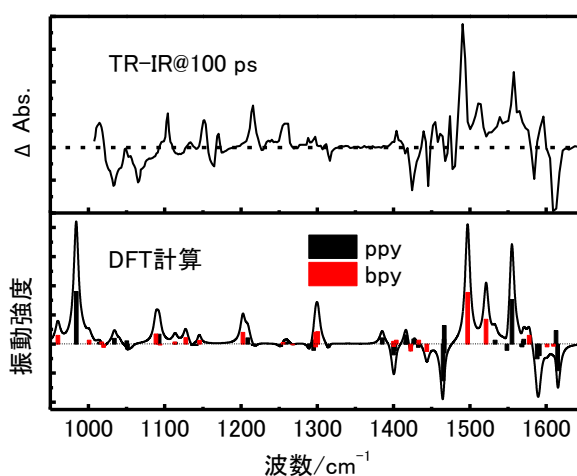


図 2. $[\text{Ir(ppy)}_2\text{bpy}]^+$ の TR-IR スペクトル (CH_2Cl_2 溶液) と DFT 計算で得られた振動スペクトルと振動帰属

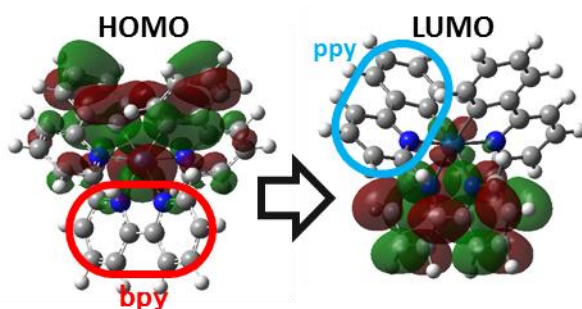


図 3 . $[\text{Ir(ppy)}_2\text{bpy}]^+$ の HOMO(左)と LUMO(右)の分子軌道

4P030

逆配置型フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体の フォトクロミック特性

(青山学院大学*, CREST**) ○利光翔太*, 武藤克也*, 小林洋一*, 阿部二朗*,**

Photochromism of the Reversed Phenoxyl-Imidazolyl Radical Complex

(Aoyama Gakuin Univ.*, CREST**) ○Shota Toshimitsu*, Katsuya Mutoh*,
Yoichi Kobayashi*, Jiro Abe*,**

【序論】新規高速フォトクロミック分子であるフェノキシルイミダゾリルラジカル複合体 (**PIC**, Fig. 1a) は、光照射によって、シクロヘキサジエノン環とイミダゾール環間の C-N 結合が開裂することでビラジカル種を生成する[1]。ビラジカル種は室温において半減期 26 ナノ秒で元の消色体へと戻る高速フォトクロミズムを示す。

PIC における熱消色反応は、発色体が単調に減衰する一次反応であるのに対して、**PIC** のイミダゾール部位を反転させた **RPIC** (Fig. 1b) は、光照射によって生成するビラジカル種がナノ秒オーダーで *o*-キノイド種へと熱異性化し、ミリ秒を要して消色する特異なフォトクロミズムを示す (Scheme 1)。 **RPIC** は、イミダゾール環の 2 位に置換基を導入することが容易であり、これまでに 1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントラセニル基を置換した **RPIC** 誘導

体が開発されている。特に、**RPIC** に 1-ピレニル基を導入した **Py-RPIC** (Fig. 1c) は感度の向上に加え、ビラジカル種とキノイド種が明確に異なる吸収スペクトルを示すことから、**RPIC** のフォトクロミック特性を詳細に解明する上で効果的な分子系であると考えられる。本研究では、**Py-RPIC** にメトキシ基を導入した化合物 **1** (Fig. 1d) のフォトクロミック特性について検討し、ドナー性がフォトクロミック特性へ与える影響について明らかにした。

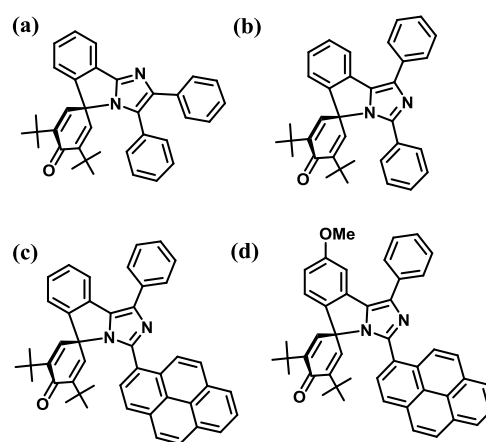
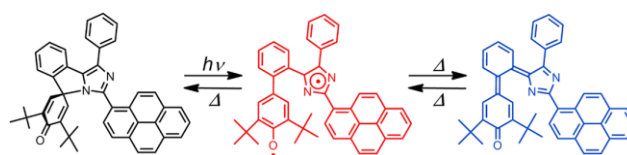


Fig. 1 Molecular structures of (a) **PIC**, (b) **RPIC**, (c) **Py-RPIC**, and (d) **1**

Scheme 1 Photochromism of **Py-RPIC**.



【結果と考察】化合物 **1** のベンゼン溶液 (1.3×10^{-5} M) を調製し、Ar バブリングにより脱気した。化合物 **1** の消色体は **Py-RPIC** とほぼ同じ吸収スペクトルであり、メトキシ基が消色体の電子状態にほとんど影響を与えていないことがわかる (Fig. 2)。化合物 **1** のベンゼン溶液に、355 nm のナノ秒パルスレーザーを励起光とした過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、**Py-RPIC** と同様に速度定数の大きく異なる 2 種類の過渡種が観測された。光照射直後に生成する過渡種は吸収スペクトルの類似性から、**Py-RPIC** と同様のビラジカル種と推測され、半減期 690 ns でキノイド種へと熱異性化することがわかった (Fig. 3a)。一方、キノイド種に帰属される遅い時間スケールの吸収スペクトルは半減期 850 μ s で減衰することがわかった (Fig. 3b)。**Py-RPIC** の場合と比べて、**1** の熱消色速度はビラジカル-キノイド熱異性化反応は低速化し、キノイド種の熱消色反応は高速化されていることが明らかとなった。これらは、メトキシ基とフェノキシラジカルとの間にドナーアクセプター相互作用が生じ、ビラジカル種が相対的にキノイド種よりも安定化したためだと考えられる。

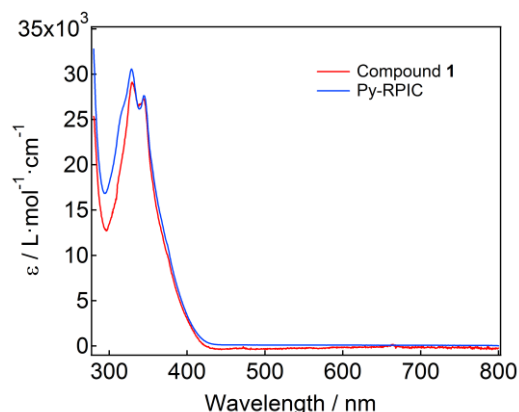


Fig. 2 UV-vis absorption spectra of **Py-RPIC** and **1**.

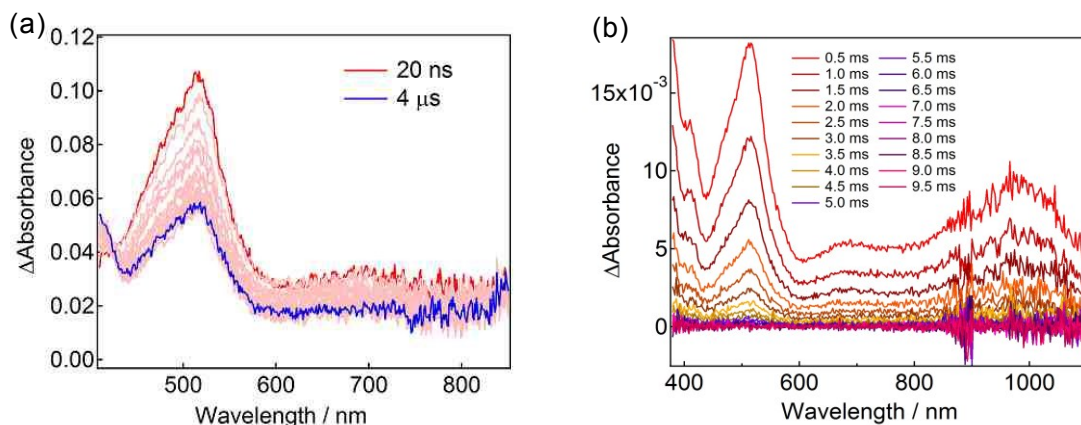


Fig. 3 Transient absorption spectra of **1** (1.3×10^{-5} M, $\lambda_{\text{ex.}} = 355$ nm, pulse energy = 3 mJ) in degassed benzene (a) from 20 ns to 4 μ s with the time interval of 200 ns at room temperature, and (b) from 0.5 ms to 9.5 ms with the time interval of 0.5 ms at 298 K.

【参考文献】

[1] Yamashita, H; Ikezawa, T.; Kobayashi, Y.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.

ビフェニル架橋型 bisPIC 誘導体の 段階的二光子誘起フォトクロミック特性

(青山学院大学*, CREST**) ○米川いずみ*, 武藤克也*, 小林洋一*, 阿部二朗*,**

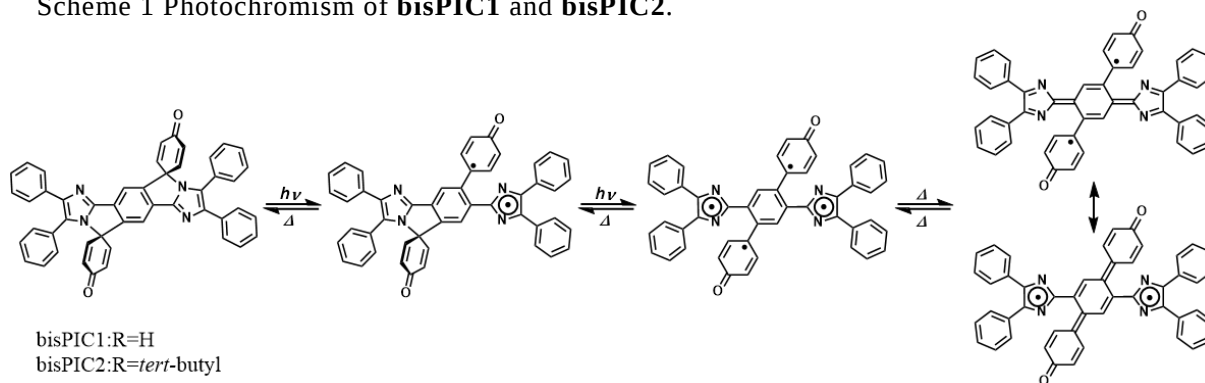
Stepwise Two-Photon Induced Photochromic Property of the Biphenyl-Bridged Bis(Phenoxyl-Imidazolyl Radical Complex)

(Aoyama Gakuin Univ.*, CREST**) ○Izumi Yonekawa*, Katsuya Mutoh*,

Yoichi Kobayashi*, Jiro Abe*,**

【序論】フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (**PIC**) は、紫外光照射によりフェノキシル部位とイミダゾリル部位間の C-N 結合が解離することでビラジカル種を生成して着色し、熱的にビラジカル種が再結合して速やかに無色に戻る高速フォトクロミズムを示す[1]。 **PIC** は合成が簡便で分子設計が容易であり、フェニル基に様々な置換基を導入することにより、熱消色反応速度を数十ナノ秒から数秒の時間領域まで変化させることができるため、様々な用途における新規光スイッチ材料として注目されている。近年の研究から、 **PIC** ユニットを分子内に 2 つ有する誘導体 **bisPIC** (Scheme 1) が、励起光強度に依存してビラジカル種からさらに別の過渡種を生成する段階的 2 光子反応を含んだフォトクロミズムを示すことが明らかになった。段階的 2 光子反応により生成する過渡種のスペクトルや減衰過程は、一光子過程で生成するビラジカル種のスペクトルの重ね合わせとは全く異なり、2 つの C-N 結合の解離によりパラ位のイミダゾリルラジカル同士で閉殻構造をとったキノイド種が生成していると考えられる。二つの発色団を一つの分子に組み込んだ分子系はこれまでに多数報告されている一方、このように段階的二光子過程により全く別の物性を発現できる系は例が少なく、学術的に興味深い。それだけでなく、これらの系をさらに発展させることは、励起光強度特性を生かした新しいフォトクロミック材料への応用としても重要である。本研究では **PIC** 部位をビフェニルで架橋した誘導体 **1** および **2** (Fig. 1) を合成し、ビフェニル部位の二面角が段階的フォトクロミック特性へ与える影響について検討した。

Scheme 1 Photochromism of **bisPIC1** and **bisPIC2**.



【結果・考察】化合物 **1** および **2** のベンゼン溶液をそれぞれ調製し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。**BisPIC** は 400 nm に吸収帯を有する一方、**1** と **2** は波長 320 nm に極大吸収を有する **PIC** と類似した吸収スペクトル形状を示した。また、**1** と **2** のモル吸光係数は **PIC** の 2 倍程度であることから、**1** および **2** の 2 つの **PIC** 部位は共役しておらず、独立して存在していることが示唆された。355 nm のナノ秒パルスレーザーで励起したときの **1** と **2** の過渡吸収スペクトルは、共に **PIC** と類似した過渡吸収スペクトル与えたことから、光照射によってビラジカル種が生成していることがわかった。化合物 **1**、**2** のビラジカル種の半減期は 500 ns および 57 ns と算出され、**PIC** のビラジカル種と比較して低速化した。一方、励起光強度を上昇してもキノイド種の生成は明確に確認されず、**1** と **2** のテトララジカル種においても 2 つの **PIC** ユニット間には相互作用がほとんどなく、ビラジカル種がそれぞれ独立して存在していると考えられる。この要因として、ビフェニル基のねじれやラジカル間の距離の増大により、相互作用が弱まったと考えられる。

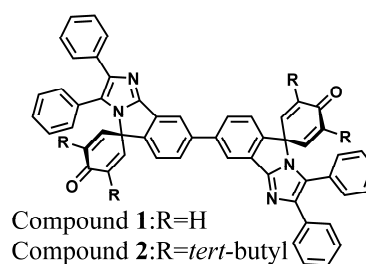


Fig. 1 Molecular structures of **1** and **2**.

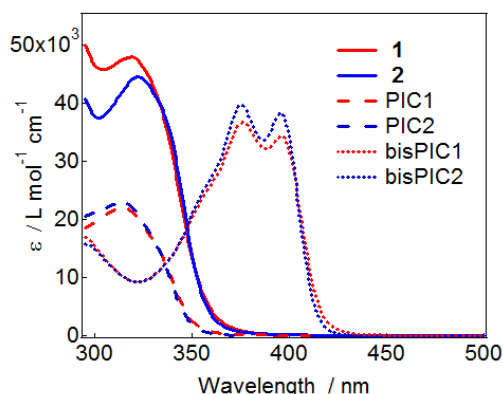


Fig. 2 UV-vis absorption spectra in benzene at 298 K.

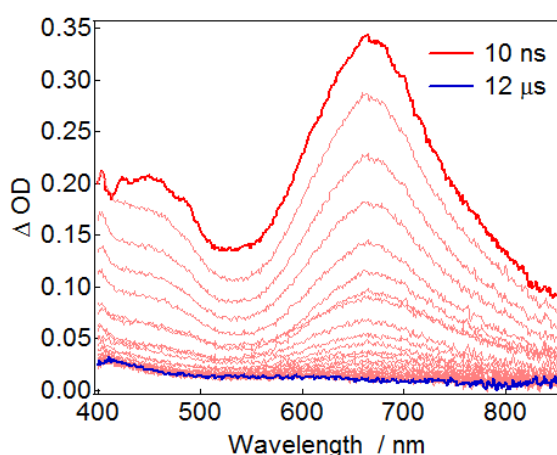


Fig. 3 Transient absorption spectra of **1** in benzene at 293 K. Time interval: 200 ns, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 355 nm (6 mJ).

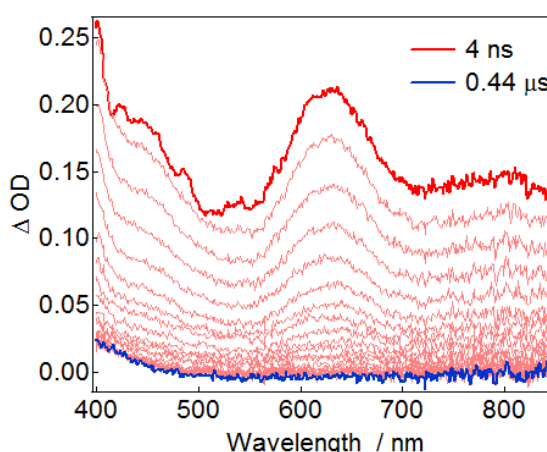


Fig. 4 Transient absorption spectra of **2** in benzene at 293 K. Time interval: 20 ns, $\lambda_{\text{ex.}}$ = 355 nm (5 mJ).

【参考文献】

[1] Yamashita, H; Ikezawa, T.; Kobayashi, Y.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.

4P032

強い水素結合によって架橋された Ru^{III}/Re^{IV} 混合原子価錯体の性質

(東理大院・理) ○横井遼太郎, 鶴岡悠貴, 亀渕萌, 田所誠

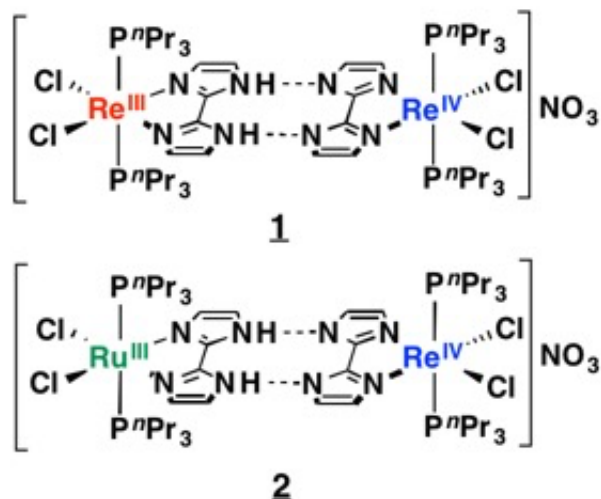
Ru^{III}/Re^{IV} mixed-valence complexes connected by strong H-bonds

(TUS)○Ryotaro Yokoi, Yuki Tsuruoka, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro

【序】電子移動に伴ってプロトンが移動するプロトン-電子連動系は、生体タンパク質などの電子伝達系において観測されるメカニズムである。先の研究より、私たちは相補的な 2 つの NH $\cdots$ N 型水素結合を有するダイマー錯体 [Re^{III}Cl₂(PⁿBu₃)₂(Hbim)]₂ (Hbim⁻ = 2,2'-biimidazolate monoanion) が、溶液中で電気化学的に安定な Re^{II}Re^{III}、Re^{III}Re^{IV} の混合原子価状態を分子間プロトン移動によって安定化できることを見い出してきた。⁽¹⁾ また、この Re^{III}Re^{IV} の混合原子価状態を単離した [Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₃(H₂bim)][Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₃(bim)](NO₃) (**1**) の結晶合成にも成功している。この錯体は、結晶固体中で相補的な 2 つの水素結合を有しており、水素結合上のプロトン移動と混合原子価をもつ金属イオン間の電子移動が絶えず揺動しているプロトン-電子連動機能をもった新しいタイプの混合原子価錯体である。本研究では、新たに Re 錯体と同様な骨格を有する Ru 錯体を合成し、酸化還元活性をもつ Ru^{III} 錯体と Re^{IV} 錯体を水素結合によって連結したヘテロな金属錯体 [Ru^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(H₂bim)][Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)](NO₃) (**2**) を合成し、そのプロトン電子連動機能について検討した。

【実験】はじめに、Ru^{III}Cl₃·3H₂O を原料とし、2 倍量の PPh₃ を MeOH 溶液中で反応させることで [Ru^{III}Cl₃(PPh₃)₂(MeOH)] を合成した。この錯体に H₂bim を反応させ、[Ru^{III}Cl₂(PPh₃)₂(H₂bim)]Cl を収率 87.2% で得た。さらに PⁿPr₃ を置換させ、[Ru^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(H₂bim)]Cl を合成し、NH₄NO₃ を用いてアニオン交換を行った。この Ru^{III} 錯体を [Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)] と水素結合させると、Ru^{III}Re^{IV} の混合原子価錯体 **2** の単結晶を得ることに成功した。しかし、この **2** は、ICP および XPS 測定から [Ru^{III}_{0.63}/Re^{III}_{0.37}Cl₂(PⁿPr₃)₂(H₂bim)][Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)](NO₃) (**2**) で表されることがわかった。この錯体 **2** について、単結晶 X 線構造解析および誘電率測定から、ヘテロ金属錯体 **2** におけるプロトン電子連動機能を検討した。

【結果と考察】錯体 **2** の 293 K での単結晶 X 線構造解析は、2 つの相補的な水素結合によって架橋されたダイマー構造を有しており、また Ru^{III} イオンと Re^{IV} イオンを



区別できなかった。(図 1) これは、Ru と Re の金属比が完全に 1 : 1 ではなく、0.63 : 1.37 となり、一部 $\text{Re}^{\text{III}}/\text{Re}^{\text{IV}}$ のダイマー錯体が混在しているためである。また、2 の水素結合距離は、2.82(2) Å と錯体 1 の 2.81(1) Å と比べて、ほぼ同程度であった。さらに、室温 293 K の差フーリエ電子密度マップでは、1 は水素結合したプロトンがブロードなほぼ 1 つのシングルミニマムとして観測され、2 はダブルミニマムとして観測された。(図 2) これは 1 の水素結合が、プロトン移動と同時に電子移動も起こすため、移動障壁が低く、そのため、プロトンが動的にディスオーダーしているからである。一方、2 は Ru^{III} イオンと Re^{IV} イオンのヘテロな金属間で水素結合をしているため、電子状態にエネルギー差があり、プロトンは水素結合上を容易に移動できず、価数の低い Ru^{III} 錯体側に局在化している。一方、 Ru^{III} 錯体と Re^{IV} 錯体の位置は静的にディスオーダーしている可能性があるため、区別できずダブルミニマムな水素結合として観測されている。

また、この 2 の単結晶を用いて 100 kHz で誘電率を測定したところ、水素結合の配列方向 [001] に NO_3^- イオンの運動に基づいた誘電率 ϵ_1 の増大が 200 K から観測された。1 の過去の研究から、この誘電緩和は、水素結合の配列方向への NO_3^- イオンの回転を伴った分極移動が原因であると考えられる。また、水素結合方向では 200 K 以下 7 K までの領域で $\epsilon_1 = 14$ の一定な値を示した。水素結合方向ではない、[1 $\bar{1}$ 0]、[110] 方向ではより小さな値 ($\epsilon_1 = 5$) を示した。100 Hz ~ 1 MHz までにおけるベースラインの増加は、 $\text{Re}^{\text{III}}\text{Re}^{\text{IV}}$ の混合原子価錯体に由来するプロトン電子連動によるものであると考えている。

(1) M. Tadokoro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5938-5942 (2007).

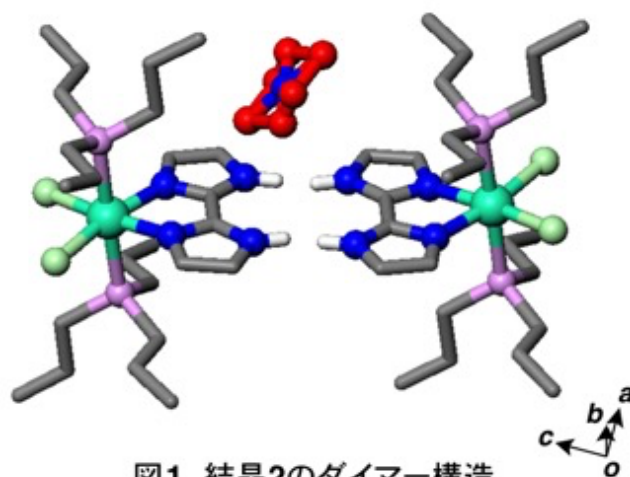


図1 結晶2のダイマー構造

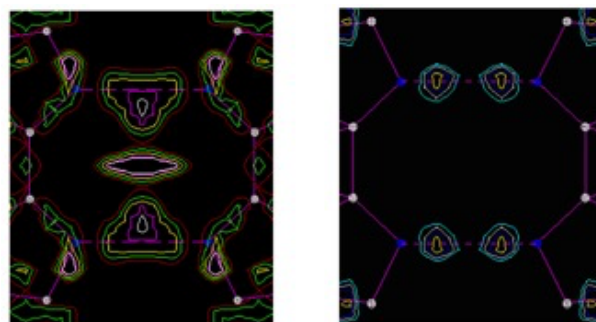


図2 水素結合プロトンの差フーリエ電子密度マップ
(左 : 1, 右 : 2)

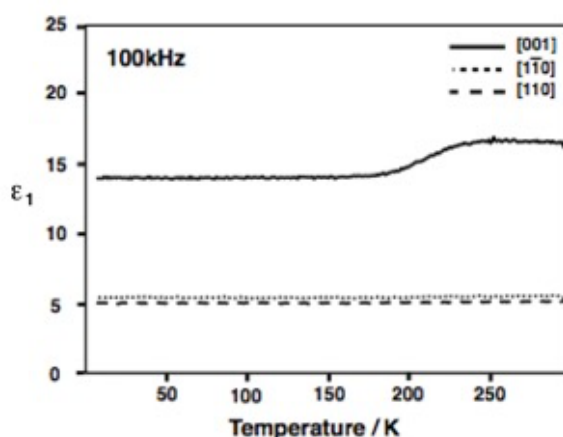


図3 結晶2の誘電率測定

液体水の分子動力学法による 2 次元振動分光スペクトル計算と 分子内 OH 伸縮振動および分子間水素結合並進運動間における 振動カップリングの解析

(京大院・理) ○伊藤広伸、谷村吉隆

Analyzing a mode-mode coupling between
OH-stretching intra-molecular mode and
hydrogen bond translational inter-molecular mode
for water liquid with 2D vibrational spectroscopy

(Graduate School of Science, Kyoto Univ)

○Hironobu Ito, Yoshitaka Tanimura

【序】 凝縮系における化学反応や構造変化に関する動力学的機構を解明するうえで、振動エネルギー移動や緩和過程などの役割を示す振動モード間カップリングについての基礎研究は、化学や生物学の分野において重要な意味を持つ。液体水において、その複雑な水素結合ネットワークによって生じる分子内及び分子間振動モードの揺動散逸に関する動力学的機構の解明のため、赤外吸収分光やラマン散乱分光法による解析が実験・理論計算ともに行われてきた。しかしながら、これら 1 次元振動分光法では各モードの調和振動的振る舞いと光学的性質（双極子モーメントや分極率）の線形性による寄与が強く観測されるため、振動モード間カップリングのみの寄与を観測することは困難である^[1]。一方、式 (1)–(3) で示されるような三体相関型の 2 次元振動分光法は振動ポテンシャルの非調和振動子性や光学的性質の非線形性がリーディングオーダーとなるため、振動モード間カップリングの寄与のみを直接観測することができる。

今回我々は、液体水においてフル分子動力学法 (MD) による三体相関型の 2 次元振動スペクトルを計算した結果、分子内振動と分子間振動間における振動モード間カップリングを観測した。加えて、スペクトルピークの物理的由来の解析のため非マルコフ・ブラウン振動子モデル (BO モデル) による計算も行ったので、これら計算結果を報告する。

【理論、計算手法】 振動モード間カップリングの観測には、2 つの IR 過程と 1 つの Raman 過程による 3 次の非線形光学効果を利用した 2 次元 IR-Raman 分光法を用いる。この分光法は過程の順番から Raman-IR-IR (RII) 応答関数、IR-Raman-IR (IRI) 応答関数、IR-IR-Raman (IIR) 応答関数の 3 つの分類があり、それぞれ次の式で表現される。

$$R_{\text{RII}}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\hat{\mu}(t_2 + t_1), \hat{\mu}(t_1)], \hat{\Pi}(0)] \rangle, \quad (1)$$

$$R_{\text{IRI}}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\hat{\mu}(t_2 + t_1), \hat{\Pi}(t_1)], \hat{\mu}(0)] \rangle, \quad (2)$$

$$R_{\text{IIR}}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\hat{\Pi}(t_2 + t_1), \hat{\mu}(t_1)], \hat{\mu}(0)] \rangle. \quad (3)$$

これらの応答関数は数式上, P. Hamm 教授らにより開発された 2 次元 THz-Raman (Raman-THz) 分光法^[2]と等価である. そのため, 以前我々が MD 計算から得られた 2 次元 THz-Raman シグナルの解析で行ったような非マルコフ型の BO モデルによる解析が有用である^[3,4].

液体水の MD 計算には CCSD/aug-cc-pVQZ レベルの電子状態計算から電荷密度・分極率を見積もった POLI2VS ポテンシャルモデル^[5]を利用した. BO モデルによる計算では, 系のハミルトニアンを調和振動子熱浴と結合した 2 つの振動子で近似し, 熱浴の記憶効果を取り入れるため位相空間表示での縮約階層型運動方程式を利用した. 2 次元振動スペクトルは, 計算によって得られた時間領域の 2 次元シグナルに以下で定義される 2 次元サイン変換を行うことで求めた.

$$I^{(3)}(\omega_2, \omega_1) = \iint_0^\infty R^{(3)}(t_2, t_1) \sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2) dt_1 dt_2. \quad (4)$$

【結果】 図 1 の (a)–(c) は液体水の MD シミュレーションによる 2 次元振動分光スペクトルの計算結果であり, 分子内の OH 伸縮振動と分子間並進振動間で生じる振動モードカップリングに関するスペクトルが直接観測されている. 図 1 (d) は BO モデルによる 2 次元振動分光スペクトルの計算結果である. 解析の結果, 負のスペクトルピーク (青色) はポテンシャルの非調和振動子による寄与であり, 正のスペクトルピーク (赤色) はポテンシャルの非調和振動子と光学的性質の非線形性いずれの寄与も含んでいることが分かった. また, スペクトル強度についてポテンシャルの非調和振動子と光学的性質の非線形性による寄与がおおよそ 1 : 1.6 の割合で含まれていることが分かった. 理論や計算, 他の振動モード間カップリングなどの具体的な詳細については当日報告する.

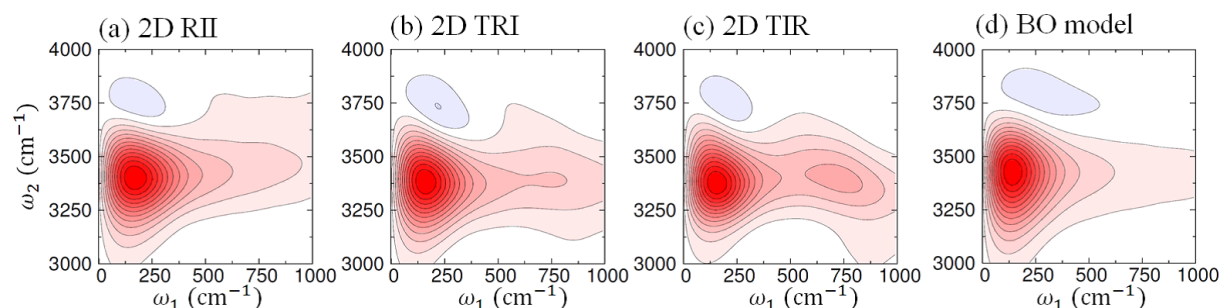


図 1: (a)–(c) 水の MD シミュレーションと (d) BO モデルによる 2 次元振動分光スペクトルの計算結果

【参考文献】

- [1] S. Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [2] P. Hamm and J. Savolainen, J. Chem. Phys. **136**, 094516 (2012).
- [3] H. Ito, T. Hasegawa, and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **141**, 124503 (2014).
- [4] T. Ikeda, H. Ito, and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **142**, 212421 (2015).
- [5] T. Hasegawa and Y. Tanimura, J. Phys. Chem. B **115**, 5545 (2011).

キノキサリノン誘導体のラクタムーラクチム互変異性による アニオンーカチオン二重センシング

(東北大院・工¹, 東北大・多元研², 千歳科技大³) ○中根 由太^{1,2}, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 坂井 賢一³, 芥川 智行^{1,2}

Cation-Anion Dual Sensing by the Lactam-Lactim Tautomerism of Quinoxalinone Derivative

(¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, ² IMRAM, Tohoku University, ³ Chitose Institute of Science and Technology) ○Yuta Nakane,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa Hoshino,^{1,2} Ken-ichi Sakai,³ Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 特定イオンを選択的に認識することで蛍光応答を示す蛍光イオンセンサー分子は、生物・環境学的に重要なイオンのセンシングプローブや分子論理ゲートへの応用の観点から活発な研究が行われている。我々は、新たな蛍光応答機構として、イオン認識と互変異性が連動したシステムを考案した。本研究では、ラクタムーラクチム互変異性を有する蛍光性分子であるキノキサリノン誘導体 **1** を新規蛍光イオンセンサー分子として設計した。^[1] 分子 **1** の溶液中におけるイオン認識に対する光学的応答性と錯体の結晶構造解析から、イオン認識および蛍光応答のメカニズムについて検討した。

【実験結果】 キノキサリノン誘導体 **1** は、*o*-フェニレンジアミンと *N*-ドデシルアロキサノ 1 水和物の縮合反応により、収率 89 % で合成した。分子 **1** の溶液中における互変異性および発光特性は、THF-*d*₈ 中における ¹H NMR および THF 中の UV-vis および蛍光スペクトルから評価した。分子 **1** の ¹H NMR の測定では、ラクタム型とラクチム型構造の両者に対応するピークが出現し、分子 **1** の互変異性平衡の存在が確認できた。その積分比から、THF 中ではラクチム型が安定である事が分かった。THF 中の分子 **1** の UV-vis および蛍光スペクトルを Figure 2 に示す。**1** の溶液は無色透明で、蛍光は緑色を呈する。蛍光スペクトルでは、互変異性平衡に由来する 2 つの極大蛍光波長が 425 と 521 nm に出現した。521 nm の蛍光はストークスシフトの値が 8900 cm⁻¹ と大きく、ラクチム型構造の励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) による蛍光と帰属できる。一方、425 nm の蛍光はストークスシフトの値が 4400 cm⁻¹ であり、一般的な蛍光色素に典型的な値であることからラクタム型構造に帰属できる。

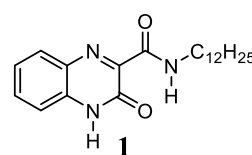
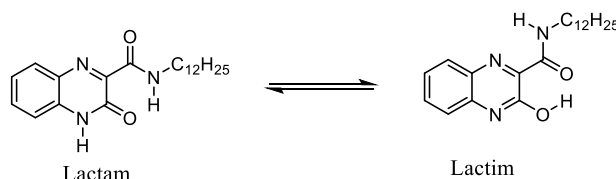


Figure 1. Molecular structure of quinoxalinone derivative **1**



Scheme 1. Lactam-Lactim tautomerism of **1**

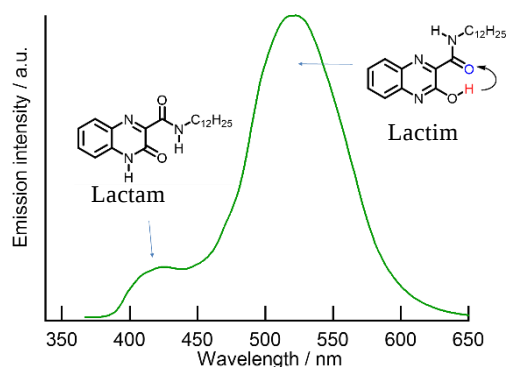


Figure 2. UV-vis and emission spectra of **1** in THF (0.08 mM)

分子 **1** のイオンに対する蛍光応答は、**1** の THF 溶液にイオンを過剰量添加した際の蛍光スペクトル変化から評価した。アニオンとして Cl^- 、 Br^- および F^- を加えると、**1** のラクチム構造由来の ESIPT 発光強度が減少し、蛍光スペクトルの消光が出現した (Figure 3a)。また、金属イオンである Li^+ および Na^+ を添加すると、**1** のラクチム構造由来の ESIPT 発光強度の減少、ラクタム構造の蛍光強度の増加、および蛍光スペクトルのブルーシフトが見られた (Figure 3b)。これらの蛍光スペクトル変化は、THF 中で過剰に存在していた **1** のラクチム構造が、金属イオンまたはアニオン認識により、ラクタム構造に変化した為に生じたと考えられる。以上の様に、分子 **1** はアニオンと金属イオンの両者を認識可能であり、イオン認識に伴った互変異性平衡の変化による蛍光応答性を示すことが明らかとなった。

単結晶 X 線構造解析を用いて分子 **1** のイオン認識様式を評価するため、分子 **1** と Cl^- または Li^+ から成る単結晶試料を作成した。 Cl^- と **1** の単結晶は、TBA $\cdot\text{Cl}$ を THF 中で混合し、ヘキサンを拡散させる事で成長させた。 Li^+ と **1** の単結晶は、 $\text{Li}\cdot\text{I}$ を CH_3CN 中で混合し、蒸発法を用いることで成長させた。結晶構造解析の結果、分子 **1** と Cl^- から成る単結晶では、**1** は N-H プロトンを有するラクタム構造で存在し、それが Cl^- と 1:1 の水素結合性錯体を形成していた (Figure 4a)。また、分子 **1** はラクタム構造のイミド窒素とアミド酸素により平面 4 配位で Li^+ を認識し、 Li^+ イオンに対し二分子の **1** が配位していた (Figure 4b)。

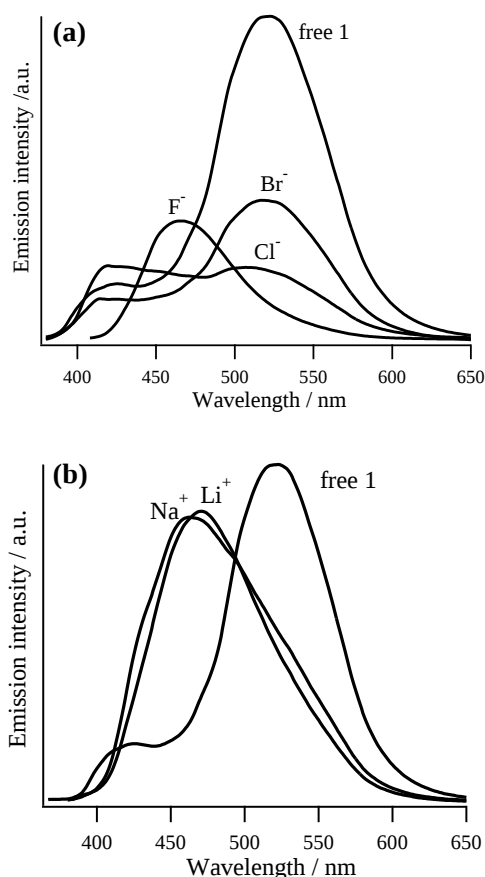


Figure 3. Emission spectra of **1** (0.08 mM) with (a) anions and (b) metal ions in THF

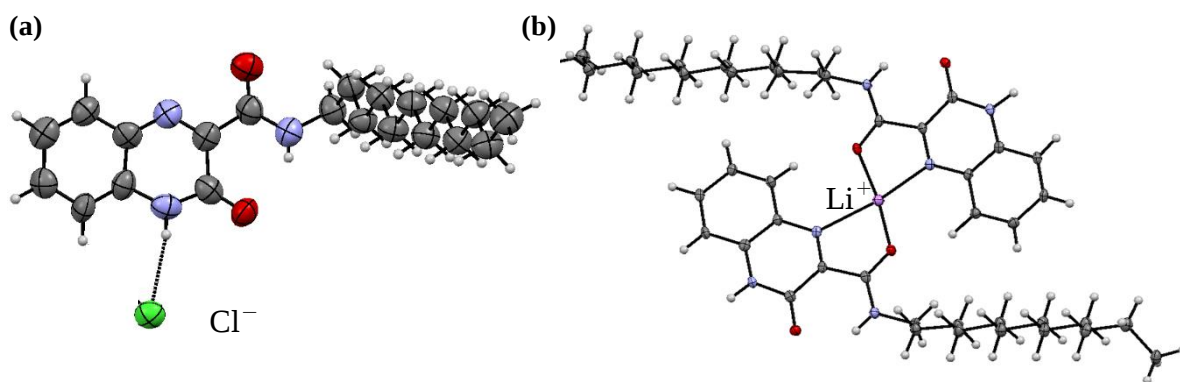


Figure 4. Crystal Structures of (a) **1**- Cl^- and (b) **1**- Li^+ complexes

【まとめ】 分子 **1** は、シンプルな構造ながら金属イオンとアニオンの両者を認識可能な分子であることを明らかとした。そのイオンに対する光学的応答性は、イオン認識と連動した互変異性平衡の変化を伴い、新しいタイプの蛍光イオンセンサーである事が示された。

【参考文献】 [1] Y. Nakane, T. Akutagawa, et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 6223-6231.

高分子薄膜内部におけるゲスト分子の 三次元単一分子追跡

(阪大院基礎工¹、富山県大工²、阪市大院工³) ○平塚研吾¹、
多賀悠平¹、竹井 敏²、北川大地³、小畠誠也³、伊都将司¹、宮坂 博¹

Three-dimensional single-molecule tracking of guest molecules in polymer thin films.

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹; Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University²; Graduate School of Engineering, Osaka City University³) ○Kengo Hiratsuka¹; Yuhei Taga¹; Satoshi Takei²; Daichi Kitagawa³; Seiya Kobatake³; Syoji Ito¹; Hiroshi Miyasaka¹

【序】高分子化合物などの非晶質固体内部に存在するミクロな空間的不均一性は、高分子固体の物性に深く関わりと共に、フォトリソグラフィ用レジストやその関連材料などのナノファブリケーションの精度に深刻な影響を及ぼす。したがって、基礎的また応用的な観点からも、ナこれらの不均一性をノメートルスケールの高い空間分解能で評価することは非常に重要な課題となっている。我々は近年、高分子薄膜内部に存在するナノスケールの空間的不均一性の解明に対して、単一分子蛍光イメージングによるゲスト分子の並進・回転運動の詳細な解析が有効であることを指摘し、種々の高分子固体材料を対象に研究を展開してきた[1-3]。本研究では高分子薄膜の評価、特に界面効果をより詳細に明らかにすることを目的とし、従来二次元的であった単一分子蛍光イメージングを三次元に拡張する装置を自作し、ゲスト分子の三次元並進拡散挙動の測定を行った。

【実験】 蛍光顕微鏡の結像光路にシリンドリカルレンズ (f: 300 mm) を導入し非点収差を導入

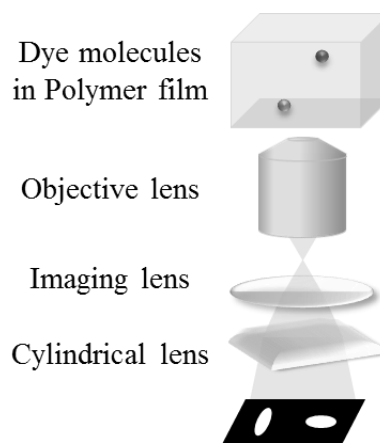


Fig.1. A schematic illustration of the astigmatism imaging. Inserting a cylindrical lens in the imaging path introduces astigmatism into a wide-field fluorescence microscope. Fluorescence spots of single molecules obtained by the method show elongated shapes depending on their z-positions.

することで[4]、分子の光軸方向の位置により輝点の楕円率が変化する光学系を実現した (Fig.1)。試料として、種々のゲスト分子を極微量添加した poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA]薄膜 (膜厚：約 1 μm) をスピンコート法によりガラス基板上に作製した。用いたガラス基板には PDI 誘導体を共有結合させ、光軸方向の位置の基準とした。試料薄膜に連続発振レーザー光 (波長 532 nm) を照射し、蛍光像を高感度 CCD カメラにより撮影した。得られた蛍光スポットの楕円率から単一ゲスト分子の光軸方向の位置を、楕円スポットの重心から物体面上の位置を詳細に決定した。

【結果】 上記の手法により、ゲスト分子の三次元的な位置の時間変化を追跡したところ、薄膜中のゲスト分子はガラス基板近傍には接近せず、基板表面から数百 nm 離れた、100~200 nm 程度の層に閉じ込められたような挙動を示した(Fig.2 [5])。一方、ガラス基板と水平な方向にはほぼ理想的なランダムウォークを示した。一般に固体表面と高分子の相互作用が及ぶ距離はせいぜい 100 nm 程度と言われており、それに比べ遙かに長距離に存在するゲスト分子が示す挙動は従来の表面効果では説明することができない特異な現象である。これらの薄膜状高分子中のゲスト分子の膜厚方向のミクロスコピックな遍在の距離はゲスト分子に依存しており、これらの結果を示し、本現象のメカニズムに関して議論する。

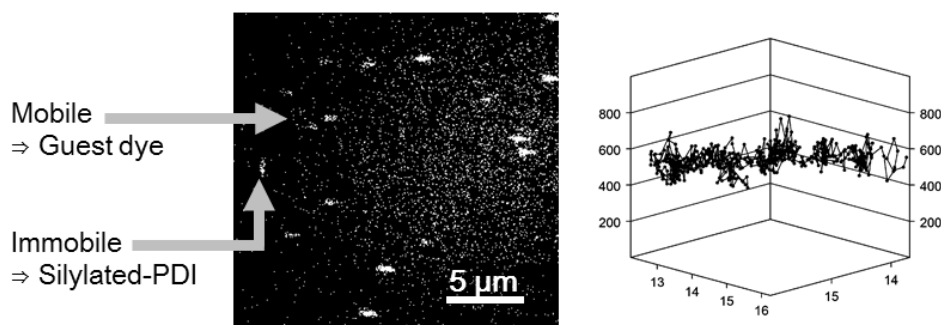


Fig.2. (Left) Fluorescence image of the guest dyes in a 1 μm -thick polyHEA film.
(Right) Three-dimensional trajectory of a guest dye.

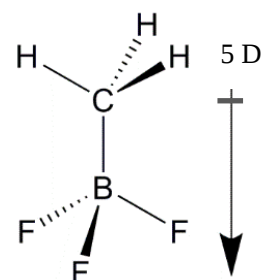
- [1] S. Ito, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2009**, 6165
- [2] S. Ito, K. Itoh, S. Pramanik, T. Kusumi, S. Takei, H. Miyasaka, *APEX*, **2009**, 2, 075004
- [3] 伊都将司・宮坂博, *高分子*, **2011**, 60, p54
- [4] H. Bo, W. Wenqin, M. Bates, Z. Xiaowei, *Science*, **2008**, 319, 810
- [5] S. Ito, Y. Taga, K. Hiratsuka, S. Takei, D. Kitagawa, S. Kobatake, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, in press (**2015**)

アキシシャル位に CH_3BF_3^- 持つ $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ 型錯体の合成と構造(山口大院・理工¹, 北海道大学電子科学研究所²)○兼頭 寛光¹, 野呂 真一郎², 久保 和也², 中村 貴義², 綱島 亮¹Synthesis and structure of $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ complex
axially substituted with methyltrifluoroborate(Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ.¹,
Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.²)○Tomoaki Kanetou¹, Shin-Ichiro Noro², Kazuya Kubo²,
Takayoshi Nakamura², Ryo Tsunashima¹

【序】

柔粘性結晶中での分子は、固体状態でありながら高い運動性を有する。一般的に、フラーレンや四塩化炭素など球状に近い分子形状が多く、有極性分子の場合、動的な双極子を固体中に付与できる。

本研究では、 BF_4^- の F をメチル基に置換した構造を有する CH_3BF_3^- (図 1) に着目した。 BF_4^- は室温付近で運動したまま固体中に取り込まれる場合が多く、冷却に伴い凍結する。無極性分子ではあるものの $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ において、 ClO_4^- の秩序・無秩序転移が電子輸送特性に大きな影響を与えることが知られている [1,2]。一方、

図 1 CH_3BF_3^- の構造

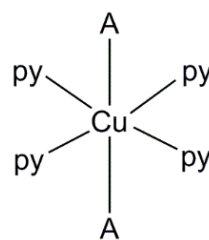
CH_3BF_3^- は 5 D の分子内双極子物とモーメントを有し、双極子に由来した誘電性や多重機能性が期待できる。今回、様々なカチオン性化合物と CH_3BF_3^- の塩について結晶化を試みたところ、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{BF}_3)_2(\text{py})_4](\mathbf{1})$ の組成を持つ単結晶を得たので構造の詳細を中心に報告する。

【実験】

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のアセトニトリル溶液 (0.10 mM) に、ピリジンを 20 当量加え、室温で一時間攪拌した。 $\text{K}(\text{CH}_3)\text{BF}_3$ の水溶液 (0.20 mM) を加え、冷蔵庫内で二週間放置し青色結晶を得た。173 K での単結晶 X 線構造解析から構造を決定した。

【結果・考察】

173 K における X 線構造解析から、 $\text{Cu}(\text{II})$ を中心とした平面四配位構造のアキシシャル位に CH_3BF_3^- が 2 つ配位した構造と明らかにした。ピリジン環は CuN_4 平面に対して傾いて配向しておりプロペラ型の構造であった。これまで $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ 型錯体 (図 2) につい

図 2 $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ 型錯体

て $A=BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 PF_6^- などについて、F が Cu に配位した錯体が報告されている[3,4]。アニオン種 $A=BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ について、結晶データを表 1 にまとめた。結晶 **1** は $CF_3SO_3^-$ 錯体と同形で固体中の配位様式が類似していた。 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 錯体では $d(Cu-F) > d(Cu-N)$ であり、結晶 **1** での、 $d(Cu-F) = 2.401 \text{ \AA}$ 、 $d(Cu-N) = 2.019\text{-}2.032 \text{ \AA}$ と同等の値であった。いずれも通常の八面体型よりも強く歪んでいた。

当日は、IR スペクトルや DSC 測定、単結晶 X 線構造解析について温度依存性を評価し、詳細を報告する。

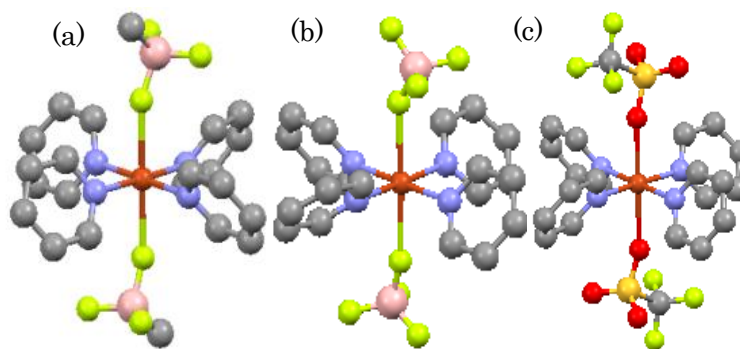


図 3 (a) $A=CH_3BF_3^-$ (b) $A=BF_4^-$ (c) $A=CF_3SO_3^-$

compound	1	$A=BF_4^-$	$A=CF_3SO_3^-$
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pcnb</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pbcn</i>
formula	$C_{22}H_{26}B_2CuF_6N_4$	$C_{20}H_{20}B_2CuF_8N_4$	$C_{22}H_{20}CuF_6N_4O_6S_2$
<i>fw</i>	545.63	553.56	678.08
<i>T</i> /K	173	173	173
<i>a</i> /Å	10.3400(4)	10.199(2)	10.4904(6)
<i>b</i> /Å	15.3546(4)	13.863(3)	16.2621(9)
<i>c</i> /Å	15.9151(4)	16.408(3)	16.5574(8)
<i>V</i> /Å ³	2526.79	2319.9(7)	2824.6(3)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>R</i> ₁	0.0462	0.0558	0.0349
<i>wR</i> ₂	0.1553	0.1672	0.0966
<i>d</i> (Cu-N)/Å	2.019-2.032	2.022-2.045	2.029-2.045
<i>d</i> (Cu-F) or <i>d</i> (Cu-O)/Å	2.401	2.281-2.563	2.395

表 1 $[Cu(A)_2(py)_4]$ 型錯体の結晶学データと結合長

【参考文献】

- [1] T.Takahashi,D.J erome,K.Bechgaard, *J.Phys.Lett.,Paris*,1982,43,L-565
- [2]S.Kagoshima,T.Yasunaga,T.Ishiguro,H.Anzai,G.Saito,*Solid State Commun.*, 1983,46,867
- [3]S.Noro, K.Fukuhara, K.Sugimoto, Y.Hijikata, K.Kubo, T.Nakamura,. *DaltonTrans*, 2013,42, 11100-11110.
- [4]J.S.Haynes, S.J.Rettig, J.R.Sams, J.Trotter and R.C.Thompson, *Inorg.Chem.*, 1998,27,1237

4P037

アルギン酸-イミダゾール複合体における分子の動的挙動とプロトン伝導
(金沢大院・自然) ○近井琢磨, 大橋竜太郎, 井田朋智, 水野元博

Dynamic Behavior of Molecules and Proton Conduction in Alginic Acid-Imidazole Composite

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.)

○Takuma Chikai, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

近年、固体高分子形燃料電池 (PEFC) はエネルギー問題や環境問題の観点から注目されている。PEFC は、電気自動車や携帯電話などに応用できる魅力的なエネルギー変換システムである。PEFC の電解質材料として、高いプロトン伝導性をもつ固体高分子膜の研究・開発が進められている。本研究では、生体高分子のアルギン酸 (AA) とイミダゾール (Im) 分子から成る複合体材料に注目した。Im 分子は分子間に水素結合を形成し、且つ Im 分子の再配向運動がプロトン輸送に重要な役割を果たしていると考えられており、Im 分子は、膜内で高いプロトン伝導能をもつ溶剤として期待されている。また、AA は安価で無害なポリマーであり、環境にやさしい材料である。

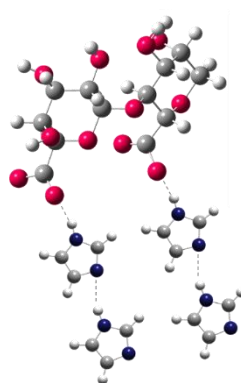


Fig.1 Proposed molecular structure of AA-2Im.

AA-Im 複合体 (AA-xIm) のうち、AA の有する一つのカルボキシ基と Im 分子のモル比が 1 : 2 となる複合体 ($x=2$; Fig.1) では、400 K 付近で 10^{-3} S/cm の高いプロトン伝導性を示すことが報告されている^[1]。AA-Im 複合体におけるプロトン伝導機構は、水素結合を通してプロトンが分子から隣接する分子に移っていく Grotthuss 機構が支配的であると考えられている。しかし、AA-Im 複合体のプロトン伝導における、Im 分子の運動に関する詳細な情報は得られていない。

そこで、本研究では固体 ^2H NMR を用いて、AA-2Im における Im 分子の運動性を調べ、AA-2Im の分子の運動性とプロトン伝導の関係性を明らかにすることを目的とした。

【実験】

AA-xIm において $x=2$ となるように Im の炭素部分に結合した水素を重水素化した Imd_3 と AA を混合した試料 (AA-2 Imd_3) について、固体 ^2H NMR の測定を行った。 ^2H NMR の測定は分光器 JEOL ECA-300 を用いて、共鳴周波数 45.282 MHz で行った。スペクトルは四極子エコー (QE) 法及び Quadrupolar Carr-Purcell Meiboom-Gill (QCPMG) 法で測定した。スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定は反転回復法を用いた。また、AA-2Im の試料について、電気伝導度を測定した。測定は、交流インピーダンス法を用いて、窒素雰囲気下で行った。

【結果と考察】

AA-2 Imd_3 の ^2H NMR 測定から得られたスペクトルの温度変化より、252 K 以上で 0 kHz 付近に

シャープな成分が観測された。シャープな成分の強度は、温度上昇に伴って増大し、276K でシャープな成分のみの線形となった。このようなスペクトルの線形変化は、Im 分子の等方回転運動によるものと考えられる。得られたスペクトルに対してシミュレーション解析を行い、等方回転運動の速さ (k_{rot}) を見積もった。その速さより見積もった Im 分子の等方回転運動に対する活性化エネルギーは、43 kJ/mol となった (Fig.2)。

Fig.3 に AA-2Imd₃ における T_1 の温度変化を示す。370 K 以上の T_1 の温度変化について活性化エネルギーを見積もったところ、44 kJ/mol となった。この値は QE スペクトルのシミュレーションより見積もった Im 分子の等方回転運動の活性化エネルギーとよく一致していることから、 T_1 測定では Im 分子の等方回転運動による緩和過程を観測していると考えられる。測定した T_1 の温度変化に対してフィッティングを行い、分子運動に関する相関時間を求めた。得られた相関時間を用い、次式より AA-2Im における電気伝導度を見積もった。

$$\sigma = \frac{nq^2\lambda^2}{2\tau k_B T}$$

ただし、 $n, q, \lambda, \tau, k_B, T$ はそれぞれ数密度、電荷、移動距離、相関時間、ボルツマン定数、温度を表す[2]。

Fig.4 に AA-2Im における T_1 から見積もった電気伝導度と実測値の温度変化を示す。実測値では、電気伝導度は温度上昇に伴って増加し、およそ 410 K で 1.6×10^{-3} S/cm の高い値を示した。実測の電気伝導度の温度変化から活性化エネルギーを見積もると、320 K 以上において 53 kJ/mol であった。それに対し、 T_1 から見積もった電気伝導度の温度変化における活性化エネルギーは、370 K 以上で 44 kJ/mol と比較的近い値になった。従って、Im 分子の等方回転運動が AA-2Im の高プロトン伝導に関与していると予想される。

T_1 から見積もった活性化エネルギーが、実測値より得られた活性化エネルギーよりも低い値を示しているのは、電気伝導度測定では長距離な範囲の運動を観測しているのに対し、NMR 測定では Im 分子の局所的な運動を観測しているためと考えられる。また、 T_1 から見積もった電気伝導度よりも実測値が低い値を示していることから、長距離な範囲では、プロトン伝導に関与する Im 分子の運動を阻害するような束縛条件があると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Yamada, I. Honma, *Polymer* **45**, 8349 (2004).
- [2] B. S. Hickman, M. Mascal, J. J. Titman, I. G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11486, (1999).

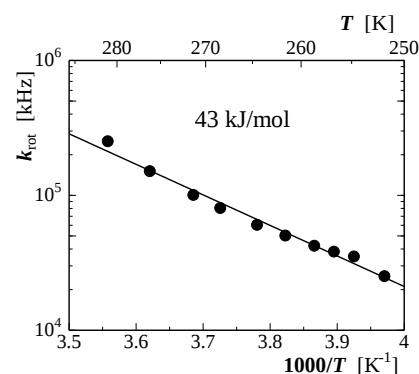


Fig.2 Temperature dependence of jumping rate for isotropic rotation of Im obtained from ²H QE NMR spectra of AA-2Imd₃.

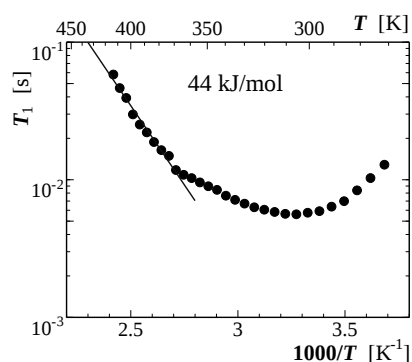


Fig.3 Temperature dependence of ²H NMR T_1 of AA-2Imd₃.

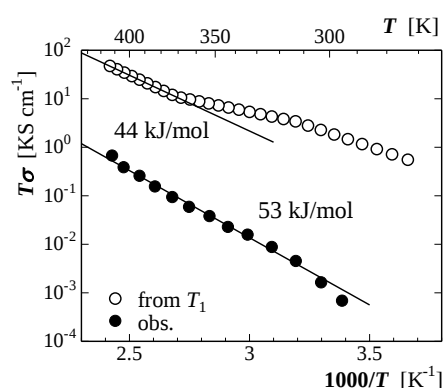


Fig.4 Eyring plot of the electric conductivity of AA-2Im.

パラ水素マトリックスへの電子線照射により生成させた プロトンバウンドダイマー XHY^+ ($\text{X}, \text{Y} = \text{N}_2, \text{Xe}, \text{Kr}$)の 赤外吸収スペクトル

(国立交通大学、台湾) ○柘植雅士, 李遠鵬

Infrared spectra of proton bound dimers XHY^+ ($\text{X}, \text{Y} = \text{N}_2, \text{Xe}, \text{and Kr}$) produced in electron bombed *para*- H_2 matrices

(National Chiao Tung University, Taiwan) ○Masashi Tsuge, Yuan-Pern Lee

【序】プロトンバウンドダイマーはプロトンに対する溶媒和のモデル化合物であり、更にはプロトン移動反応の中間体と捉えることもできる。プロトンバウンド希ガスダイマー $(\text{RgHRg})^+$ ($\text{Rg} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)に由来する赤外吸収スペクトルは1970年代から報告されていたが、当初はH原子もしくは HRg_n^+ によるものと考えられていた[1]。Kunttuらにより初めて正確な帰属がなされ、 $(\text{RgHRg})^+$ は中心対称の直線構造を持つことが明らかになった[2]。FridgenとParnisが2種の希ガスにより構成される $(\text{RgHRg}')^+$ ($\text{Rg}, \text{Rg}' = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$)を報告したものの[3]、その赤外吸収スペクトルが理論予測と大きく異なることが指摘された。Lundellらは量子化学計算に基づき、FridgenとParnisが $(\text{RgHRg}')^+$ と帰属したものは、Rg中に単離された $(\text{Rg}'\text{HRg}')^+$ であると結論した[4]。我々はパラ水素への電子線照射を用いることで $(\text{KrHXe})^+$ を生成させることに初めて成功した[5]。本研究では N_2 を含むプロトンバウンドダイマーへの拡張を試みた。

【実験】パラ水素(*p*- H_2)マトリックスの吹き付け時に電子線を照射すると、水素分子がイオン化され H_2^+ が生成し、その H_2^+ は周りの水素分子と即座に反応することでプロトン (H_3^+) と水素原子を生じる($\text{H}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2^+ + 2\text{e}^-$, $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$)。 H_3^+ からのプロトン移動反応によりプロトン化された分子種をパラ水素中に単離することが可能となる[6]。

プロトンバウンドダイマー XHY^+ ($\text{X}, \text{Y} = \text{N}_2, \text{Xe}, \text{Kr}$)は少量のX,Yを含む*p*- H_2 試料の吹き付け時に電子線を照射することにより生成させた。混合比を $\text{X/Y/p-H}_2 = 1/(0.25-1)/(250-1000)$ に調整した試料を3.2 Kに冷却された基板(Au-plated Cu)に吹き付けることで*p*- H_2 マトリックスを作成した。電子線(200 eV energy, 60 μA current)は電子銃(Kimball Physics, Model EFG-7)により生成させた。赤外吸収スペクトルはFTIR分光光度計により測定した。

R-CCSD(T), CCSD(T), MP2, DFT(B3LYP)法による量子化学計算(構造最適化及び振動解析)を行った。基底関数はaug-cc-pVTZ-PPを用いた。 $(\text{RgHRg}')^+$ についてはvibrational self-consistent field法による非調和振動解析を行った。

【結果と考察】 $(\text{RgHRg}')^+$: Fig.1に電子線を照射したXe/*p*- H_2 マトリックスの赤外吸収スペクトルを示す。電子線照射により誘起された二組の吸収が(847.0, 832.3)及び(972.1, 958.2) cm^{-1} に観測された。これらの吸収は時間とともに減衰した(Fig.1下段)。この現象は*p*- H_2 マトリックスへの電子線照射により生成されたカチオン種に特徴的なものであり、溶媒和された電子の拡散にともなう中性化による。*p*- H_2 中で観

測された振動数は Ar マトリックス中で観測された(XeHXe)⁺の反対称伸縮振動 (ν_3 , 828.1 cm^{-1}) 及びその伸縮振動との結合音 ($\nu_1 + \nu_3$, 952.5 cm^{-1})と近い[3]。より確実な帰属を行うため、*normal*-H₂(*n*-H₂)及び *normal*-D₂(*n*-D₂)を用いた実験を行い、重水素置換における振動数シフトを調べた。得られたシフトは $602.4(n\text{-D}_2)/844.7(n\text{-H}_2) = 0.7132$ であり、Xe マトリックス中での値 (0.7069) [2]及び CCSD(T)レベルの非調和振動解析で得られた値 (0.7109) と良い一致を示した。同様の実験を Kr/*p*-H₂ マトリックスについて行い、 871.1 及び 974.0 cm^{-1} に観測された吸収を *p*-H₂ マトリックス中の(KeHKr)⁺と帰属した。

電子線を照射した Kr/Xe/*p*-H₂ マトリックスにおいては、前述の(XeHXe)⁺及び (KrHKr)⁺の吸収に加え 1284 cm^{-1} にブロードな吸収 (FWHM = 18 cm^{-1}) が観測された。この新しい吸収も時間とともに減衰することが確認された。R-CCSD(T)法により予測された(KrHXe)⁺の ν_3 振動数は 1279 cm^{-1} であり、観測された吸収が(KrHXe)⁺に由来することを示唆する。重水素置換による振動数シフトは $954(n\text{-D}_2)/1280(n\text{-H}_2) = 0.7453$ であり、R-CCSD(T)レベルの非調和振動解析による値 $916/1279 = 0.7315$ に比べて少し大きな値であった。

(N_2HN_2)⁺: ¹⁴N₂/*p*-H₂ 試料へ電子線照射を行うと、 716 及び 2353 cm^{-1} に強い吸収が観測された(Fig. 2(b))。 ¹⁵N₂/*p*-H₂ 中では対応する吸収が 709 及び 2275 cm^{-1} に見られた。以上の結果は、これらの吸収が(N_2HN_2)⁺におけるプロトン及び N₂の振動に由来していることを示唆する。Ricks らにより報告された Ar-(N_2HN_2)⁺の IRPD スペクトル(Fig. 2(a))と比較すると[7]、*p*-H₂で観測された2つの強い吸収は IRPD スペクトルと良い一致を示しているものの、特に $1400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 領域では *p*-H₂中で観測されたライン数が極端に少ない。この相違の原因として、IRPD スペクトルが真の赤外吸収強度を反映しない場合があること、Ar による摂動により吸収強度に変化が生じていることなどが考えられる。

【参考文献】

[1] V.E. Bondybey and G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. **56**, 3832 (1972), D. E. Milligan and M. E. Jacox, J. Mol. Spectrosc. **46**, 460 (1973). [2] H. M. Kunttu and J. A. Seetula, Chem. Phys. **189**, 273 (1994). [3] T. D. Fridgen and J. M. Parnis, J. Chem. Phys. **109**, 2155 (1998). [4] J. Lundell, M. Pettersson, and M. Räsänen, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 4151 (1999). [5] M. Tsuge, J. Kalinowski, R. B. Gerber, and Y.-P. Lee, J. Phys. Chem. A **119**, 2651 (2015). [6] M. Bahou, P. Das, Y.-F. Lee, Y.-J. Wu, and Y.-P. Lee, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 2200 (2014). [7] A. M. Ricks, G. E. Doublerly, and M. A. Duncan, J. Chem. Phys. **131**, 104312 (2009).

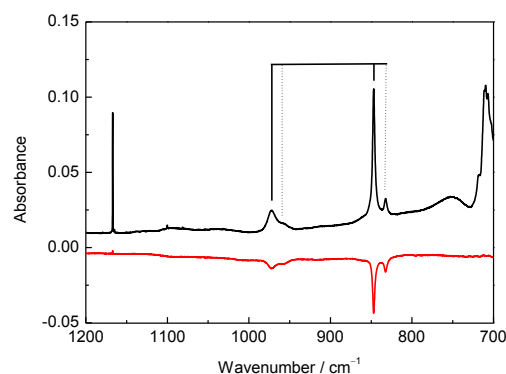


Fig. 1 Partial IR spectrum of electron bombarded Xe/*p*-H₂ matrix. The upper spectrum was recorded after deposition and the lower is the difference spectrum showing the result of keeping the matrix in dark overnight. Absorption due to (XeHXe)⁺ are indicated by solid and dotted lines; the latter might originate from the Xe-(XeHXe)⁺ complex.

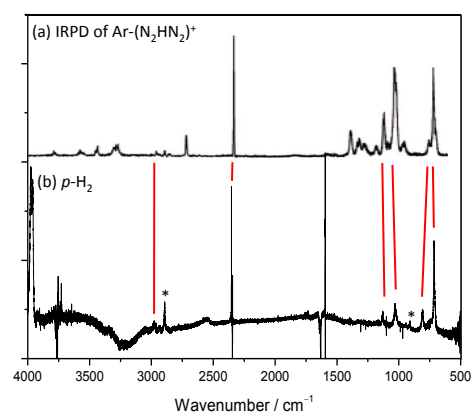


Fig. 2 (a) Infrared photo-dissociation (IRPD) spectrum of Ar-(N_2HN_2)⁺ from Ref. 7. (b) IR difference spectrum showing the result of keeping the electron bombarded N₂/*p*-H₂ matrix in the dark overnight. Lines indicated by asterisk (*) may originate from HN₂⁺.

(Halo-anilinium)(H₂PO₄)塩における 水素結合構造の次元性およびプロトン伝導挙動の相関

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

吉井祐弥,¹ 武田貴志,^{1,2} 星野哲久,^{1,2} 芥川智行^{1,2}

Protonic Conductivities and Dimensions of Hydrogen-Bonding Structures in (Halo-anilinium)(H₂PO₄) Salts

(¹ Graduate School of Engineering and ² IMRAM, Tohoku University)

Yuuya Yoshii,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa Hoshino,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】プロトン伝導体の開発
には、電荷キャリアであるプ
ロトンの非局在性を促す伝導
パスの設計とプロトン注入が

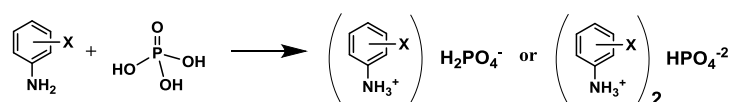


図 1 本研究で使用した分子の構造。

重要である。これまでに、MOF の一次元ナノ細孔中にプロトン受容体を配列させることでプロトン伝導性を向上させた錯体や、^[1] 構成分子の酸性度を高めることで伝導度を向上させた結果が報告されている。^[2,3] 一方、単結晶リン酸塩を用いたプロトン伝導体が数例報告されているが、^[4,5] その結晶構造とプロトン伝導度の相関は未解明である。本研究では、ハロアニリニウム誘導体(XAni⁺)とリン酸アニオン(H₂PO₄⁻ or HPO₄²⁻)からなる単結晶を作製し、その水素結合様式とプロトン伝導度の相関についての検討を系統的に行った。カチオンには、*o*, *m* および *p*-位に F, Cl, Br および I 基を導入した 12 種類のハロアニリニウム誘導体を用いた (図 1)。

【実験】ハロアニリンとリン酸を 1 : 1 または 2 : 1 の混合比で、水-メタノールまたは水-エタノール溶媒に溶解させ、蒸発法により 13 種類の単結晶を成長させた。これらの単結晶の X 線構造解析、誘電率の温度-周波数依存、融点、TG および DSC 測定と誘電率の温度-周波数依存測定による Nyquist プロットから構造とプロトン伝導度の相関を検討した。

【結果】(*o*-F, *o*-Cl, *o*-Br, and *o*-IAni⁺)(H₂PO₄⁻) (結晶 1, 2, 3, and 4)、(*m*-BrAni⁺)(H₂PO₄⁻) (結晶 9) および (*p*-Cl, *p*-Br, and *p*-IAni⁺)(H₂PO₄⁻) (結晶 11, 12, and 13) は、カチオン : アニオン比が 1 : 1 の塩であった。一方、(*m*-F, *m*-Cl, *m*-Br, and *m*-IAni⁺)₂(HPO₄²⁻) (結

晶 **5, 6, 7, and 8**)と(*p*-FAni⁺)₂(HPO₄²⁻) (結晶 **10**)は、2 : 1 塩であった。結晶構造より、13 種類の結晶中のリン酸アニオンの水素結合様式は、**I** (結晶 **5, 6, 7, 8, and 10**)、**II** (結晶 **1, 2, 3, and 4**)、**IIIa** (結晶 **11**)、**IIIb** (結晶 **12 and 13**)、**IIIc** (結晶 **9**) の 5 種類に分類され、一次元構造から二次元構造まで段階的に変化した (図 2)。**I** 型では、リン酸はジアニオンで存在し、O-H⋯O 水素結合による(HPO₄²⁻)_∞一次元鎖を形成していた。**II** 型では、リン酸モノアニオンがダイマーを形成し、(H₂PO₄⁻)_∞一次元水素結合鎖を形成していた。**IIIa** 型では、ダイマーが二つ連結したテトラマーユニットを形成し隣接するユニット間で配向を 90° 変化させ、また、**IIIb** 型はリン酸アニオンダイマーが配向を 90° 変化させて二次元ネットワークを形成していた。**IIIc** 型ではダイマーユニットが観測されず、H₂PO₄⁻の四つの酸素原子は隣接する H₂PO₄⁻と水素結合を形成し、均一な二次元水素結合ネットワークを形成していた。

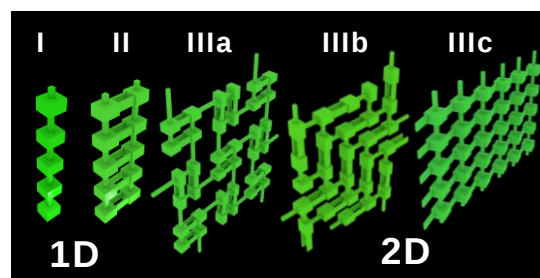


図 2 リン酸アニオンからなる水素結合ネットワーク。

各結晶のプロトン伝導度を決定したところ、カチオン:アニオン比が 1:1 である **II, IIIa, IIIb** および **IIIc** 型に属する 8 種類の結晶で伝導性が確認され、結晶 **2** と **3** が最も高いプロトン伝導度($2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)を示した。図 3 は、各結晶のプロトン伝導度のアレニウスプロットである。当日は、プロトン伝導度、活性化エネルギーと水素結合ネットワーク構造の相関について詳細に議論する。

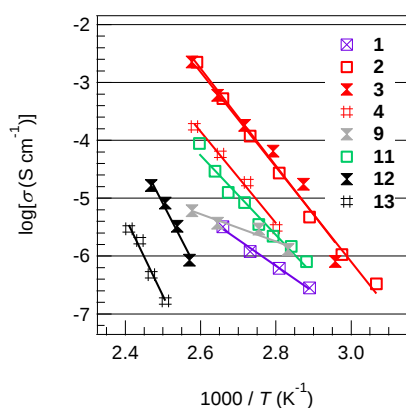


図 3 各結晶のプロトン伝導度のアレニウスプロット。

【参考文献】 [1] S. Kitagawa *et al.*, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 831 - 836. [2] H. Kitagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2034-2036. [3] C. S. Hong *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1 - 6. [4] S. Kitagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12780-12785. [5] C. P. Grey *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 6504-6515

配位高分子のプロトン伝導性に対する圧力効果

(京大院理¹・JST-CREST²)

○浅川 裕太¹・前里 光彦¹・大川 尚士¹・北川 宏^{1,2}

Pressure Effect on Proton Conductivity of Coordination Polymers

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.¹; JST-CREST²)

OYuta ASAKAWA,¹ Mitsuhiro MAESATO,¹ Hisashi OKAWA,¹

Hiroshi KITAGAWA^{1,2}

【緒言】

プロトン伝導体は、燃料電池に用いられる固体電解質への応用のため近年盛んに研究されている。プロトン伝導体として固体酸や酸化物などが知られているが、高い規則性と設計性をもつ配位高分子が新しいプロトン伝導体として注目されている。配位高分子は金属イオンが有機配位子に架橋されることにより形成される錯体であり、これまでにその構造の多様性

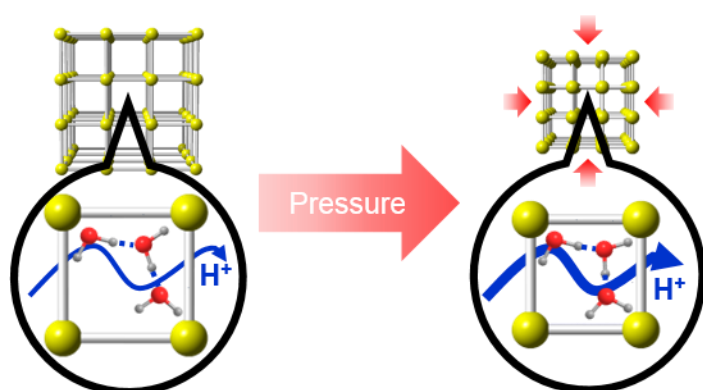


図1 プロトン伝導性配位高分子に対する圧力効果の概念図

を生かしてフレームワーク内の化学修飾や温度・湿度など外的条件を変化させることによりプロトン伝導性を制御する研究は数多く報告されている¹。

本研究では物理的な圧力の印加によって配位高分子のプロトン伝導性を制御することを目的とした。配位高分子のプロトン伝導性に対する圧力効果は詳細に研究されていないが、圧力の印加により連続的に原子間距離

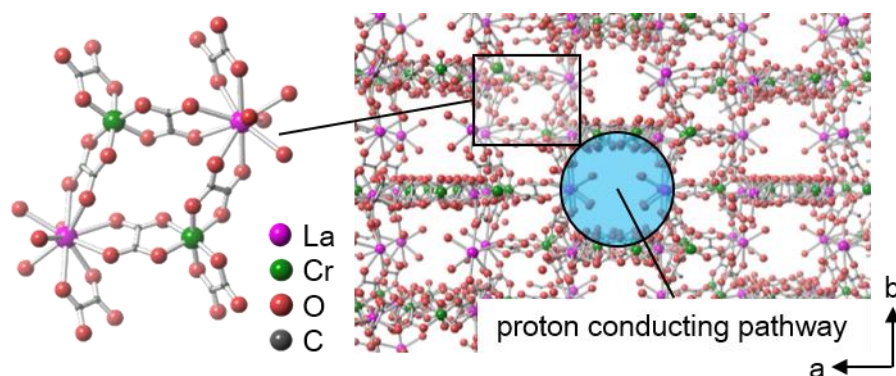


図2 LaCr(ox)₃·10H₂Oの結晶構造

離や水素結合ネットワークを変化させることができるため、規則的な構造をもつ配位高分子のプロトン伝導性を制御する強力な手法となることが期待される(図1)。

試料としてシュウ酸架橋配位高分子 LaCr(ox)₃·10H₂O(ox²⁻ = oxalate ion)を用いた(図2)。この物質はチャンネル

中の水分子が形成する水素結合ネットワークによりプロトン伝導性を示し、湿度変化に対してプロトン伝導度がほとんど変化しないことが報告されている²。そこでこのシュウ酸架橋配位高分子におけるプロトン伝導性への圧力効果を評価した。

【実験】

文献²に従って室温でシュウ酸クロム(III)アンモニウム三水和物と硝酸ランタン(III)六水和物を水中で反応させることによって合成した粉末試料を、粉末X線回折(PXRD)測定、熱重量分析、元素分析により同定した。この試料をペレット状に成型し、二層式ピストンシリンダー型高圧セルを用いて高圧下で交流インピーダンス測定を行うことでプロトン伝導度の圧力依存性を評価した。この際、マンガン線抵抗変化を同時測定することにより圧力較正を行い、圧力媒体には daphne7474 を使用した。また圧力下温度可変インピーダンス測定から、アレニウスの式を用いて活性化エネルギーの圧力依存性を求めた。

【結果と考察】

40%の湿度下で平衡に達するまで静置した試料を圧力セルに入れ、室温で約 2.5 GPa まで圧力を印加したときのプロトン伝導度の圧力依存性を図 3 に示す。圧力の増加に伴ってプロトン伝導度は徐々に低下し、2 GPa 付近に急激な伝導度の減少が観測された。高圧測定前後で PXRD パターンの顕著な変化は観測されなかったことから、測定前後で不可逆的な結晶構造変化は起こっていないことが分かった。

次に圧力下での活性化エネルギーの変化を求めるために圧力下温度可変インピーダンス測定を行った。その結果、1.5 GPa より高い圧力下で活性化エネルギーが大きく増加することが明らかとなった(図 4)。この結果から 2 GPa 付近での急激なプロトン伝導度の低下と活性化エネルギーの増加との間に関係があることが示唆された。当日はプロトン伝導性に対する圧力効果の結果を詳細に報告する。

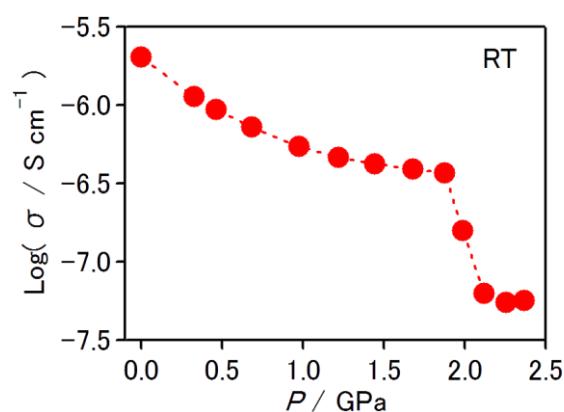


図 3 室温でのプロトン伝導度の圧力依存性

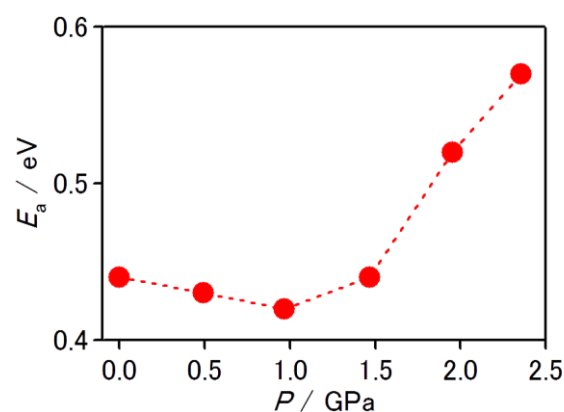


図 4 活性化エネルギーの圧力依存性

[1] P. Ramaswamy *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5913-5932

[2] 大川 他、錯体化学会第 61 回討論会、2Fb-07