

# 3P021

## Ar-DCN 分子錯体の $j = 2-1$ 内部回転遷移のミリ波ジェット分光

(九大院理) ○渡部玲於、田中桂一、原田賢介

Millimeter-wave spectroscopy of the  $j = 2-1$  internal rotation band of the Ar-DCN complex

R.Watanabe, K. Tanaka, and K. Harada (Faculty of Science, Kyushu University)

The  $j = 2 - 1$  internal rotation hot band of the Ar-DCN complex has been measured by millimeter-wave spectroscopy combined with supersonic jet expansion technique. The  $\Delta_2 \leftarrow \Sigma_1$ ,  $\Delta_2 \leftarrow \Pi_1$ ,  $\Pi_2 \leftarrow \Pi_1$ , and  $\Sigma_2 \leftarrow \Pi_1$  transitions have been observed and analyzed using the effective intermolecular potential. The potential depth on the minimum energy path (MEP) of Ar-DCN is  $6 \text{ cm}^{-1}$  deeper than that of Ar-HCN. The empirical potential on MEP is  $60 \text{ cm}^{-1}$  deeper than the intermolecular potential reported by CCSD(T) ab initio calculation.

### 【序論】

Ar-DCN は結合エネルギー  $149 \text{ cm}^{-1}$  で分子間結合した分子錯体で、結合が弱いため図 1 のように DCN 分子は錯体中で内部回転運動している。DCN の内部回転角運動量量子数を  $j$  とする。図 2 に Ar-DCN の内部回転準位を示す。ここで DCN の内部回転角運動量  $j$  の分子間軸方向成分  $k = 0, \pm 1, \pm 2$  の内部回転準位を  $\Sigma_j, \Pi_j, \Delta_j$  と表記する。図 2 に矢印で示す内部回転遷移のうち基本音  $j = 1 \leftarrow 0$  のスペクトルはすでに観測されており、 $\Sigma_1$  と  $\Pi_1$  のエネルギー準位はそれぞれ  $189 \text{ GHz}$ 、 $195 \text{ GHz}$  と決定されている。本研究では  $j = 2 \leftarrow 1$  ホットバンドをミリ波ジェット分光法により観測し、基本音とホットバンドを同時解析して effective な分子間ポテンシャルを決定し、 $j = 2$  内部回転準位の運動状態を明らかにしたので報告する。

### 【実験】

$\text{D}_2\text{SO}_4$  と  $\text{NaCN}$  より DCN を合成し測定に用いた。DCN を 2%Ar 中に混ぜたものをサンプルとして用い、ジェットノズルより押圧 7 気圧で噴出させてジェット冷却し、Ar-DCN 分子錯体を生成させた。多重反射光学系を用いてミリ波をジェット中で 10 往復させ Ar-DCN の吸収スペクトルを観測した。ミリ波の光源には BWO(後進行波管)もしくはガン発振器と倍周器を

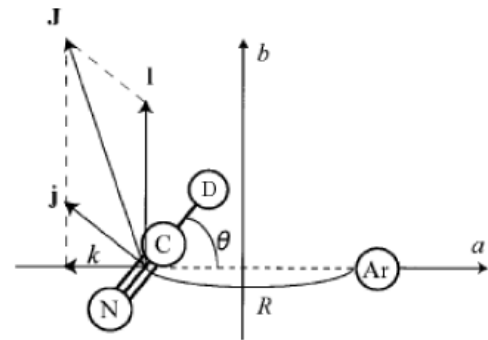


図 1. Ar-DCN の内部回転

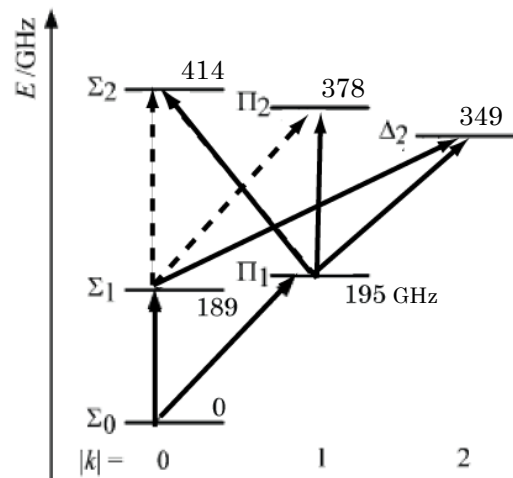


図 2. Ar-DCN の内部回転遷移  
(実線は帰属済み、点線は未帰属の遷移)

組み合わせたものを用い、それぞれ BWO では 150GHz から 170GHz の領域を、ガン発振器の倍波では 179GHz から 181GHz の領域を測定した。積算回数は広領域を測定する時は 10 回、精密測定では 40 回とした。BWO による測定によって得られたスペクトルのうち一本を図 3 に示した。この遷移は  $\Delta_2^e \leftarrow \Pi_1^e$  の  $J=2 \leftarrow 1$  の遷移である。S/N は 13.75、線幅は 209MHz であった。

### 【結果】

今回の測定では  $\Delta_2^e \leftarrow \Sigma_1^e$  の R ブランチ 5 本、P ブランチ 3 本、 $\Delta_2^f \leftarrow \Sigma_1^e$  の Q ブランチ 4 本、 $\Delta_2^e \leftarrow \Pi_1^e$  の R ブランチ 5 本、 $\Delta_2^f \leftarrow \Pi_1^e$  の R ブランチ 4 本、 $\Pi_2^f \leftarrow \Pi_1^e$  の Q ブランチ 6 本、 $\Sigma_2^e \leftarrow \Pi_1^e$  の P ブランチ 1 本を帰属した。図 3 に示す  $j=2 \leftarrow 1$  遷移のうち今回帰属した遷移を実線、未帰属の遷移を点線で示した。

解析には次のハミルトニアンを用いた。

$$H = bj^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}(J-j)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R, \theta)$$

ここで  $b$  は DCN の回転定数、 $\mu$  は換算質量である。ポテンシャル  $V(R, \theta)$  にはボルン-マイヤーポテンシャルと遠距離漸近展開項を Tang-Toennies ダンピング関数で結合した以下のようなポテンシャルを用いた。

$$V(R, \theta) = e^{D(\theta) - B(\theta)R} - f_6 \frac{c_6(\theta)}{R^6} - f_7 \frac{c_7(\theta)}{R^7} - f_8 \frac{c_8(\theta)}{R^8}$$

$d_0, d_1, d_2, d_3, d_4, b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, \alpha_{60}, \alpha_{62}, \alpha_{71}, \alpha_{73}$  の 14 個のパラメータで  $j=1 \leftarrow 0, j=2 \leftarrow 1$  のすべての観測スペクトルを標準偏差 0.576MHz でフィットすることができた。図 4 にポテンシャルの等高線図、図 5 にポテンシャル極小を通る内部回転経路(MEP)におけるポテンシャルの高さを示す。今回得られた Ar-DCN のポテンシャルは Ar-HCN のポテンシャル<sup>2,3)</sup>より  $6\text{cm}^{-1}$  低く  $\theta$  依存性は良く一致している。また Ab initio 計算のポテンシャルより  $60\text{cm}^{-1}$  ほど低い。

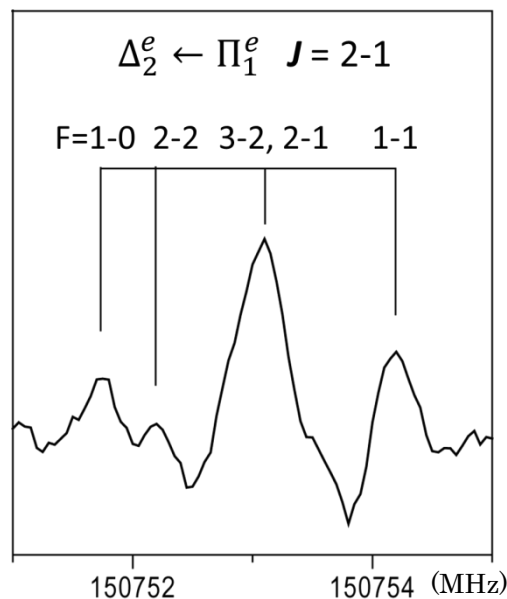


図 3. ArDCN の観測スペクトル

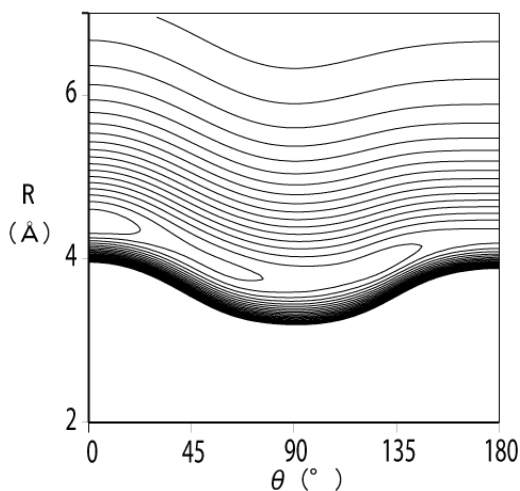


図 4. Ar-DCN のポテンシャル等高線図

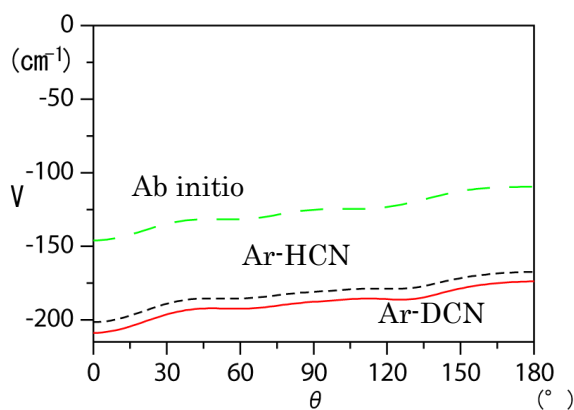


図 5. Ar-DCN の MEP 上のポテンシャル

- 1) Tanaka et al., J. Chem. Phys. **113**, 1524 (2000).
- 2) A. Mizoguchi et al., J. Mol. Spectrosc., **222** (2003), 74-85.
- 3) K. Uemura et al, J. Chem. Phys., **104** (1996), 9748.

3P022

Rg-CO (Rg = He, Ne, Ar, Kr) クラスターの 3 次元分子間相互作用  
ポテンシャル曲面 II

(群馬大院理工<sup>1)</sup>, 国立交通大学(台湾)<sup>2)</sup>) ○大月 康平<sup>1)</sup>, 遠藤 泰樹<sup>2)</sup>, 住吉 吉英<sup>1)</sup>

Three-dimensional intermolecular potential energy surfaces of  
Rg-CO (Rg = He, Ne, Ar, Kr) II

(Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.<sup>1)</sup>, National Chiao Tung Univ.<sup>2)</sup>)

○OHTSUKI, Kohei<sup>1)</sup>; ENDO, Yasuki<sup>2)</sup>; SUMIYOSHI, Yoshihiro<sup>1)</sup>

**【序】** 希ガス原子と CO から成るクラスターは、等方的な分子間力に支配されており、その特異な分子間振動ダイナミクスに興味をもたれてきた[1]。これまでにマイクロ波及び赤外分光法による分光研究が数多く行われ、豊富な分光データが得られている[1]。しかしながら、これまでに観測されたスペクトルには、大振幅振動の影響が複雑な形で現れており、通常の摂動近似に基づくハミルトニアンでは、測定精度で観測周波数を再現することは困難であった。我々は *ab initio* 計算を併用し、分子間振動と CO 伸縮振動の全ての運動の自由度を考慮した解析によって、これまでに報告された全ての分光データを同時に実験精度内で再現できること、更にその解析から精密な分子間相互作用曲面を決定できる事などを示してきた[2,3]。その手法を Rg-CO (Rg = He, Ne, Ar, Kr) の 4 種類の系に適用し、分子間相互作用に関する系統的な研究を行った。

**【解析】** 解析に用いたハミルトニアンは、クラスター全体の回転、Rg と CO の分子間伸縮振動、CO 伸縮振動、及びクラスター内の CO の回転の全自由度を考慮した自由回転子モデルである。ハミルトニアンの式、展開に用いた基底関数および DVR(Discrete Variable Representation) 法による固有値計算の詳細は省略する[2]。Rg-CO の分子間相互作用ポテンシャル曲面  $V(R, q, \theta)$  は、近距離の反発項

$$V^{sh}(R, q, \theta) = G(R, q, \theta) \exp[B(q, \theta)R] \quad (1)$$

および遠距離項

$$V^{as}(R, q, \theta) = \sum_{\alpha=6}^8 \sum_{l=0}^{l_{max}} f^{\alpha}(|B(q, \theta)R|) \frac{C_{\alpha}^l(q)}{R^{\alpha}} P_l(\cos \theta) \quad (2)$$

の和で近似した[4]。R, q,  $\theta$  はヤコビ座標の変数で、それぞれ Rg と CO の重心間距離、CO の平衡核間距離  $r_e$  (1.1283 Å) からの変位 ( $q = r - r_e$ ) 及び錯体軸と CO 軸の成す角である。但し、Rg...OC 構造を  $\theta = 0^\circ$  と定義した。(2)式の  $f^{\alpha}(|B(q, \theta)R|)$  は、結合距離 R が小さい領域で漸近的にゼロに収斂する関数である[5]。(1)式中の各パラメータの角度依存性は、ルジャンドル級数展開により、

$$B(q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{max}} b^l(q) P_l(\cos \theta) \quad (3)$$

$$G(R, q, \theta) = \sum_{l=0}^{l_{max}} [g_0^l(q) + g_1^l(q)R + g_2^l(q)R^2/2] P_l(\cos \theta) \quad (4)$$

と表し、更に各展開係数  $C_{\alpha}^l(q), b^l(q), g_0^l(q), g_1^l(q), g_2^l(q)$  の q 依存性は、テーラー展開の 2 次の項までで近似した。これらの展開係数をパラメータとして、観測値を再現するように最小二乗法によりポテンシャル曲面を決定した。

最小二乗解析には *ab initio* 計算を併用した。電子相関をあらわに考慮した CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z レベルの計算 (Kr 原子については aug-cc-pVQZ) を、 $3.1 \leq R \leq 20.0$  Å、 $1.00 \leq r \leq 1.35$  Å、 $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  ( $15^\circ$  step) の範囲で行った。それらのデータを上述のモデル関数で表し、実験データの最小二乗解析の初期値として用いた。

解析に用いた遷移はそれぞれのクラスターについて、He-CO は約 50 本、Kr-CO は約 200 本、Ne-CO は約 300 本、Ar-CO は約 1100 本であった。異なる分光データは以下のように取

り扱った。最も精度の高いマイクロ波のデータを重み 1 とし、赤外分光のデータはスペクトル線幅の比の 2 乗に反比例した重みを与えた。分子間相互作用ポテンシャルに関するパラメータを最適化し、実験誤差以内で実験データを再現することが出来た。

**【結果】** 決定したポテンシャル曲面を図 1 に示す(等高線)。全てのクラスターで、 $\theta = 90^\circ$ の構造が最安定である[6]。また、図 1 の中には、それぞれのクラスターの零点振動における波動関数の存在確率も示した。軽い Rg 原子ほど、存在確率が R、 $\theta$  方向に大きく広がっていることがわかる。特に、He と Ne 原子ではその傾向が顕著であり、零点振動においても、 $\theta = 0^\circ$  から  $90^\circ$  まで大振幅振動していることが、今回の解析で明らかになった。

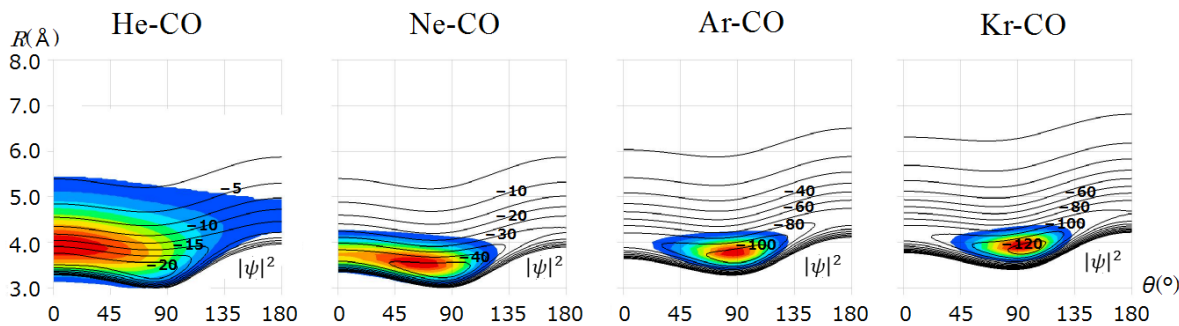


図 1 分子間振動波動関数の存在確率  $|\psi|^2$  ( $v = 0, j = 0$ , 最大値の 10% まで表示)

最安定構造( $\theta = 90^\circ$ )における分子間相互作用の CO 結合距離依存性( $q$  依存性)を図 2 に示す。全ての Rg-CO クラスターで、 $q$  の増大に伴って引力相互作用が大きくなることがわかった。この性質は、CO の双極子モーメントの  $q$  依存性では説明できず、CO の第一電子励起状態と基底状態のエネルギー差の  $q$  依存性として説明できる。これは、Rg と CO の分子間相互作用が、分散力に支配されているとする解釈と矛盾しない。

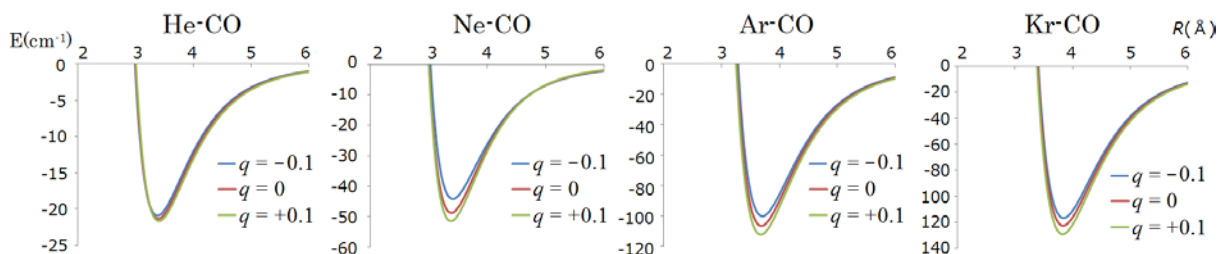


図 2 分子間相互作用の CO 結合距離依存性 ( $\theta = 90^\circ$ )

マイクロ波分光では、Rg- $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  の同位体における純回転遷移も測定されており、 $^{17}\text{O}$  の核四重極子による超微細分裂が観測されている[6,7]。その分裂幅は 4 種類の Rg- $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  (Rg = He, Ne, Ar, Kr) で大きく異なっている。これは大振幅振動の違いとして、今回決定した 3 次元分子間相互作用ポテンシャル曲面を用いることで、すべて測定誤差内で再現することができた。

## 【文献】

- [1] M. Havenith and G. W. Schwaab, *Z. Phys. Chem.*, **219**, 1053(2005).
- [2] Y. Sumiyoshi and Y. Endo, *J. Chem. Phys.*, **142**, 024314(2015).
- [3] 大月康平, 遠藤泰樹, 住吉吉英, 日本化学会 第 96 春季年会 講演番号 2E6-26(2016).
- [4] R. R. Toczyłowski and S. M. Cybulski, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4604 (2000).
- [5] K. T. Tang and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **80**, 3726 (1984).
- [6] K. A. Walker, T. Ogata, W. Jaeger, and M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7519 (1997).
- [7] T. Ogata, W. Jaeger, I. Ozier, and M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.*, **98**, 9399(1993).

3P023

## アンモニウム系イオン液体カチオンの疎水性/親水性と水溶液中における凝集状態の評価

(千葉大院・融合科学<sup>1</sup>, ブリティッシュコロンビア大学・理学<sup>2</sup>)

○米永 一輝<sup>1</sup>, 二田 郁子<sup>1</sup>, 西川 恵子<sup>1</sup>, 古賀 精方<sup>2</sup>, 森田 剛<sup>1</sup>

Hydrophobicity/hydrophilicity of cation of ammonium-based ionic liquid and its aggregation state in aqueous solution

(Chiba Univ.<sup>1</sup>, The University of British Columbia<sup>2</sup>)

○Kazuki Yonenaga,<sup>1</sup> Ayako Nitta,<sup>1</sup> Keiko Nishikawa,<sup>1</sup> Yoshikata Koga,<sup>2</sup> and Takeshi Morita<sup>1</sup>

**【序】** イオン液体の構成イオンは疎水的、親水的な部分を併せ持ち、イオン液体の特異的な性質を理解する上で重要な特徴である。本研究では微分的熱力学手法(1-propanol(1P) probing 法[1])により、溶質が水の構造に与える影響という観点から典型的なアンモニウム系イオン液体構成カチオンである tetrabutylammonium cation( $[N_{4,4,4,4}]^+$ ; Fig. 1)の疎水性/親水性度を定量化した。側鎖のアルキル鎖がメチル基、エチル基であるカチオンと比較して、側鎖の構造がそのイオンの疎水性/親水性度にどのように寄与しているのか議論する。



Fig. 1 Chemical structure of tetrabutylammonium cation.

1P-probing 法は微分的水溶液熱力学を用いた先行研究によって得られた知見を基にしている。1P-溶質(S)- $H_2O$  の3成分系において1PのGibbsエネルギーのエンタルピーに関する3次微分量( $H_{1P}^E$ )を求めたとき、その挙動は溶質(S)の有無またはその種類(疎水的 or 親水的)によって変化する。この微分量の挙動変化からサンプルの疎水性/親水性を定量的に評価できる。本研究ではサンプルとして tetrabutylammonium chloride ( $[N_{4,4,4,4}]Cl$ )を選択し、最終的にカチオンのみの疎水性/親水性を評価した。

また同様の先行研究から、中心元素の異なる類似構造イオンである tetrabutylphosphonium cation( $[P_{4,4,4,4}]^+$ )では希薄水溶液において凝集の兆候が見られた[2]。そこで水溶液中における $[N_{4,4,4,4}]^+$ の凝集状態についても小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、評価をした。それらの結果を踏まえて、両者の違いについても議論する。

**【実験】** 等温滴下型熱量計を用いて、水または $[N_{4,4,4,4}]Cl$ 水溶液に少量の1Pを添加したときの25°Cにおける熱量変化を観測し、Gibbsエネルギーの2次微分量である1Pの過剰部分モルエンタルピー( $H_{1P}^E$ )を直接測定した(Fig. 2)。

また SAXS 測定は、放射光共同利用施設 Photon Factory: BL-6A で行った。モル分率 0.0-0.098 の範囲における $[N_{4,4,4,4}]Cl$ 水溶液の測定を行い、散乱プロファイルを得た。

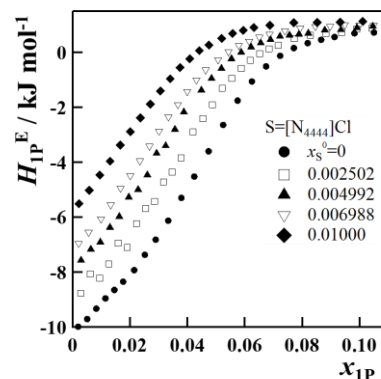


Fig. 2 Excess partial molar enthalpy,  $H_{1P}^E$ , in 1P-S- $H_2O$  system at 25 °C.

**【結果・考察】**2次微分量  $H_{IP}^E$  の結果を 1P 濃度でさらに微分することで 3次微分量  $H_{IPIP}^E$  を求めた。 $[N_{4,4,4,4}]Cl$  の添加による 3次微分量  $H_{IPIP}^E$  の挙動の変化から、その疎水性/親水性の寄与を求めた。 $Cl^-$  の寄与を差し引くことで、 $[N_{4,4,4,4}]^+$  のみの疎水性/親水性度を定量評価した。これを疎水性/親水性度の 2D マップとして表したものが Fig. 3 である。Fig. 3 にはいくつかの典型イオン液体構成カチオンや類似構造イオンの結果についても載せてある[2, 3]。結果、 $[N_{4,4,4,4}]^+$  は  $[P_{4,4,4,4}]^+$  のように大きな疎水性/親水性を合わせ持つ両親媒性であることがわかった。一般的なイオンは原点周りに点在することが多いのに対し、イオン液体構成イオンは Fig.3 のように疎水性/親水性の寄与が共に大きな両親媒性を持っていることがわかる。これはイオン液体の特徴的な性質であるといえる。また、アルキル鎖長の短い  $[N_{1,1,1,1}]^+$  や  $[N_{2,2,2,2}]^+$  に比べ、 $[N_{4,4,4,4}]^+$  では親水性、特に疎水性度の増加が顕著であった。 $[N_{1,1,1,1}]^+$  や  $[N_{2,2,2,2}]^+$  では電気陰性度の大きい N 原子の影響により、それに隣接した、もしくは近傍のアルキル水素が多少分極するためにアルキル鎖が親水的に働く[4, 5]。一方で  $[N_{4,4,4,4}]^+$  では N 原子から離れたアルキル水素がその影響をほとんど受けず、側鎖が疎水的に働くと考えられる。

また SAXS 測定の結果から  $[N_{4,4,4,4}]Cl$  水溶液において、モル分率が 0.0089 以上の濃度で小角部に散乱強度の立ち上がりが見られた。このことから、この濃度付近から溶質の凝集がはじまると考えられる。同様の実験で、 $[P_{4,4,4,4}]Cl$  水溶液においても同濃度付近で小角部に立ち上がりが観測されたが、その立ち上がりの度合いは  $[N_{4,4,4,4}]Cl$  以上であった。これは  $[P_{4,4,4,4}]^+$  の方が  $[N_{4,4,4,4}]^+$  より凝集しやすいことを示唆しており、1P-probing 法の結果から得られた両者の疎水性度の違いと一致する。この凝集現象に関して、より深い知見を得るために界面測定など多角的な手法を用いて議論していく。

### 【参考文献】

- [1] Y. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 14548–14565.
- [2] T. Morita, K. Miki, A. Nitta, H. Ohgi and P. Westh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 22170–22178.
- [3] Y. Koga, *J. Mol. Liq.*, 2015, **205**, 31–36.
- [4] Y. Koga, P. Westh, K. Nishikawa, and S. Subramanian, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 2995–3002.
- [5] Y. Koga, F. Sebe, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 877–883.

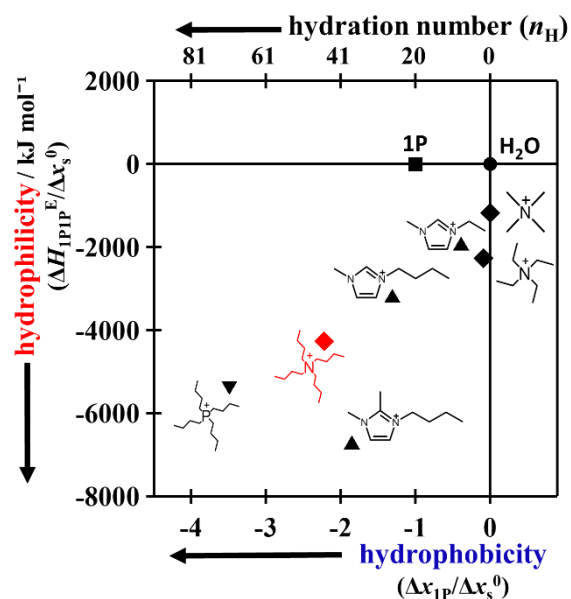


Fig. 3 2D map of hydrophobicity/hydrophilicity for some cations[2,3].  $[N_{4,4,4,4}]^+$  is shown in red symbol.

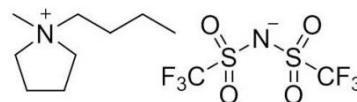
NMR を用いた脂環式イオン液体[Pyrr<sub>1,4</sub>][NTf<sub>2</sub>]の相挙動とイオンダイナミクス

(千葉大院・融合) ○小口聡, 藤井幸造, 森田剛, 西川恵子

NMR study of ions dynamics and phase behavior of a pyrrolidinium-based ionic liquid  
[Pyrr<sub>1,4</sub>][NTf<sub>2</sub>]

(Chiba Univ.)○Satoshi Koguchi, Kozo Fuji, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【序】イオン液体は 100°C以下で液体状態の塩であり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性など、従来の分子性液体には見られないユニークな性質をもつ。特に、熱物性や相挙動などについては構成イオンの柔軟性や大きさ・形状が大きく影響することが明らかになっている。<sup>[1]</sup> 本研究では図 1 に示す脂環式イオン液体 N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([Pyrr<sub>1,4</sub>][NTf<sub>2</sub>])を対象試料として、液体から固体状態までの相挙動と各イオンのダイナミクスを解明することを目的とする。

図 1 [Pyrr<sub>1,4</sub>][NTf<sub>2</sub>]の構造

【実験】対象試料である[Pyrr<sub>1,4</sub>][NTf<sub>2</sub>]の熱的相挙動を、当研究室自作の熱量計を用い、温度範囲 193-303 K で測定した。NMR 測定では、プロトン共鳴周波数 25MHz の NMR 装置 (MU25(JEOL)) を用いて <sup>1</sup>H と <sup>19</sup>F の二種類の核種に対して分子全体の平均の縦緩和時間 ( $T_1$ ) と横緩和時間 ( $T_2$ ) を測定した。H 原子はカチオンのみに、F 原子はアニオンのみに含まれているため分子中のカチオンとアニオンの運動情報を個別に取り出すことが可能である。また、カチオンの局所的な運動性を観察するために、プロトン共鳴周波数 400MHz の NMR 装置 (ECX400(JEOL)) を用い、<sup>13</sup>C の  $T_1$  を観測した。

## 【結果と考察】

## ・熱測定

図 2 に昇温・降温速度が 0.5 mK s<sup>-1</sup> の熱量測定の結果を示す。降温過程では結晶化せず、約 198 K で昇温過程において冷結晶化した。このことから、昇温によって生じる熱ゆらぎが結晶化の駆動力になっていることがわかる。

昇温過程 223 K において比較的小さくブロードな発熱のピークが観測されたことから二つの結晶相が存在し、固相-固相変化が起こることがわかった。温度が低い相からそれぞれ、Crystal  $\alpha$ 、Crystal  $\beta$  と名付ける。

図 3 に掃引速度の違いによる熱量トレースの変化を示す。なお、熱量トレースは掃引速度によって規格化している。掃引速度が速くなるに連れて結晶化ピークが高温側

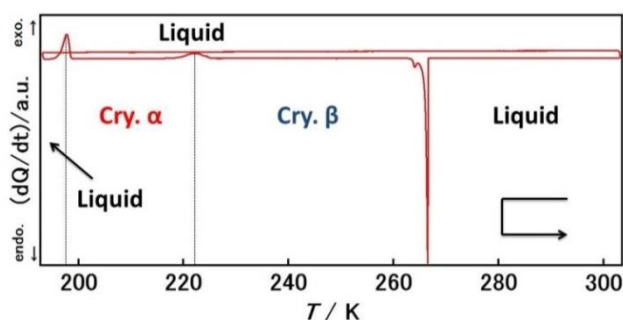
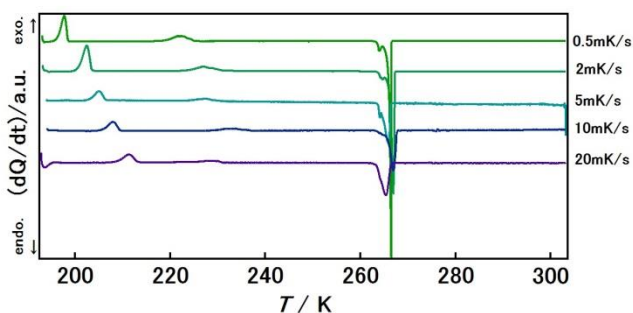
図 2 [Pyrr<sub>1,4</sub>][NTf<sub>2</sub>]の熱量トレース

図 3 熱量トレースの掃引速度依存性

にシフトしているのがわかる。このことから、固相—固相変化は構造緩和によるものと示唆される。

#### ・NMRによる緩和時間測定

図4にMU25による $^1\text{H}$ 、 $^{19}\text{F}$ の $T_1$ 、 $T_2$ の測定結果を示す。青でプロットしたのが降温過程、赤でプロットしたのが昇温過程の緩和時間である。

カチオン、アニオンともに昇温過程 203 K に結晶化、268 K に融解に相当する不連続点を観測した。カチオンの $T_1$ について、降温過程では不連続な点は観測されず、243 K に極小点を持った。この温度以降、流動性のない過冷却液体となることが分かる。昇温過程では 203 K で結晶化後、二つの運動成分が観測され、熱測定の結果から観測された固相—固相変化はこのカチオンの運動性の変化が関与していることが考えられる。また、結晶化前 (図中\*) に $T_2$ の値が増加していることから Softening<sup>[2]</sup> が確認された。

これは、結晶化がイオンの運動を駆動力に始まることを意味しており、熱量測定熱ゆらぎの議論と合致している。

一方、アニオンの $T_1$ の測定結果から、降温過程での極小値は観測されなかった。これは同じアニオンを持つイミダゾリウム系イオン液体についての報告<sup>[3]</sup>と同じように、液体が流動性のない状態でも広い温度範囲に渡って、NTf<sub>2</sub>アニオンのCF<sub>3</sub>基の回転とSN結合軸まわりの回転の二つの運動モードが存在しているため、それぞれの運動モードが重なっているからと示唆される。結晶化後は運動性が単調に変化していることから、固相—固相変化にアニオンの運動が直接影響していないことが考えられる。

図5にECX400による液体状態でのカチオンの各部位について $^{13}\text{C}$ - $T_1$ の測定結果を示す。

最も運動性の大きい側鎖の末端メチル基が 243 K においても極小を取っていないことから、液体の過冷却状態において比較的速い末端メチル基の運動が結晶化の妨げの一因となっていることが考えられる。また、C2、C3とC2'、C3'が同じ様な運動性を示すという点から、環が側鎖と似た運動の傾向を持つことが、剛直なイミダゾリウム環を有するイオン液体と大きく異なる点である。

#### 【参考文献】

- [1] T. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 9201 (2010).
- [2] M. Imanari *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8750 (2015)
- [3] M. Imanari *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2959 (2010)

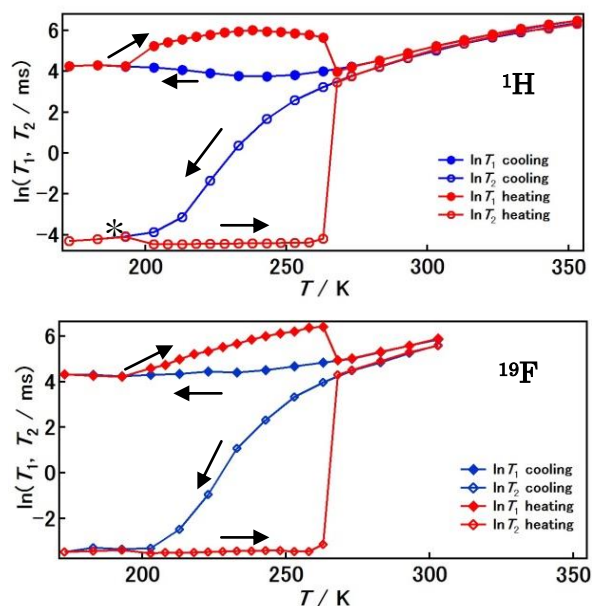


図4 (上)  $^1\text{H}$ 、(下)  $^{19}\text{F}$  の $T_1$ 、 $T_2$ の測定結果

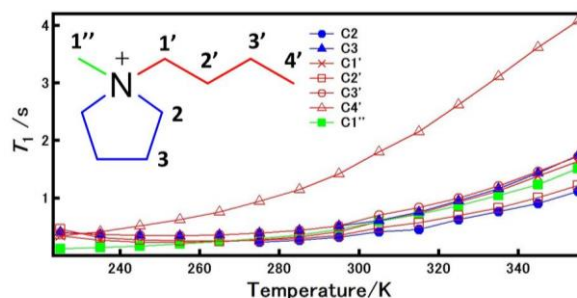


図5  $^{13}\text{C}$ - $T_1$ の測定結果



### 3P025

#### 遠紫外分光と量子化学計算によるイミダゾリウム系イオン液体の電状態研究

(阪大院基礎工\*、関学大院理工\*\*、近大理工\*\*\*)

○田邊一郎\*, 藏脇悠司\*\*, 森澤勇介\*\*\*, 尾崎幸洋\*

Electronic states of imidazolium ionic liquids studied by  
far-ultraviolet spectroscopy and quantum chemical calculation

(Osaka Univ.\*, Kwansai Gakuin Univ. \*\*, Kindai Univ. \*\*\*)

○Ichiro Tanabe\*, Yuji Kurawaki\*\*, Yusuke Morisawa\*\*\*, Yukihiro Ozaki\*\*

#### 【序論】

イオン液体は、不燃性や広い電気化学窓を持つことから、新しい電解質として注目を集めている。応用を考えた場合、イオン液体は高い粘性を持つことから、溶媒と混合することでその粘性を下げることも広く研究されてきた。純水なイオン液体は極めて低い蒸気圧を持つことから、真空中での分光測定が可能だが、溶媒中での遠紫外（波長 200 nm 以下、電子状態についての豊富な情報を含む）分光測定は難しい。そこで、我々が開発した減衰全反射型の遠紫外分光装置を利用することで、イミダゾリウム系イオン液体の遠紫外スペクトルを測定した。また、溶媒の影響を検討するとともに、量子化学計算による解析も行った。[1]

#### 【実験】

図 1 に示す 5 つのイミダゾリウム系イオン液体の、波長 150~300 nm のスペクトルを測定した。また、 $[\text{C}_4\text{min}][\text{BF}_4]$  とアセトニトリルとの混合溶液のスペクトルも同様に測定した。



図 1 測定したイオン液体の構造式

また、 $[\text{C}_n\text{min}]^+$  ( $n = 1\sim 10$ ),  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  の吸収スペクトルを、量子化学計算(TD-CAM-B3LYP)によりシミュレーションした。

#### 【遠紫外スペクトル測定結果】

各イオン液体のスペクトルを図 2 および図 3a に示す。アニオンが I- の場合、この CT (Charge transfer) 遷移に由来すると考えられる大きな吸収が観察された(図 2)。また、全てのスペクトルにおいて、カチオン $[\text{C}_n\text{min}]^+$  ( $n = 2, 4, 8$ ) に由来すると考えられる 2 つのピーク(約 160 nm と 210 nm)が観察された。 $[\text{BF}_4]^-$  と  $[\text{PF}_6]^-$  の場合、アニオンに由来する吸収はほとんど見られなかった。次にこれらのピークについて、量子化学計算による検討を行った。

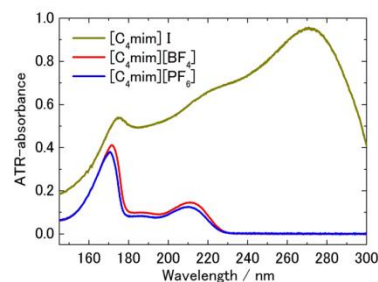


図 2 各イオン液体のスペクトル

## 【量子化学計算によるシミュレーション結果】

アルキル側鎖の炭素数が異なる  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  ( $n = 2, 4, 8$ ) のスペクトルを比較したところ、約 160 nm のピークにおいて、炭素数に応じたシフトが見られた(図 3a)。これらの結果は、量子化学計算でも支持された(図 3b)。このような炭素鎖の長さに応じた遠紫外域のピーク波長変化について、 $n = 1 \sim 10$  で連続的に変化させて計算した吸収スペクトルや、各吸収に寄与する分子軌道から考察を行った(図 4)。その結果、約 210 nm のピークに寄与する分子軌道は強くイミダゾール環に局在化していることから、炭素鎖の変化による影響をほとんど受けないことが分かった。一方、約 160 nm のピークは始状態の分子軌道が炭素鎖部分にまで広がっており、炭素鎖長変化の影響を受けているということが明らかになった。

また、カチオンの主な構成成分であるイミダゾールの吸収スペクトルの測定と、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$  の吸収スペクトルの計算も行い、測定された吸収が主にカチオン由来であることを確かめた。

## 【溶媒混合による効果】

最後に、 $[C_4\text{min}][\text{BF}_4]$  を等量のアセトニトリルに混合したところ、ピーク波長のレッドシフトが観察された。これは、溶媒を混合することでイオン液体の電子状態が変化したことに対応している。

これらの結果は、アニオン種・炭素鎖の長さ・溶媒混合などによるイオン液体の電子状態の変化を、減衰全反射遠紫外分光法により捉えることができたことを示している。

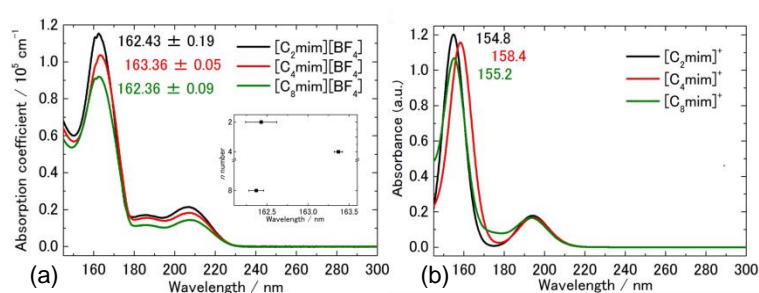


図 3 (a)  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  ( $n = 2, 4, 8$ ) の遠紫外スペクトルおよび(b)  $[C_n\text{mim}]^+$  の計算スペクトル(TD-CAM-B3LYP)

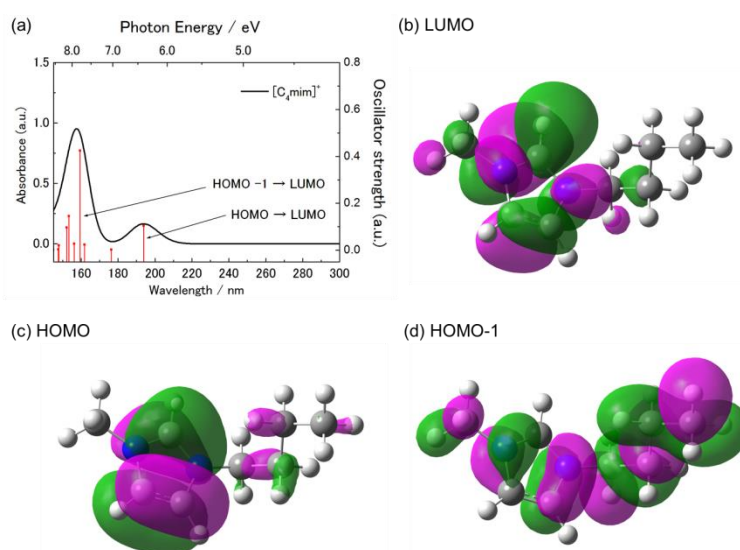


図 4 計算された  $[C_n\text{mim}]^+$  の(a)吸収スペクトルおよび(b~d) 吸収に寄与する主な分子軌道

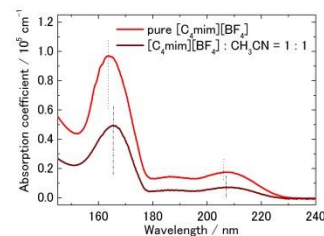


図 5 アセトニトリル混合によるスペクトル変化

3P026

## イオン液体分子線を用いた気-液界面での初期ガス溶解過程の研究

(大阪大学理学研究科<sup>1</sup>, 立命館大学理工学部<sup>2</sup>) 松浦 裕介<sup>1</sup>, 寺本 高啓<sup>2</sup>, ○大山 浩<sup>1</sup>

### Study on initial gas dissolution dynamics at the gas-liquid interface by using an ionic liquid beam

(Graduate School of Science Osaka University<sup>1</sup>, Department of Electrical & Electronic Engineering, Ritsumeikan University<sup>2</sup>) Yusuke Matsuura<sup>1</sup>, Takahiro Teramoto<sup>2</sup>, ○Hiroshi Ohoyama<sup>1</sup>

**[序]** 気-液界面での動的過程 (エネルギー移動・分子移動・反応) は、不均一系での基礎的かつ重要な多くの現象 (例えば、溶解過程、蒸留過程さらには生物の呼吸・細胞膜の分子移動等) と深く関わっている。しかしながら、これら基礎的過程の衝突ダイナミクスに関する直接研究はほとんどない。イオン液体への気体溶解に関しても、平衡状態のガス溶解度は、ヘンリーの法則に従い、温度の上昇とともに低下することが知られている。今回、イオン液体等を液体フィルム分子線として真空中に噴出し、これに CO<sub>2</sub> 分子線を衝突させ、King and Well 法により溶解確率を求め、そのイオン液体の液温依存性から初期溶解メカニズムについて考察した。気-液界面の溶解過程は、気体 ( $n_g$ )  $\leftrightarrow$  界面 ( $n_s$ ) 吸着・脱離過程、界面 ( $n_s$ )  $\leftrightarrow$  バルク ( $n_l$ ) 間の分子移動過程よりなるが、本研究条件下では、バルクから界面への分子移動過程 ( $n_l \rightarrow n_s$ ) は無視でき、溶解初期過程のみを選択的に測定できるため、気-液界面に特有な溶解メカニズムが期待される。

**[イオン液体分子線の開発]** イオン液体フィルム分子線発生のため、図1に示す循環システムを有するイオン液体フィルム分子線衝突実験装置を試作した。均一で薄い膜厚の液体フィルムの発生を可能にするため、様々な形状のノズルチップを試作し、最適化した。イオン液体 [C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>] に対して得られた液体フィルムの写真を図2に示す。約 10mm 幅のフィルム分子線が形成されている事が分かる。また、分子線の衝突入射角を可変とするため、ノズルを回転可能とした。さらにイオン液体の粘性が、液温に非常に敏感であるため、熱電対及び冷却水循環系を組み合わせた制御システムを構築し、これにより安定した液体フィルムの発生を実現した。

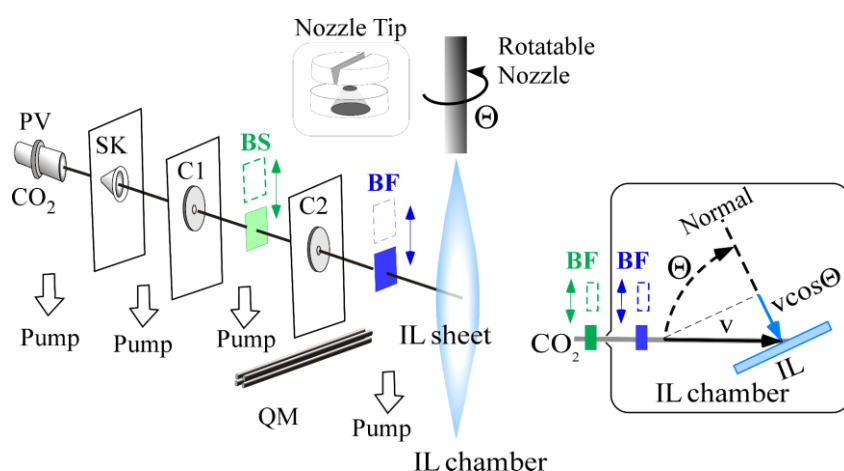


図1 イオン液体フィルム分子線衝突実験装置



図2 イオン液体 [C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>] のフィルム分子線

**[[C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>]]への CO<sub>2</sub> 初期溶解過程** イオン液体[C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>]フィルム分子線に、3 段差動排気してφ1mm にコリメートした CO<sub>2</sub> 分子線を衝突させ、質量分析計(m/e=44) を用いて、King and Well 法により、初期溶解確率を求めた。法線方向から入射した場合の測定結果の例を図 3 に示す。ビームフラッグ (BF) を in-out することで、[C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>]フィルム分子線への CO<sub>2</sub> 分子線衝突を変調すると溶解により信号強度が減少するのが分かる。また、各 BF in-out の間に、ビームストップ (BS) を in-out して CO<sub>2</sub> 分子線を変調し、バックグラウンド信号の長期変動の寄与を取り除いた。溶解確率は、 $S = (I_{BF-in} - I_{BF-out})/I_{BF-in}$  で定義する。

図 4(A) に CO<sub>2</sub> 分子線の法線入射条件下での溶解確率の液温依存性を示す。ヘンリーの法則に反して、液温の上昇に伴い溶解確率が増加することから、界面吸着を経ない新たな溶解機構の存在が期待できる。自由体積を経由した直接溶解の可能性を検証するため、自由体積が界面上で占める面積の温度依存性を、イオン液体密度の温度変化から次式で評価した。

$$S(T) = \alpha(T) \times [V_{free}(T)/(V_0(T_0) + V_{free}(T))]^{2/3} = \alpha(T) \times (d_0/d_T - 1)^{2/3}$$

しきい温度を T<sub>0</sub>=281.15 K とすると、初期溶解確率と自由体積に良い相関が得られた(図 4 赤線)。

一方 [C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>]]への CO<sub>2</sub> 会合構造の量子化学計算(図 5)から、CO<sub>2</sub> 溶解が可能な[NTf<sub>2</sub>]-CO<sub>2</sub> 間距離(r)は r > 5Å に制限されることが分かった、この結果と、Fürth モデルによる自由体積サイズ分布の温度依存性の評価から、初期溶解過程でのしきい温度の存在や反ヘンリーの法則的な液温依存性が定量的に説明できることが分かった。これらの結果は、イオン液体の熱運動に伴い生じる自由体積を経由したバルク層への直接溶解機構(n<sub>g</sub> → n<sub>l</sub>)を強く支持するものである。

CO<sub>2</sub> 以外の気体の結果も含め、詳細については当日発表する。

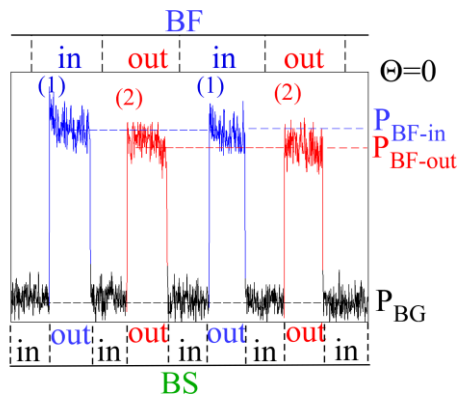


図 3 [C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>]]への CO<sub>2</sub> 溶解過程の King and Well 法による測定例

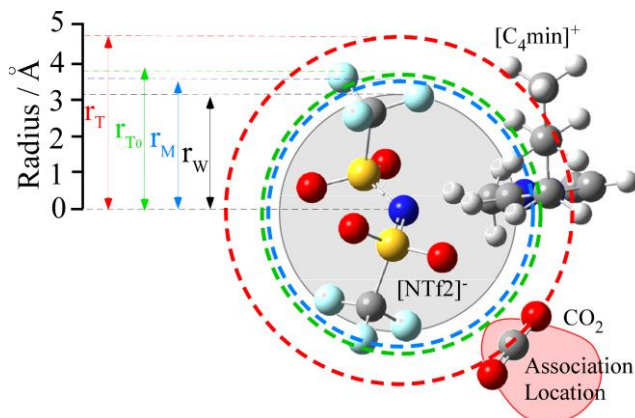


図 5 [C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>]]への CO<sub>2</sub> 会合構造と自由体積サイズの関係

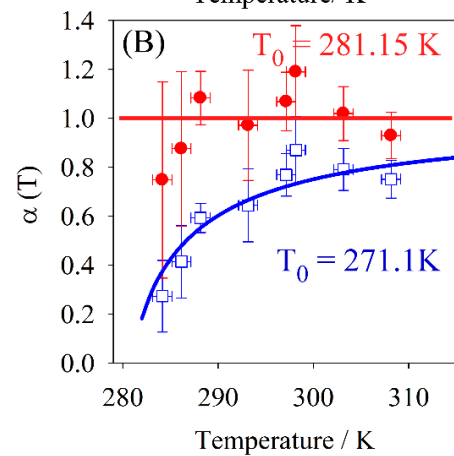
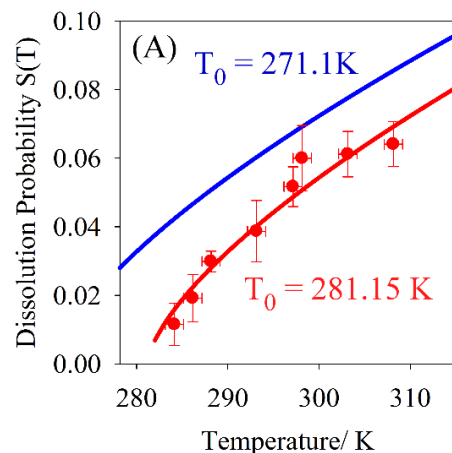


図 4 (A)イオン液体[C<sub>4</sub>min][NTf<sub>2</sub>]]フィルム分子線への CO<sub>2</sub> 初期溶解確率の液温依存性と自由体積との相関、(B)α(T)のしきい温度依存性

## 溶質分子の回転緩和時間からみたイオン液体の不均一構造

(同志社大院・理工\* , 同志社大・理工\*\*)

○ 藤井香里\* , 八坂能郎\*\* , 上野正勝\*\* , 木村佳文\*,\*\*

### Heterogeneous structure of ionic liquids viewed from the rotational relaxation times of solutes

(Department of Applied Chemistry, Graduated School of Science and Engineering, Doshisha Univ\*

Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering,  
Doshisha Univ\*\*)

○Kaori Fujii\* , Yoshiro Yasaka\*\* , Masakatsu Ueno\*\* , Yoshifumi Kimura\*\*\*

#### 【序】

イオン液体は常温で液体として存在できる塩であり、カチオンとアニオンの組み合わせにより様々な特徴をもつ。特にカチオンにアルキル鎖長の長いイオン液体は、溶液中で構造不均一性を持つことがわかっている<sup>1)</sup>。カチオンの持つアルキル鎖長が長くなると、アニオンとカチオン間の強固な静電相互作用を壊さないように、また極性領域の連続性を保つように無極性領域が集まり、不均一構造が形成される。溶質分子の回転ダイナミクスは、分子の存在するマイクロな環境に大きく影響され、特にイオン液体中での回転ダイナミクスは、上に述べた構造不均一性を反映することがわかってきた。これまでにイオン液体に様々な分子を溶かし、種々の測定から回転ダイナミクスの研究がなされてきた。我々の研究グループでは、非常に小さい分子である CO を溶質分子に用い、NMR を用いて回転緩和時間を評価したところ、回転緩和時間がイオン液体のアルキル鎖長に依存して変化し、無極性領域でのダイナミクスが強く反映されることが分かった<sup>2)</sup>。

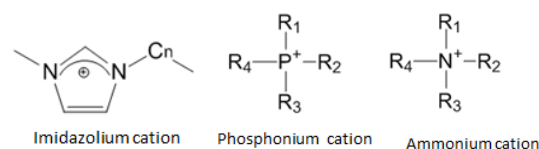
本研究では、CO でみられた興味深い現象が、分子のサイズや性質にどのように影響されるのかを明らかにするために、CO<sub>2</sub> とアントラセンを用い、さらに検討を進めた。カチオンに異なるアルキル鎖長を持つイオン液体中での NMR、蛍光異方性の時間変化の測定よりそれぞれの回転緩和時間を測定し、イオン液体の不均一構造が溶質分子の回転ダイナミクスにどのように反映されるのかを比較・検討した。

#### 【実験】

##### 1. NMR による CO<sub>2</sub> の回転緩和時間の評価

Fig.2 に示すように NMR チューブ中で、酸素を同位体変換したギ酸ナトリウムを熱分解することで C<sup>17</sup>O<sub>2</sub> を調製し、イオン液体中での NMR 測定を行った。反転回復法により <sup>17</sup>O の縦緩和時間 T<sub>1</sub> を決定し、文献の QCC の値<sup>3)</sup>を用いて CO<sub>2</sub> の回転緩和時間を計算した。

#### Cation



#### Anion

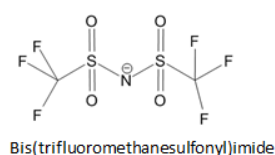


Fig.1. Structure of ionic liquids we used. C<sub>n</sub> and R<sub>n</sub> represent the alkyl chains.

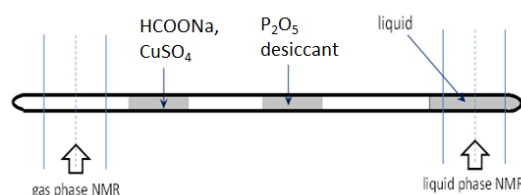


Fig.2 .Schematic illustration of the sample tube.

## 2. 蛍光異方性の時間変化によるアントラセンの回転緩和時間の評価

374 nm, 20 MHz の光(Becker&Hickl GmbH) を励起光として用い、試料からの蛍光は偏光板を通して検出した。検出器には SPAD 検出器(id Quantique)を、TCSPC のシステムは Becker&Hickl 社のものを用いた。蛍光検出器側の偏光板を  $0^\circ$ 、 $90^\circ$  に変化させることで、励起光の振動方向と平行な振動面をもつ蛍光の成分 ( $I_{vv}$ ) と、垂直な振動面をもつ蛍光の成分 ( $I_{vh}$ ) を検出した。以下の式(1)より蛍光異方性を計算した ( $G$  値は長時間の蛍光強度より決定した)。

$$r(t) = \frac{I_{vv}(t) - GI_{vh}(t)}{I_{vv}(t) + 2GI_{vh}(t)} \quad (1)$$

異方性緩和関数は二成分の指数関数でフィットすることができ、その平均値から各イオン液体中での回転緩和時間を求めた。温度は、 $20^\circ\text{C}$ ~ $60^\circ\text{C}$  の範囲で測定し、粘度のデータのないイオン液体については粘度測定も同時に行った。

### 【結果と考察】

Fig.3 は  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、アントラセンの回転緩和時間をイオン液体の粘度/温度に対してプロットしたものである。直線はそれぞれの溶質分子について、以下の SED(Stokes-Einstein-Debye)式より計算した回転緩和時間の値である。

$$\tau = \frac{VfC\eta}{k_B T} \quad (2)$$

ここで、 $V$ は溶質分子のファンデルワールス体積を、 $f$ は溶質分子の形を、 $C$ は溶媒と溶質分子の境界条件を表している。すべての溶質分子において理論値よりもかなり速い緩和時間が得られた。また  $\text{CO}$ ・ $\text{CO}_2$  の回転緩和時間は同じ  $\eta/T$  の値で比較しても、イオン液体のアルキル鎖長に依存して大きく変化することがわかる。対してアントラセンでは、回転緩和時間の値に  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  ほどの変化はない。この違いはアントラセンの分子サイズが影響していると考えられ、サイズの大きなアントラセンはイオン液体の無極性領域に完全には局在できないことが反映されていると言える。

ここで、アントラセンと  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  の緩和時間に対して以下の(3)式をフィットし、各溶質分子の回転ダイナミクスアルキル鎖長依存性を比較した。

$$\tau = A \left(\frac{\eta}{T}\right)^p \quad (3)$$

$p$  は SED 式からのずれを表している。Fig.4 に各溶質分子の  $p$  の値をイオン液体のアルキル鎖長に対してプロットした。Fig.4 において  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  を比較すると、回転緩和時間の、 $\eta/T$  に対する依存性は両者で異なっている。また  $\text{CO}_2$  では緩和時間の絶対値が  $\text{CO}$  に比較してずいぶん大きい。これは  $\text{CO}_2$  のもつ四極子とイオン液体の極性領域との相互作用が反映されている可能性がある。イオン液体の不均一構造に対する回転緩和時間の絶対値の変化は、分子サイズの小さい溶質分子に共通であるが、 $\eta/T$  の依存性から比較すると分子の性質が緩和時間の変化の違いに現れていると言える。Fig.4 よりアントラセンも  $\text{CO}$  や  $\text{CO}_2$  と類似の  $\eta/T$  依存性をもつといえるが、現時点ではばらつきも大きいので、追加測定をおこない詳細を検討した結果を発表する予定である。

### 参考文献

- 1) Jose´ N. A. Canongia Lopes and Agri´lio A. H. Pa´dua, *J. Phys. Chem. B* **114**, 2840, hys. (2010)
- 2) Y. Yasaka and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 8096 (2015).
- 3) T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12003-12008 (2003).

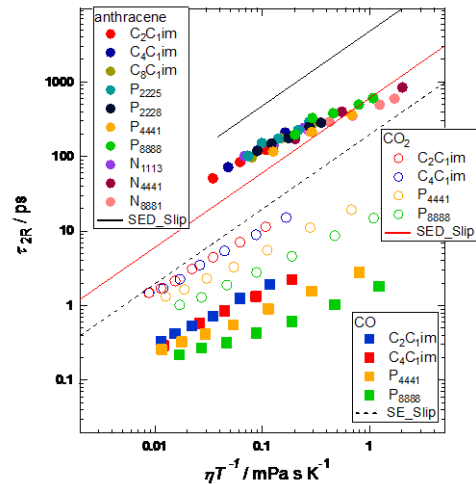


Fig.3. Plot of rotational relaxation time of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and anthracene versus  $\eta/T$  in various ionic liquids. Lines indicate the SED predictions.

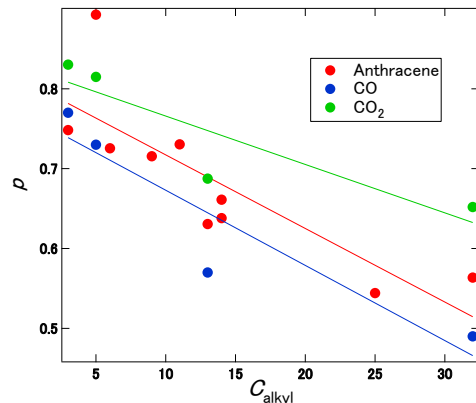


Fig.4. Index of power law ( $p$  in Eq. (3)) of each solute vs the number of alkyl carbons of ILs

## ニッケル錯体をカチオンとする 磁性サーモクロミックイオン液体の開発

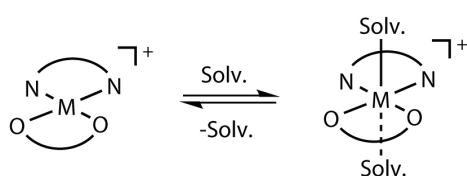
(神戸大院・理<sup>1</sup>, 神戸大学研究基盤センター<sup>2</sup>, 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター<sup>3</sup>)  
○ 蘭 雪<sup>1</sup>, 持田 智行<sup>1</sup>, 高橋 一志<sup>1</sup>, 櫻井 敬博<sup>2</sup>, 太田 仁<sup>3</sup>

### Preparation of Magnetic Thermochromic Ionic Liquids from Cationic Nickel Complexes

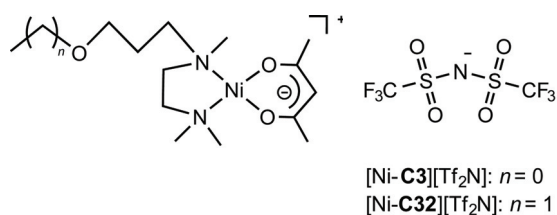
(Graduate School of Science, Kobe Univ.<sup>1</sup>, Center for Supports to Research and Education Activities, Kobe Univ.<sup>2</sup>, Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.<sup>3</sup>)  
OXue Lan<sup>1</sup>, Tomoyuki Mochida<sup>1</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>1</sup>, Toshihiro Sakurai<sup>2</sup>, Hitoshi Ohta<sup>3</sup>

#### [Introduction]

Recently, metal-containing ionic liquids (ILs) with interesting physical properties have been reported. We previously reported the preparation and properties of vapochromic ILs based on solvatochromic metal complexes with diamine and diketone ligands.<sup>1)</sup> These ILs contain either copper or nickel ions, and exhibit property changes upon coordination of solvent molecules, associated with the transformation from square planar to octahedral coordination (Fig. 1). To investigate the effects of intramolecular coordination on their physical properties, alkoxy side chains were linked to the diamine ligands of the complexes. Solvatochromic copper complexes with these ligands have been reported<sup>2)</sup>. In this study, we synthesized the nickel complexes as shown in Fig. 2. The thermochromism behaviors and magnetic properties of these ILs were investigated.



**Fig. 1.** Coordination changes in vapochromic ionic liquids.



**Fig. 2.** Structural formulas of ionic liquids prepared in this study.

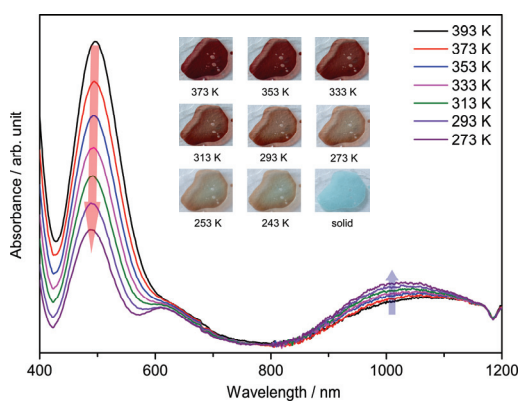
#### [Results and Discussion]

##### 1. Synthesis and thermal properties

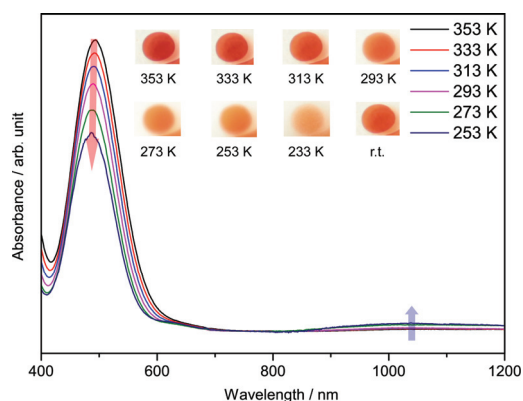
The ionic liquids were synthesized by the reaction of nickel nitrate and the ligands, followed by anion exchange using Li[Tf<sub>2</sub>N]. [Ni-C3][Tf<sub>2</sub>N] ( $T_m = 79.5$  °C,  $T_g = -47$  °C) and [Ni-C32][Tf<sub>2</sub>N] ( $T_g = -44$  °C) are blue solid and red liquid, respectively.

## 2. Thermochromic behavior

These two ILs show thermochromic behavior. [Ni-C3][Tf<sub>2</sub>N] is a light blue solid at room temperature and turns to a red liquid above melting point. This liquid changes to a blue color when cooled. [Ni-C32][Tf<sub>2</sub>N] is a red liquid at room temperature, and it turns to orange as the temperature decreases. The temperature-dependent UV/Vis spectra of [Ni-C3][Tf<sub>2</sub>N] and [Ni-C32][Tf<sub>2</sub>N] are shown in Figs. 3 and 4, respectively. With decreasing temperature, there is a decrease in the peak intensity for the four-coordinated species ( $\lambda_{\text{max}} = 490$  nm), and an increase in the peak intensity for the five- or six-coordinated species ( $\lambda_{\text{max}} = 1000$  nm), for both salts. Thermochromism occurs when the metal center is coordinated by the oxygen atom of the ether side chain and/or by the anion as the temperature decreases. Furthermore, [Ni-C32][Tf<sub>2</sub>N] shows a lower six-coordinated species ratio than [Ni-C3][Tf<sub>2</sub>N] at the same temperature. This indicates that the elongated side chain is more difficult to bend, even at low temperatures.



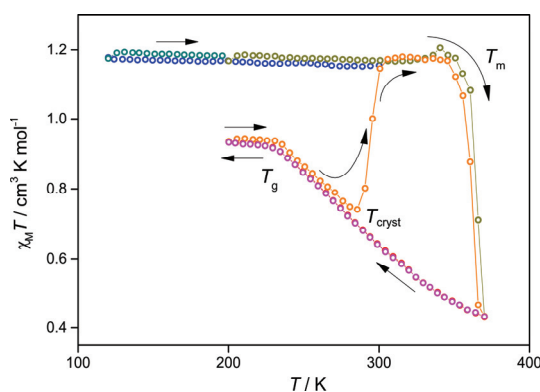
**Fig. 3.** Temperature dependence of the UV/Vis spectra of [Ni-C3][Tf<sub>2</sub>N].



**Fig. 4.** Temperature dependence of the UV/Vis spectra of [Ni-C32][Tf<sub>2</sub>N].

## 3. Magnetic properties

The magnetic susceptibilities of [Ni-C3][Tf<sub>2</sub>N] were constant in the solid state, and showed a decrease upon melting (Fig. 5). This is because the complex adopts the high spin state ( $S = 1$ ) in the solid state due to octahedral six-coordination, whereas the ratio of the diamagnetic four-coordinated species increases in the liquid state. The ratios of each species were determined from the  $\chi_M T$  values at each temperature, which were in accordance with the thermochromic behavior.



**Fig. 5.** Temperature dependence of the magnetic susceptibilities of [Ni-C3][Tf<sub>2</sub>N].

## [References]

- 1) Y. Funasako, T. Mochida, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *Chem. Eur. J.* **18**, 11929 (2012).
- 2) X. Lan, H. Hosokawa, Y. Funasako, T. Mochida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **17**, 2804 (2016).



3P029

偏光ラマン分光法で測定したイオン液体中および分子性液体中での

クロロホルムの回転緩和時間と溶液の構造

(学習院大理) ○稲岡駿、岩田耕一

Rotational relaxation time of chloroform in ionic liquids and in  
molecular liquids studied with polarized Raman spectroscopy  
— structure of binary solutions

(Gakushuin Univ.) ○Shun Inaoka, Koichi Iwata

#### 【序】

化学反応の多くは溶液中で進行する。溶液中では、気相中とは異なり、溶質分子の周囲に溶媒分子が存在する。溶質分子と溶媒分子の相互作用は、溶液中の化学反応を理解する上で重要である。溶液中の分子の振動および回転運動の緩和過程は、溶質と溶媒の相互作用あるいは溶質の周囲の局所構造の性質を鋭敏に反映する。そのため、溶液内での分子の回転緩和時間は、溶質-溶媒相互作用のよい指標となる。溶質分子の回転緩和時間を測定する方法はいくつか知られているが、その一つに偏光ラマンスペクトルを用いる方法がある。本研究では、クロロホルム分子をイオン液体中に溶解させて偏光ラマンスペクトルの測定を行い、その結果からクロロホルム分子の回転緩和時間を見積もった。回転緩和時間の値をもとに、クロロホルムのモル分率の変化によってイオン液体中でのクロロホルムの周囲の環境がどう変化するかを検討した。

#### 【実験】

連続発振の He-Ne レーザー(励起波長 : 632.8 nm)を光源として偏光ラマンスペクトルを測定した。試料を石英の五面透明セル(10 mm×10 mm×58 mm)の中に保持してレーザー光を照射した。試料位置でのレーザー光強度は 15 mW であった。90°方向のラマン散乱光をアクロマートレンズ(直径 50 mm、焦点距離 80 mm)で平行光にし、もう一枚のアクロマートレンズ(直径 50 mm、焦点距離 250 mm)で分光器に集光した。分光器のスリット幅は 100 μm である。分光器の手前の集光系には、可視偏光フィルター(直径 50 mm)、偏光解消板、およびノッチフィルター(632.8 nm)を配置した。集光した光をシングル分光器(32 cm, 1800 grooves/mm)で分散させ、液体窒素で冷却した CCD 検出器で検出した。

測定に用いたイオン液体は P<sub>13</sub>Tf<sub>2</sub>N, P<sub>14</sub>Tf<sub>2</sub>N, emimTf<sub>2</sub>N, bmimTf<sub>2</sub>N, hmimTf<sub>2</sub>N, emimFSA, bmimFSA, である。イオン液体とクロロホルムを、クロロホルムのモル分率を 0.1 から 1.0 までの 10 通りに混合して試料溶液を調整した。

【結果と考察】

測定された平行偏光および垂直偏光のラマンスペクトルからクロロホルムのラマンバンドの等方成分と非等方成分を求めた。等方成分 $I_{iso}$  と非等方成分 $I_{aniso}$  は平行偏光でのラマンバンドの強度と垂直偏光でのラマンバンドの強度をそれぞれ $I_{//}$ 、 $I_{\perp}$  とおくと次の式で表される。

$$I_{iso} = I_{//} - \frac{4}{3}I_{\perp} \quad , \quad I_{aniso} = I_{\perp}$$

振動相関関数と回転相関関数が共に指数関数的に減衰すると仮定して、それぞれの減衰時定数(緩和時間)を $\tau_{vib}$  と $\tau_{rot}$  とする。このとき、ラマンスペクトルのバンド形はローレンツ関数で表される (図 1)。図 1 では、赤い線が等方成分に由来するローレンツ関数型のバンドと指数関数減衰曲線、青い線が非等方成分に由来するローレンツ関数型のバンドと指数関数減衰曲線を示している。

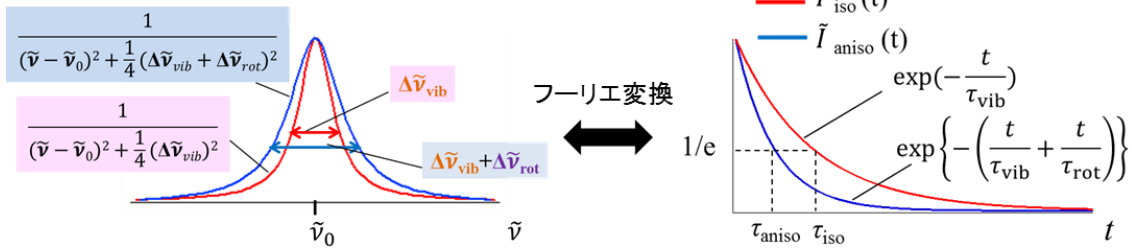


図 1 スペクトル形と相関関数の減衰の関係

等方成分と非等方成分のバンド幅の差からクロロホルムの回転緩和の速度定数を算出した。結果を図 2 に示す。クロロホルムのモル分率が小さくなると、回転緩和の速度定数は減少した。回転緩和の速度定数は、イオン液体中では均一に混合した場合に予想される値よりも小さくなり、アルコール中では大きくなった。アルコールとクロロホルムの混合溶液では、クロロホルム分子同士が会合して、クロロホルムが回転しやすい環境にあることが示唆される。一方、イオン液体とクロロホルムの混合溶液では、クロロホルム分子同士が会合せずにイオン液体中に分散していることが示唆される。

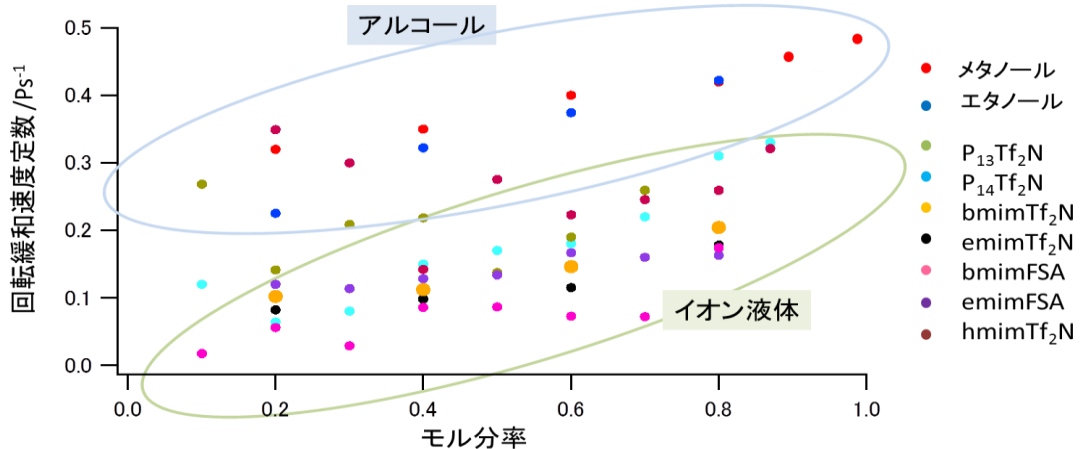


図 2 イオン液体またはアルコールとクロロホルムの混合溶液中でのクロロホルムの回転緩和速度定数

## 3P030

フェムト秒時間分解近赤外分光法を用いたイオン液体中における

### $\alpha$ -ターチオフエンの電子励起状態ダイナミクスの研究

(学習院大・理) ○山田 健太、高屋 智久、岩田耕一

Electronic excited-state dynamics of  $\alpha$ -terthiophene in ionic liquids studied by femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy

(Gakushuin Univ.) ○Kenta Yamada, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

#### 【序】

イオン液体はカチオンとアニオンから成る室温で液体の塩である。イオン液体では、溶質はイオンのみに溶媒和されるため、有機溶媒と異なる環境下で化学反応が進行する。また、イオン液体には数十 nm 程度の大きさを持つ局所構造があることが示唆されている[1]。イオン液体の単極子による内部電場や局所構造が、導電性ポリマーの特性にどのような影響を及ぼすかは興味深い。本研究では、高い導電性を示すポリチオフエンのオリゴマーである、 $\alpha$ -ターチオフエンの電子励起状態ダイナミクスに対するイオン液体の影響を調べた。 $\alpha$ -ターチオフエンは近赤外領域に複数の特徴的な吸収帯を持つ[2]。そこで、フェムト秒時間分解近赤外分光法を用いてイオン液体中の $\alpha$ -ターチオフエンの電子励起状態ダイナミクスを観測し、分子性液体中の場合との違いを検討した。

#### 【実験】

イオン液体として 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (bmimTf<sub>2</sub>N)と *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPATf<sub>2</sub>N), 分子性液体としてアセトニトリルとヘプタンを用いた。フェムト秒時間分解近赤外分光計測[3]では、再生増幅されたフェムト秒 Ti:sapphire レーザーの出力(波長 800 nm, パルス幅 100 fs)を二分し、一方をプローブ光(波長 900~1600 nm)、もう一方をポンプ光(354 nm)に変換して用いた。試料の光損傷を防ぐために、ヘプタン溶液とアセトニトリル溶液ではフローセル(2 mm)を用いた。bmimTf<sub>2</sub>N 溶液と TMPATf<sub>2</sub>N 溶液の測定では角セル(3 mm)中に攪拌子を入れて試料を攪拌した。

#### 【結果と考察】

ポンプ光に対するプローブ光の遅延時間を -0.32 ps から 1 ns まで掃引し、イオン液体中と分子性液体中の $\alpha$ -ターチオフエンの時間分解吸収スペクトルを測定した。測定したスペクトルを図に示す。ヘプタン溶液とアセトニトリル溶液中では、

約 900 nm と 1080 nm に $\alpha$ -ターチオフェンの  $S_n \leftarrow S_1$  遷移に由来する吸収帯が観測された[2]。この吸収帯はトルエン中においても観測された。bmimTf<sub>2</sub>N 溶液および TMPATf<sub>2</sub>N 溶液中では、900 nm 付近に極大を持つ吸収帯が観測されたが、1080 nm の吸収帯はほとんど観測されなかった。さらに、1200 nm から 1600 nm にかけて幅広い吸収帯が励起後 0 から 1 ns において観測された。900 nm の吸収の一部は約 180 ps の時定数で減衰した。有機溶媒中で得られた時定数と比較してほぼ同じ値であるから、この吸収帯の一部は $\alpha$ -ターチオフェンの  $S_1$  状態に帰属される。イオン液体の試料の分光測定後には、溶液中に茶色い沈殿が生成していた。この結果と時間分解近赤外分光法での結果は、イオン液体中において $\alpha$ -ターチオフェンが光化学反応を起こして他の化合物に変化することを強く示唆する。

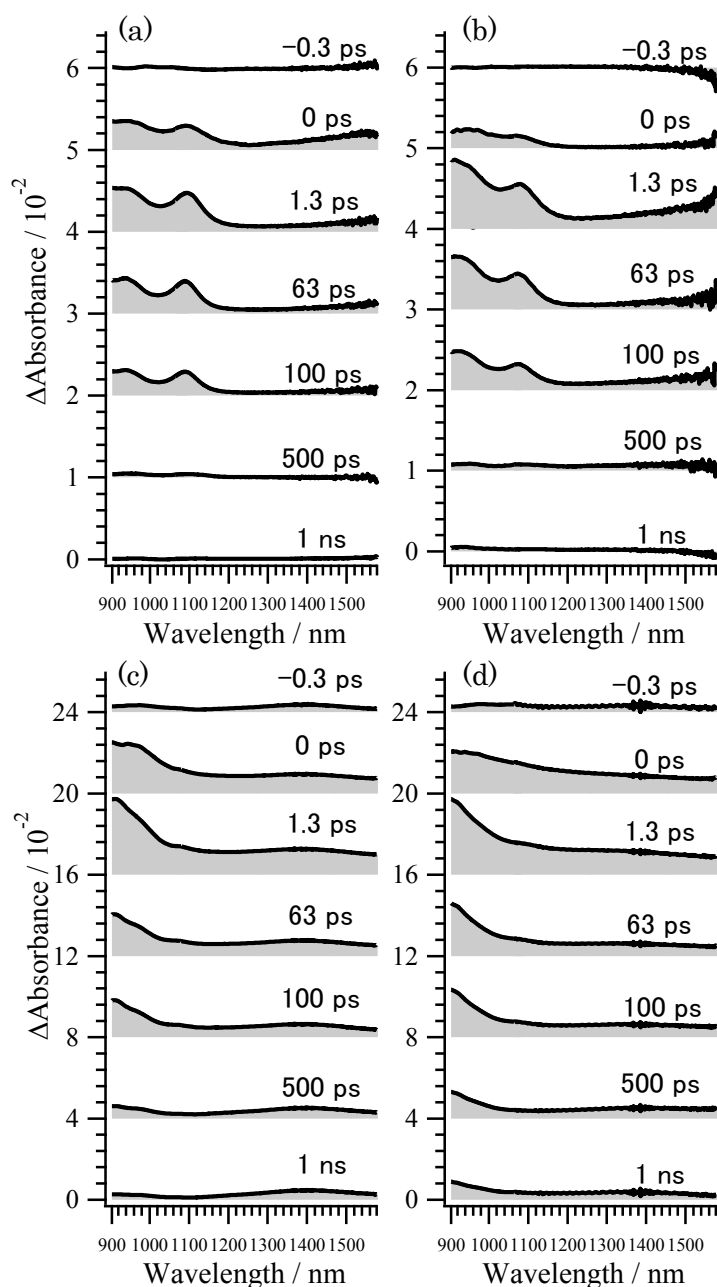


図  $\alpha$ -ターチオフェン (a)、アセトニトリル (b)、bmimTf<sub>2</sub>N (c)、TMPATf<sub>2</sub>N (d) 中における $\alpha$ -ターチオフェンの時間分解近赤外吸収スペクトル

#### 【引用文献】

- [1] K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 104504 (2012).  
 [2] S. Okino, T. Takaya, and K. Iwata, *Chem. Lett.* **44**, 1059-1061 (2015).  
 [3] T. Takaya and K. Iwata, *Analyst* **141**, 4283-4292 (2016).

3P031

## 溶媒和電子観測のためのフェムト秒時間分解可視近赤外分光計の製作

(学習院大・理) ○沖野 隼之介, 高屋 智久, 岩田 耕一

## Construction of a femtosecond vis-NIR time-resolved spectrometer for observation of solvated electrons

(Gakushuin Univ.) ○S. Okino, T. Takaya, K. Iwata

### 【序】

溶媒分子を光イオン化すると、飛び出した電子は溶媒和され、溶媒和電子となる。電子の溶媒和ダイナミクスはきわめて興味深い問題のひとつである。電子の溶媒和はフェムト秒～ピコ秒のオーダーで進行するため、その観測には超高速分光法が有用である<sup>[1]</sup>。溶媒和電子の吸収帯は可視～近赤外の範囲に広くわたることが報告されている。溶媒和の過程で、電子の吸収帯は近赤外領域から可視域へと大きくシフトする。時間分解分光計測によって電子の溶媒和過程を詳細に観測するには、可視～近赤外の広い領域にわたって十分な強度をもつ白色プローブが必要不可欠である。そこで、溶媒中にて電子を発生させて時間変化を追跡するための、フェムト秒時間分解可視近赤外分光光度計の製作を行った。

### 【実験】

フェムト秒時間分解可視近赤外分光光度計の製作を行った。ポンププローブ法を用いて、図1のように光学系を組んだ。増幅されたTi:Sapphireレーザー出力をOPAによって波長変換して、シグナル光とレーザー基本波の和周波(波長 500 nm)を発生させ、その第二高調波パルス(波長 250 nm)をポンプ光に用いた。ポンプ光発生の際の高調波発生で変換されなかった波長 500 nm のパルス光を取り出し、厚さ 5 mm の sapphire 板または厚さ 3 mm の YAG ((111)面)の板に集光して白色光を発生させた。白色光発生に 500 nm の光を用いて、550 から 1000 nm の範囲で

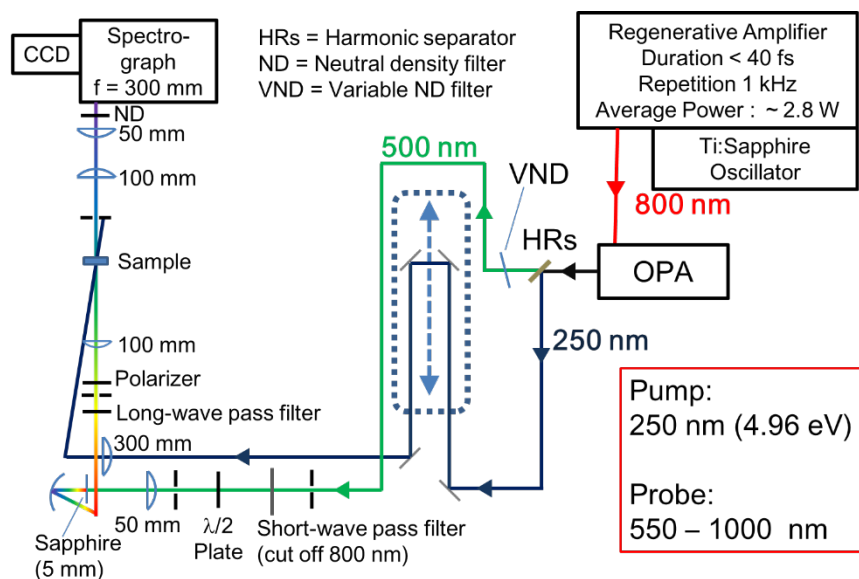


図1. 製作したフェムト秒時間分解可視近赤外分光計のブロック図

十分な信号強度を与えるプローブ光の発生を試みた。試料を透過したプローブ光を分光器に導入し、CCD 検出器でマルチチャンネル検出した。

### 【評価】

通過させる光学フィルターの種類を変えて、プローブ光のスペクトルを検出した(図 2)。540 nm 以下の光を吸収するロングパスフィルターを用いた場合(図 2. 青線)、690 nm 付近を極大とする白色光スペクトルが観測された。波長が長くなると急激に白色光の強度が減少するため、波長 800 nm より長波長側では十分な信号強度が得られなかった。波長 700 - 1000 nm にかけて光をなだらかに吸収するロングパスフィルターを用いた場合(図 2. 赤線)、640 - 1000 nm にわたって十分な信号強度が得られた。

さらなる白色光の広帯域化を目指して、白色光発生に用いる媒質を Sapphire から YAG ((111) 面) に変えた。YAG を用いた場合(図 2. 緑線)、600 - 1040 nm の範囲で信号強度が得られた。900 nm より長波長側では、波長幅の狭いピークが複数観測された。これらは自己位相変調とは異なる原理で発生しており、パルス幅が伸長している可能性がある。以上より、厚さ 5 mm の sapphire 板によって発生させた白色光を、RM-90 フィルターに透過させてプローブ光に用いることが最適だと判断した。

吸光度変化のベースラインを算出し、測定可能な波長範囲および吸光度変化の大きさを評価した。約 2 分間の積算を行い、図 3 のようなベースラインを得た。640 - 1000 nm の範囲で、吸光度変化の揺らぎは  $10^{-3}$  以下となった。この分光計で、約 1 mOD 程度の過渡吸収まで検出可能と期待される。

Reference:

[1] A. Migus, Y. Gauduel, J. L. Martin, A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1559.

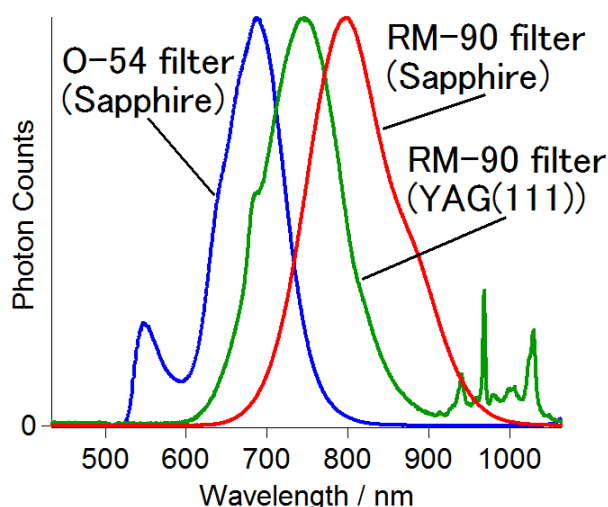


図 2. ロングパスフィルターを透過した白色光のスペクトル

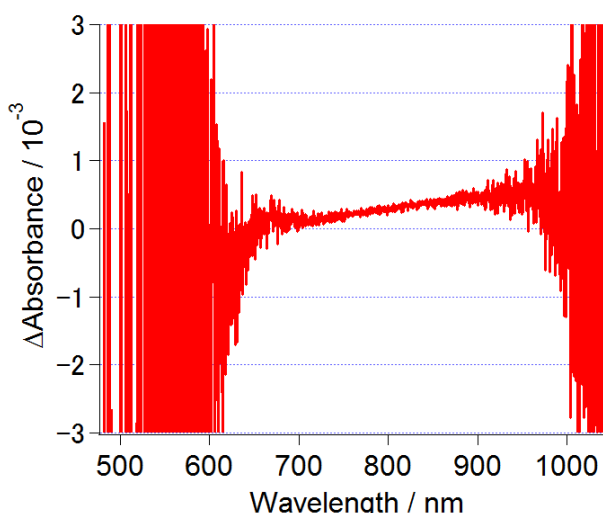


図 3. RM-90 フィルターを透過した白色光を用いて得た吸光度変化のベースライン。アセトニトリルを入れた光路長 3 mm の石英セルを試料位置に置いて測定をした。

## 時間分解赤外分光法で観たシクロペンタン-1,3-ジイル型 ジラジカルの構造や反応におけるスピン多重度の影響

(筑波大学大学院数理物質科学研究科<sup>1</sup>, 広島大学大学院理学研究科<sup>2</sup>)

○窪木俊介<sup>1</sup>, 近藤正人<sup>1</sup>, 吉富翔平<sup>2</sup>, 安倍学<sup>2</sup>, 石橋孝章<sup>1</sup>

Spin multiplicity dependence of the structures  
and reactions of cyclopentane-1,3-diyl diradicals  
monitored by time-resolved infrared spectroscopy

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba<sup>1</sup>,  
Graduate School of Science, Hiroshima University<sup>2</sup>)

○Shunsuke Kuboki<sup>1</sup>, Masato Kondoh<sup>1</sup>, Shohei Yoshidomi<sup>2</sup>,  
Manabu Abe<sup>2</sup>, and Taka-aki Ishibashi<sup>1</sup>

【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、出発物質であるアゾ化合物の光励起脱窒素反応により生成する(図1)。この過渡ジラジカル種は、ミリ秒程度の長寿命であることから、ラジカルの構造や反応を調べるための系として興味を持たれている。このジラジカルは、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る。例えば、2位の置換基がメトキシ基の場合は一重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD)、メチル基の場合は三重項ジラジカル(<sup>3</sup>TD)とな

る。[1]このことから、ラジカルの性質に対するスピン多重度の影響も調べることができる。

これまでに、分子内にp-シアノフェニル基(CN基)だけを持つ一重項および三重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CN</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CN</sub>)、カルボニル基(CO基)だけを持つ一重項および三重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CO</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CO</sub>)の、時間分解赤外吸収(TR-IR)スペクトルが測定されている。それぞれの系で、ラジカル生成に伴うCN伸縮あるいはCO伸縮振動バンドの波数シフトが観測され、この波数シフトを基にラジカル電子の動きや各々の官能基に対する影響について考察されてきた。[2]本研究では、分子内にCN基とCO基の両方を持つ一重項および三重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CN-CO</sub>)を対象に、TR-IR分光測定を行った。CN基とCO基のうち片方だけしか持たない場合と比べて、ラジカル電子の動きや各々の官能基に与える影響がどのように異なるのかを明らかにすることを目的とした。また、これらに対するスピン多重度の影響を調べることも目的とした。

【実験方法】過渡ジラジカル<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>および<sup>3</sup>TD<sub>CN-CO</sub>を光生成するアゾ化合物を合成した。アゾ化合物の5mMジクロロメタン溶液を266nm光で励起後のTR-IRスペクトルを、自作のAC結合方式分散型赤外分光装置を用いて観測した。

### 【結果と考察】

#### (1) 一重項ジラジカル

CN基とCO基の両方を持つ一重項ジラジカル<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>について、その生成に伴うTR-IR差スペクトルを測定した(図3(A)CN振動領域, (B)CO振動領域)。時間分解差スペクトルでは、出発物質のバンドが下向きに、光励起により生成したジラジカルのバンドが上向きに現れる。<sup>1</sup>TD<sub>CN-CO</sub>では、ラジカル生成に伴い、CN伸縮振動バンドが2236 cm<sup>-1</sup>から2224 cm<sup>-1</sup>へ12 cm<sup>-1</sup>の低波数シフトを、CO伸縮振動バンドが1746 cm<sup>-1</sup>から1768 cm<sup>-1</sup>へ22 cm<sup>-1</sup>の高波数シフトを、それぞれ示すことが分かった。この結果を、CN基とCO基のうち片方だけを持つ一重項ジラジカル(<sup>1</sup>TD<sub>CN</sub>, <sup>1</sup>TD<sub>CO</sub>)の系で過去に観測された波数シフトの値と比較する(表1)。

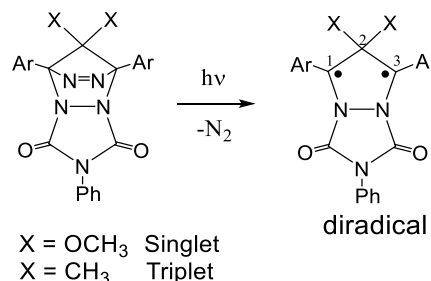


図1. ジラジカルの生成過程

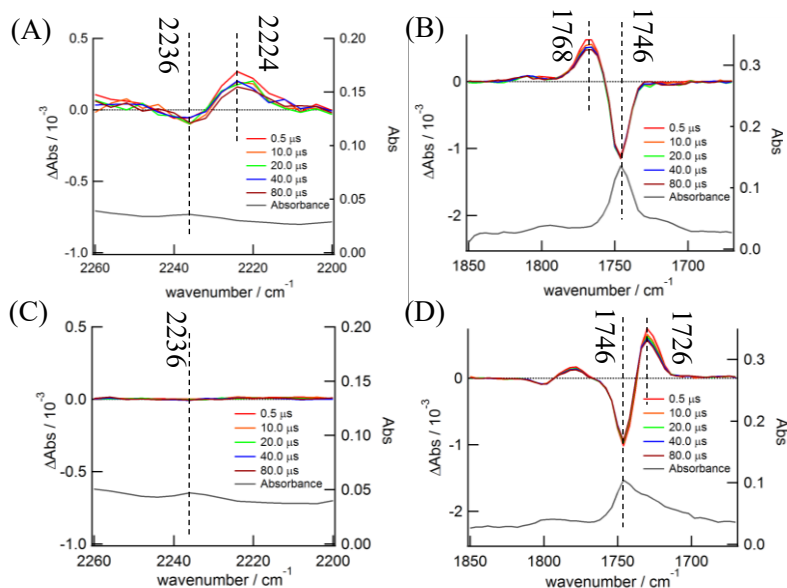


図 3. TR-IR スペクトルの測定結果

$^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  (A) CN 振動領域, (B) CO 振動領域

$^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  (C) CN 振動領域, (D) CO 振動領域

まず、CN 伸縮振動バンドについては、CO 基と CN 基の両方を持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の方が、CN 基だけを持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN}}$  よりも小さな低波数シフトを示している。 $^1\text{TD}_{\text{CN}}$  の系における CN 伸縮振動バンドの低波数シフトは、ラジカル電子が CN 基に流れ込むことで CN 結合の結合次数を下げる効果が働いたためであると提案されている。CO 基も持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の系で、低波数シフトが小さくなったことは、ラジカル電子が CO 基に流れ込む影響が新たに生じたために、CN 結合の結合次数を下げる効果が小さくなったからであると解釈できる。

一方で、CO 伸縮振動バンドについては、 $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の方が CO 基だけを持つ  $^1\text{TD}_{\text{CO}}$  よりも大きな高波数シフトを示した。 $^1\text{TD}_{\text{CO}}$  の系における CO 伸縮振動バンドの高波数シフトは、ラジカルが生成した際に新たに生じた共鳴構造 (図 4) の存在が、ラジカル生成前に N 原子上の非共有電子対が CO 基に流れ込むことで小さくなっていった CO 結合の結合次数を、大きくするために起きると提案されている。この提案に基づく、CN 基も持つ  $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の系で、より大きな高波数シフトを示した理由は、ラジカル電子が CN 基に流れ込む影響が新たに生じることで、上述の CO 結合の結合次数を大きくする効果が高まるためであると考察される。

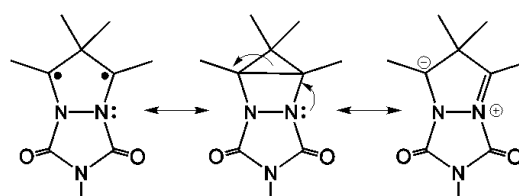


図 4. 一重項ジラジカルの共鳴構造

## (2) 三重項ジラジカル

CN 基と CO 基の両方を持つ三重項ジラジカル  $^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の生成に伴う TR-IR 差スペクトルを測定し (図 3(C)CN 振動領域, (D)CO 振動領域)、観測された波数シフトの値を、CN と CO 基のうち片方だけを持つ三重項ジラジカル ( $^3\text{TD}_{\text{CN}}$ ,  $^3\text{TD}_{\text{CO}}$ ) の系で過去に観測された値とともに表 2 に示した。三重項ジラジカル  $^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$  の系では、CN 伸縮振動バンドの波数シフトが観測されず、CO 伸縮振動バンドにのみ波数シフトが見られた。このことは、三重項ジラジカルの系では、CN と CO 基両方を持った場合、生成したラジカル電子は CO 基に対してのみ一方的な影響を及ぼす事実を示している。これは、従来の有機電子論に基づいた議論では上手く説明できない興味深い事実である。講演では、有機電子論に基づく議論の限界について議論する。

### 【参考文献】

[1] Abe, Chem. Rev., 113,7011 (2013). [2] Maeda et al, J. Phys. Chem. B, 118, 3991 (2014).

表 1. 一重項ジラジカルの波数シフトのまとめ

| Name                         | CN 伸縮<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | CO 伸縮<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $^1\text{TD}_{\text{CN-CO}}$ | -12                           | +22                           |
| $^1\text{TD}_{\text{CN}}$    | -17                           | —                             |
| $^1\text{TD}_{\text{CO}}$    | —                             | +11                           |

表 2. 三重項ジラジカルの波数シフトのまとめ

| Name                         | CN 伸縮<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | CO 伸縮<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $^3\text{TD}_{\text{CN-CO}}$ | 0                             | -20                           |
| $^3\text{TD}_{\text{CN}}$    | -24                           | —                             |
| $^3\text{TD}_{\text{CO}}$    | —                             | -20                           |



## p-シアノフェニル基とカルボニル基をもつオクタヒドロペンタレン型

## ジラジカルの時間分解赤外分光

(筑波大学大学院数理工学物質科学研究科<sup>1</sup>, 広島大学大学院理学研究科<sup>2</sup>)○小田英理久<sup>1</sup>, 近藤正人<sup>1</sup>, 安倍学<sup>2</sup>, 石橋孝章<sup>1</sup>

## Time-resolved infrared spectroscopy of octahydropentalene diradical that have p-cyanophenyl and carbonyl groups

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Hiroshima University<sup>2</sup>)○Eriku Oda<sup>1</sup>, Masato Kondoh<sup>1</sup>, Manabu Abe<sup>2</sup>, and Taka-aki Ishibahi<sup>1</sup>

【序】オクタヒドロペンタレン型ジラジカル(TD)は、5員環内に2つのラジカル電子をもつ。このジラジカルは、アゾ化合物(AZ)から光励起脱窒素化反応により生成する(図1)。このジラジカルは長寿命であり、スピン多重度の制御も容易であることから、反応性や物性に興味を持たれ研究が進められている。[1] このジラジカル種のうち、三重項ジラジカルについて、これまでに、分子内にカルボニル基(CO基)だけをもつTD1、p-シアノフェニル基(CN基)だけをもつTD2、双方の置換基をもつTD3において(図2)、時間分解赤外吸収(TR-IR)スペクトルの測定が行われ、これらのジラジカル種におけるラジカル電子の構造に対する影響についての考察が行われてきた。[2,3] COとCN基のうち片方だけを持つTD1やTD2の系では、それぞれCOとCN振動バンドにラジカル生成に伴う波数シフトが観測された。しかし、COとCN基を両方持つTD3の系では、CN振動バンドにはシフトが見られず、CO振動バンドにのみ一方的に波数シフトが見られた。この一方的な波数シフトは、従来の有機電子論からの予想に反する興味深いものである。今回、この一方的な波数シフトがどのような機構で起きたのかに迫るため、ジラジカルTD4(図2)の系に着目した。TD4は、TD3と同様にCOとCN基の両方を持つが、環を架橋する原子が窒素(N)でなく炭素(C)である。C原子はN原子と異なり非共有電子対を持たない。そのため従来の有機電子論に基づけば、TD4の系では、ラジカル電子がCO基に与える影響が遮断されることが期待され、CN基の波数シフトのみが観測されると予想される。本研究では、ジラジカル種TD4を光生成するアゾ化合物AZ4を新たに合成し、AZ4の光励起後のTR-IRスペクトルを測定した。また、量子化学計算を行い、計算値との比較を行った。

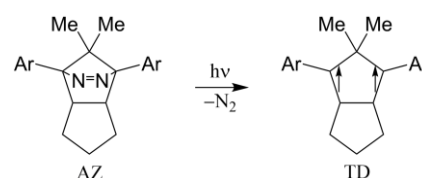


図1. オクタヒドロペンタレン型ジラジカル(TD)の生成過程

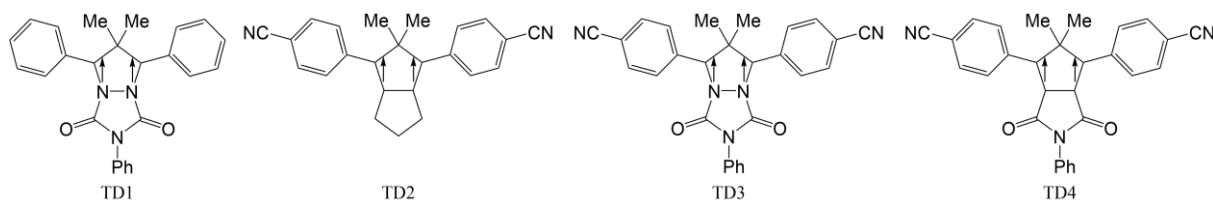


図2. これまでに測定されたジラジカル種TD1~TD3および測定対象TD4

【実験方法】AZ4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2.5 mJ、繰り返し周波数 2 Hz)することによりTD4を生成させた。TR-IRスペクトルは本研究室で開発した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<sup>-1</sup>)で測定した。量子化学計算には、Gaussian09CのB3LYP/6-31G(d)を用いた。

【結果と考察】AZ4 の光励起後に観測された TR-IR 差スペクトルを図 3 に示す。

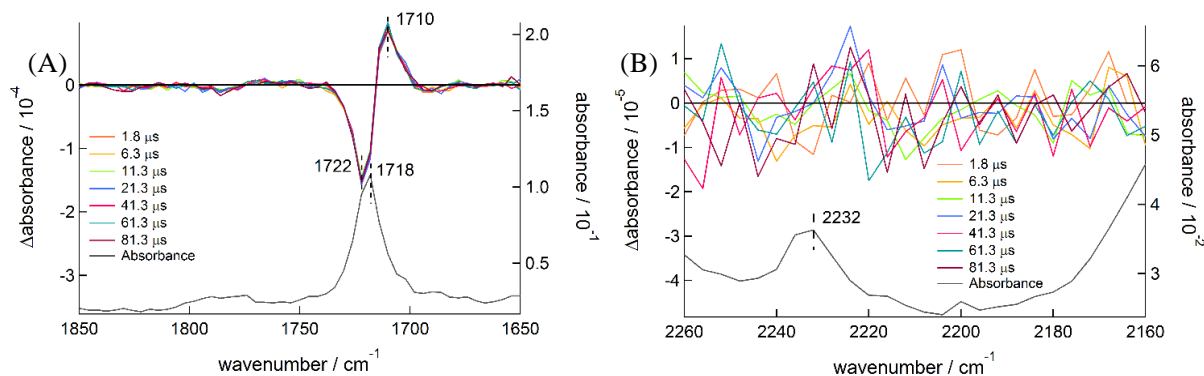


図 3. (A):CO 領域,(B):CN 領域における AZ4 ジクロロメタン溶液の定常スペクトル(下) および時間分解赤外スペクトル(上)

時間分解差スペクトルでは、下向きに親分子 AZ4 のバンドが、上向きに過渡生成物のバンドが現れる。CO 振動領域(図 3(A))では、CO 逆対称伸縮振動バンドが下向きと上向きに、それぞれ、 $1722\text{ cm}^{-1}$  と  $1710\text{ cm}^{-1}$  に観測された。このことから、AZ4 から生成した過渡種は光励起により  $12\text{ cm}^{-1}$  程度の低波数シフトを示すことが分かった。一方、CN 振動領域(図 3(B))では、振動バンドの波数シフトが観測されなかった。今回測定した TD4 の系で、TR-IR 差スペクトルに現れた過渡生成物について考察するため、まずこれらの結果を、先行研究で測定されたジラジカル TD1, TD2, TD3 の系における結果と比較する。

これらのジラジカルのうち、分子内に CO 基をもつ TD1 と TD3 の系では、ラジカル生成に伴い CO 振動バンドの低波数シフトが観測されている。[2] TD1 や TD3 の系は、環を架橋する原子が N 原子であることから、これらの系で CO 振動バンドに波数シフトが見られた事実は、生成したラジカル電子が N 原子上にある非共有電子対を介して CO 結合に影響したことを反映したものだと考えられている。一方、TD4 の系は、環を架橋する原子が C 原子である。このため、TD4 の系では、ラジカル電子の CO 基に対する影響は、非共有電子対を持たない C 原子の存在によって遮断されるため、ジラジカル TD4 の生成に伴う CO 振動バンドの波数シフトは見られないと予想される。今回の TR-IR 測定で観測された過渡生成物を TD4 と考えることは、この予想に相反したものとなる。また、この考えでは、環を架橋する原子が同じく C 原子であり、類似の骨格構造を持った TD2 の系で観られていた CN 振動バンドの波数シフト [3] が、今回観測されなかった事実も上手く理解することができない。

以上のことから、今回観測された過渡生成物が TD4 であるとは考えにくい。これまでの過渡吸収の測定により、ジラジカル種 TD は、アゾ化合物から光生成したのち、閉環構造へと変化することが提案されている(図 4)。そこで、今回、観測された過渡生成物は、ジラジカル TD4 ではなく、閉環種 TC4 によるものであると考察した。

CO 振動バンドの波数シフトは、AZ4 から閉環種 TC4 に至る過程で起きる構造変化に伴った振動モードの変化を反映したも

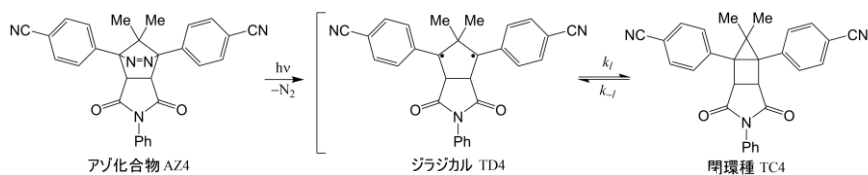


図 4. ジラジカル生成とその後の反応過程

のだと解釈した。このことを確認するために、親分子 AZ4 および閉環種 TC4 について構造最適化および振動数計算を行った。それぞれの振動数計算の結果は  $0.9613(\text{B3LYP}/6\text{-}31\text{G(d)})$  のスケール因子を用いて補正した。量子化学計算の結果、AZ4 から TC4 が生成する際に、CO 振動領域では  $16\text{ cm}^{-1}$  の低波数シフトを、CN 振動領域では  $1\text{ cm}^{-1}$  程度の低波数シフトをそれぞれ示すことが分かった。これらの計算結果は、TR-IR 測定で得られた値とよく一致しており、今回観測された過渡生成物が閉環種 TC4 であるという考察を支持している。また、骨格構造が類似している TD2 の寿命が  $6.0\text{ }\mu\text{s}$  という事実を考慮すると、TD4 がはるかに短い寿命 ( $< 30\text{ ns}$ : TR-IR の時間分解能)しか持たないことは興味深い。今後、過渡電子吸収スペクトルの測定によって、TD4 の寿命や電子吸収の位置を確認する予定である。

【参考文献】 [1]Abe et al., *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 3808 (2012); [2]窪木ら、第 9 回分子科学討論会講演要旨 4P028 (2015); [3]Maeda et al., *J. Phys. Chem. B*, **118**, 3991 (2014).

3P034

## プロトン性極性溶媒中での CTTS 反応の時間分解光電子分光

(京大院・理\*, 北医大・薬\*\*)

奥山玄稀\*, 鈴木喜一\*\*, ○唐島秀太郎\*, 鈴木俊法\*

Charge-transfer-to-solvent reactions from I<sup>-</sup> to water, methanol, and ethanol  
studied by time-resolved photoelectron spectroscopy of liquid microjets

(Kyoto University, Health Sciences University of Hokkaido)

Haruki Okuyama, Yoshi-ichi Suzuki, ○Shutaro Karashima, Toshinori Suzuki

<序>溶質から極性溶媒への電荷移動 (Charge-Transfer-To-Solvent : CTTS) 反応は最も基本的な溶液反応の一つであり、溶媒和ダイナミクスとも強く結合するため興味深い。特に、原子の負イオンを溶質とした CTTS 反応では溶質の内部自由度を考慮する必要がないため、ダイナミクス研究に好適である(図 1)。CTTS 反応はこれまでも過渡吸収法による研究が行われているが[1-3]、最近では時間分解光電子分光法の研究も複数報告されている[4,5]。本研究では、以前の我々の研究[4]を発展させ、4 種のプロトン性極性溶媒(水・重水・メタノール・エタノール)に対する CTTS 反応を追跡し、反応初期過程ならびに再結合反応の溶媒依存性について考察した。

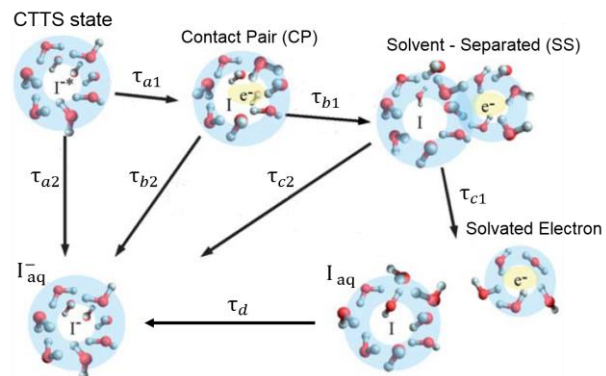


図1. CTTS反応スキーム図

<実験> 40-100 mM の NaI 溶液を直径 15 ミクロンの液体層流として光電子分光装置に導入した。液体流に対して 226 nm のフェムト秒パルスポンプ光として照射し I<sup>-</sup> を CTTS 状態に励起した。その後、遅延時間  $\Delta t$  を変えながら 260 nm のフェムト秒パルスを照射して液面から電子放出させた。放出された光電子を磁気ボトル型飛行時間分析器で測定し、運動エネルギーを分析した。ポンプ光・プローブ光の交差相関幅は 250-300 fs であった。

<結果・考察> 光電子エネルギースペクトルから算出された電子束縛エネルギー (eBE: electron Binding Energy) の時間変化を図 2 に二次元カラーマップとして示す。どの溶媒でも時間と共に eBE が上昇し、エネルギー的により安定な状態が生成していることを示している。また、4 つの溶媒を比較すると、アルコール溶媒の方が水よりも溶媒

和電子の寿命が長く、また最終的な収率が高いことがわかる。この特徴は、過去に報告された過渡吸収分光の結果と一致する[3]。我々は、これらの実験データを二つの異なる方法で解析した。一つは、図1に示した4段階反応を仮定した速度論的解析であり、他方は、ヨウ素の準安定励起状態からの電子脱離だけを速度論的に表現し、その後の溶媒和電子の拡散とヨウ素原子との再結合を全て平均中での拡散と再結合によって統一的に扱う解析である。長時間での溶媒和電子の濃度変化を記述するには、拡散モデルの方が合理的であるが、解析の結果得られた反応の描像はほぼ同じであった。

まず、 $I^*$ から電子脱離する最初の反応ステップの時定数は、いずれの溶媒でも1ps以下と非常に短時間であり、軽水と重水の差は無く、アルコール溶媒が水よりも大きな値をとる。このころは、初期の溶媒和過程が $I^*$ からの電子脱離に伴う、溶媒分子の並進運動による溶媒和構造再形成に支配されるためと考えられる。次に、Contact Pair 中間体への反応分岐比は水に比べてアルコールの方が低く、溶媒応答が遅いほど $I^-$ の基底電子状態への内部転換が起りやすいことが示唆される。最終的な溶媒和電子の収率はアルコールの方が軽水や重水よりも圧倒的に高く、これは一旦分離した電子とヨウ素原子の再結合速度の差を反映している。実際に、電子と中性のヨウ素原子の再結合過程を電子移動反応の遷移状態理論[6]で表すと、反応速度の頻度因子は溶媒の longitudinal relaxation time の逆数に比例することが示される。実験で観測された再結合反応の溶媒依存性は、この遷移状態理論の予測と良く一致する。平均場ポテンシャル中での拡散を解析すると、電子とヨウ素原子の間引力ポテンシャルの深さは  $H_2O$ , MeOH, EtOH でそれぞれ  $2.4k_B T$ ,  $1.4k_B T$ ,  $0.92k_B T$  と推定された。

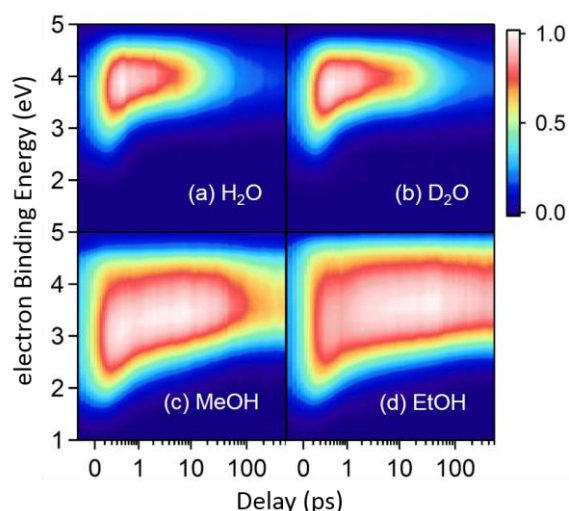


図2. 各溶媒におけるCTTS反応のeBE時間発展図

#### [参考文献]

- [1] H. Iglev et al., Chemical Physics Letters **403**, 198 (2005)
- [2] J. A. Kloepfer et al., J. Chem. Phys. **113**, 6288 (2000)
- [3] V. H. Vilchiz et al., Radiat. Phys. Chem. **72**, 159 (2005)
- [4] Y.-I. Suzuki et al., Chem. Sci. **2**, 1094 (2011)
- [5] M. H. Elkins et al., J. Chem. Phys. **142**, 234501 (2015)
- [6] L. D. Zusman, Chem. Phys. **80**, 29 (1983)

### 3P035

## パルス EPR 法を用いた二重結合へのラジカル付加反応速度定数の決定と 活性化エネルギーの理論的考察

(東工大院理工) ○高橋広奈, 萩原健太, 河合明雄

### Rate constants of radical addition reaction to double bound as studied by pulsed EPR method and theoretical estimation of the activation energy

(Tokyo Tech) ○Hirona Takahashi, Kenta Hagiwara, Akio Kawai

【序】光重合反応は重合開始剤の分解によるラジカル生成と、そのラジカルのモノマーの二重結合への付加反応により始まる。ラジカルのモノマーへの付加反応速度定数を測定することは、重合反応を理解する上で重要である。速度定数の決定にはラジカルの時間分解計測が必要だが、過渡吸収測定が可能な一部のラジカルを除いて有用な測定法はない。そこで我々は、速度定数の測定にパルス EPR 装置による電子スピンエコー法を適用した。ラジカルの電子スピンの緩和時間  $T_M^*$  のモノマー濃度依存性を測定し、ラジカルのモノマーへの付加反応速度定数の決定に成功した。得られた速度定数を理論的に考察するため、反応前後のエンタルピー変化および電荷移動相互作用が活性化エネルギーに寄与する大きさを量子化学計算より見積もった。結果をもとに反応機構の解明と活性化エネルギーの理論的考察を行った。

【実験】図 1 には、用いた開始剤の構造を示した。これらの開始剤は光照射により分解し、ラジカルを生成する。また、モノマーは分子内に 2 重結合を持つ分子を使用した。開始剤及びモノマーをトルエン溶液に溶解し、Ar バブリングにより溶存酸素を除いたものを試料として用いた。開始剤の光分解にはレーザー (Nd:YAG 355 nm) を用いた。

EPR 測定は Bruker 社の ELEXIS 580E を使い、室温で行った。また、量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果と考察】図 2a は、重合開始剤 IRG184 のトルエン溶液にレーザーを照射して得られた時間分解 EPR スペクトルである。IRG184 光分解で生じたケチルラジカル (Hy-CyH) に由来するピークが 5 重線で観測された。また、スペクトル中央にはベンゾイルラ

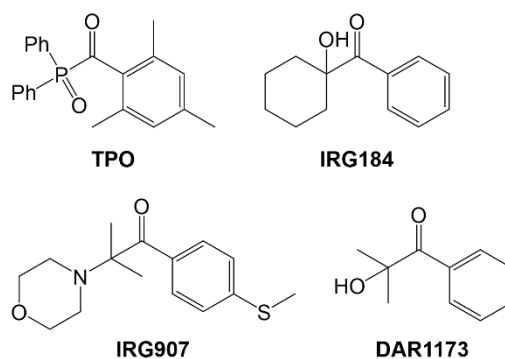


図 1 用いた開始剤の構造

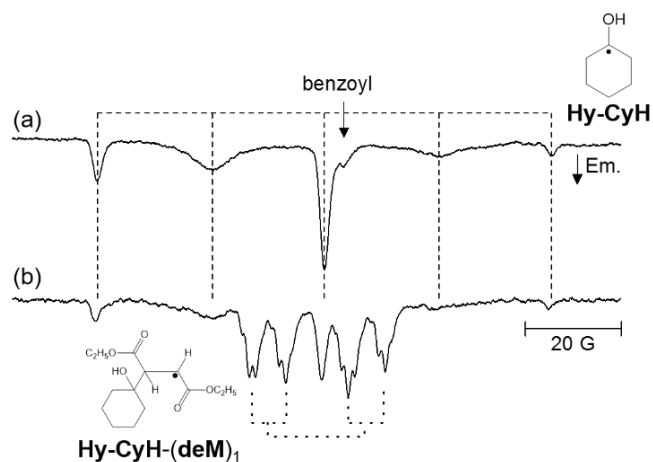


図 2 IRG184 - deM 溶液へのレーザー照射後に得られた時間分解 EPR スペクトル. deM の濃度は (a) 0 mM および (b) 60 mM.

ジカルに由来するピークも観測された。図 2b は先ほどの溶液に更にマレイン酸ジエチル (deM) を加えた場合のスペクトルである。

Hy-CyH 由来のスペクトルに加え、Hy-CyH がフマル酸ジエチルの二重結合に付加する反応により生じたラジカル (Hy-CyH-(deM)<sub>1</sub>) も観測された。

次に、付加反応第一段階の反応速度定数  $k_1$  を求めるため、ラジカル

の  $T_M^*$  をスピンエコー法で計測した。スピンエコー強度の時間変化を単一指数関数減衰で解析することで  $T_M^*$  が求まる。  $T_M^*$  と  $k$  には、  $1/T_M^* = 1/T_2 + k[\text{Mon}]$  の関係がある。ただし、  $[\text{Mon}]$  はモノマーの濃度を表す。図 3 に Hy-CyH – フマル酸ジエチル (deF) および Hy-CyH – deM の系について、  $[\text{Mon}]$  に対し  $1/T_M^*$  をプロットした結果を示す。このプロットを Stern-Volmer 解析することで付加反応速度定数  $k_1$  を決定した。

付加反応速度定数  $k$  に寄与する因子は、

(1) 反応エンタルピー、(2) 電荷移動相互作用 の 2 つがあげられる。図 4 はそれぞれの寄与により活性化エネルギーが小さくなる様子を示した図である。反応エンタルピーの変化  $\Delta H$  が大きい場合、活性化エネルギー  $E_a$  は小さくなる。  $\Delta H$  の  $E_a$  への寄与の大きさを  $\Delta E_{\text{enth}}$  で示した。また、電荷移動状態 ( $R^+ + M^-$ ) のエネルギーが低い場合にも遷移状態への摂動により、  $E_a$  は小さくなる。この寄与の大きさは図 4 中の  $\Delta E_{\text{pol}}$  で示した。  $\Delta E_{\text{enth}}$  および  $\Delta E_{\text{pol}}$  は、既報に従って量子化学計算より求めた<sup>1-3</sup>。

発表では、他の開始剤ラジカル – モノマーの系についても、  $T_2^*$  のモノマー濃度依存性より付加反応速度  $k$  を求めた結果を報告する。これらについても、  $\Delta E_{\text{enth}}$  および  $\Delta E_{\text{pol}}$  の値に基づいた反応速度定数の考察を行なう。

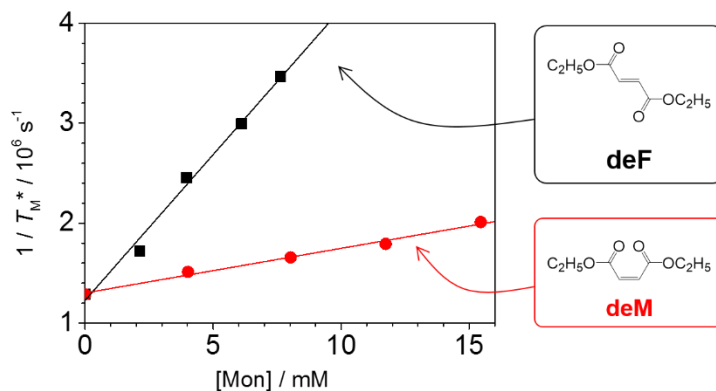


図 3 Hy-CyH – deF および Hy-CyH – deM の系における Stern-Volmer プロット

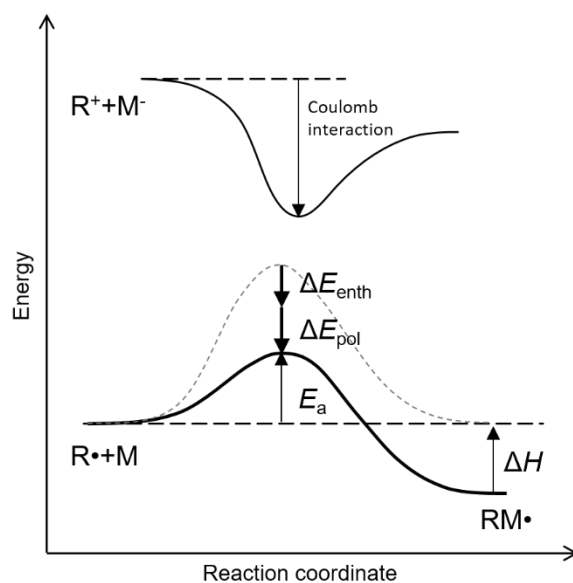


図 4 ラジカル (R) のモノマー (M) への付加反応のエネルギーダイアグラム

- (1) H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 1340-1371.
- (2) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7512-7516.
- (3) H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya, A. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, 8261-8268.

### 3P036

## フェムト秒 2 段励起によるジアリールエテン誘導体の多光子開環反応ダイナミクス：2 発目の励起波長依存性

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 大阪市立大<sup>2</sup>, 奈良先端大<sup>3</sup>)

○長坂龍洋<sup>1</sup>, 宇根佳奈子<sup>1</sup>, 五月女 光<sup>1</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>, 小島誠也<sup>2</sup>, 河合 壯<sup>3</sup>

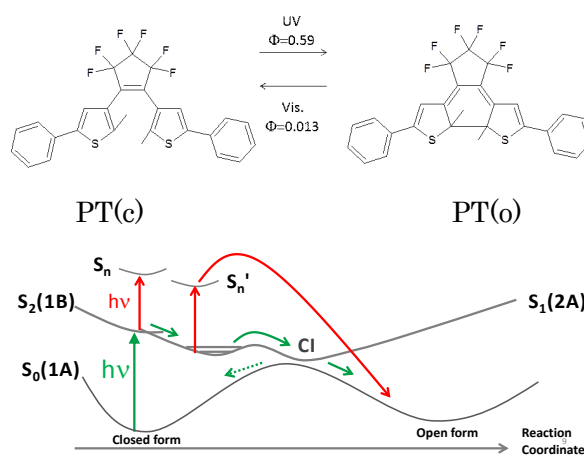
## Multiphoton-gated cycloreversion reaction of diarylethene derivatives as revealed by femtosecond two-color and two-pulse excitation: Dependence of reaction yields on the wavelength of the second excitation pulse

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Osaka City Univ.<sup>2</sup>, Nara.Inst.Sci.Tech.<sup>3</sup>)

○Tatsuhiko Nagasaka<sup>1</sup>, Kanako Une<sup>1</sup>, Hikaru Sotome<sup>1</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>,  
Seiya Kobatake<sup>2</sup>, Tsuyoshi Kawai<sup>3</sup>

【序】可逆的光誘起環開閉異性化反応を示すジアリールエテン誘導体は、熱的安定性や繰り返し耐久性に特に優れたフォトクロミック化合物である[1]。さらにジアリールエテン誘導体は、可視 1 光子励起では非常に小さい開環反応収率しか持たない系でも、パルスレーザーによる逐次 2 光子励起により高位励起状態が生成した場合、数倍から数十倍の収率で開環反応が進行することも見いだされており[2]、非破壊読み出しと光消去が可能な光メモリーなどの応用的観点、また Kasha 則を超える高位電子励起状態からの特異的な光反応開拓などの基礎的観点からも興味深い挙動を示す。本研究では、2 光子開環反応収率の大きいジアリールエテン誘導体を対象とし、高位励起状態からの高収率開環反応の機構解明を目的として、フェムト秒レーザー 2 段励起測定による開環反応ダイナミクス測定を行った。

【実験】Scheme 1 には、本研究で主に用いたジアリールエテン誘導体 PT の構造とフォトクロミック反応を示す。特異的反応性を示す高位励起状態への遷移の始・終状態に関する知見を得るために、可視励起光パルス (600 nm) で閉環体を励起し、生成した  $S_1$  状態に対して遅延時間  $\Delta t$  の後に 2 番目の励起光パルスを照射し (530~880 nm)、反応が終了した 400 ps において閉環体の減少量を吸光度変化として検出し反応量を得た。高位励起状態のダイナミクス検出のために、1 番目と 2 番目の励起光パルスによる時間変化をパルス照射間隔  $\Delta t$  の関数として検出した。測定には Ti:Sapphire レーザー励起 OPA(fwhm 100 fs)あるいは NOPA(fwhm 15~25 fs)の出力を用いた。



Scheme.1 Cycloreversion reaction of a diarylethene derivative PT

【結果と考察】 高位励起状態への始状態である  $S_1$  状態のダイナミクスについて述べる。Fig.1(a)にフェムト秒 600 nm パルス励起による PT(c)/*n*-hexane 溶液系の過渡吸収スペクトルを示す。この過渡吸収スペクトルの解析から、① 基底状態から 1B 状態に励起された後、200 fs で 2A 状態への内部転換が進行し、②  $1B \rightleftharpoons 2A$  状態の平衡状態が 2 ps 程度の定数で振動緩和による分子温度の低下に伴い、2A 状態の分布が増加し、③ 2A 状態が 12 ps の寿命で異性化と基底状態への失活を行うことが明らかになった。

次に 600 nm レーザー光 1 番目の励起光として、2 番目の励起光を 530~880 nm まで変化させて、PT(c)の 2 段励起による開環反応量を、1,2 番目の照射時間差 ( $\Delta t$ ) の関数として測定した。Fig.1(a) には、その結果の一例を示す。2 番目のパルス波長を 530 nm とした場合には、 $\Delta t = 5$  ps 程度まで 2 番目のパルスにより開環反応量が増大した。この時定数は  $S_1$  状態のダイナミクスで観測された振動緩和の時定数と一致しており、2A 状態の population の増加に対応すると考えられる。その後の 10 ps 程度の減衰は 2A 状態の寿命に対応する。これらの結果から、2A を始状態とする遷移により到達する高位励起状態が大きな反応収率を有することが判る。一方、第 2 パルスを 830 nm とした場合には、このような 2 ps の時定数の増大は見られなかった。2 番目の励起波長で到達する高位励起状態からの反応収率を見積もった結果、第 2 パルスが 500~650 nm 程度の場合には、高位励起状態からの開環反応収率は 50%以上あるが、680 nm より長波長では 1%以下であり効率の良い開環反応が進行しないことがわかった。これらの結果は、ある程度のエネルギーが必要な高い励起状態であるが、第 2 パルスを 530 nm の場合の  $\Delta t = 5$  ps 程度までの結果が示すように、単にエネルギーが高いから反応性が高いというわけではなく、特異的な電子状態が高い反応収率に重要な役割を果たすことを示す。

講演では、定常光による反応収率の励起波長依存性なども紹介し、総合的に議論を行う。

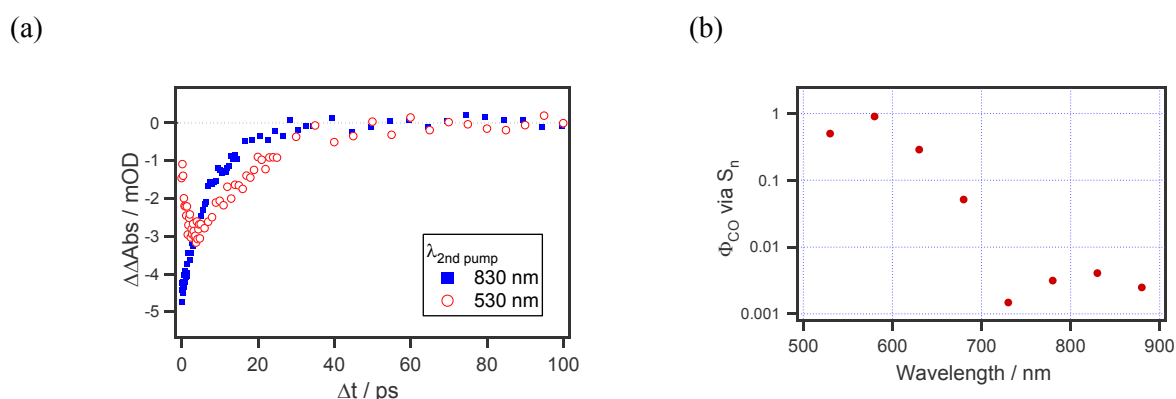


Figure.1(a) Cycloreversion reaction amount of PT(c) monitored as the  $\Delta\Delta\text{Abs}$ , under the double pulse excitation with 1st pulse (600 nm) and 2nd pulse (530 or 680 nm). X axis is given as the time interval between the two pump pulses. (b) Cycloreversion reaction yields via  $S_n$  state estimated from the  $\Delta\Delta\text{Abs}$  signals.

[1] M. Irie et al, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 12174

[2] M. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14764; 宮坂、石橋、光化学, **2014**, 45, 122.



3P037

## フェムト秒パルス二段励起によるフェニレンジアミン誘導体の

### 光イオン化ダイナミクスの観測

(阪大院基礎工) ○古賀 雅史・米田 勇祐・五月女 光・宮坂 博

## Observation of photoionization dynamics of a phenylenediamine derivative induced by femtosecond double-pulse excitation

(Osaka Univ.) ○Masafumi Koga, Yusuke Yoneda, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka

【序】光イオン化は最も基礎的な光化学反応の素過程のひとつである。気相に比べて低いエネルギーでイオン化が進行する凝縮相においては、イオン化を行う分子周囲の媒体の分極や溶媒和の寄与が重要な役割を果たしていると考えられてきた。特に *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) のように低いイオン化ポテンシャルを持つ溶質系については、蛍光状態や余剰エネルギーに依存したイオン化過程なども報告されている。本研究では、溶液系のイオン化における媒体の応答を明らかにすることを目的とし、逐次二光子励起により生成した高励起状態からのイオン化過程を対象に、フェムト秒パルス二段励起による過渡吸収分光測定を行った。

【実験】再結晶により精製した TMPD をアセトニトリルに溶解させた系を試料溶液とした。Ti:sapphire 再生増幅器 (800 nm, 100 fs, 1 W) により励起された 2 台の非同軸光パラメトリック増幅器 (fwhm 20 fs) の出力 (それぞれ 680 nm, 980 nm) を測定に用いた。680 nm の出力は極薄の非線形結晶を用い 2 倍波である 340 nm に変換し 1 番目の励起光とし、残りの 680 nm のパルス光を



Figure 1. Molecular structure of TMPD.

2 番目の励起光とした。980 nm の出力は CaF<sub>2</sub> 板に集光照射することで 380-940 nm に渡るフェムト秒白色光を発生させ、過渡吸収スペクトルを測定するための観測光とした。1 番目の励起光 (pump1 : 340 nm) は TMPD の S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 遷移に、2 番目の励起光 (pump2 : 680 nm) は S<sub>n</sub>-S<sub>1</sub> 遷移に共鳴する。Figure 2 に示したように、pump1 は pump2 より 10 ps 先に照射され、遅延時間は pump2 と probe との時間差として定義した。

【結果と考察】Figure 3 (a) に TMPD / アセトニトリル溶液のフェムト秒過渡吸収スペクトルを示す。このとき、pump1 のみ照射されたときの過渡吸収スペクトル (青線) は、S<sub>n</sub>-S<sub>1</sub> 吸収に帰属される。一方、pump1 に続いて pump2 を照射した際の過渡吸収スペクトルでは、S<sub>1</sub> 状態吸収が減少し、代わりに 650 nm より短波長域の吸光度がわずかに増加した。この pump2 照射により

引き起こされるスペクトル変化とその時間発展をより詳細に解析するために、pump1, pump2

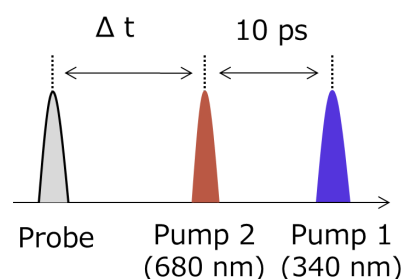
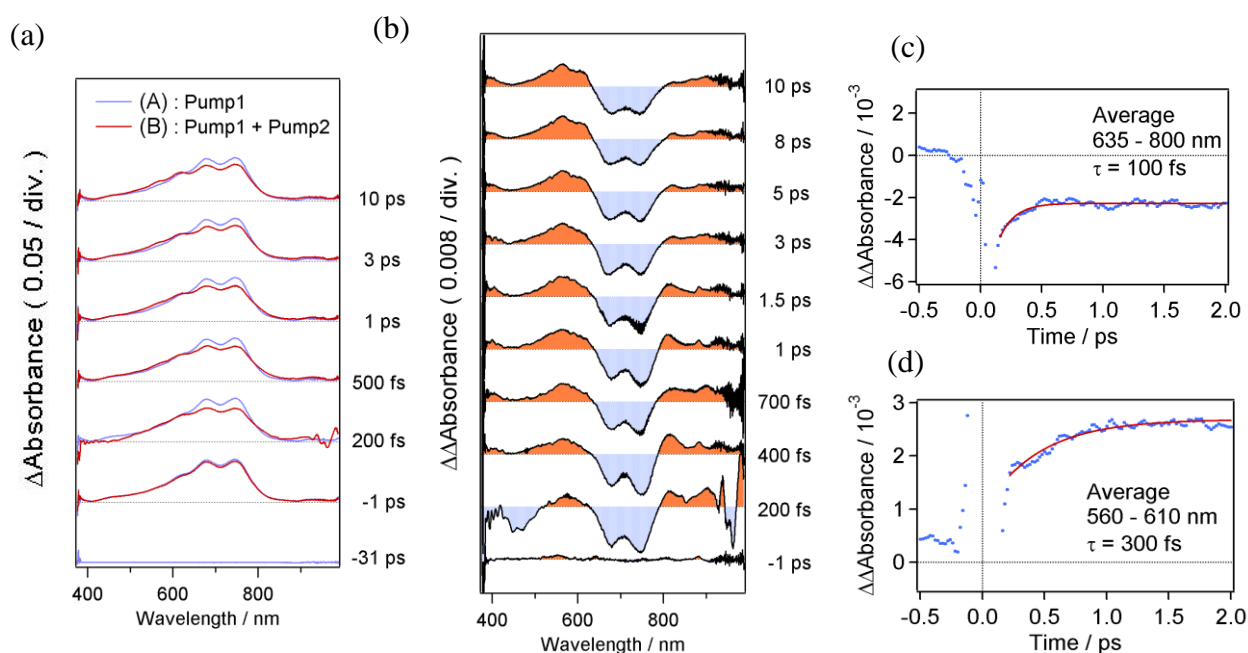


Figure 2. Pump pump probe pulse sequence used in double-pulse experiment.

両方照射されたスペクトルから、pump1 のみが照射されたスペクトルを差し引いた差スペクトルを導出し Figure 3 (b)に示した。635-800 nm の負の信号は、 $S_1$  状態のブリーチングに帰属され pump2 により  $S_1$  状態のポピュレーションが減少していることを示す。また光励起後数百フェムト秒以降で、650 nm より短波長側の波長域で増加する吸収帯は TMPD カチオンによるものである。この結果は、pump2 照射により生成した高位励起状態においてイオン化が起こりカチオンが生成していることを示している。

Figure 3 (c)に、これらの過渡吸光度の時間変化を示す。 $S_1$  状態のブリーチングの回復は 100 fs の時定数で進行し、その後一定成分が残る。これは pump2 照射により生成した  $S_n$  状態が、100 fs の時間スケールで  $S_1$  状態に緩和する経路と、それと競合するイオン化する経路の2つがあることを示している。一方、TMPD カチオンの吸収波長に対応する Figure 3 (d)では、 $S_1$  状態のブリーチングとは異なり、300 fs の時定数で吸収が立ち上がる様子が確認された。このことから  $S_n$  状態から直接イオン化するのではなく、有限の寿命の中間体を経てカチオンが生成することが示唆される。発表ではこの高位励起状態ダイナミクスに対する pump2 の励起波長、溶媒の極性の有無、電子捕捉剤の効果についても議論する。



**Figure 3.** (a) Transient absorption spectra of TMPD in acetonitrile excited only with pump1 (A) and with both pump pulses (B). Excitation wavelength for pump1 and that for pump2 were respectively tuned at 340 and 680 nm, respectively. The delay time was defined as a time interval between pump2 and probe pulses. The delay of pump1 was fixed to be -10 ps. (b) Difference spectra between (A) and (B). (c), (d) Time profiles of transient absorbance averaged over 635-800 nm and 560-610 nm, respectively.

## Fe(2,3-Nc)を用いた分子性導電体の作製と

## 誘電特性の発現を目指した非対称な大環状配位子 Fe 錯体の作製

(熊本大院自然) ○岩村沙香, 西美樹, 松田真生

## Fabrication of a molecular conductor based on Fe(2,3-Nc) and preparation of iron (III) complexes with asymmetric macrocyclic ligand toward dielectric.

(Kumamoto univ. ) ○Sayaka Iwamura, Miki Nishi, and Masaki Matsuda

【序】 大環状  $\pi$  共役配位子であるフタロシアニン (Pc) の鉄錯体の軸位に配位子を導入した分子において、 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) ユニットで巨大な負の磁気抵抗効果が観測され<sup>1)</sup>、これには磁場によるスピン散乱の抑制だけではなく、 $\pi$  電子の電荷不均化が関係していると報告されている<sup>2)</sup>。この電荷不均化に着目し、分子の二量化を誘起するような分子修飾を施すことで二量体内に双極子モーメントを発生させ、磁場に応答する誘電特性の発現を目指し、これまでに異なる軸配位子を導入した  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_1\text{L}_2$  ( $\text{L}_1 \neq \text{L}_2, \text{L}_1, \text{L}_2 = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) からなる電荷移動錯体の作製に成功し、軸配位子に CN 基と Cl 基を導入した  $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Cl}$  錯体において、誘電緩和の兆候が確認できている (Fig. 1)。一方で、CN 基と Br 基、Br 基と Cl 基を導入した系では明確な誘電緩和は観測されなかった。これらの

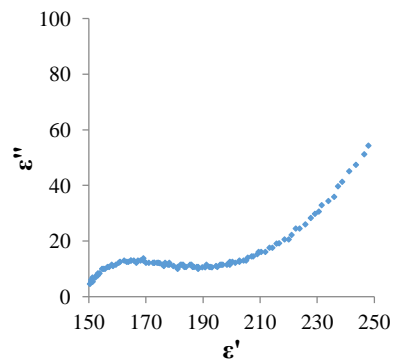


Fig. 1. TPP[Fe(Pc)(CN)Cl]<sub>2</sub> の誘電測定 cole-cole plot (TPP = Tetraphenylphosphonium)

結果から、 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  ユニットへの非対称性の導入は誘電特性の発現に有効な分子設計であることが示唆されるが、異種軸配位子の導入では十分な効果を誘起するには至らないことが分かる。二量化の誘起による誘電特性の発現のためにはより大きな分子間相互作用の変調が必要であり、Pc の外周ベンゼン環に分子修飾を行うことが効果的だと考え、本研究では Fig. 2 に示す  $\text{Fe}(\text{PcNc})$ 、 $\text{Fe}(\text{F}_8\text{Pc})$  錯体の作製を目指した。

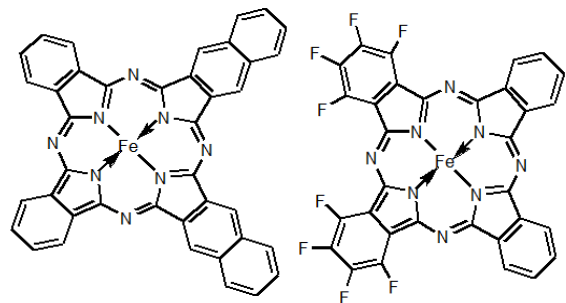


Fig. 2.  $\text{Fe}(\text{PcNc})$ ,  $\text{Fe}(\text{F}_8\text{Pc})$

また、環状配位子の変化に伴う分子内  $\pi$ -d 相互作用や分子間 d-d 相互作用、 $\pi$ - $\pi$  overlap がどのように変化するかを検証するため、Pc よりも一回り  $\pi$  共役系を拡張した 2,3-ナフタロシアニン (2,3-Nc) の中心に Fe を導入した  $\text{Fe}(2,3\text{-Nc})$  からなる分子性導電体の作製も試みている。

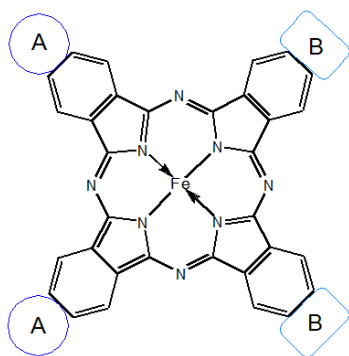


Fig. 3. AABB 型非対称 Pc

【実験】非対称な Fe 錯体については AABB 型と呼ばれる外周ベンゼン環の隣同士に置換基が導入された構造 (Fig. 3) が二量化を誘起するには最も有利であると考え、既報<sup>3)</sup>を参考に Half-phthalocyanine を経由する手順で Phthalonitrile と 2,3-Naphthalonitrile または、3,4,5,6-Tetrafluorophthalonitrile との比をそれぞれ 1:3、3:1 に設定して合成を行った。合成後に精製を行うことで分離した錯体を用い、定電流下で電気分解を行った。また、Fe(2,3-Nc) については Co(2,3-Nc) に関する既報<sup>4)</sup>を参考に作製し、定電流下で電気分解による結晶成長を行った。

【結果と考察】Fe(2,3-Nc)、および、非対称な Fe 錯体である Fe(PcNc)、Fe(F<sub>8</sub>Pc) は UV-vis スペクトル測定の結果から Pc 骨格由来の  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移である Q-band が見られ、非対称錯体についてもある程度の純度で合成できていることが分かる (Fig. 4)。しかし、AABB 型以外の錯体も同時に生成しており、溶解度、構造の安定性といった観点から、分離することが非常に困難で、純度の高い非対称錯体を得るに至っていない。また、電気分解においては電解質、溶媒、電流値等の検討を重ねている。

Fe(2,3-Nc) は Pc よりも一回り  $\pi$  共役が広がっているため、Pc と比較すると溶解度が低く、比較的酸化されやすい。そのため、定電流値を Pc 時よりも低く設定して電気分解を行っている。现阶段では光沢はあるものの、結晶性のない固体のみ得られているため、今後も様々な条件で電気分解を行う。中心金属に Co を導入した Nc 錯体において 2,3-Nc では中性ラジカル結晶<sup>4)</sup>、1,2-Nc では部分酸化塩がそれぞれ報告されている。1,2-Nc に関しては Co(Pc) の部分酸化塩と類似した構造を持つ導電性結晶が得られているが、その電気伝導率、熱電能といった特性については Pc とは大きく異なっている<sup>5)</sup>。部分酸化塩が作製されていない 2,3-Nc においても 1,2-Nc、Pc それぞれとは異なる変化がみられると予想している。

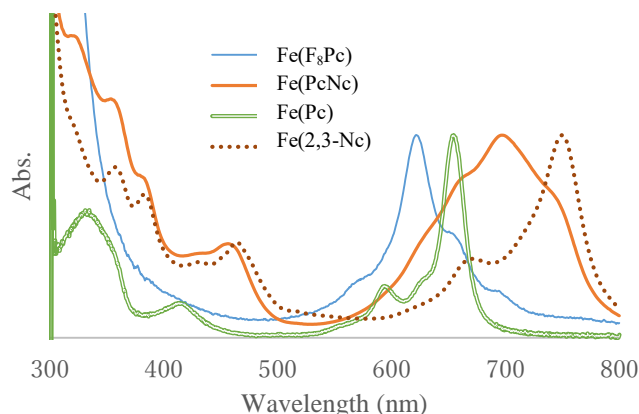


Fig. 4. 非対称 Fe 錯体および Fe(Pc)、Fe(2,3-Nc) の UV-vis スペクトル (solv. Pyridine)

#### 参考文献

- 1) Derrick Ethelbhart C. Yu et al., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 718.
- 2) Noriaki Hanasaki et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2013**, 82, 094713.
- 3) K. J. M. Nolan et al., *Synlett*, **1997**, 593.
- 4) Naoko Matsumura et al., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2266.
- 5) (a) Eduardo H. Gacho et al, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4170.; (b) Hiroyuki Hasegawa et al., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1567.

## コバルトテトラベンゾポルフィリンを用いた分子性導電体の 結晶作製への試み

(熊本大院・自然)

○早田有希, 西美樹, 松田真生

## Attempt to fabricating novel molecular-conductor crystals composed of cobalt tetrabenzoporphyrin

(Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.)

○Hayata Yuki, Nishi Miki, Matsuda Masaki

[序] 大環状配位子であるフタロシアニン (Pc) (Fig.1 左) は広い  $\pi$  共役系を有し、中心金属や軸配位子によって、電気特性や磁気特性、磁気抵抗効果など、多様な物性が変化することが報告されている<sup>1)</sup>。Pc の4つのメソ位のNがCHへと変化したテトラベンゾポルフィリン (tbp) (Fig.1 右) は Pc と同形の分子性導電体

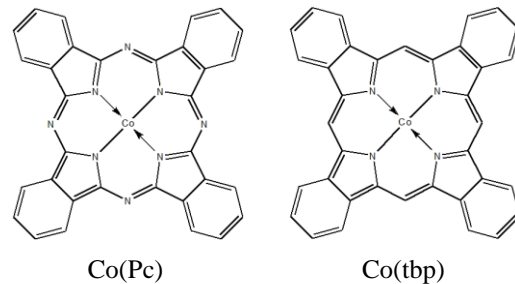
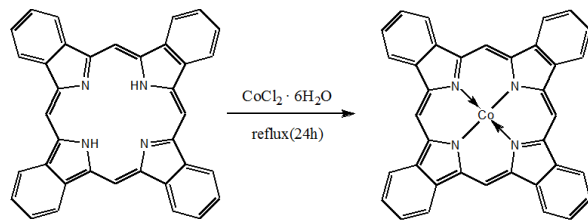


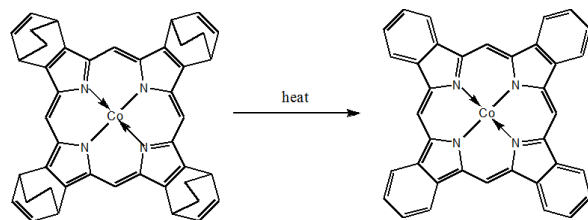
Fig.1 Co(Pc)と Co(tbp)の構造

を作ることが可能であり、すでに Fe(tbp)の軸位に CN、Cl、Br が導入された分子性導電体<sup>2)</sup> や Co(tbp)の軸位に CN が導入された分子性導電体<sup>3)</sup> が作製されている。これらは電気抵抗率測定や磁化率測定などによって様々な観点から比較が行われている。本研究では Co(tbp)の軸位に Br や Cl が導入された導電体結晶、TPP[Co(tbp)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 及び TPP[Co(tbp)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> を作製し、同形の他の分子性導電体との比較を行い、金属や軸配位子の変化及び Pc と tbp の違いによる結晶構造と電気特性の変化を考察することを目的とした。

[実験] Co(tbp)は既報の合成経路 1 (Scheme 1) 及び合成経路 2 (Scheme 2) の2つの合成方法を参考にしてそれぞれ作製した。得られた Co(tbp)を適当な溶媒と電解質と共に電気分解を行い、分子性導電体を得た。電気分解は、Co<sup>II</sup> の酸化、軸配位子の導入、tbp 配位子の酸化、カウンターカチオンの導入を一気に行うワンポット法<sup>4)</sup>を用いた。カウンターカチオンには Tetraphenylphosphonium (TPP) カチオンを用いた。



Scheme 1



Scheme 2

[結果と考察] 合成経路 1 は Zn(tbp)を合成し、それを脱金属化して  $H_2(tbp)$ とした後 Co を導入して  $Co(tbp)$ とする合成方法である。この方法で作製した  $Co(tbp)$ をアルミナでのカラム精製を行い、これを用いて電気分解を行ったところ、ジブロモ体とジクロロ体共に粉末状の固体が得られ、IR スペクトルから電荷移動吸収を確認した (Fig.2)。しかし、得られたのは粉末状の固体のみで結晶の析出には至らなかった。これは試料として用いた  $Co(tbp)$ の純度が低いためと考え、昇華による精製を試みた。昇華により単結晶を得ることができ、単結晶 X 線構造解析を行うことができた (Fig.3)。しかし、昇華で得られる試料の収率は著しく低く、分子性導電体作製を試みるには不適切なプロセスだと考えた。そこで合成方法をビスクロ[2.2.2]オクタジエン環が縮環したポルフィリンからの熱変換を用いる合成経路 2 へと変更した。合成経路 1 でのカラム精製後と昇華精製後に得られた試料と合成経路 2 で得られた試料の UV-vis スペクトルを Fig.4 に示した。合成経路 2 で得られた試料のピークは昇華精製した試料とほぼ等しく、昇華精製した場合と同程度の純度の試料が得られたと考えられる。得られた試料を用いて電気分解を行ったところ、結晶性のある固体が得られている。

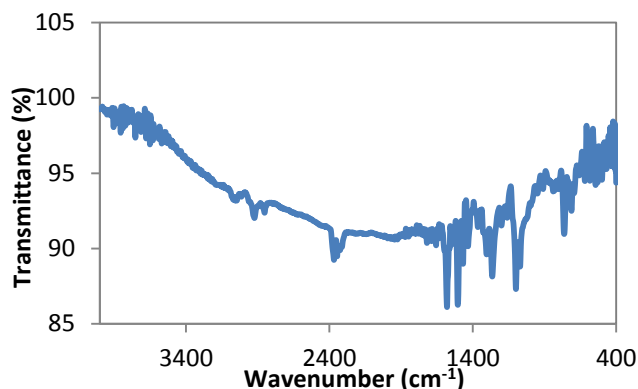


Fig.2 TPP[Co(tbp)(Br)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の IR スペクトル

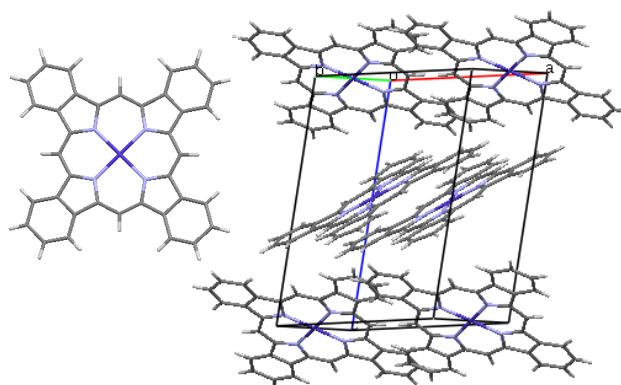


Fig.3 Co(tbp)の結晶構造

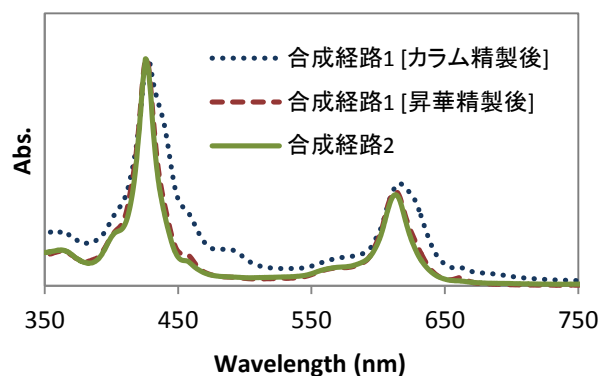


Fig.4 Co(tbp)の UV-vis スペクトル

[参考文献]

- 1) Tamotsu Inabe and Hiroyuki Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5503.
- 2) Miki Nishi *et al.*, *Dalton Trans.*, in press.
- 3) Masaki Matsuda *et al.*, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 1257.
- 4) Derrick Etherbert C. Yu *et al.*, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 602.

3P040

## $\pi$ -d 相互作用を持つ金属フタロシアニン混晶の物性特性に関する理論的研究

(山口大院理創成<sup>1</sup>, 熊本大院自然<sup>2</sup>) ○隅本倫徳<sup>1</sup>, 藤本齊<sup>2</sup>

### Theoretical investigation on physical properties of mixed crystal in metal phthalocyanines with $\pi$ -d interaction

(Yamaguchi Univ.<sup>1</sup>, Kumamoto Univ.<sup>2</sup>) ○Michinori Sumimoto<sup>1</sup>, Hitoshi Fujimoto<sup>2</sup>

#### 【序】

フタロシアニン (Pc) 環の中心に金属の配位した金属フタロシアニン (MPc) は、耐熱性、耐薬品性など使用特性の面で優れており、半導体、太陽電池、非線形光学材料等の多くの分野において新たな機能性材料としての可能性が期待されている。MPc は中心金属により、分子構造や電子状態が変化し、分子物性が大きく変化する。また、MPc は、同一分子のスタッキングにより様々な結晶系を持つことが知られている。例えば、Pc 環の  $\pi$  軌道に不対電子を持つリチウムフタロシアニン (LiPc) の場合、反強磁性を示す X-form と、不対電子間に相互作用がなく単量体と同様の性質を示す  $\alpha$ - および  $\beta$ -form の、三種類の結晶構造が報告されている (Figure 1)。これは、不対電子の分子間  $\pi$ - $\pi$  電子相互作用の有無により起こる物性変化である。

近年、様々な分野で機能性材料として使用されている銅フタロシアニン (CuPc) は、Pc 環の  $\pi$  電子と Cu の 3d 電子により形成され、分子自身は Cu の 3d 軌道に不対電子を持つという興味深い電子構造をした開殻分子である。この例のような、電気伝導性を担う  $\pi$  電子と局在性の強い d 電子が近接する  $\pi$ -d 電子系は、それぞれが持つ物性だけでなく、両者をうまく相互作用させることにより生じる新たな複合物性の発現が期待される。しかしながら、もともと、 $\pi$  電子と d 電子の相互作用は非常に弱いため、混晶の調製には、これらの相互作用が強くなる系を見出す必要がある。

本研究では、LiPc の分子配列および物性の異なる三種類の結晶構造を利用し、LiPc と CuPc の混晶構造作製の可能性を検討した。また、そのときの分子間相互作用や物性への影響を、理論計算を用いて評価することを目的とした。

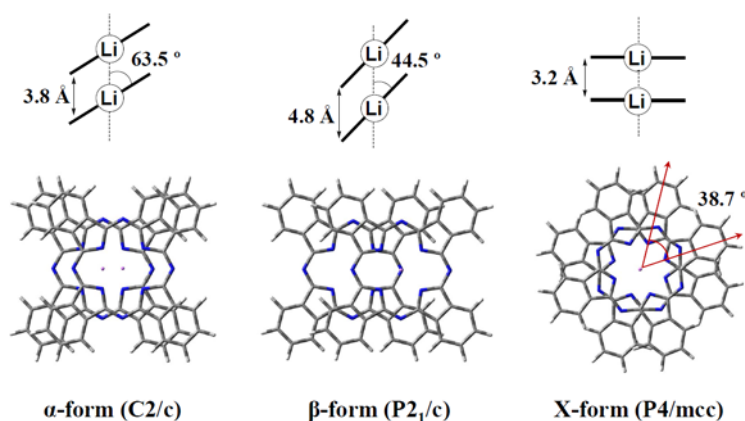


Figure 1. Crystal structures of LiPc

### 【計算方法】

計算は Gaussian 09 プログラムを使用した。構造最適化、及びエネルギー計算には DFT 法、励起エネルギー計算には Time-dependent DFT (TDDFT) 法を用いて計算した。二量体の構造最適化には、過去の研究<sup>1,2</sup>で良好な結果が得られた M06 汎関数を使用した。TDDFT 法では、B3LYP の汎関数を用いた。また、Cu 原子には LANL2DZ を、その他の原子には 6-311G(d)の基底関数をそれぞれ用いた。

### 【結果と考察】

LiPc の X-form および  $\beta$ -form 結晶系をモデルとした二量体 (X- および  $\beta$ -type) の一分子を CuPc に置き換えたモデル二量体 (X-LiCu および  $\beta$ -LiCu) について、構造最適化を行った。

X-LiCu 二量体において、Pc 環の二面間距離は 3.191 Å と計算され、過去に報告した LiPc X-type dimer のそれ (3.095 Å) より約 0.1 Å ほど長い。分子間相互作用がみられる距離であると考えられる。また、 $\beta$ -LiCu 二量体において、Pc 環二面間距離は 4.740

Å、傾斜角は 43.9° と計算された。これは過去に報告した LiPc の  $\beta$ -type dimer とほぼ同様の構造となった。得られた  $\beta$ -LiCu 二量体構造を用いて、励起エネルギー計算を行った。 $\beta$ -LiCu 二量体では、LiPc 二量体よりも吸収スペクトルの複雑化が見られた。また、LiPc では見られない吸収帯が、0.66 eV 付近に計算された。このように LiPc-CuPc 二量体の吸収スペクトルは、LiPc 二量体のものとは異なる特性を持つことがわかった。これらの詳細な軌道相互作用の解明、吸収帯の帰属、軌道エネルギーおよび分子軌道などの解析については当日の発表で報告する。

### 【参考文献】

- (1) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 3062.
- (2) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 272.

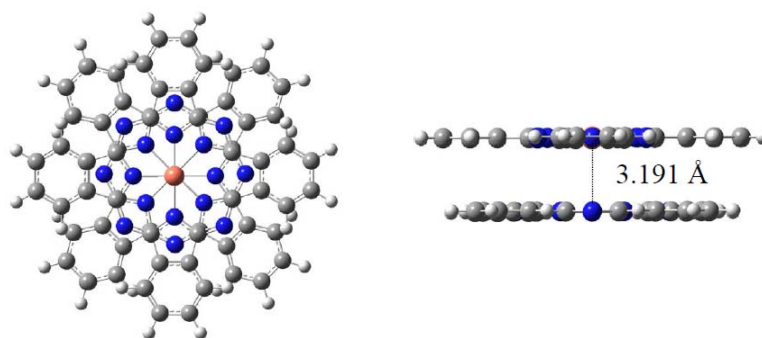


Figure 2. Optimized geometry of X-LiCu dimer.

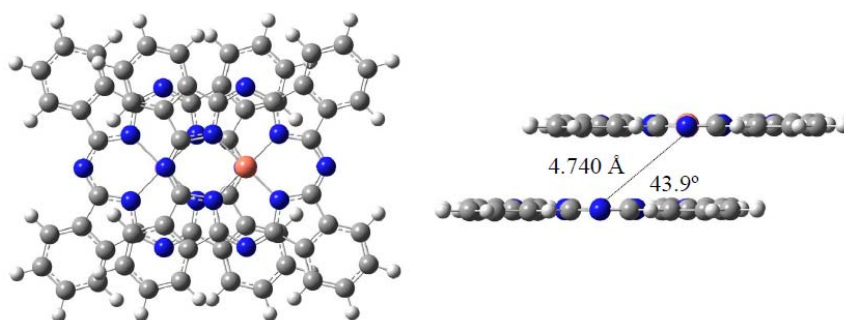


Figure 3. Optimized geometry of  $\beta$ -LiCu dimer.