

## ニトロニルニトロキシドラジカル置換基を2つ有する ペンタセン誘導体の光化学およびスピン物性

(阪市大院・理) ○清水 章皓, 伊藤 亮孝, 手木 芳男

### Photochemical and Spin Properties of Pentacene Derivative Having Two Nitronyl Nitroxide Radical Substituents

(Osaka City University) ○Akihiro Shimizu, Akitaka Ito and Yoshio Teki

【序】ペンタセンやその誘導体は、固体状態における高いホール移動度から有機半導体材料としての利用が期待されている。しかしながら、ペンタセンは光励起一重項および三重項状態の両方において酸素と反応し、その骨格を容易に喪失する。我々はラジカル置換基を導入したペンタセン誘導体において、項間交差の増強により光励起されたペンタセン部位が超高速に励起一重項状態から励起三重項状態へ変遷し、さらにそこから高速に基底状態へ失活する事によって高い光耐久性を示すことを明らかにしてきた [1]。このような安定化の手法はこれまでに報告されておらず、更なる系統的な知見の獲得は重要である。そこで本研究では更なる光耐久性の向上を目的として、ニトロニルニトロキシドラジカル置換基を2つ有するペンタセン誘導体 **1a** を設計・合成し、その光化学およびスピン物性について明らかにした。

【実験】凍結真空脱気法により脱酸素したトルエン溶液において ESR 測定を行った。また、ラジカル置換基間の相互作用を明らかにするために固体 (粉末) における磁化率および ESR の温度変化を測定した。次に、光に対する耐久性を調べるために、試料の THF 溶液に対して CW He-Ne レーザー (543.5 nm) を垂直に照射し、吸光度の変化をリアルタイムかつ定量的に測定した。比較対象として、**1a** と同時に得られたニトロニルニトロキシドラジカル置換基を1つ有するペンタセン誘導体 **1b** についても同様の測定を行った。

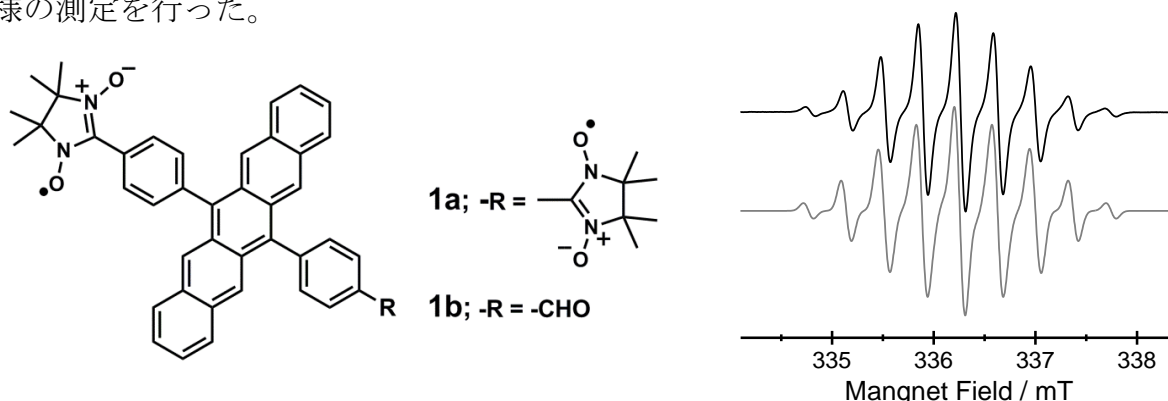


図 1. ペンタセン-ラジカル誘導体の分子構造および **1a** の ESR スペクトル (黒色: 実測, 灰色: シミュレーション).

【結果と考察】図 1 に示すように、**1a** の ESR スペクトルには 9 本の超微細分裂が観測された。電子のゼーマン相互作用、電子スピンと核スピンの超微細相互作用に加えて、スピン間の交換相互作用を考慮したスピンハミルトニアン；

$$\mathcal{H} = g_1\beta_e\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}_1 + \sum_j a_{j(N)}\cdot\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{I}_1 + g_2\beta_e\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}_2 + \sum_k a_{k(N)}\cdot\mathbf{S}_2\cdot\mathbf{I}_2 - 2J\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2$$

により解析したところ、等価な 2 つのラジカル置換基間に  $|J| \geq 2.5 \times 10^8$  Hz の交換相互作用がみられた。また、磁化率および温度変化の ESR 測定からラジカル置換基間に働いている交換相互作用は反強磁性的であることが明らかになった。

無置換のペンタセンではレーザー光の照射と共にペンタセンの  $\pi\pi^*$ 吸収が 10 分程度でほぼ完全に消失した。一方、**1a** および **1b** の吸収スペクトルは、その時間スケールではほとんど変化せずに 3 日間かけてペンタセン部位の  $\pi\pi^*$ 吸収が徐々に消失した。したがって、ラジカル置換基の存在によってペンタセン部位の非常に高い光耐久性が達成された。図 2 にレーザー光の波長である 543.5 nm における吸光度をレーザー照射時間に対するプロットを示す。無置換のペンタセン (黒色) では吸光度が速やかに減衰したのに対して、**1b** (青色) では吸光度の減衰は著しく遅くなり、**1a** (赤色) ではさらに遅くなった。また、**1a** は、**1b** および代表的な安定ペンタセン誘導体である 6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン (TIPS-Pn) と比較しても高い光耐久性を示した。各化合物の光励起に伴う分解反応の速度定数を求めたところ、**1a** および **1b** の分解速度定数は、それぞれ無置換のペンタセンの 4400 倍、1700 倍小さいことがわかった。また、Pn の蛍光 ( $\Phi_f = 0.13(\pm 0.02)$ ) に対して、**1a** の蛍光 ( $\Phi_f < 0.0004$ ) は大きく消失した。このような蛍光の消失は Pn 部位の励起一重項状態が速やかに失活していることに由来すると考えられる。以上の効果により、**1a** におけるペンタセン部位の励起一重項状態は酸素と反応する間もなく、基底状態へと失活し、その結果として非常に高い光耐久性が得られたと考えられる [2]。

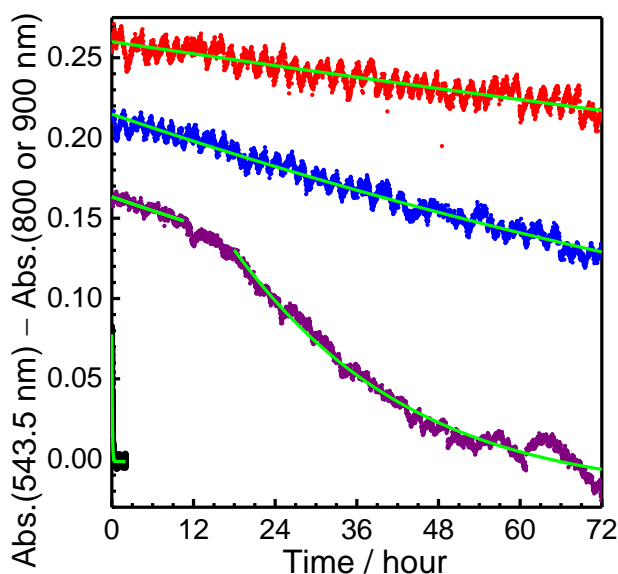


図 2. レーザー光照射に伴う各化合物の吸光度の時間変化 (赤; **1a**, 青; **1b**, 紫; TIPS-Pn, 黒; 無置換のペンタセン). 緑の曲線; Lambert-Beer 式から光励起に伴う分解反応を考慮した解析.

#### 【参考文献】

- [1] Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6643–6647.; A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6715–6719.  
 [2] A. Shimizu, A. Ito and Y. Teki, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 2889–2892.

## 核の量子効果を考慮した密度汎関数強束縛分子動力学法の開発とプロトンダイナミクスへの応用

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>, JST-CREST<sup>4</sup>, 京大 ESICB<sup>5</sup>)○小野 純一<sup>1</sup>, 西村 好史<sup>2</sup>, 安藤 耕司<sup>3</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,4,5</sup>

Development of density-functional tight-binding molecular dynamics simulations with nuclear quantum effects and applications to proton dynamics

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>2</sup>, Kyoto Univ.<sup>3</sup>, JST-CREST<sup>4</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>5</sup>)\*Junichi Ono<sup>1</sup>, Yoshifumi Nishimura<sup>2</sup>, Koji Ando<sup>3</sup>, and Hiromi Nakai<sup>1,2,4,5</sup>

**【序】**凝縮相中での水分子を介したプロトン移動反応は、水溶液中での化学現象や生体分子中での生命現象などにおいて重要な役割を果たしている。例えば、膜タンパク質中では、膜貫通部位の内部に存在する水クラスターの水素結合を介してプロトンが跳躍することにより、高速かつ高効率なプロトン輸送が実現すると考えられている。また、水分子はプロトン移動反応過程においてプロトンの供与体や受容体になり得るだけではなく、それらの周辺環境で適切に配向や位置を再配置させることにより水素結合ネットワークを柔軟に変化させ、プロトン移動反応を制御する役割も担っていると考えられている。したがって、水溶媒中でのプロトン移動メカニズムやそれに伴う水素結合ネットワークの組み換えメカニズムを原子・分子レベルで解明することは、水およびプロトン移動反応が関与する種々の化学・生命現象を理解する上で非常に重要である。

分子系における構造やダイナミクスを微視的かつ詳細に解析可能な手法として分子動力学 (MD) シミュレーションが挙げられるが、水溶媒中でのプロトン移動反応を取り扱うためには共有結合および水素結合の組み換えを高精度かつ高効率に記述する必要がある。そのためには、量子化学的手法に基づいた MD シミュレーションが不可欠であり、密度汎関数理論 (DFT) により定式化された密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いた MD 計算が凝縮相中での化学反応過程に応用されている[1]。一方、水素原子に関してはゼロ点エネルギー、トンネル効果および核波束の非局在化といった核の量子効果が無視できないため、それらを導入するため、静的な物理量を数値的に厳密に計算する手法として (虚数時間に基づいた) 経路積分 (PI) MD 法[2]が開発され、動的な物理量を近似的に評価する手法として PIMD と類似した半古典的手法であるリングポリマー (RP) MD 法[3]などが開発され、主に経験的力場と組み合わせることによって多体原子系に応用されている。

本研究では、水溶液中でのプロトン移動反応における共有結合の生成・解離、電子分極効果および核の量子効果を第一原理的に記述するため、DFTB 法と PIMD 法および RPMD 法を組み合わせ、解析の出発点として水の水素結合構造およびダイナミクスに応用した。

**【方法】**DFTB 法は DFT に基づく半経験的手法であり、全エネルギーを参照電子密度のまわりで Taylor 展開することにより導出される。本研究では、3 次までの展開に対応する DFTB3[4]を採用した。ここで、DFTB3 の全エネルギーは各原子上の局所的な電荷揺らぎに依存するため、電荷に関する自己無撞着計算を実行することにより解が得られる。したがって、共有結合の生成・解離を高精度で記述することが可能である。

PIMD 法[2]は虚数時間の PI 理論に基づいた手法で、静的な物理量を対象として、有限温度における量子系の統計平均を厳密に取り扱う手法である。ここでは、ボルツマン統計に従う量子的粒子が古典的なリングポリマーに置き換えられ、この古典系の統計平均を MD 計算により求めることにより、本来の量子系の統計平均を数値的に求めることができる。

RPMD 法[3]は量子的な時間相関関数 (TCF) を近似的に計算する手法で、実時間の時間発展を虚数時間の時間発展に見立てて、PIMD と同様に古典的なリングポリマーの時間発展より量子的 TCF を評価する手法である。従来、RPMD の近似は *ad hoc* とみなされていたが、最近量子的 TCF

のPI表示から出発してRPMDの系統的な導出がなされ、その物理的意味が明らかにされた[5].

本研究では、DFTB3のパラメータとして3obw[6]を採用し、室温の水32分子を対象として周期境界条件下で20 psのPIMDおよびRPMD計算(ともにビーズ数32)を実行した。PIMDではLangevin熱浴で温度制御を行い、RPMDではリングポリマーのノーマルモード変数の内部自由度にのみLangevin熱浴による温度制御を行った(thermostatted RPMD[7])。核の量子効果の影響を評価するため、核を古典的粒子として扱う通常のDFTB-MD計算も同じ条件で実行した。

**【結果と考察】**酸素水素(OH)間の動径分布関数(RDF)の計算結果を図1に示す。DFTB-MDと比較して、DFTB-PIMDでは主に水素原子の量子波束の非局在化によって分子内共有結合に由来する1st peakが大幅に広がり、実験結果[8]が再現された。また、DFTB-PIMDでは1st peakの位置が長距離側にわずかにシフトし、核の量子効果により分子内OH間距離が伸長することが明らかになった。この傾向は同位体置換の実験結果[9]とコンシステントである。一方、局所的な水素結合構造に対応する2nd peakに関しては、DFTB-MDとDFTB-PIMDでほぼ同じ結果を示し、いずれも実験結果[8]を良好に再現している。これは、核の量子効果が水素結合構造の動径方向に大きな影響を及ぼさないことを示している。

次に系全体のdipole momentの自己相関関数より求めた線形赤外吸収スペクトルを図2に示す。高振動数側の分子内振動領域に着目すると、核の量子効果によって特に分子内OH伸縮振動モードに対応するピーク(約3000-4000 cm<sup>-1</sup>)が大幅にレッドシフトすることが明らかになった。一方、約1000 cm<sup>-1</sup>以下の分子間振動領域では分子内振動領域と比較して顕著な量子効果は現れない。これはRDFの分子間構造領域の結果(図1)とコンシステントである。

以上より、核の量子効果は主に水の分子内構造や分子内振動運動に影響を及ぼし、分子間の水素結合や分子間振動運動には大きな影響を及ぼさないことが明らかになった。これは、分子内共有結合の組み換えを伴うプロトン移動反応において、核の量子効果が有意な影響を与える可能性を示唆している。本発表では、これらの詳細な解析に加え、水溶液中での酸電離およびプロトン輸送過程のダイナミクスに関する解析結果も報告する予定である。

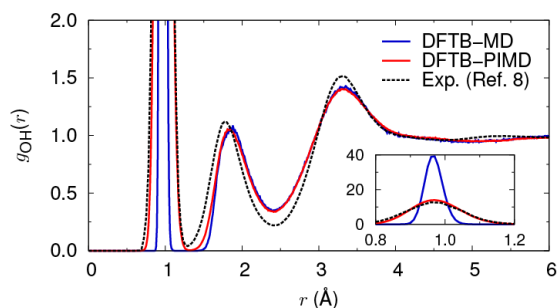


Figure 1. Oxygen-hydrogen radial distribution functions for liquid water. The inset shows the close-up of the first peaks.

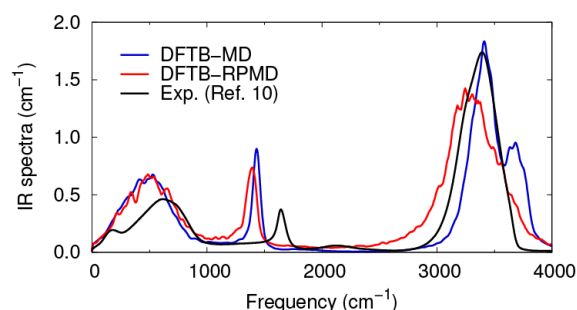


Figure 2. Linear infrared (IR) absorption spectra for liquid water obtained from the dipole-moment autocorrelation functions.

#### 【参考文献】

- [1] H. Nakai, A. W. Sakti, and Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. B* **120**, 217 (2016).
- [2] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation* (Oxford Univ. Press, 2010).
- [3] S. Habershon, D. E. Manolopoulos, T. E. Markland, and T. F. Miller, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 387 (2013).
- [4] M. Gaus, Q. Cui, and M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).
- [5] T. J. H. Hele, M. J. Willatt, A. Muolo, and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* **142**, 191101 (2015).
- [6] P. Goyal, H.-J. Qian, S. Irle, X. Lu, D. Roston, T. Mori, M. Elstner, and Q. Cui, *J. Phys. Chem. B* **118**, 11007 (2014).
- [7] M. Rossi, M. Ceriotti, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **140**, 234116 (2014).
- [8] A. K. Soper, *Chem. Phys.* **258**, 121 (2000).
- [9] A. K. Soper and C. J. Benmore, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 065502 (2008).
- [10] J. E. Bertie and Z. Lan, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996).

イオン液体中における  
一重項酸素  $O_2(^1\Delta_g)$  寿命のカチオンおよびアニオン依存性  
(東工大院・理工) ○石渡 尚也, 吉田 剛, 河合 明雄

Lifetime of singlet oxygen  $O_2(^1\Delta_g)$  in ionic liquids  
and its dependence on cations and anions  
(Tokyo Tech.) ○Naoya Ishiwata, Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai

【序】イオン液体は、構成イオンがイオン対や会合体を形成することで不均一な液体構造を持つと、モル導電率測定などにより示唆されている<sup>1</sup>。カチオンのアルキル側鎖長やアニオンサイズの違いがもたらす、会合の状態など不均一な構造の変化は興味深い。本研究では、ごく小さい分子である一重項酸素  $O_2(^1\Delta_g)$  の以下に示す緩和機構に着目し、イオン液体の不均一な液体構造についての知見を得ることを目指した。溶液中の  $O_2(^1\Delta_g)$  は、溶媒分子と衝突することで溶媒分子の振動モードを励起して失活することが知られている<sup>2</sup>。イオン対などの不均一な液体構造は、この衝突による失活過程に影響を与えると期待される。本研究室ではこれまでに、カチオン、アニオンの異なる多くのイオン液体中において  $O_2(^1\Delta_g)$  寿命が測定されており、カチオンアルキル側鎖の C-H 伸縮振動により  $O_2(^1\Delta_g)$  が失活することやカチオン環部分における失活がアニオン種類により異なることが示唆されている<sup>3</sup>。

本報告ではピリジニウムカチオンを中心に、カチオンアルキル側鎖長やアニオンサイズの異なる様々なイオン液体中で  $O_2(^1\Delta_g)$  を発生させ、そのりん光強度の時間減衰から決定した  $O_2(^1\Delta_g)$  寿命を示す。そして、 $O_2(^1\Delta_g)$  寿命に対するカチオン側鎖長やアニオン種類の影響をもとに、イオン液体の持つ不均一な液体構造について議論する。

【実験】色素 Methylene Blue を用いた光増感反応により、様々なイオン液体中で  $O_2(^1\Delta_g)$  を発生させた。励起光源には、Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を用いた。基底状態  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  への遷移に伴うりん光を近赤外用光電子増倍管により検出し、発光強度の時間変化を観測した。測定は室温、空気飽和条件下で実施した。

使用したイオン液体のカチオン、アニオンの構造を図 1 に示す。アルキル側鎖長の異なる数種類のカチオンを用いて、 $O_2(^1\Delta_g)$  寿命へのアルキル鎖長の影響を調べた。またサイズの異なる 4 種類のアニオンを用いて、イオン対や会合体などの液体構造が与える  $O_2(^1\Delta_g)$  寿命への効果を検証した。

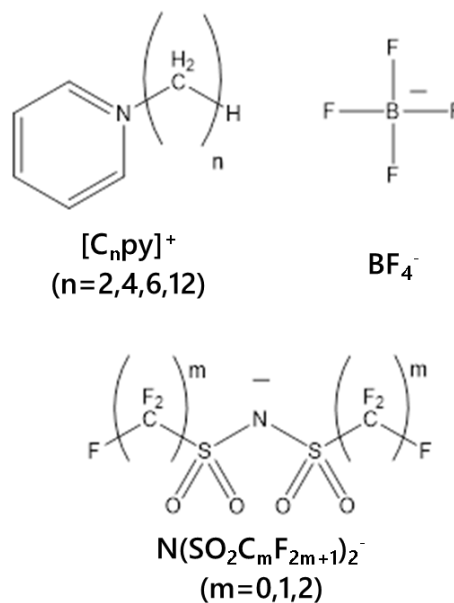


図 1 用いたイオン液体の構造式

【結果と考察】 図2にイオン液体  $[C_n\text{py}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ( $n=2,4,6,12$ ) 中における  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  発光強度の時間変化を示す。信号は  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  の緩和に伴って単一指数関数的に減衰しており、信号の立ち上がりを考慮した double-exponential 式による解析を行うことでイオン液体中における  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  寿命を決定した。

$\text{O}_2(^1\Delta_g)$  寿命は、カチオンのアルキル側鎖が長くなるにつれて減少した。分子性溶媒やイオン液体に対する先行研究より、 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  は溶媒分子の C-H、O-H 結合などへのエネルギー移動により消光されることが知られている。そこで、イオン液体濃度当たりの  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  消光速度定数  $k$  とアルキル側鎖上 C-H 結合数  $2n+1$  との関係調べ、図3に示した。イオン液体濃度当たりの消光速度定数は、C-H 結合数に対し一次の相関を示した。また、プロットの傾きは C-H 結合単位濃度当たりの  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  消光速度定数と考えられ、アニオンの種類によらずおよそ  $400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。この値は分子性溶媒中における値と一致しており、イオン液体中においてはアルキル側鎖上の C-H 結合により  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  が消光されていると結論した。

一方このプロットの切片には、カチオン環上の C-H 結合による消光の寄与が含まれる。アニオンサイズが大きい程切片の値は小さくなっており、イオン対などの不均一な液体構造の影響が表れていると考えられる。当日は、他の環構造を持つイオン液体中における  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  寿命との比較を通じて、アルキル側鎖の C-H 結合による  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  消光速度定数や、アニオン種類に依存した環上 C-H 結合による  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  消光速度定数について議論する。

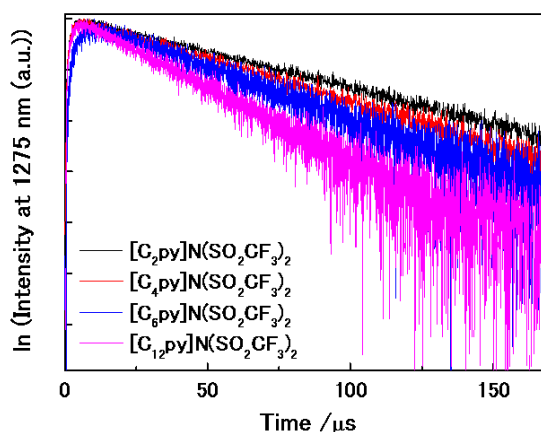


図2 イオン液体中における  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  発光の時間変化とそのアルキル側鎖長依存性

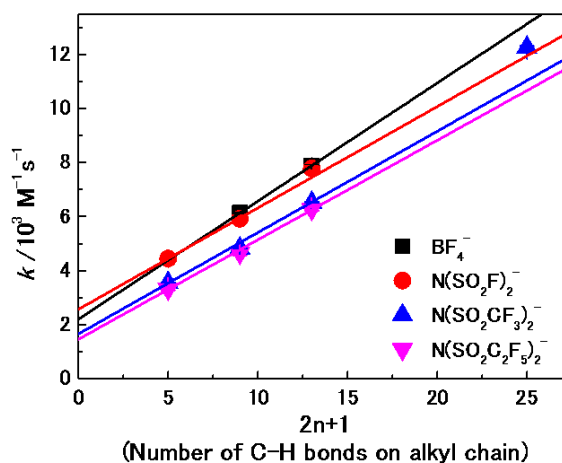


図3  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  消光速度定数  $k$  のアルキル側鎖上 C-H 結合数  $2n+1$  への依存性

- [1] H. Tokuda, et al, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19593-19600 (2006)  
 [2] R. Schmidt, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, 788-794 (1992)  
 [3] T. Yoshida, et al, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6696-6702 (2015)



## 1B09

### イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ の近赤外発光スペクトルのアニオン依存性

(東工大院理工\*, Univ. of Hyderabad\*\*) ○吉田剛\*, 河合明雄\*, Dinesh Khara\*\*,  
Anunay Samanta\*\*

### Near IR luminescence spectra of $O_2(^1\Delta_g)$ in ionic liquids and their dependence on anion components

(Tokyo Tech \*, Univ. of Hyderabad \*\*) ○Tsuyoshi Yoshida\*, Akio Kawai\*,  
Dinesh Khara\*\*, Anunay Samanta\*\*

【序】イオン液体は分子性溶媒と比較して大きな隙間を持ち、これが気体分子などの小さな分子の拡散や溶解に大きく影響すると考えられている。先行研究によるとイオン液体中の気体分子の拡散係数が粘性と比較して異常に大きく、イオン液体中の隙間を気体分子が拡散すると解釈されている。<sup>1</sup>また、イオン液体に対する気体の溶解性はアニオンの体積と相関を示すことが知られており、近年の MD シミュレーションからイオン液体中における気体分子は液体の構成イオンの高極性部位の隙間に存在することが示唆されている。<sup>2-3</sup>イオン液体中における隙間とイオンの構造の関係は気体分子の運動や溶媒和を理解する上で非常に興味深い一方で、液体中における隙間は非常に小さくさらに時間的に構造が揺らぐためその測定は非常に困難である。本研究では、イオン液体中に存在する隙間と構成イオンの関係について調べるため分子サイズが小さく、発光分光測定が可能な分子である  $O_2(^1\Delta_g)$  に注目した。

$O_2(^1\Delta_g)$  は、1270 nm 付近に発光バンドを持ち、そのピーク波数が溶媒和と関係する。1990年代にかけて Rodgers 等により行われた研究から、 $O_2(^1\Delta_g)$  は主に溶質分子とロンドン分散力のみで相互作用し、溶媒の分極率に正の相関を持つソルバトクロミズムを示す事が知られている。<sup>4</sup> 今回の実験では、イオン液体を構成するイオンの体積に注目し、体積が異なる様々なイオンについて、 $O_2(^1\Delta_g)$  発光のピークシフトに対する溶媒効果を調べた。得られた結果をもとに、ピーク波数とイオン液体の自由体積に着目し、イオン液体中の酸素の溶媒和の解釈を試みた。

【実験】各イオン液体中における  $O_2(^1\Delta_g)$  生成は、Methylene Blue による光増感で行なった。 $O_2(^1\Delta_g)$  が基底状態に緩和する際の  $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g$  遷移の発光を分光測定し、発光スペクトルと発光寿命を得た。Fig. 1 に使用したイオン液体のカチオンやアニオンの構造を示す。溶媒のカチオンにはメチレン側鎖長の異なる  $[C_n\text{mim}]^+$ ,  $[\text{Mor}_{1,n}]^+$  を使い、カチオンの側鎖長による効果を調べた。アニオンには  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , フルオロアルキルアミド系など、体積の大きく異なるイオン分子を使用した。

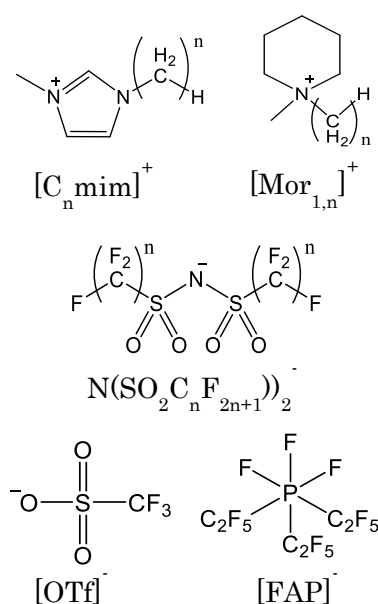


Fig 1. Structures of ionic liquids.

【結果】 Figure 2 に[Mor<sub>1,4</sub>]N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中における発光スペクトルを示す。発光バンドは、線型がほぼ Lorentz 関数でフィットでき、そのピークが 7852 cm<sup>-1</sup>であった。これらの特徴から、観測した発光が a <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>→X <sup>3</sup>Σ<sub>g</sub> 遷移によると帰属した。同様の観測をさまざまなイオン液体中で行い、各液体中の発光ピークを決定した。先行研究によれば、有機溶媒中における O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)は溶媒の分散力により溶媒和され、発光スペクトルのピーク波数と溶媒の屈折率の間に相関がある<sup>4</sup>。

Figure 3 に有機溶媒およびイオン液体中における O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の発光ピーク波数の屈折率依存性を示す。横軸の(n<sup>2</sup>-1)/(n<sup>2</sup>+2)は溶媒の分極率を表している。有機溶媒中では、O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の発光ピーク波数が溶媒の分極率に対して一次の相関を示すが、イオン液体を溶媒とした場合、分極率に対する依存性は見られなかった。

【考察】 本研究で、O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の発光ピーク波数の屈折率依存性が、有機溶媒とイオン液体で異なることが明らかになった。従って、イオン液体中の溶媒和環境は、有機溶媒中と大きく異なることが推察される。発光スペクトルの溶媒和によるピーク波数シフトは、溶媒の分散力の他に、CT 相互作用にも依存する可能性がある。そこで、構成イオンの持つ電子親和力、イオン化エネルギー、体積など、複数のパラメータに対するピーク波数の相関を調べた。

O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の発光ピーク波数は、イオン液体を構成するカチオンの側鎖長の違いによる体積の変化、電子親和力、アニオンのイオン化エネルギーなどの因子に対し、影響をほとんど受けていないことがわかった。一方、アニオンの体積の増加に対して発光ピーク波数が減少するという相関が見られた。このことは、イオン液体中における O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の溶媒和がアニオンの体積の増加によって弱くなることを示している。発表では、O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の発光スペクトルの発光ピークシフトをもとに、イオン液体中における O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)の溶媒和をイオン液体の自由体積にもとづき議論する。

#### 【参考文献】

1. David Morgan et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 4815-4823 **44** (2005)
2. Jessica L. Anderson et al. *Acc. Chem. Res.* **40** 1208-1216 (2007)
3. Marco Klahn, Abirami Sduraman, *J. Phys. Chem. B.* **119** 10066-10078 (2015)
4. Jurina M. Wessels and Michael A. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **99**, 17586-17592 (1995)

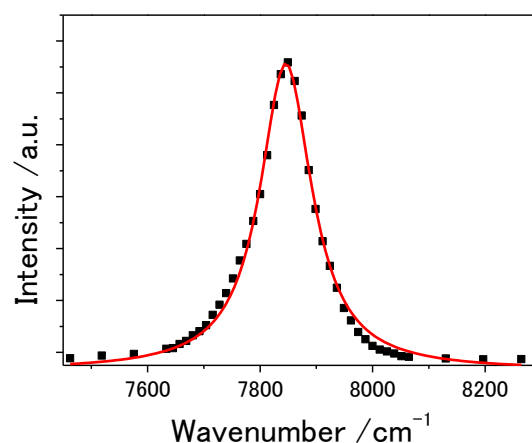


Fig. 2 The dispersed NIR emission spectrum of O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) a-X transition in [Mor<sub>1,4</sub>] N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

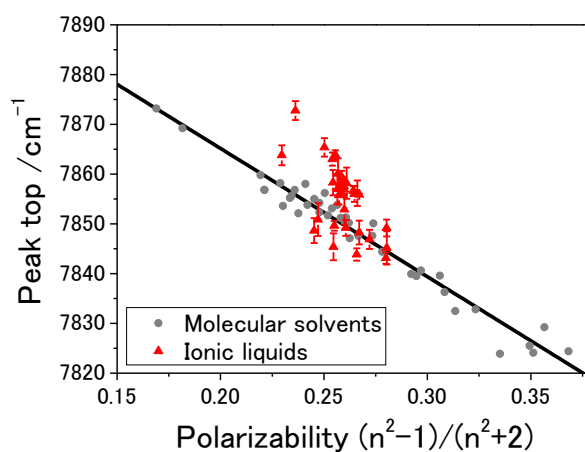


Fig. 3 The peak wavenumber of O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) NIR luminescence vs. polarizability of solvents.



## 1B10

ポリエチレングリコール酸素原子へのカチオン配位による電子状態の変化

(近大院総合理工) ○上野那美, 若林知成, 森澤勇介

### Variation in electronic states of poly (ethylen glycol) by an interaction from cation on oxygen atoms.

(Kindai Univ, Graduatedschool of Science and Engineering)

○Nami Ueno, Tomonari Wakabayashi, Yusuke Morisawa

【序文】近年、Li-ion 電池や Na-ion 電池への注目が増しており、それに伴い高安定性や高伝導性といった高機能化が求められている。そのためこれらの分野では盛んに物性研究が行われており、安定性の面ではポリマー電解質が注目されている。ポリマー電解質では主に良溶解性を示すポリエーテル類、特にポリエチレンオキサイド(PEO, またはポリエチレングリコール PEG) が用いられてきた。PEO は  $\text{Li}^+$  と錯体を形成することが知られており、これまでも伝導性の向上や錯体の構造について研究が行われてきた。IR 測定や DSC 測定により伝導性についての研究が広く行われ、PEO-Li 塩が固化することで著しくイオン電導度を下げるといことが知られている。解決策として低分子量の可塑剤を用いることや PEO-Li 塩の組成を変えることが行われている。一方、これらの物性の基礎となる電子状態については研究が行われてきていない。これは PEO が単結合で構成される高分子であるため、その電子遷移は遠紫外領域 (FUV, 140-200nm) に存在し、許容電子遷移のフルスケールのスペクトルをとることが難しいからである。我々は減衰全反射遠紫外分光法 (ATR-FUV 法) を用いることでこの領域に見られる凝縮相の許容電子遷移を簡便に測定することを可能とした。これまでに PEG(PEO の低分子量グレード) の電子状態について量子化学計算との比較による帰属を報告している。PEG は酸素分子の n 軌道から Rydberg 軌道(Ryd 軌道) への遷移が観測され、それぞれ 152nm が  $n(\text{OH})-3s\text{Ryd}$  遷移, 162nm が  $n(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-3s\text{Ryd}$  遷移, 173nm が  $n(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-3p\text{Ryd}$  遷移であると帰属した。また、 $n(\text{CH}_2\text{OCH}_2)-3p\text{Ryd}$  遷移(173nm)が PEG の構造に対して敏感に変化することも量子化学計算により明らかとなった。つまり、PEG はヘリックス構造 (O-C, C-C, C-O に対して trans-gauche-trans) をとることで 173nm の遷移強度が all-trans 構造をとるより大きくなることがわかった。本発表では液体の PEG-Li 塩の電子状態について ATR-FUV 法を用いて測定し、これまでの研究結果と比較して錯体形成によって電子遷移がどのような影響を受けるか報告する。また実験結果と量子化学計算を比較し、帰属を完成する。これらの結果と IR 測定の結果から錯体の構造について検討する。

【実験】本研究では高分子として PEG400(Mw=400、液体)を、Li 塩として  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  の 4 種類を用いた。試料は PEG と Li 塩を混合し、90°C で加熱しながら 2 時間攪拌し、溶解させた。試料は[酸素:Li]比=[PEG の酸素原子(繰り返し単位基準)]/[Li 塩]で計算し、 $\text{LiNO}_3$  と  $\text{LiBF}_4$  は[酸素:Li]比= 10, 15, 20, 25 で、 $\text{LiClO}_4$  と  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  は[酸素:Li]比=10 で調整した。これらのサンプルを ATR-FUV, ATR-IR で観測した。ATR-FUV では、KV-2000 (光源;D2 ランプ, 検出器;フォトマル, 光路長;波長相当) を用いて測定波長 140- 300nm で測定し、乾燥した IRE の反射強度  $I_0$  と試料に接触させた時の反射強度を  $I_s$  として、 $\text{ATR-abs} = -\log(I_s/I_0)$  によりスペクトルを得た。解析を行った。同一の試料を用いて IR 測定を  $4000-500\text{cm}^{-1}$  の範囲で行った。IR 測定の結果からどのような相互作用変化を受けているのか考察し、電子状態変化の要因を推測した。また、これらの結果を量子化学計算と比較し、検討した。ここで量子化学計算は時間依存型密度汎用関数(TD-DFT)を用い、関数には CAM-B3LYP, 基底関数には 6-311++g(2d,p)で実行した。

【結果と考察】 Fig1 の結果から PEG に電解質を溶解させることで FUV 領域にみられる PEG のスペクトルが大きく変化することが分かった。PEG では 162nm 帯が最大の ATR-abs を示した。Li 塩溶媒では 152nm が最大吸光度となり、162nm,173nm が大きく減少するという傾向がすべての溶液で観測された。一方この吸収バンド強度の絶対値は Li 塩によって異なった。またこの領域では LiNO<sub>3</sub> のみがアニオンの吸収 (200nm,  $\pi-\pi^*$ ) が確認できた。電子スペクトルが大きく変わったことは PEG-Li 錯体の形成によるものと考えられる。

次に LiBF<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub> に関して ATR-FUV スペクトルの濃度依存性を測定した。Fig2, Fig3 に示したように、全ての溶液において添加量の増加に対して ATR-FUV スペクトルの強度が減少した。また、173nm 付近のピークが短波長にシフトするということが観測された。LiNO<sub>3</sub> で変化の大きい [酸素:Li] 比 10, 15 での変化を調べるために、[酸素:Li] 比を 1 間隔で測定を行った結果を Fig2 に示した。このスペクトルから [酸素:Li] 比 13 と 14 の間で PEG の強度が急激に減少し、アニオンの強度が増加することが観測された。これらの結果からこの濃度で PEG-LiNO<sub>3</sub> 錯体で何らかの変化が起きていると考えられる。電子状態の変化から濃度依存性に不連続点があるということが今回はじめてわかった。この原因の候補としてはイオン形態の変化、例えばコンタクトイオンペアと溶媒和イオンの間の転移やそもそも LiNO<sub>3</sub> の電離度が変化するという 2 つの可能性を考えている。

ここで錯体の構造がどのように変化しているのかを確かめるために IR 測定を行った。Fig3 に示すように濃度、アニオン種の種類に対して振動構造の変化が観測された。この範囲では PEG の構造 (trance, gauche) に対して敏感な遷移である。このことから Li 塩の添加により溶液中で主な構造である all-trance 構造からヘリックス構造へと変化していることが分かる。

またこれらの結果と量子科学計算の結果を比較し、実験値より良い一致が見られるものを求めた。

発表では Li 塩-PEG 溶液に用いる PEG を様々な分子量 (重合度の異なる PEG) で調整した試料について、電子状態の分子量依存性も併せて報告を行う。

#### 【参考文献】

1. L.R.A.K. Bandara, M.A.K.L. Dissanayake, B.-E. Mellander, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1447-1451
2. J. Wang, H. Zhang, H. Zheng, X. Xuan, *Chemical Physics*, 2006, **325**, 538-544
3. 上野那美, 森澤勇介, 日本化学会第 96 春季年会, 2016

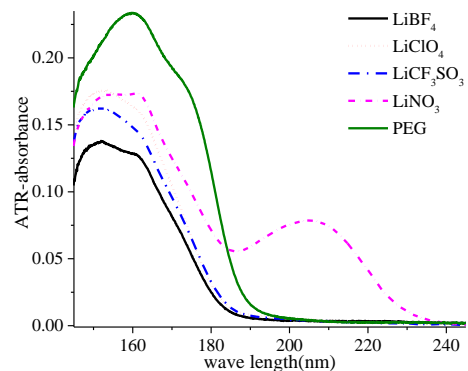


Fig1. PEG-ATR-absorbance  
(LiNO<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

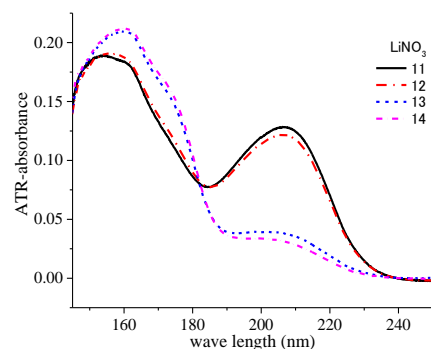


Fig2. LiNO<sub>3</sub>-PEG 溶液における  
ATR-FUV スペクトル

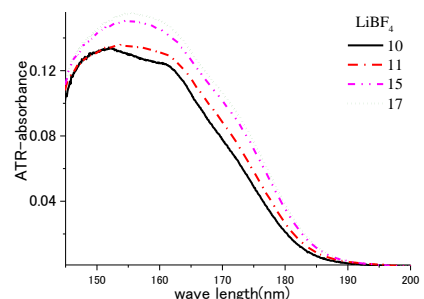


Fig3. LiBF<sub>4</sub>-PEG 溶液の  
ATR-FUV スペクトル

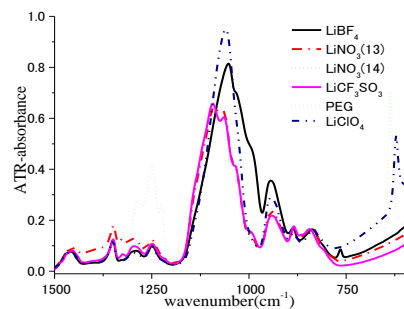


Fig4. Li-PEG の赤外振動  
(指紋領域)