

## BDH-TTPとその類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ の作製と特性

<sup>1</sup>兵庫県大院物質理, <sup>2</sup>茨大理

○西本 拓史<sup>1</sup>, 猪井 翔太<sup>1</sup>, 角屋 智史<sup>1</sup>, 久保 和也<sup>1</sup>, 田島 裕之<sup>1</sup>, 西川 浩之<sup>2</sup>  
山田 順一<sup>1</sup>

### Fabrication and Characterization of Organic Field-Effect Transistors Using BDH-TTP and Its Analogs

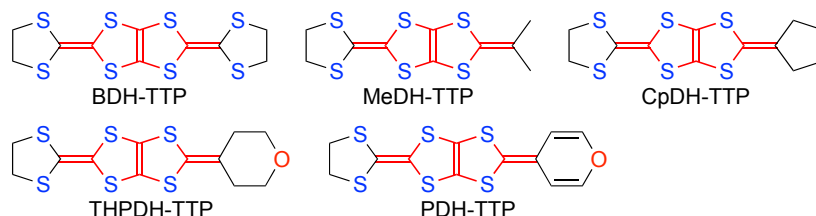
○Hiroshi Nishimoto<sup>1</sup>, Shota Inoi<sup>1</sup>, Tomofumi Kadoya<sup>1</sup>, Kazuya Kubo<sup>1</sup>, Hiroyuki Tajima<sup>1</sup>  
Hiroyuki Nishikawa<sup>1</sup>, Jun-ichi Yamada<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Material Science, University of Hyogo, Japan

<sup>2</sup> College of Science, Ibaraki University, Japan

**【Abstract】** We have been investigating the relation between dimensionality of intermolecular interaction, based on the overlap integrals, and mobility in organic semiconductors so as to construct organic field-effect transistors (OFETs) with good performance. We have found that BDH-TTP with a quasi-three-dimensional interaction exhibits a high mobility of 2.03 cm<sup>2</sup>/Vs and that its dimethyl analog MeDH-TTP exhibits a mobility of 8.14 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs. In this paper, we report on the synthesis of CpDH-TTP, THPDH-TTP, and PDH-TTP, in which an outer dithiolane ring of BDH-TTP is substituted by cyclopentane, tetrahydropyran, and pyran rings, respectively, and on the fabrication and characterization of OFETs using these donor molecules as active layers.

**【序】**我々は、高性能な有機電界効果トランジスタ (OFET) を構築するため、有機半導体の重なり積分に基づく分子間相互作用の次元性と移動度の関係を調べており、すでに、擬三次元的相互作用が示唆される BDH-TTP が高移動度 (2.03 cm<sup>2</sup>/Vs) を示すことを見出している[1]。また、BDH-TTP のジメチル類縁体である MeDH-TTP の移動度が 8.14 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs であることを報告している[1]。本発表では、BDH-TTP の外側のジチオラン環をシクロペンタン環、テトラヒドロピラン環、ピラン環で置換した CpDH-TTP, THPDH-TTP, PDH-TTP の合成を成し遂げ、これらの有機ドナー分子を活性層に用いた OFET の特性を調べたので報告する。



**【結果・考察】** CpDH-TTP, THPDH-TTP, PDH-TTP の合成、および CpDH-TTP の結晶構造、重なり積分、移動度は当日報告する。ここでは、THPDH-TTP と PDH-TTP の結晶構造、重なり積分、単結晶移動度について述べる。

THPDH-TTP の結晶構造では分子スタックが分子の長軸方向に並んで層を形成しており (Fig. 1 (a)), 層内の重なり積分の計算ではスタック内に大きな絶対値 (9.59 × 10<sup>-3</sup>) が見積もられた (Fig. 1 (b))。一方、層間には大きな重なり積分は計算されなかった (Fig.

1 (c)。したがって、THPDH-TTP は一次元物質と見なされる。THPDH-TTP の移動度を単結晶で測定した結果、 $8.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

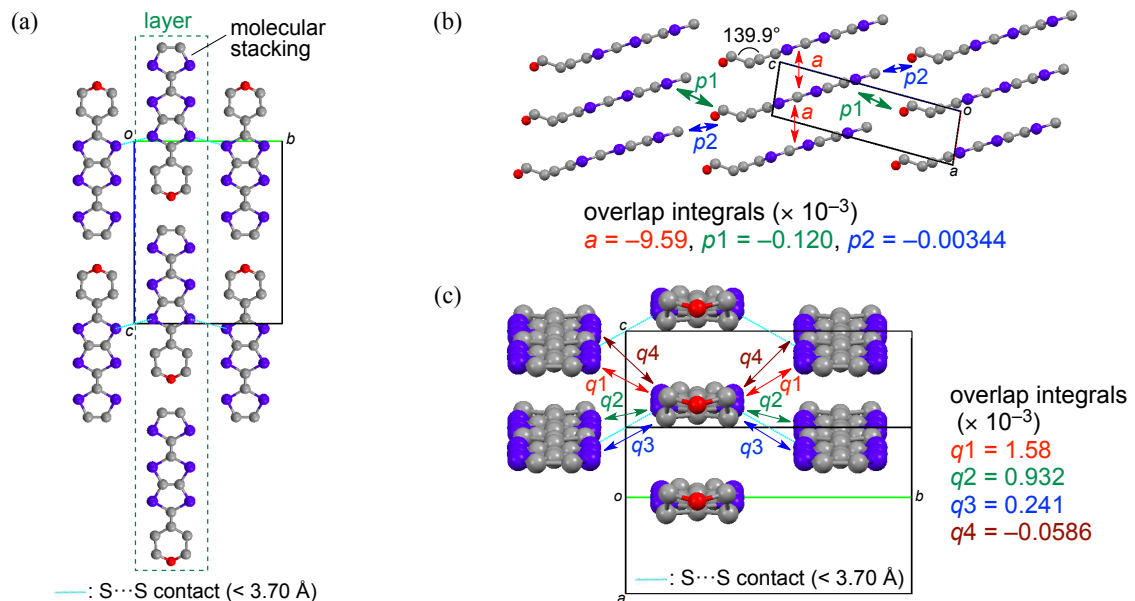


Fig. 1. (1) Crystal structure and overlap integrals (b) within a layer and (c) between layers of THPDH-TTP.

PDH-TTP の結晶構造は THPDH-TTP と類似しており (Fig. 2 (a)), 分子スタック内で最も大きな重なり積分の絶対値 ( $6.76 \times 10^{-3}$ ) が計算されたことから (Fig. 2 (b), (c)), PDH-TTP も一次元物質と見なされる。PDH-TTP の単結晶移動度は  $1.25 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。PDH-TTP の重なり積分の最大値は THPDH-TTP より小さいにもかかわらず、PDH-TTP が THPDH-TTP より高い移動度を示したのは、結晶表面と基板表面の接触の良し悪しに起因していると考えられる。

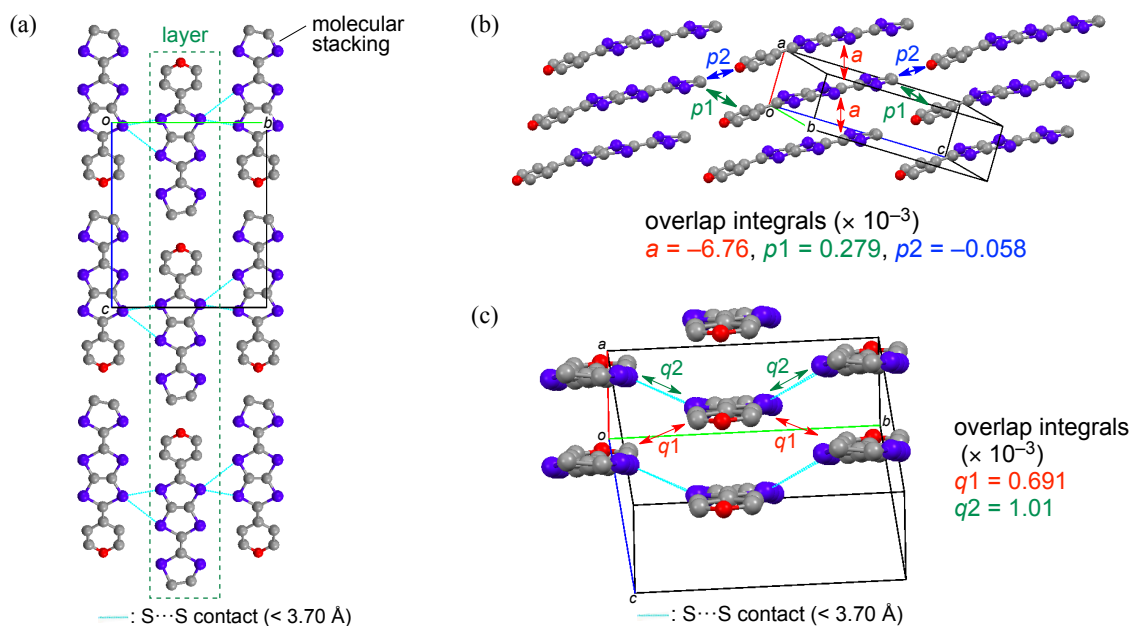


Fig. 2. (a) Crystal structure and overlap integrals (b) within a layer and (c) between Layers of PDH-TTP.

### 【参考文献】

- [1] 仙台, 第11回分子科学討論会, 1P034 (2017).

## 多孔性配位高分子を利用した水素分子の核スピン異性体の 変換速度と効率の向上

<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>名大院工  
○大坪宥太<sup>1</sup>, 三島章雄<sup>2</sup>, 堀彰宏<sup>2</sup>, 大場正昭<sup>1</sup>

### Improvement of Conversion Rate and Efficiency for Nuclear Spin Isomers of Hydrogen Molecule by Porous Coordination Polymers

○Yuta Ohtsubo<sup>1</sup>, Akio Mishima<sup>2</sup>, Akihiro Hori<sup>2</sup>, Masaaki Ohba<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

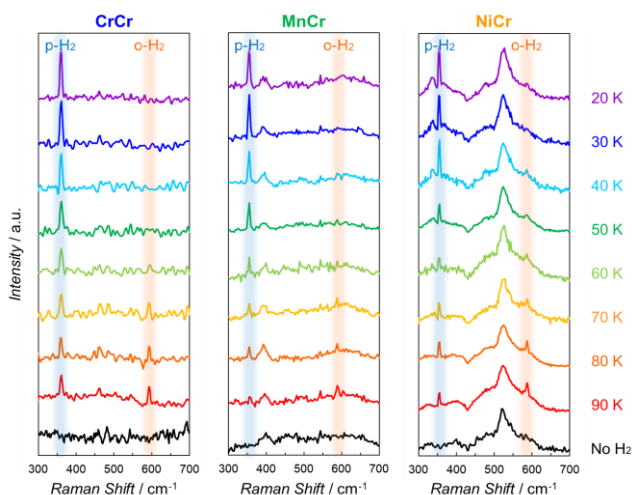
<sup>2</sup> Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University,  
Japan

**【Abstract】** Ortho-para conversion which is an interconversion between nuclear spin isomers of molecular hydrogen, i.e. ortho-hydrogen (o-H<sub>2</sub>) and para-hydrogen (p-H<sub>2</sub>), is a spin-forbidden and exothermic process, causing boil-off problem in long-period liquid hydrogen storage at cryogenic temperature. Transition metal oxides or hydroxides have been widely used as conversion catalysts in industrial process to solve the latent problem, however, there are still problems on the conversion rate and efficiency. We have reported that coordination nano-space of porous coordination polymer (PCP) is effective to drastically accelerate the o-p conversion.<sup>[1]</sup> However, the observed conversion temperature is around the boiling point of hydrogen, which is not suitable for practical application as conversion catalyst. In order to improve the conversion temperature, we prepared Prussian blue analogues (PBAs) as conversion catalysts, and successfully observed quick ortho-para conversion and higher p-H<sub>2</sub> proportion in the pores as compared with those in free rotational state by *in-situ* microscopic Raman spectroscopy under hydrogen gas atmosphere.

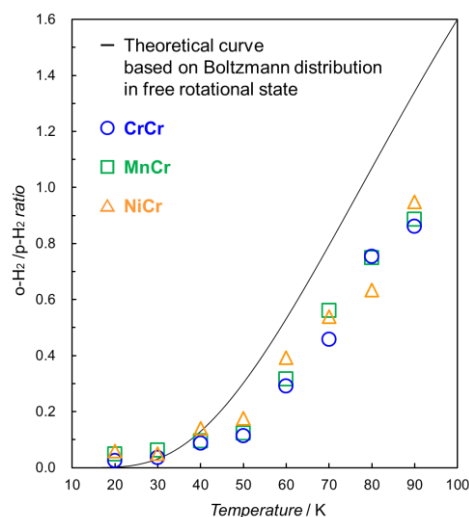
**【序】** 高い重量エネルギー密度や環境負荷の少ない燃焼副生成物などの観点から、水素は従来の化石燃料に替わる次世代エネルギー媒体として注目されている。水素を効率的に輸送・貯蔵する技術として、水素の液化は有力候補である。しかし、液体水素の長期貯蔵には核スピン異性体であるオルト水素 (o-H<sub>2</sub>) からパラ水素 (p-H<sub>2</sub>) への変換に起因するボイルオフ問題が存在する。このオルト→パラ (o-p) 変換はスピン禁制かつ発熱過程であるため、急冷された液体水素は非常に遅い変換 (1.14 % h<sup>-1</sup> at 20 K) により徐々に高濃度 p-H<sub>2</sub> となるが、蒸発潜熱 (904 J mol<sup>-1</sup>) よりも大きな変換熱 (1,410 J mol<sup>-1</sup> for pure o-H<sub>2</sub>) により再気化してしまう。この問題の解決には気体状態での迅速な o-p 変換が必要だが、変換触媒として工業的に広く利用されている Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や FeO(OH) などの遷移金属化合物では、粒子表面と o-H<sub>2</sub> の接触頻度の低さなどに起因する変換効率の低さに課題が残る。そこで、次なる変換触媒として高い比表面積を有する多孔性配位高分子 (PCP) が期待され始めた。我々は三次元 Hofmann 型 PCP {Fe<sup>II</sup>(pyrazine)[Pd<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub>] } の細孔内に誘起された強い電場勾配による吸着水素の o-p 変換の飛躍的な促進を報告したが、その変換温度 (20 K) には改善の余地があった<sup>[1]</sup>。本研究では、構造欠損に由来する局所的な異方的細孔空間を有し、細孔内の局所電場と磁場の効果が期待されるプルシアンブルー類縁体 (PBA) {M<sup>II</sup><sub>3</sub>[Cr<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>} (MCr; M = Cr, Mn, Ni) を用いた変換速度および変換温度の向上を目指した。

**【方法 (実験・理論)】** CrCr, MnCr および NiCr は、一般的な PBA の合成方法に基づき、 $M^{II}Cl_2 \cdot nH_2O$  の水溶液に  $K_3[Cr^{III}(CN)_6]$  の水溶液を滴下して生じた沈殿を遠心分離により回収し、加熱真空処理により脱溶媒することで得た。MCr の吸着特性は、77 K における水素の吸着等温測定により評価した。MCr に吸着された水素分子の核スピン状態は、極低温 (20-90 K) における水素ガス雰囲気下 (100 kPa) で *in-situ* 顕微ラマン分光法を用いて、各スペクトルあたり 600 s のタイムスケールでの温度依存測定により評価した (Fig. 1)。また、観測された o-H<sub>2</sub> および p-H<sub>2</sub> の回転ピークの積分値から、PBAs 内部に捕捉された水素の核スピン異性体比を算出した (Fig. 2)。

**【結果・考察】** CrCr, MnCr および NiCr は 77 K において type-I 型の吸着挙動を示し、100 kPa において組成あたりそれぞれ 1.4, 4.1 および 4.2 分子の水素を吸着した。水素ガス導入前の減圧状態で観測された PBA 骨格に由来するラマンスペクトルと比較して、90 K における水素ガス導入後に 355 および 590 cm<sup>-1</sup> 付近に新たなピークが観測され、それぞれ p-H<sub>2</sub> ( $J=2 \leftarrow 0$ ) および o-H<sub>2</sub> ( $J=3 \leftarrow 1$ ) の回転モードに帰属された。90 K から 20 K への降温過程において、p-H<sub>2</sub> 由来のピーク強度が増加する一方で、o-H<sub>2</sub> 由来のピーク強度が減少することが確認された。この結果は、PBA 細孔内における 600 s 以下のタイムスケールでの迅速な o-p 変換を示している。さらに 40 K 以上において、MCr に吸着された水素分子では、自由回転状態におけるボルツマン分布に基づく理論値よりも高い p-H<sub>2</sub> の割合が観測され、目的とする変換温度の上昇に成功した。水素分子は異方的な空間に吸着されると、その配向に依存して o-H<sub>2</sub> の基底状態 ( $J=1$ ) の三重縮退が解けることが知られており<sup>[2]</sup>、PBA に吸着された水素分子においてもこのエネルギー準位の複雑な分裂が報告されている<sup>[3]</sup>。すなわち、水素の核スピン異性体のボルツマン分布は o-H<sub>2</sub> の回転エネルギー準位と基底状態である p-H<sub>2</sub> とのエネルギーギャップに依存するため、MCr の異方的な細孔空間内における水素分子の回転運動の束縛に起因する変換温度の上昇が示唆された。



**Fig. 1.** Temperature-dependent Raman spectra under hydrogen gas atmosphere.



**Fig. 2.** Temperature-dependent o-H<sub>2</sub>/p-H<sub>2</sub> ratio.

### 【参考文献】

- [1] T. Kosone, A. Hori, A. Mishima, M. Ohba, S. Kitagawa, M. Takata *et al.*, *R. Soc. open sci.* **2**, 150006 (2015).
- [2] T. Sugimoto and K. Fukutani, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 146101 (2014).
- [3] M. R. Hartman V. K. Peterson, Y. Liu, S. S. Kaye and J. R. Long, *Chem. Mater.* **18**, 3221 (2006).

## キノイド構造を有するD-A型機能性物質の開発

阪府大院理

○福井詩乃, 松本悠希, 藤原秀紀

## Development of D-A type functional materials containing quinoid structure

○Shino Fukui, Yuki Matsumoto, Hideki Fujiwara

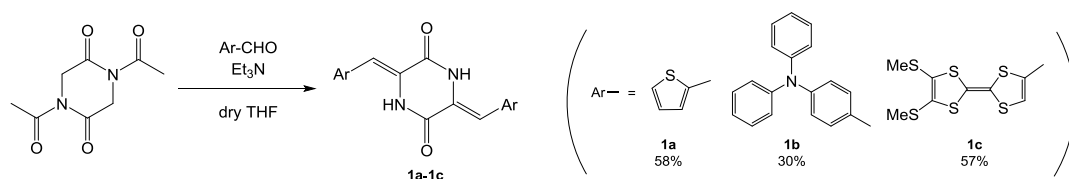
Department of Chemistry, Osaka Prefecture University, Japan

**【Abstract】** We have developed D-A type molecules in which an anthraquinone part, that is a planar acceptor molecule, is bonded to TTF molecule. In this type of D-A dyad molecules, photoinduced conductivity and photoelectric conversion functionality are expected to emerge when intramolecular charge separated state can be formed by photoexcitation. Furthermore, quinoid structures such as quinodimethanes have attracted much attention as a fundamental framework for the development of functional materials with electrical, optical and magnetic properties due to their electron acceptability through aromatic stabilization. In this study, we have investigated the functionalities of several D-A-D triad molecules containing diketopiperazine and *p*-azaquinodimethane (*p*-AQM) framework as acceptor sites. We have cleared the optical, electrochemical properties and crystal structure of such D-A-D type triad molecules.

**【序】**我々は高いドナー性を有する TTF 分子に対し、平面性アクセプター分子であるアントラキノンと結合させた D-A 型分子の開発を行い、アクセプター部位の光励起により分子内電荷分離状態が形成され、光誘起伝導性や光電変換機能が発現することを見出している。アントラキノンのようなキノイド類は芳香族安定化に起因するアクセプター性により、電気的・光学的・磁気的性質を持つ機能性材料として着目されており、本研究ではアクセプター部位としてキノイド類を用いることで、新規 D-A 分子の様々な機能性発現を目指した。キノイド部位に窒素原子を導入した安定な *p*-quinodimethane(*p*-QM)誘導体である *p*-azaquinodimethane (*p*-AQM) が最近報告されている<sup>[1]</sup>が、その構造や各種物性測定に関してはあまり研究されていない。今回、*p*-AQM 構造を有する各種 D-A-D 型分子 **1a-1c** および **1a'** の合成を行い、その構造解析と物性評価を行ったので報告する。

**【結果と考察】**

分子 **1a-1c** は Scheme 1 にしたがって合成し、収率 30~57% でそれぞれ黄色(**1a**, **1b**)、黒色(**1c**)の固体として得た。



**Scheme 1.** 分子 **1a-1c** の合成

Fig. 1 に、分子 **1a-1c** の  $1.0 \times 10^{-5}$  M  $\text{CHCl}_3$  溶液中で測定した UV-vis 吸収スペクトルを示す。ドナー性の高い TTF を導入した分子 **1c** では吸収極大波長が長波長化し、約 700 nm 付近にまで吸収帯が広がっている。これは、ドナー部位からアクセプター部位への分子内電荷移動 (CT) 吸収帯であり、非常に弱いドナーであるチオフェンと比較すると、トリフェニルアミンや TTF への置換によりドナー部位のドナー性が増加し HOMO-LUMO ギャップが小さくなったため CT 遷移が長波長化したと考えられる。

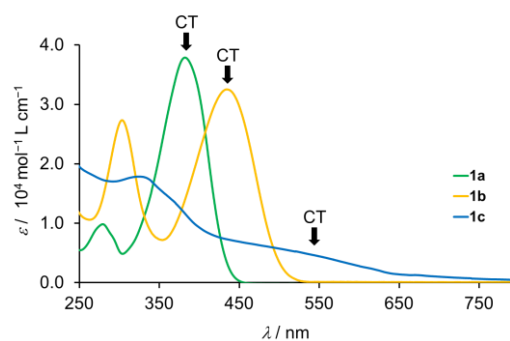


Fig. 1. 分子 **1a-1c** の UV-vis 吸収スペクトル

次に、分子 **1a** に関する各種物性測定を行った。 $\text{K}_2\text{CO}_3$  と MeI を用いて分子 **1a** を *p*-AQM 骨格 (**1a'**) へと変換し、UV-vis 吸収スペクトル(実線)と蛍光スペクトル(破線)を測定した。Fig. 2 に示すように、分子 **1a**, **1a'** はそれぞれ蛍光性を示し、 $\lambda_{\text{abs}}$  の励起光の照射により 500 nm 付近に発光を示した。それぞれ 114 nm と 73 nm のストークスシフトが観測され、分子 **1a'** では分子 **1a** よりも吸収、蛍光ともに長波長化している。これは、*p*-AQM 骨格 **1a'** が diketopiperazine 骨格 (**1a**) よりもアクセプター性が高く、HOMO-LUMO ギャップが小さくなったためであると考えられる。

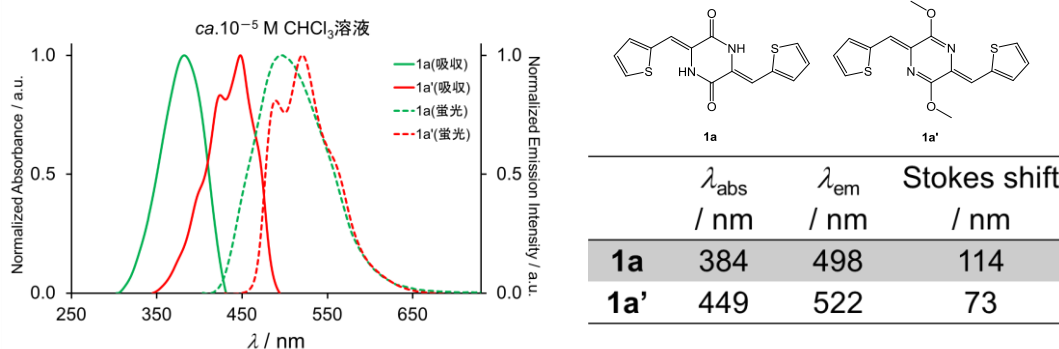


Fig. 2. 分子 **1a**, **1a'** の UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

Fig. 3 に、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$  からの再結晶により得られた分子 **1a'** の赤色板状結晶の結晶構造を示す。図に示すように、a 軸方向に対して均一な分離積層構造を構築している。この単結晶試料に白色光を照射した際の電流値変化を測定したが、その伝導度変化は  $\Delta\sigma = 4.5 \times 10^{-10}$  S/cm であり、伝導性の光応答性はほとんど観測されなかった。これは、ドナー部位がドナー性の弱いチオフェンであるために光誘起電荷分離状態が形成されにくいためであると考えられる。

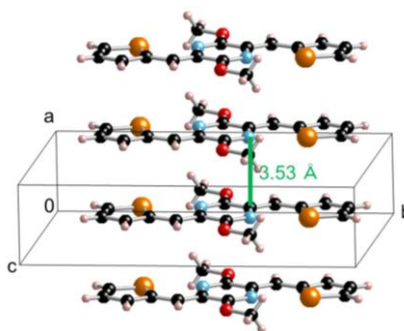


Fig. 3. 分子 **1a'** の結晶構造

### 【参考文献】

[1] Liu, X. C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 8355-8363

## ピリジン部位を有するDT-TTF系ドナーを配位子とする 遷移金属錯体の構造と物性

<sup>1</sup>愛媛大院理工, <sup>2</sup>愛媛大RU:PGeS, RU:OSC, <sup>3</sup>東大物性研

○白旗 崇<sup>1,2</sup>, 城下雄亮<sup>1</sup>, ホア テイ トウイ ユン<sup>1</sup>, 木下直哉<sup>1</sup>, 吉村 彩<sup>1</sup>, 上田 顕<sup>3</sup>,  
森 初果<sup>3</sup>, 御崎 洋二<sup>1,2</sup>

### Structural and physical properties of transition metal complexes based on pyridine ligand with DT-TTF

○Takashi Shirahata<sup>1,2</sup>, Yusuke Shiroshita<sup>1</sup>, THI THUY DUNG HOA<sup>1</sup>, Naoya Kinoshita<sup>1</sup>,  
Aya Yoshimura<sup>1</sup>, Akira Ueda<sup>3</sup>, Hatsumi Mori<sup>3</sup>, Yohji Misaki<sup>1,2</sup>

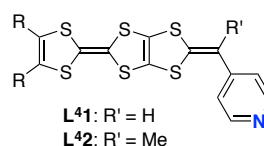
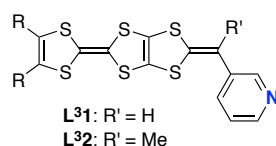
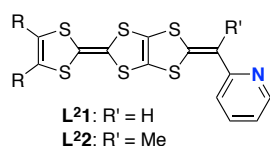
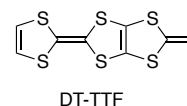
<sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan

<sup>2</sup> Research Unit for Power Generation and Storage Materials, and Research Unit for  
Development of Organic Superconductors, Ehime University, Japan

<sup>3</sup> The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** New pyridine-based ligands **L<sup>n</sup>1–2** with DT-TTF moiety were successfully synthesized, where DT-TTF is 1,3-dithiolo[4,5-*d*]-tetrathiafulvalene. Single crystals of the cobalt complexes (**L<sup>3</sup>2a**)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub> and (**L<sup>4</sup>1a**)<sub>2</sub>CoBr<sub>2</sub> were prepared by a slow diffusion method with carbon disulfide solution of ligands (**L<sup>3</sup>2a** and **L<sup>4</sup>1a**) and acetonitrile solution of cobalt halides (CoCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and CoBr<sub>2</sub>). (**L<sup>3</sup>2a**)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub> crystallize in triclinic *P* $\bar{1}$ , while (**L<sup>4</sup>1a**)<sub>2</sub>CoBr<sub>2</sub> crystallize in orthorhombic *Pbcn*. The Co(II) centers of these complexes are coordinated with two pyridine-based ligands and two halide ions. The geometry of the cobalt(II) centers is distorted tetrahedral (N–Co–N = 113.50(13) and Cl–Co–Cl = 123.26(4)° for (**L<sup>3</sup>2a**)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub> and N–Co–N = 108.6(3) and Br–Co–Br = 120.76(7)° for (**L<sup>4</sup>1a**)<sub>2</sub>CoBr<sub>2</sub>). The arrangements of the DT-TTF moieties showed two-dimensional nature; however, they exhibited insulating properties due to neutral state of DT-TTF moieties.

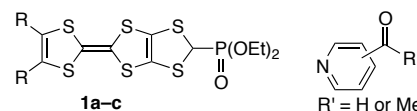
**【序】** テトラチアフルバレン(TTF)に2-アルキリデン-1,3-ジチオール部位が縮合したDT-TTF(1,3-dithiolo[4,5-*d*]-tetrathiafulvalene, 右図)の誘導体は二次元的な分子配列をもつ分子性導体を与えやすい。そのため、DT-TTF誘導体を成分とする分子性導体は低温まで金属的な振る舞いを示す[1,2]。この良好な伝導特性を利用することにより、磁性伝導体などの多機能な物質の開発が期待される。これまでにDT-TTF骨格に遷移金属への配位能を付与する目的で、ジピリジンやジアザフルオレン部位を導入した分子が合成されている[3,4]。しかしながら、遷移金属錯体の結晶構造は報告されていない。本研究では、DT-TTF骨格に一つのピリジン部位を導入した新規配位子**L<sup>n</sup>1–2**(*n* = 2, 3, 4; *n*はピリジンの置換位置を示す)を合成し、(**L<sup>3</sup>2a**)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>および(**L<sup>4</sup>1a**)<sub>2</sub>CoBr<sub>2</sub>の結晶構造解析に成功したので報告する。



a: R = SMe  
b: 2R = S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S  
c: 2R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O

**【実験】** 化合物 **1a–c** と対応するカルボニル化合物を THF 中、-78 °C において塩基 (*n*-BuLi または LDA) で処理することにより、DT-TTF 骨格を有する新規配位子 **L<sup>n</sup>1–2**

を 18–86%の収率で得た。配位子の二硫化炭素溶液に  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  または  $\text{CoBr}_2$  のアセトニトリル溶液を静かにのせて、アルゴン下室温で静置してゆっくりと拡散させることにより、 $(\text{L}^32\text{a})_2\text{CoCl}_2$  を暗緑色のブロック状結晶として、 $(\text{L}^41\text{a})_2\text{CoBr}_2$  を黒色の針状晶として得た。これらの結晶を用いて結晶構造解析を行った。



【結果・考察】 $(\text{L}^32\text{a})_2\text{CoCl}_2$  は三斜晶系  $P\bar{1}$  に属する。Fig. 1 に $(\text{L}^32\text{a})_2\text{CoCl}_2$  の結晶構造を示す。コバルト(II) 中心には、結晶学的に独立な二つの  $\text{L}^32\text{a}$  配位子 A, B および二つの塩化物イオンが配位している。コバルト中心の結合角は  $\text{N}-\text{Co}-\text{N} = 113.50(13)$ ,  $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl} = 123.26(4)$ ,  $\text{N}-\text{Co}-\text{Cl} = 102.59(9)-108.42(9)^\circ$  であり、歪んだ四面体構造をとっている。 $\text{L}^32\text{a}$  配位子のピリジル基はメチル基との立体反発を避けるために、DT-TTF 骨格に対してややねじれており、ピリジル基と DT-TTF 骨格の二面角は配位子 A では  $32.9^\circ$ 、配位子 B では  $24.8^\circ$  である。赤で示した配位子 A は  $a$  軸に沿って積層してカラムを形成している。一方、青で示した配位子 B は二量体を形成している。各配位子ごとに AM1 法を用いて HOMO を計算し、重なり積分を見積もったところ、 $ab$  面内に  $1.99-8.67 \times 10^{-3}$  の比較的大きな重なりがあることが分かった。

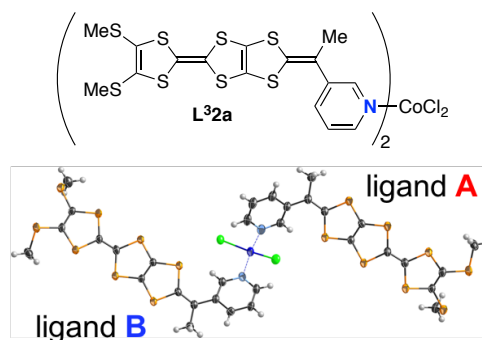


Fig. 1. Crystal structure of  $(\text{L}^32\text{a})_2\text{CoCl}_2$

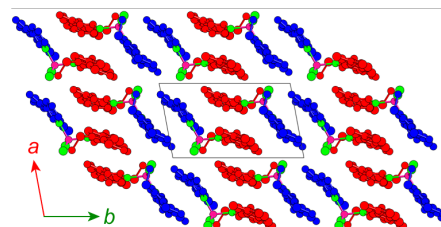


Fig. 2. Arrangement of  $\text{L}^32\text{a}$  ligands in  $(\text{L}^32\text{a})_2\text{CoCl}_2$  viewed along the  $c$  axis. Red and blue atoms represent those of ligand A and B, respectively. Green atoms represent nitrogen and chlorine atoms bonded to Co(II) center.

一方、 $(\text{L}^41\text{a})_2\text{CoBr}_2$  は直方晶系  $Pbcn$  に属し、コバルト中心には結晶学的に等価な二つの  $\text{L}^41\text{a}$  配位子と等価な二つの臭化物イオンが配位している。コバルト中心は歪んだ四面体構造をとっている ( $\text{N}-\text{Co}-\text{N} = 113.50(13)$ ,  $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl} = 123.26(4)$ ,  $\text{N}-\text{Co}-\text{Cl} = 102.59(9)-108.42(9)^\circ$ )。  $\text{L}^32\text{a}$  配位子と異なり、アルキリデン部位がより小さい水素原子であるため、立体反発が軽減され、平面性が高くなっている。 $(\text{L}^32\text{a})_2\text{CoCl}_2$  と同様の手法で重なり積分を見積もったところ、積層方向の  $b$  ( $-7.19 \times 10^{-3}$ ) よりも斜め方向の  $p$  ( $11.47 \times 10^{-3}$ ) の方が大きな値を示した。

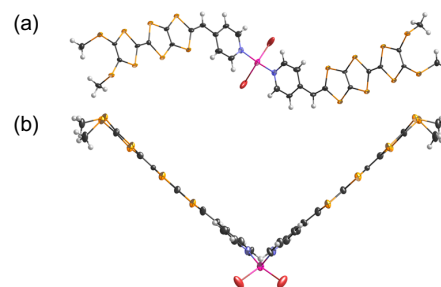


Fig. 3. Crystal structure of  $(\text{L}^41\text{a})_2\text{CoBr}_2$ ; (a) top view and (b) side view.

これらの錯体は配位子の DT-TTF 骨格が二次元的な配列をしているが、DT-TTF 部位が中性であるため絶縁体であった。当日はこれらの錯体の磁性についても報告する。

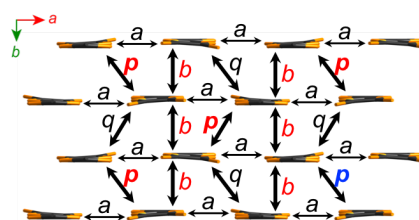


Fig. 4. Arrangement of  $\text{L}^41\text{a}$  ligands in  $(\text{L}^41\text{a})_2\text{CoBr}_2$ . Hydrogen atoms, Co center, bromide ions, and pyridyl groups are omitted for clarity.

#### 【参考文献】

[1] Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 633 (1997). [2] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **22**, 1341 (1993). [3] 佐竹由里恵, 卒業論文, 京都大学, 2002. [4] K. Sako *et al.*, *Chem. Lett.* **31**, 592 (2002).



## Conductive Polymer Modified Covalent Organic Framework

○Yang Wu<sup>1</sup>, Dongwan Yan<sup>2</sup>, Zhongyue Zhang<sup>1,2</sup>, Michio M. Matsushita<sup>2</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS), Nagoya University, Japan*

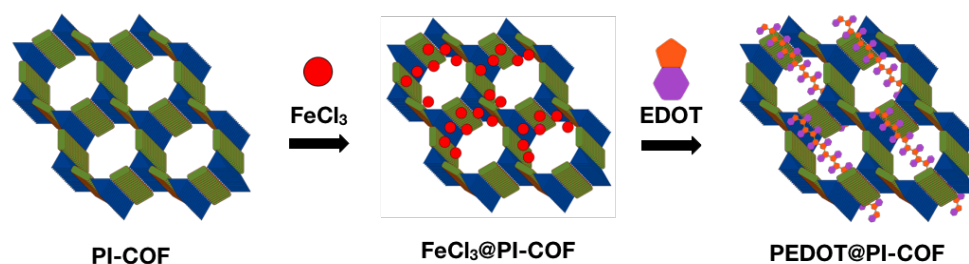
<sup>2</sup> *Department of Chemistry, Nagoya University, Japan*

### [Abstract]

A conductive polymer modified covalent organic framework (COF) was prepared by polymerization of conductive polymer inside the nanochannels of COF. The resulting composite showed an increment of the bulk electrical conductivity. The increase in conductivity could be attributed to the formation of highly oriented and conducting polymer chains inside 1D nanochannels of COF.

### [Introduction]

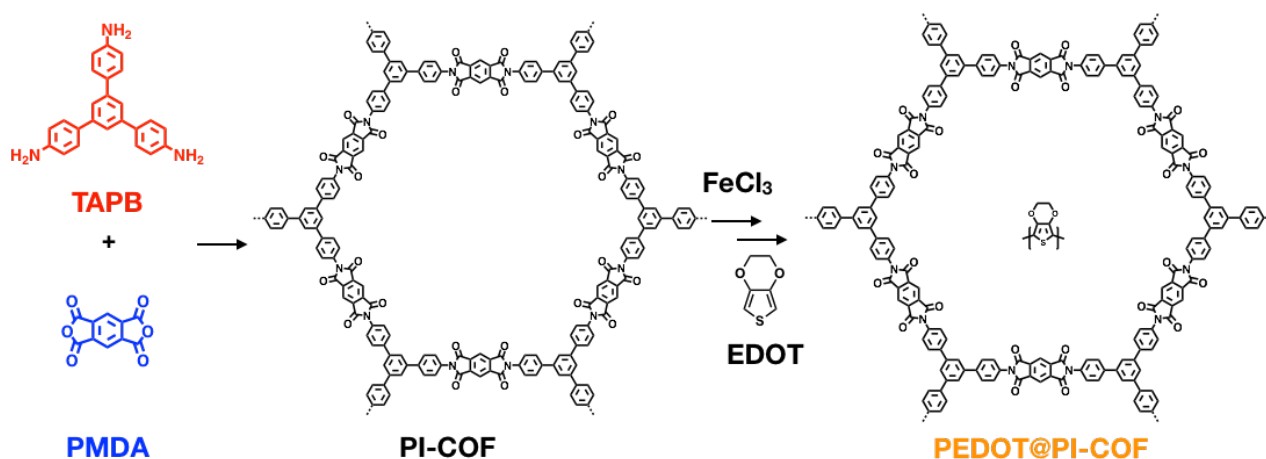
Covalent organic frameworks (COFs) are a class of highly designable and functionalizable crystalline porous organic materials. COFs are composed of light-weight elements by strong covalent bonds. COFs can be obtained smoothly through a template-free chemical process by selection of proper building blocks and polymerization reactions, which show efficient preparation and high flexibility in the molecular design. COFs have exhibited potential applications in heterogeneous catalysis, gas storage, gas separation and energy storage. [1,2] By introducing redox active sites into the COFs, COF-based supercapacitors shown their promising potential in high energy storage. However, the insulating nature of the COFs has limited the electrochemical performance. Preparation of electrically conductive COFs is a big challenge. To obtain conductive COFs, one strategy is to introduce conductive polymers into the pores of COFs by polymerization inside the nano-channels of covalent organic frameworks.



**Fig. 1.** Synthetic strategy of PEDOT@PI-COF in this research.

## [Methods]

The PI-COF was synthesized under typical solvothermal conditions. Conductive PEDOT@PI-COF was prepared in two steps. First, the oxidant (iron(III) chloride,  $\text{FeCl}_3$ ) was introduced into the pores of the PI-COF. The second step consisted of absorption of monomers (3,4-Ethylenedioxythiophene, EDOT) into the pores of PI-COF and the polymerization of monomers to form conducting polymer chains.



**Fig. 2.** The synthetic routes for the PI-COF and PEDOT@PI-COF.

## [Results and Discussion]

Polymerization of conductive polymer in nanochannels of COFs resulted in an increment of the bulk electrical conductivity. The increase in conductivity was attributed to the formation of highly oriented and conducting polymer chains inside 1D nanochannels.

## [References]

- [1] Wu, Y., Zhang, Z., Bandow, S., Awaga, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 1382(2017).
- [2] Wu, Y., Xu, H., Chen, X., Gao, J., Jiang, D. *Chem. Commun.* **51**, 10096(2015).

## 錠剤試料の振動円二色性分光と真空低温測定への適用

青学大院理工

○中島 敦也, 岡島 元, 坂本 章

### Vibrational circular dichroism spectroscopy of pellet samples and its application to vacuum and cryogenic condition

○Atsuya Nakajima, Hajime Okajima, and Akira Sakamoto

*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan*

**【Abstract】** Vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy enables us to elucidate absolute configurations of chiral molecules. Accurate VCD measurements for solid samples are more difficult than those for liquid samples<sup>[1]</sup>, because scatterings at solid surfaces disturb circular polarization of the probe light. In contrast to this situation, if easy and accurate solid VCD measurements are possible, the application of VCD spectroscopy will be extended to various chemical species, such as metastable states existing under vacuum and cryogenic conditions. In the present study, pellet sample preparation methods were applied to VCD measurements. First, we confirmed the accuracy of this method by comparing VCD/IR spectra of 1,1'-binaptyl-2,2'-diylhydrogenphosphate (BINDHP) in KBr pellets with those in DMSO-*d*<sub>6</sub> solutions and quantum chemical calculations. Then, we confirmed the availability of the pellet method for various chiral molecules such as diphenylalanine (Phe-Phe), 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL), methoxy-phenyl-aza-[7]helicene. Finally, we confirmed that the pellet method is applicable to VCD measurements under vacuum and cryogenic condition, which are not possible for liquid samples.

**【序】** 振動円二色性 (VCD) 分光はキラル分子の絶対配置を識別するうえで有用である。溶液試料に比べて固体試料では、表面の散乱によって観測光の円偏光が乱されるため正確な VCD 測定は一般に難しい<sup>[1]</sup>。しかしながら、固体試料で VCD 測定を行うことができれば、真空中での測定が可能になり、低温下でキラル分子の準安定状態を分析するなど、測定できる化学種の幅が広がる。本研究では、固体試料の VCD 測定を行うための手法として KBr 錠剤法に着目し、その正確性と汎用性を検討し、真空低温測定に応用した。

**【実験】** KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の正確性を検証するために、1,1'-binaptyl-2,2'-diylhydrogenphosphate (BINDHP) を測定した。この分子は不斉軸をもち、2つのナフチル部位の立体配置によって光学異性を生じる。その KBr 錠剤 (直径: 13 mm) の IR・VCD 測定を行い、DMSO-*d*<sub>6</sub> 溶液 (濃度: 0.64 mol/dm<sup>3</sup>) での測定や量子化学計算 (Gaussian09W, B3LYP/6-311+G\*\*レベル) の結果と比較した。

KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の汎用性を確認するために、様々な固体試料に対して測定を行った。使用した試料は、不斉炭素をもつ diphenylalanine (Phe-Phe)、不斉軸をもつ 1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (BINOL)、螺旋不斉をもつ methoxy-phenyl-aza-[7]helicene<sup>[2]</sup> (ヘリセン誘導体、東京農工大学中野幸司准教授より提供) であり、それぞれの分子について 2つの光学異性体を測定した。

真空低温環境下での応用性を確認するために、(S)-BINOL の測定を行った。KBr 錠剤試料を、10<sup>-5</sup> Torr 以下まで減圧した真空クライオスタット (Oxford Instrument: Optistat-DNV) に入れて、室温 (298 K) と低温 (77 K) での測定を行った。

IR・VCD 測定に使用した装置は Chiral *ir* (Biotools 社) であり、外付けの光学系でク

ライオスタットを用いた測定が行えるように改良した。測定時間は KBr 錠剤試料は 80 分、溶液試料は 320 分とした。

**【結果・考察】** Fig. 1 に BINDHP の KBr 錠剤(赤), DMSO- $d_6$  溶液(青), 量子化学計算(黒)の IR・VCD スペクトルを示す。錠剤での *S* 体(実線)と *R* 体(破線)のスペクトルを比較すると, 両者の IR 信号は一致し, VCD 信号は正負逆で, 光学異性体を識別できることが確認できる。錠剤(赤)と溶液中(青)の IR・VCD スペクトルを比較すると, 1400~1600  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域で両者は良い一致を示した。さらに, 同じ波数領域で計算(黒)も実測と良く一致する。これらの結果から, KBr 錠剤を用いて得られる VCD スペクトルの正確性を確認することができた。

Fig. 2 に様々な試料の IR・VCD スペクトルを示す((a): Phe-Phe, (b): BINOL, (c): ヘリセン誘導体)。すべての試料で光学異性体の IR 信号は一致し, VCD 信号の多くは正負逆になり, 光学異性体を識別できた。Phe-Phe の IR・VCD スペクトルの一致が悪いのは, KBr 錠剤試料に水が混ざってしまったためと考えられる。これにより, KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の汎用性が確かめられた。

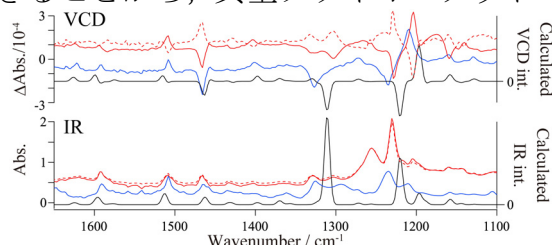
KBr 錠剤試料は溶液試料に比べ, 溶解度の小さい分子でも高濃度の試料調製が可能であり, 少ない量かつ短い積算時間で高精度な VCD 測定を行うことができる。さらに, 溶媒が揮発してしまう真空環境でも使用できることから, 真空クライオスタットを用いた低温測定が可能になると考えられる。

Fig. 3 に真空クライオスタットを用いた室温(赤)と低温(青)の(*S*)-BINOL の KBr 錠剤の IR・VCD スペクトルを示す。室温での IR・VCD スペクトル(Fig. 3 赤)は, クライオスタットを用いていない測定結果(Fig. 2 (b))とほぼ一致していることから, クライオスタットの窓板( $\text{CaF}_2$  板)等によるアーティファクトが生じないことを確認することができた。さらに, 室温と低温の IR・VCD スペクトルを比較すると, 温度の変化によってベースライン形状がほとんど変化しないことから, 低温試料でもアーティファクトが生じることなく IR・VCD 測定ができることを確認した。また, 1618, 1467, 1218, 1149  $\text{cm}^{-1}$  の IR・VCD バンドに注目すると, 低温環境下にすることで, 高波数側にシフトしていることが確認でき, これは振動バンドの非調和性で説明できる。これらのことから, 低温環境下でのスペクトルを取得できることを確認した。真空環境下での VCD 測定は, 溶液試料に対しては行うことができないが, KBr 錠剤試料であれば可能であり, 今後, 低温での準安定状態の測定などに応用できると考えている。

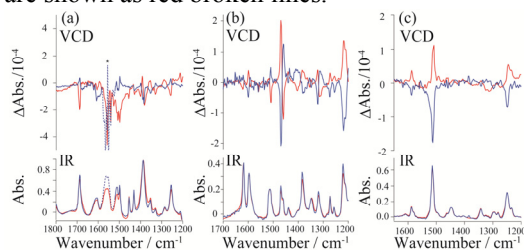
以上の実験結果より, KBr 錠剤試料を用いた VCD 測定の正確性および汎用性を確認し, 低温実験に応用できることを検証することができた。

### 【参考文献】

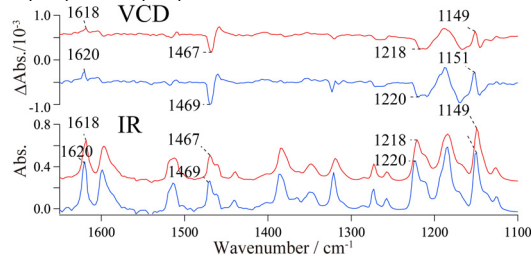
- [1] L. A. Nafie, *Vibrational optical activity: principles and applications*, Wiley (2011).  
 [2] K. Nakano, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7136 (2005).



**Fig. 1.** IR (lower) and VCD (upper) spectra of (*S*)-BINDHP: — KBr pellet, — DMSO- $d_6$  solution, — calculation (scale factor: 0.98). IR・VCD spectra of (*R*)-BINDHP in a pellet are shown as red broken lines.



**Fig. 2.** IR (lower) and VCD (upper) spectra of various chiral molecules. (a): Phe-Phe, *DD*(—) and *LL*(—) forms, (b): BINOL, *R*(—) and *S*(—) forms, (c): helicene derivatives<sup>[2]</sup>, *M*(—) and *P*(—) forms.



**Fig. 3.** IR (lower) and VCD (upper) spectra of (*S*)-BINOL in a vacuum cryostat at 298 K (—) and 77 K (—).

## アルキルアミド置換ヘリセン誘導体の 二次元水素結合ネットワークを介した強誘電性

<sup>1</sup>東北大院工, <sup>2</sup>東北大多元研, <sup>3</sup>東北大院薬

○姉帯勇人<sup>1</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 小林東史<sup>3</sup>, 斎藤望<sup>3</sup>, 重野真徳<sup>3</sup>, 山口雅彦<sup>3</sup>,  
芥川智行<sup>1,2</sup>

### Ferroelectricity of alkylamide substituted helicene derivatives through 2D hydrogen-bonding network

○Hayato Anetai<sup>1</sup>, Takashi Takeda<sup>1,2</sup>, Norihisa Hoshino<sup>1,2</sup>, Higashi Kobayashi<sup>3</sup>, Nozomi Saito<sup>3</sup>, Masanori Shigeno<sup>3</sup>, Masahiko Yamaguchi<sup>3</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

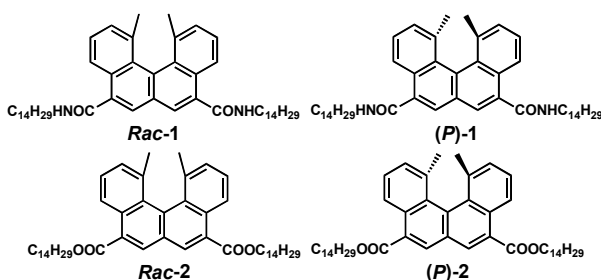
<sup>2</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Alkylamide-substituted  $\pi$ -planar arene derivatives show the columnar liquid crystal (LC) phase through the intermolecular hydrogen-bonding interaction. In the LC phase, the application of A.C. voltage changed the direction of hydrogen-bonding amide-chains, showing the hysteresis loop in electric field – polarization curve. On the other hand, non  $\pi$ -planar helicene has the permanent dipole moment, which can be also modulated by the electric field. Herein, we focused on physical properties of non  $\pi$ -planar helicene derivatives bearing two alkylamide chains (*Rac-1* and (*P*)-1) or alkylester chains (*Rac-2* and (*P*)-2). From the DSC measurements, only the *Rac-1* showed the LC phase from 330 to 420 K. The application of A.C. voltage for *Rac-1* at 413 K appeared the hysteresis loop. Only the *Rac-1* can form the dynamic hydrogen-bonding chains and ferroelectricity at LC phase.

**【序】** ベンゼンやピレンの非隣接位にアルキルアミド基を導入した誘導体は、<sup>[1,2]</sup>アミド基間の分子間水素結合と  $\pi$  相互作用により一次元カラムナー液晶相を形成する。我々は、これらの化合物が、電場一分極(*P-E*)測定において、カラム方向に形成したアミド基の分子間水素結合の分

極反転による強誘電性を示す事を報告してきた。一方、ヘリセンなどの非平面  $\pi$  共役化合物は、永久双極子モーメントを有し、電圧に応答した分子運動を示す事が報告されている。<sup>[3]</sup> 本研究では、非平面  $\pi$  電子化合物であるヘリセンに着目し、液晶性と強誘電性の発現を目的に、2本のアルキルアミド鎖を導入したラセミヘリセン誘導体 *Rac-1* とキラル誘導体 (*P*)-1 を合成し、強誘電性に発現に関する検討を試みた。また、アミド基の分子間水素結合様式を検証するため、アルキルエステル誘導体である *Rac-2* と(*P*)-2 も比較検討した。さらに、プロピルアミド誘導体 *Rac-3* を合成し、その



単結晶 X 線構造解析から、*Rac-1* の分子配列様式をと優れた強誘電性の相関を明らかにしたので報告する。

【実験】各誘導体は、既報を参考に合成した。<sup>[4]</sup> DSC 測定・偏光顕微鏡(POM)観察・PXRD 測定から、相転移挙動を評価した。単結晶作製が得られた *Rac-3* では、単結晶 X 線構造解析を行った。サンドイッチ型の ITO 基板を用いた電場一分極 (*P-E*) 測定から、強誘電性の評価を試みた。

【結果と考察】各誘導体の相転移挙動を DSC から評価したところ、*Rac-1*, (*P*)-*1*, *Rac-2* および (*P*)-*2* の融点は、それぞれ 424, 411, 336 および 324 K であり、アミド体の方がエステル体よりも約 100 K 融点が上昇していた。これは、アルキルアミド基間の分子間水素結合が、液体状態に新たな秩序を発生させた結果と考えられる。また、ラセミ体とキラル体は、融点が約 10 K 異なっており、これは分子集合体構造が異なるためである。300 K における XRD 測定では、ラセミ体とキラル体では異なる回折パターンを与え、両者が異なるパッキング構造を有している事が支持された。

POM 観察では、*Rac-1* のみが 330~420 K の温度域で中間相を示し、他の誘導体は固相一液相転移のみを示した。分子集合体構造の同定を行うため、*Rac-1* の単結晶の作製を試みたが困難であったため、アルキル鎖長の短い *Rac-3* の単結晶を作製し、X 線結晶構造解析を行った。*Rac-3* の *P* 体と *M* 体は、分子間水素結合によってダイマーを形成し、ダイマー間水素結合によってレンガ状にスタックしたバイレイヤー構造を形成していた。*Rac-3* は、2 次元水素結合ネットワークを形成していた。結晶構造解析から算出される PXRD パターンは、400 K の *Rac-1* のパターンに類似していた。*Rac-1* の 2 次元レイヤー間距離は 25.7 Å であり、これは最大分子長である 25.7 Å と一致していた。

次に、*P-E* 測定による強誘電性の評価を行ったところ、*Rac-1* は強誘電体に特徴的なヒステリシスを示し、413 K の  $P_r$  および  $E_c$  は、それぞれ  $10.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  と  $10.8 \text{ V}/\mu\text{m}$  であった。*Rac-1* の  $P_r$  値は非常に大きく、アルキルアミド基置換ピレン誘導体の 413 K における  $P_r=0.923 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  よりも約 10 倍増加していた。これは、*Rac-1* の高い水素結合密度、バイレイヤー構造による二次元ネットワーク、永久双極子をもつヘリセン部位の運動が、その起源であると考えられる。二次元水素結合ネットワークを有する有機強誘電体は、有機強誘電体メモリの創製に性能指数の観点から有利と考えられる。

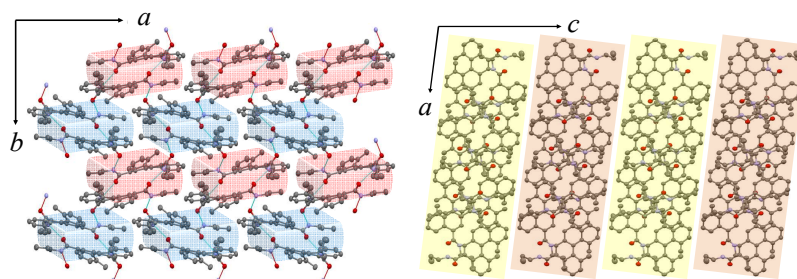


Fig.1 *Rac-3* の結晶構造

左図：レイヤー内のダイマー配列の *c* 軸投影図

右図：レイヤー間に相当する *b* 軸投影図

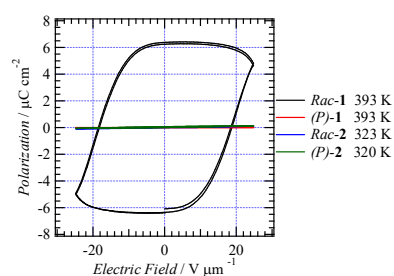


Fig.2 *Rac-1*, (*P*)-*1*, *Rac-2*, および(*P*)-*2* の *P-E* 曲線 ( $f=0.5 \text{ Hz}$ )

## 【文献】

[1] H. Anetai, T. Akutagawa *et al.* *J. Phys. Chem. C* **118**, 21204 (2014). [2] H. Anetai, T. Takeda, T. Akutagawa *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1813 (2015). [4] M. Shigeno, M. Yamaguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 013308 (2014). [5] M. Yamaguchi, T. Miyashita *et al.* *Tetrahedron* **55**, 14855 (1999).

## 酸化バナジウムを用いた低温(200 °C以下)におけるNOのNH<sub>3</sub>-SCR

<sup>1</sup>首都大, <sup>2</sup>市立山口東理大工, <sup>3</sup>中国電力

○秦慎一<sup>1,2</sup>, 猪股雄介<sup>1</sup>, 美濃真<sup>1</sup>, 清永英嗣<sup>3</sup>, 盛田啓一郎<sup>3</sup>, 吉田和広<sup>3</sup>, 春田正毅<sup>1</sup>,  
村山徹<sup>1</sup>

### Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> on vanadium oxide

○Shinichi Hata<sup>1,2</sup>, Yusuke Inomata<sup>1</sup>, Makoto Mino<sup>1</sup>, Eiji Kiyonaga<sup>3</sup>, Keiichiro Morita<sup>3</sup>,  
Kazuhiro Yoshida<sup>3</sup>, Masatake Haruta<sup>1</sup>, Toru Murayama<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, Sanyo-Onoda City University, Japan

<sup>3</sup>The Chugoku Electric Power Co., Inc., Japan

**【Abstract】** NO<sub>x</sub> cause various environmental problems such as photochemical smog, acid rain, ozone depletion and greenhouse effects, so its regulation has been becoming more stringent all over the countries. The DeNO<sub>x</sub> catalyst (such as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>) have been commercially used for decades in the temperature range between 300-400 °C, the reaction temperature necessary for removing NO is high-temperature. When selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> (NO-SCR) at low-temperature is realized, the catalyst life becomes long and time necessary for replacement is lost, so that the exhaust gas treatment system can be improved. In this study, we demonstrate the highly selective and efficient NO-SCR using pure V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst under moderate conditions. The new catalyst was fabricated to have a large surface area by calcination of ammonium metavanadate precursor with oxalic acid, showed a 90% N<sub>2</sub> selectivity for the NO-SCR at 150 °C.

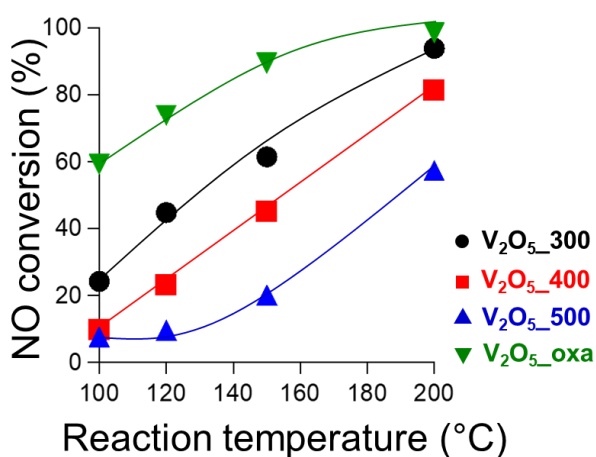
**【序】** NOは自動車の排ガスや工場設備などから発生する大気汚染物質である。その有用な浄化方法として、NH<sub>3</sub>によりNOをN<sub>2</sub>に転換するNH<sub>3</sub>-SCRが一般的に知られている。定置用ボイラーの脱硝に使用されている触媒には、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>やWO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>などが挙げられるが、一般に300~400 °C程度の温度域で高い脱硝率が得られる。もし低温領域(200 °C以下)でNOのNH<sub>3</sub>-SCRを行うことができた場合、長期的に触媒交換なく運用可能な排ガス処理システムを実現できる。つまり、プラント設計の自由度を高めると同時に現行の処理システムのランニングコストの大幅な削減につながるものと期待され、その触媒開発が強く求められている<sup>1,2)</sup>。本研究では、最適な低温脱硝触媒を作製することを目的とし、作製条件が異なる種々の酸化バナジウム触媒を調製した。また、作製触媒のNOのNH<sub>3</sub>-SCRにおける触媒試験を行い、その触媒構造・表面特性を調べることを目的とした。

**【実験方法】** 酸化バナジウム触媒はNH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>を原料として熱分解法、Sol-gel法によって調製した。熱分解法では、焼成炉にてNH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>を空气中300 °C, 400 °C, 500 °Cで焼成しV<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>(x: 熱分解温度)を得た。一方、Sol-gel法では、NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>をシュウ酸水溶液に溶解させた後、水を蒸発させ、一晚乾燥した。得られた粉末試料を空气中下300

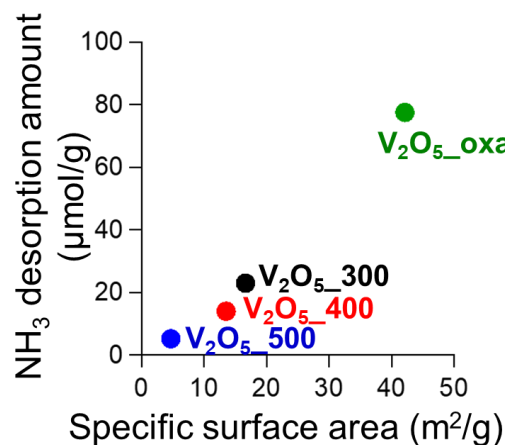
°C で焼成し、目的の  $V_2O_5(V_2O_5\_oxa)$  を作製した。NH<sub>3</sub>-SCR 測定は、固定床流通式反応装置を用い、反応ガス組成は 250 ppm NO, 250 ppm NH<sub>3</sub>, 4% O<sub>2</sub>, Ar(balance) で、全流量を 250 mL/min とした。触媒量は 0.375 g, 反応温度は 100–200 °C で行った。NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O 濃度は Jasco FT-IR-4700 にて分析した。

**【結果・考察】** 得られた触媒の結晶相を XRD 測定により調べたところ、いずれも斜方晶  $V_2O_5$  であることがわかった。Fig. 1 に  $V_2O_5$  触媒を用いた NH<sub>3</sub>-SCR 活性の温度依存性を示す。熱分解法で調製された  $V_2O_5\_x$  では、反応温度の上昇と共に NO 転化率が増加した。各反応温度においても触媒の N<sub>2</sub> 選択率は、ほぼ 100% であった。また、触媒調製時における NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> の熱分解温度が低くなるにつれて触媒の NO 転化率は向上し、 $V_2O_5\_300$  で最も高い活性を示すことが明らかとなった。Fig. 2 に触媒の比表面積と NH<sub>3</sub>-TPD の関係を示す。比表面積が大きい触媒ほど NH<sub>3</sub> 脱離量が多い傾向が示された。つまり、比表面積の拡大による触媒表面の酸点の増加が触媒活性に寄与していることが明らかとなった。以上の結果、バルクの  $V_2O_5$  触媒を使用した低温 NH<sub>3</sub>-SCR 活性には比表面積が起因し、触媒調製時の熱分解温度が低いほど転化率が向上した。

一方、比表面積の大きい  $V_2O_5$  を調製するために、シュウ酸を用いた Sol-gel 法により  $V_2O_5\_oxa$  を調製した。N<sub>2</sub> 吸脱着等温線測定の結果より、その比表面積は 42 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> であり、熱分解法で調製した  $V_2O_5$  の 2 倍近い比表面積を有していることが明らかとなった。 $V_2O_5\_SG$  を用いて触媒試験したところ、NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> を熱分解した  $V_2O_5$  よりも活性が向上し、150 °C において 93% の NO 転化率を示した。当日は、この触媒を用いて反応速度論的検討を行った結果と合わせ、その反応メカニズムについて詳細な議論を行う予定である。



**Fig. 1.** Dependence of NO conversion on reaction temperature in SCR of NO with NH<sub>3</sub> using various catalyst.



**Fig. 2.** Plots of ammonia adsorption amount vs. specific surface area derived from the experimental results.

### 【参考文献】

- [1] G. Qi *et al.* *Appl. Catal. B*, **44**, 217 (2003)
- [2] P. R. Ettireddy *et al.* *Appl. Catal. B*, **76**, 123 (2003)



## Si(100)-2×1清浄表面に作製したハフニウム超薄膜の酸素吸着と脱離

<sup>1</sup>愛媛大学理・化, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup>名大シンクロトロン光研究センター  
○垣内拓大<sup>1</sup>, 山崎英輝<sup>1</sup>, 塚田千恵<sup>2,3</sup>, 吉越章隆<sup>3</sup>

### Oxygen adsorption and desorption of ultrathin Hafnium film on clean Si(100)-2×1 surface

○Takuhiro Kakiuchi<sup>1</sup>, Hideki Yamasaki<sup>1</sup>, Chie Tsukada<sup>2,3</sup>, Akitaka Yoshigoe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, Japan

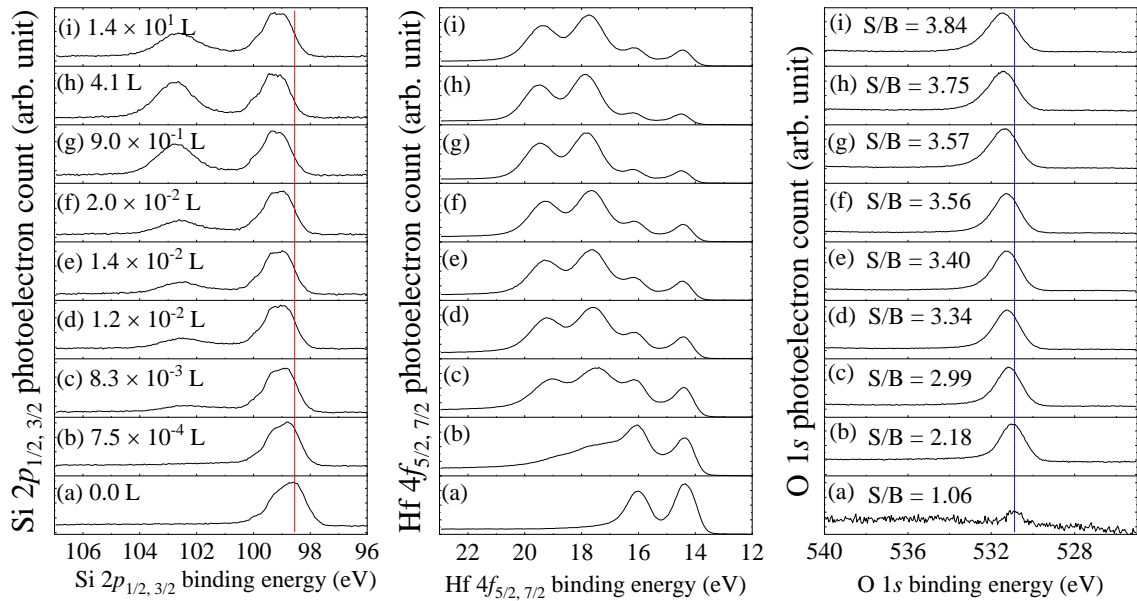
<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, Japan

<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University, Japan

**【Abstract】** To understand the oxidation dynamics at surface and interface of ultrathin hafnium film composed on Si(100)-2×1 [Hf/Si(100)] is one of the most significant issues for sustainable development of Si semiconductor devices. Therefore, we investigated the oxygen-adsorption to Hf/Si(100) and the oxygen-desorption from HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) by means of the Si 2p<sub>1/2, 3/2</sub>, Hf 4f<sub>5/2, 7/2</sub>, and O 1s photoelectron spectroscopy combined with synchrotron radiation soft X-ray. Hf and Si are easily oxidized up to be HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> by exposure to O<sub>2</sub> molecules of 1.4 × 10<sup>1</sup> Langmuir because metallic Hf at interface works like oxidation enhanced catalysis. The oxygen desorption from HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> is occurred after annealing around 1073 K. And, HfO<sub>2</sub> on Si(100) substrate turns into Hf disilicide islands with bared Si(100) substrate [*i*-HfSi<sub>2</sub>/Si(100)]. After exposure the *i*-HfSi<sub>2</sub>/Si(100) to O<sub>2</sub> molecules of the same amount above, the bared Si(100) substrate hardly reacts with O<sub>2</sub> molecules because *i*-HfSi<sub>2</sub> doesn't act as catalysis. Our study indicates that the Hf chemical states have a major influence on Si oxidation dynamics.

**【序】** Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (MOS-FET) の開発では省エネ化および処理速度の向上を実現するために SiO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜の薄膜化が進んだ結果、SiO<sub>2</sub> 膜を介して起こるリーク電流が問題となっている。そこで、SiO<sub>2</sub> の代わりとして高い誘電率を持つ二酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>) が注目され、近年は、HfO<sub>2</sub> の薄膜化に向け超薄膜状態での構造や化学組成制御に注目が集まっている [1]。そこで、本研究では、Si(100)-2×1 清浄表面上にハフニウム (Hf) 超薄膜およびハフニウムジシリサイド (HfSi<sub>2</sub>) を作製し、Hf 種の化学状態によって異なる Hf および Si(100)基板の酸化過程と加熱による酸素脱離過程を放射光 (SR) 軟 X 線を励起源とした X 線光電子分光法にて解明した。

**【実験方法】** 全ての実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU に設置された表面化学反応追跡ステーション SUREAC 2000 にて行った [2]。超高真空 (UHV) 槽内の到達圧力は 7 × 10<sup>-9</sup> Pa であった。Si(100)-2×1 清浄表面は、15 × 15 mm<sup>2</sup> に切り出した Si ウエハーを化学洗浄し、超高真空内で輻射加熱法によって 1370 K のフラッシング後、ゆっくりと室温付近まで下げることによって作製した。この表面に Hf 超薄膜 [Hf/Si(100), the Hf purity of 99.9%, including Zr 3%] を電子線加熱法によって 1.5 × 10<sup>-8</sup> Pa 以下の UHV 槽内にて作製した。また、Hf/Si(100)を 1073 K で加熱することで Si(100)基板上で島形成した HfSi<sub>2</sub> [*i*-HfSi<sub>2</sub>/Si(100)] を作製した。Hf/Si(100) および



**Fig. 1.** (left) Si  $2p_{1/2,3/2}$ , (center) Hf  $4f_{5/2,7/2}$ , and (right) O  $1s$  photoelectron spectra obtained from sample surface after exposure a Hf/Si(100) to respective  $O_2$  molecules of (a) 0.0 L (Langmuir,  $1 \text{ L} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ ), (b)  $7.5 \times 10^{-4} \text{ L}$ , (c)  $8.3 \times 10^{-3} \text{ L}$ , (d)  $1.2 \times 10^{-2} \text{ L}$ , (e)  $1.4 \times 10^{-2} \text{ L}$ , (f)  $2.0 \times 10^{-2} \text{ L}$ , (g)  $9.0 \times 10^{-1} \text{ L}$ , (h) 4.1 L, and (i)  $1.4 \times 10^1 \text{ L}$ . Each intensity ratio of O  $1s$  photoelectron signal peak to background (S/B) was shown in each O  $1s$  photoelectron spectrum region. The most intense peak positions of initial Si  $2p_{1/2,3/2}$  and O  $1s$  photoelectron spectra are indicated by dashed vertical lines in red and blue, respectively.

$i\text{-HfSi}_2/\text{Si}(100)$ は超高純度の酸素分子 ( $O_2$ , 99.99995%) に曝露した。これらの試料には、 $h\nu = 690 \text{ eV}$  のSR軟X線を照射し、表面法線方向 (バルク敏感) およびそこから  $70^\circ$  (表面敏感) の取り込み角で Si  $2p_{1/2,3/2}$ 、Hf  $4f_{5/2,7/2}$ 、および O  $1s$  光電子スペクトルを測定した。SR軟X線のエネルギーは、金清浄表面の  $4f_{7/2}$  の結合エネルギー (84.0 eV) によって補正した。

**【結果・考察】** Fig. 1は、Hf/Si(100)に  $O_2$  分子を 0.0 Langmuir (L)から  $1.4 \times 10^1 \text{ L}$  曝露した後に得られた表面敏感な Si  $2p_{1/2,3/2}$ 、Hf  $4f_{5/2,7/2}$ 、および O  $1s$  光電子スペクトルである。 $O_2$  分子を  $7.5 \times 10^{-4} \text{ L}$  曝露することによって、蒸着直後の金属 Hf の酸化がすぐさま進行することが分かった。一方、Si(100)基板は、 $O_2$  分子を  $8.3 \times 10^{-3} \text{ L}$  以上曝露した後に酸化が開始し、シリコンサブオキシド ( $\text{Si}^{n+}$ ,  $n = 1, 2, \text{ and } 3$ ) 成分の生成が確認できた。これに合わせて O  $1s$  光電子ピークも高 BE 側へ僅かに 0.7 eV シフトした。さらに  $O_2$  分子を  $1.4 \times 10^1 \text{ L}$  まで曝露すると  $\text{HfO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  まで酸化が進行した。特に Si(100)基板は、 $2 \times 1$  清浄表面の場合と比較して金属 Hf 超薄膜が存在することによって容易に  $\text{SiO}_2$  状態まで到達した。また、Fig. 1 と同試料から得られたバルク敏感な光電子スペクトルと比較すると、 $\text{HfO}_2$  は極表面近傍に分布し界面近傍には Hf サブオキシド成分と酸化シリコン成分 ( $\text{Si}^{n+}$ ,  $n = 1, 2, 3, \text{ and } 4$ ) が存在していることが分かった。一方、金属 Hf 成分がハフニウムジシリサイド ( $\text{HfSi}_2$ ) 成分となった場合、Si(100)基板の酸化は極めて抑制された。以上の結果は、 $O_2$  分子曝露によって金属 Hf 成分が容易に酸化し、その後、酸素原子 (O) のバルク拡散を経て Si(100)基板が  $\text{SiO}_2$  まで酸化することを示唆している。この時、界面に局在する Hf 成分は Si 酸化の触媒的役割を果たしていると考えられる [3]。当日は、1073 K 付近で起こる  $\text{HfO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  からの酸素脱離についても報告する。

### 【参考文献】

- [1] A. I. Kington *et al.*, *Nature* **406**, 1032 (2000), [2] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, *Appl. Surf. Sci.* **169-170**, 738 (2001), [3] S. Ohno *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 305001 (2011).

## 既知の二次構造を持つモデルペプチド界面のHD-キラルVSFG分光

筑波大院・数理物質

○板垣信人, 奥野将成, 石橋孝章

### HD-chiral VSFG spectroscopy of model polypeptides with known secondary structures at interface

○Makoto Itagaki, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

**【Abstract】** Chiral vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy can detect molecular chirality with high sensitivity. The secondary structures of proteins and polypeptides, which have chirality, may sensitively reflect chiral VSFG signal. Actually, the correlation between the secondary structures and the NH stretching or amide I signal has been proposed on the basis of homodyne detected chiral VSFG spectra that are the square of the second order nonlinear susceptibility,  $|\chi^{(2)}|^2$  [1]. Moreover, chiral VSFG signals with positive sign are obtained from several proteins at air/water interfaces by heterodyne detected (HD) chiral VSFG spectroscopy which can determine the phase of the  $\chi^{(2)}$  [2]. In this study, we examined monolayers of model peptides (poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate and K(LK)<sub>7</sub>) whose structures are known by other methods, focusing on the correlation between their secondary structures and the intensities and signs of the HD-chiral VSFG bands.

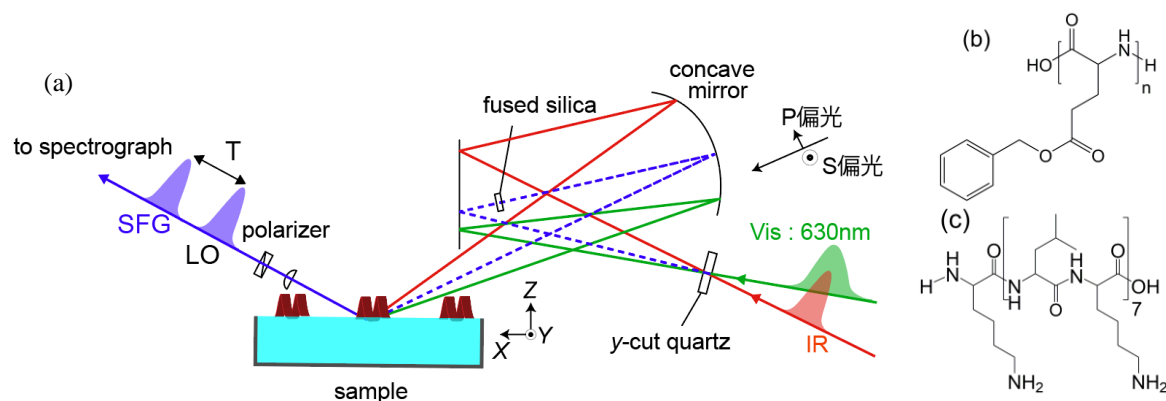
**【序】** 試料に可視光と赤外光を時間的・空間的に重ね合わせて入射すると、二次の非線形光学効果によってそれらの和の振動数を持った和周波光 (SFG 光) が発生する。キラル振動和周波発生 (VSFG) 分光法は、界面の分子のキラリティーを高感度に検出することができる振動分光法である[2]。タンパク質やペプチドの二次構造はキラリティーを持つため、キラル VSFG 分光法によって二次構造を区別・検出できる可能性がある。これまでに系の二次非線形感受率 ( $\chi^{(2)}$ ) の絶対値二乗を得ることが出来るホモダイン検出キラル VSFG 分光法によるいくつかのモデルペプチドの測定結果に基づいて、二次構造に敏感な振動バンドである NH 伸縮振動バンドとアミド I バンドの信号と二次構造の相関が提案されている[1](表 1)。また、位相を含めて  $\chi^{(2)}$  を得ることができるヘテロダイン検出 (HD)キラル VSFG 分光法によっていくつかのタンパク質から正の符号を持った信号が得られている[2]。本研究では、タンパク質より構造が単純で、二次構造が他の手法によって提案されているモデルペプチド界面について、符号を含めた HD-キラル VSFG 信号と二次構造の相関を検討した。

Table 1. Proposed rule on the correlation between secondary structures and chiral VSFG signals [1]

Secondary structure	Amide I	NH stretch
Disordered	×	×
$\alpha$ -helix	×	○
Antiparallel $\beta$ -Sheet	○	○

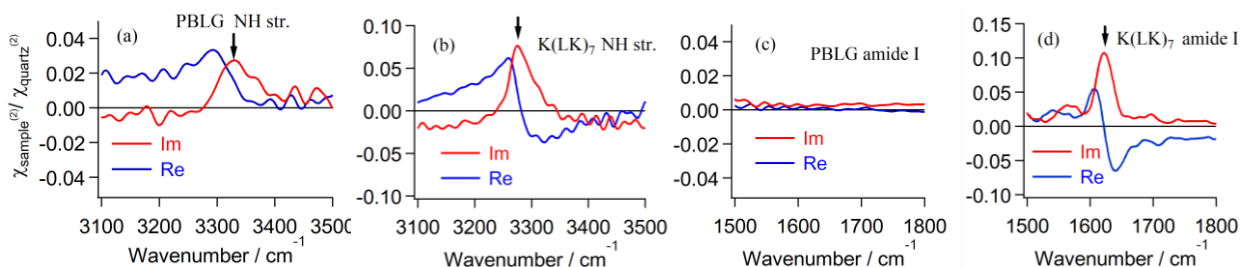
**【実験】** モデルペプチドとして気水界面上で  $\alpha$ -ヘリックスをとることが提案されている poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate (PBLG) [3] と逆平行  $\beta$ -シートをとることが提案されている K(LK)<sub>7</sub>[3] について検討した。水面上単分子膜 (Langmuir 膜:L 膜) とそれをシリカ基板上に移した単分子膜 (Langmuir-Blodgett 膜:LB 膜) について測定した。HD-VSFG 分光測定では、y-cut quartz から発生させた SFG 光を LO 光として使用し、試料由来の SFG 光と干渉

させた。偏光配置はキラリティーを選択的に検出できる PSP 偏光 (SFG 光:P 偏光, Vis 光:S 偏光, IR 光:P 偏光) とし、二次構造に敏感な NH 伸縮振動領域とアミド I 領域の測定を行った。可視光の波長は 630 nm、赤外光の波長は NH 伸縮振動領域では 2800 nm、アミド I 領域では 5700 nm とした。また、z-cut quartz を参照試料として用いることでスペクトルの強度と位相を規格化し、試料の  $\chi^{(2)}$  を得た。



**Fig. 1.** (a) Schematic of HD-VSFG setup, (b) molecular structures of PBLG and (c) of K(LK)<sub>7</sub>.

**【結果・考察】**PBLG と K(LK)<sub>7</sub> の L 膜の NH 伸縮振動領域とアミド I 領域の  $\chi^{(2)}$  スペクトルを図 2 に示す。NH 伸縮振動領域では、PBLG からは 3330 cm<sup>-1</sup>、K(LK)<sub>7</sub> からは 3275 cm<sup>-1</sup> に正の NH 伸縮振動バンドが観測された。アミド I 領域では、PBLG からは振動バンドが観測されず、K(LK)<sub>7</sub> からは 1622 cm<sup>-1</sup> に正のアミド I バンドが観測された。界面におけるモデルペプチドの二次構造とキラル VSFG 信号の有無の関係は、Yan らの提案した規則 [1](表 1)と一致し、モデルペプチドの二次構造と HD-キラル VSFG 信号の有無には相関があることが示唆された。また、本研究で得られた HD-キラル VSFG 信号の正の符号は、タンパク質についての先行研究[2]と符号が一致したため、PBLG と K(LK)<sub>7</sub> と既報のタンパク質で気水界面における二次構造の配向が類似していることが示唆された。さらに、PSP 偏光配置と SPP 偏光配置のスペクトルを比較することで、HD-キラル VSFG 信号がバルク由来ではなく界面由来であることを確認した。また、HD-アキラル VSFG 測定(偏光配置:SSP 偏光)も併せて行い、信号と二次構造の相関および側鎖や下層水の配向を検討した。今後は、HD-キラル VSFG 信号の振幅や符号が二次構造のどのような配向を反映しているのかを検討する。



**Fig. 2.** Chiral (PSP) complex  $\chi^{(2)}$  spectra (red : imaginary part, blue : real part) of (a) PBLG in the NH stretching region, (b) K(LK)<sub>7</sub> in the NH stretching region, (c) PBLG in the amide region, and (d) K(LK)<sub>7</sub> in the amide region.

### 【参考文献】

- [1] Fu, Liu, Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8094 (2011). [2] Okuno, Ishibashi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 9947 (2015). [3] Buffeteau, et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4537 (2000).

## 半イオン結合性を有するフッ素ドーピング炭素による酸素発生反応

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大国際連携機構, <sup>3</sup>北大院理  
○金 制憲<sup>1</sup>, 周 睿風<sup>2,3</sup>, 保田 諭<sup>3</sup>, 福島知宏<sup>3</sup>, 村越 敬<sup>3</sup>

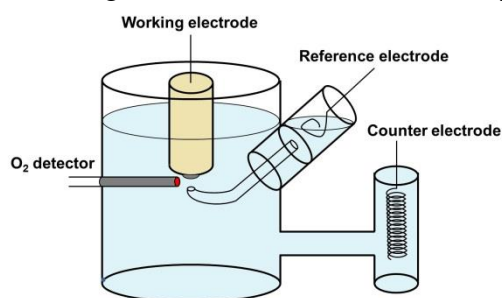
### Advantage of Semi-ionic Bonding in Fluorine-doped Carbon Materials for the Oxygen Evolution Reaction

○Jeheon Kim<sup>1</sup>, Ruifeng Zhou<sup>2,3</sup>, Satoshi Yasuda<sup>3</sup>, Tomohiro Fukushima<sup>3</sup>, Kei Murakoshi<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan  
<sup>2</sup> Institute for International Collaboration, Hokkaido University, Japan  
<sup>3</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** Oxygen evolution reaction (OER) is slow reaction due to the difficulty in multi-electron transfer mechanism. Recently, heteroatom-doped carbon catalysts have been widely studied for low cost material. Heteroatom can generate positively charged carbon due their difference in electronegativity. As a result, hydroxide ions in water can adsorb on the positively charged carbon atomic sites during OER. In this study, fluorine was used as the heteroatoms to generate the positively charged carbon atoms for OER because fluorine has highest electronegativity. To evaluate the change of OER activity, fluorine doped carbon (F-KB) was synthesized by different pyrolysis temperature. As a result, covalent and semi-ionic fluorine bonds were formed on F-KB prepared by distinct pyrolysis temperature. In particular, OER activity was enhanced by increased quantity of semi-ionic carbon to fluorine bond. This result proves importance of semi-ionic carbon to fluorine for OER.

**【序】**電気化学プロセスによる水の電気分解はエネルギー変換反応として有望である。アノード電極では酸素発生反応(OER)が起きるが、多電子移動反応であるために、電気化学全反応の律速段階となる。そのため OER の触媒活性の向上は重要な課題であり、現在貴金属材料が触媒に用いられている。貴金属代替触媒として安価な元素ドーピング炭素材料の開発が望まれている。ナノカーボン材料は、構造と触媒能制御に自在性を有する[1, 2]。計算化学の観点からドーピング元素の電気陰性度によって触媒サイトの有効電荷を制御可能となること、また触媒サイトの基質吸着エネルギーが変わることが示唆されている[3]。本研究では電気陰性度の高いフッ素を導入した炭素を合成し、*in-situ* 酸素検出器を用いて実験的にフッ素ドーピング炭素の OER の活性を評価した。

**【方法】**炭素基板には Ketjen black EC-600JD (KB) 10 mg を使用し、5% Nafion 200  $\mu$ l を分散混合させた後、焼成することによりフッ素ドーピング炭素(F-KB)を合成した。500  $^{\circ}$ C、600  $^{\circ}$ C、700  $^{\circ}$ C、800  $^{\circ}$ C、900  $^{\circ}$ C の温度条件で焼成し、焼成温度による F-KB の結合状態を X 線光電子分光(XPS)により評価した。作用極に回転円盤電極、白金対極、可逆水素電極(RHE)参照極を用いた 3 極式電気化学セルにより、電気化学特性の評価を行った。各電位における酸素発生量は酸素検出器から測定した (Figure 1)。



**Figure 1.** Schematic image of electrochemical cell with O<sub>2</sub> detector.

**【結果と考察】** 焼成温度に依存した F-KB の F 1s XPS を Figure 2 に示す。いずれの焼成条件においても、F 原子に由来するピークが観測され、フッ素ドーピングに成功したことが明らかとなった。さらに、400 °C で焼成した場合には 689 eV を中心とするピークが確認されたのに対し、焼成温度の増加に伴い、687 eV を中心とするピークの割合が増加した。689 eV と 687 eV はそれぞれ”covalent”と”semi-ionic” C-F 結合と帰属され [3]、焼成温度によって C-F 結合の割合、特性が制御可能となることが明らかとなった。

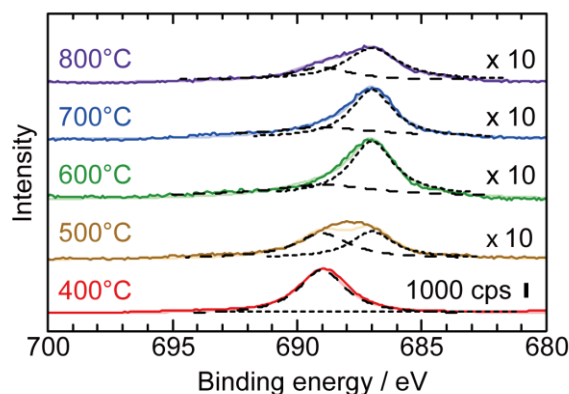
OER 活性の評価を行うため、1.6 V での定電位電解を 10 分間行い、発生酸素濃度の変化を測定した(Figure 3)。実際に酸素濃度の経時的増加が確認され、焼成温度に依存していた。この OER 活性は semi-ionic C-F 結合の割合が多いほど酸素濃度の増加が確認された。一方で covalent C-F 結合は、OER 活性への相関が確認されなかった。

Figure 4 に示すように、semi-ionic C-F 結合の原子比率の増加に伴い、酸素濃度の増加が確認された。特に semi-ionic C-F 結合が 3%以上になると、酸素濃度の増加量が急激に上昇する傾向が確認された。この結果は semi-ionic C-F 結合の数が増えると OER 活性化サイトが増えるため、サイト間での協奏的な酸素発生が促進されると考えている[4]。

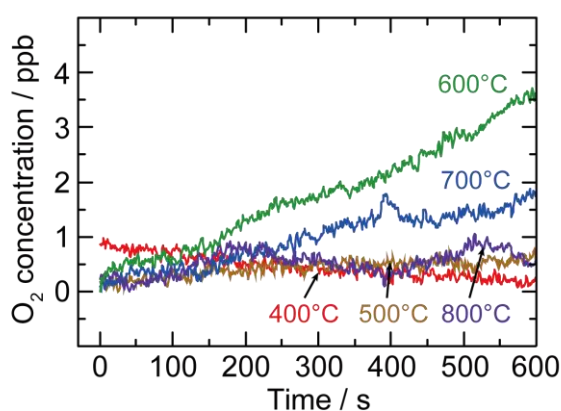
Covalent C-F 結合の場合には、強い C-F 結合エネルギーを有するため、OH<sup>-</sup>の吸着エネルギーが低く、OER 活性が観測されなかったと考えられる。一方、semi-ionic C-F 結合の場合には、C-F 結合エネルギーが弱く、炭素原子の分極を誘起し、OER 活性が増加すると考えている。以上のことから、semi-ionic C-F 結合の炭素電極による OER の重要性を初めて明らかにした。

### 【参考文献】

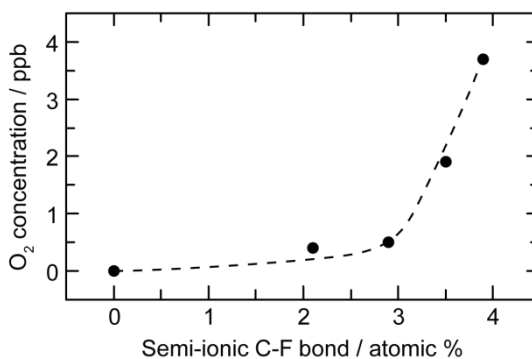
- [1] T. Fukushima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10926 (2015).  
 [2] (a) J. Kim *et al.* *Chem. Commun.*, 49, 9627 (2013). (b) J. Kim *et al.* *Electrochim. Acta*, **176**, 388 (2015).  
 [3] Y. Sato *et al.* *Carbon* **42**, 3243 (2004).  
 [4] J. Kim *et al.* *RSC Adv.* **8**, 14152 (2018).



**Figure 2.** F1s XPS for F-KB synthesized at different temperature.



**Figure 3.** Time-course for O<sub>2</sub> concentration from F-KB by constant electrolysis at 1.6V.



**Figure 4.** Effect of semi-ionic C-F bonding for OER. O<sub>2</sub> concentrations were recorded after 10 minutes electrolysis at 1.6 V.

## Cu電極を用いた水単分子接合における光分解反応の追跡

東工大理

○福住理紗, 金子哲, 木口学

### Photo dissociation reaction on water single molecular junction with copper electrodes

○Risa Fukuzumi, Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan*

**【Abstract】** We investigated photo chemical reaction of a water molecule on the Cu atomic junction in ultra high vacuum and at low temperature ( $\sim 10$  K). The Cu atomic junction was fabricated with Mechanically Controllable Break Junction method. The single molecular conductance measurement indicated the progression of the photo dissociation reaction and the production of hydrogen, which was confirmed by the vibrational spectroscopy of the single molecular junction (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy). The wave length dependence and time dependence measurements provided the information about the mechanism of the photo dissociation reaction.

#### 【序】

水分解反応は地球上にほぼ無尽蔵に存在する物質である水を原料とし、酸素およびクリーンな燃料源として活用できる水素を生成する重要な反応である。中でも、太陽光に含まれる可視光程度の低エネルギーの光を用いて水分解を進行させ、水素を生成させる研究が注目を集めている。Au, Ag, Cu のナノ構造体では、光増強場やホットエレクトロンを利用した特異な光化学反応の進行が知られている。水分解反応においても、金属微粒子など金属ナノ構造体を用いた研究が多く行われている[1]。一般に金属表面の反応性は、金属原子の配位数を下げることで増加する傾向にある[2]。また、Cu ナノ構造体におけるプラズモン共鳴に対応する光の波長は 700 nm 程度である。これらの事実を踏まえ、本研究では Cu/水単分子接合を利用した水の光分解反応の進行、および反応機構の解明を目指した。

#### 【方法（実験・理論）】

実験は極低温・超高真空中で Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) 法を用いて行った。MCBJ 法とは切れ目の入った金属線を弾性基板の上に固定し、基板を折り曲げることで金属線を伸長させ、破断する直前に単原子接点を形成する手法である。MCBJ 法により Cu 原子接点を作製し、水分子を導入した後に光を照射した。

接合破断過程における電気伝導度変化から単分子接合の伝導度を決定し、反応の進行を調べた。そして Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy (IETS) を用いて接合の振動エネルギーを調べ、反応前後の単分子接合の構造決定を行った。さらに、光照射時間、照射する光の波長を変えた実験を行うことで、反応機構に関して考察を行った。

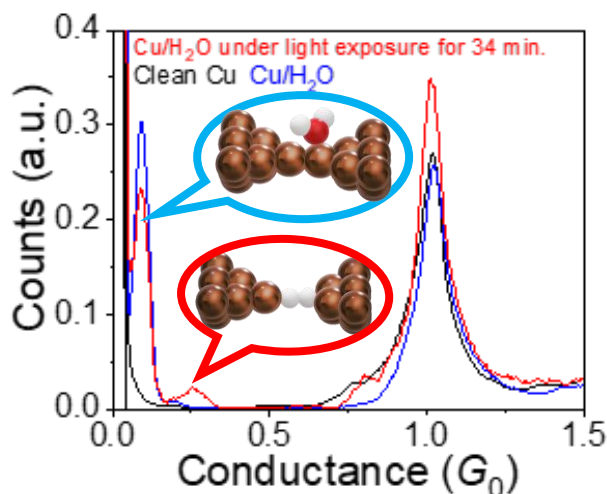
#### 【結果・考察】

Fig.1 は Cu 接合・Cu/水接合・Cu/水接合に光照射を行った場合の電気伝導度ヒストグラムである。1  $G_0$  ( $G_0=2e^2/h$ ) のピークは Cu 単原子接点、0.1  $G_0$  のピークは Cu/水単

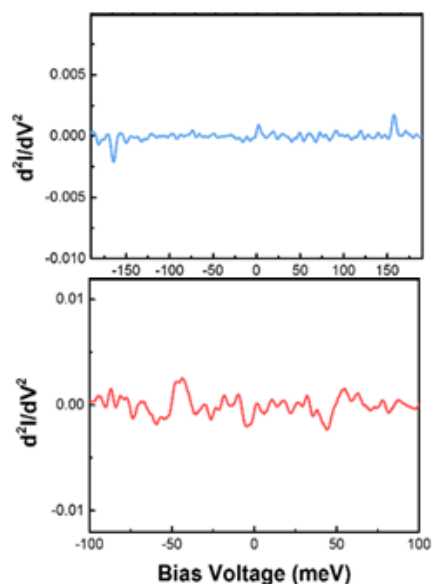
分子接合のピークに対応している。光照射を行った後の Cu/水接合には  $0.3 G_0$  付近に新たなピークが出現した。Cu/水素単分子接合について比較実験を行うことで、 $0.3 G_0$  のピークは水素に対応していることが分かった。すなわち、Cu/水接合に光照射を行うことにより水分解反応が進行し、水素が生成したことが示唆された。水素の生成を確かめるために IETS を用いて接合の振動エネルギーを調べた。Fig.2 は光照射前後の Cu/水接合の微分伝導度スペクトルである。光照射前では  $150 \text{ meV}$  以上の振動モードが観測できるのに対し、光照射後では  $40 \text{ meV}$  の振動モードが観測された。Cu/水素単分子接合について比較実験を行うことで、 $40 \text{ meV}$  の振動モードは水素に対応することが分かり、光照射による水素生成が確かめられた。モデルクラスターを用いた理論計算を行い伝導度と振動数の実験結果と比較することで、Cu/水接合および Cu/水素単分子接合の構造を挿入図のように決定した。さらに微細加工により作製した Cu 微小電極を用いて、水素単分子接合を保持した状態で、光照射実験を行った。その結果、ある時間を境に、伝導度が  $0.1 G_0$  から  $0.3 G_0$  に増加し、対応して振動数が減少する瞬間を捉え、水素単分子の光解離反応をその場計測することにも成功した。

続いて、Cu/水接合における光分解反応の反応機構の解明に向け、波長依存性、時間依存性の計測を行った。バンドパスフィルターを使用して照射する光の波長を制限して実験を行った。その結果、波長  $700 \text{ nm}$  の光でも、電気伝導度ヒストグラムにおいて  $0.3 G_0$  のピークが観測され、IETS において  $40 \text{ meV}$  の振動モードが観測され、水素の発生が示された。波長  $700 \text{ nm}$  という極めて低エネルギーの光でも水分解反応が進行することが分かった。Cu ナノ構造体のプラズモン共鳴に対応する光の波長が  $700 \text{ nm}$  程度であることから、局在表面プラズモンの水分解反応への寄与が示された。

以上、単分子の電気計測、振動分光計測により Cu/水接合に光照射を行うことで水分解反応が進行して水素が生成することが明らかになった。



**Fig. 1.** Conductance histograms of Cu junction (black line), Cu/water junction (blue line) and Cu/water junction after 34 minutes light exposure (red line).



**Fig. 2.** The IETS of Cu/water junction before (upper window) and after the light irradiation (lower window).

#### 【参考文献】

- [1] C. Silva *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 595-602 (2011).
- [2] R. Fukuzumi *et al.* *J. Phys. Chem. C* **122**, 4698-4703 (2018).



## 周波数変調AFMによる有機半導体と界面を形成するイオン液体の 基板分子局所構造に依存した構造化の解析

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>神戸大院理, <sup>3</sup>東大院新領域

○名藤広晃<sup>1</sup>, 佐藤大輝<sup>1</sup>, 田邊一郎<sup>1</sup>, 笹原亮<sup>2</sup>, 大西洋<sup>2</sup>, 竹谷純一<sup>3</sup>, 福井賢一<sup>1</sup>

### Site Dependence of Local Structure at Ionic Liquid / Organic Semiconductor Interfaces by Frequency Modulation AFM

○Hiroaki Nato<sup>1</sup>, Taiki Sato<sup>1</sup>, Ichiro Tanabe<sup>1</sup>, Akira Sasahara<sup>2</sup>, Hiroshi Onishi<sup>2</sup>, Jun Takeya<sup>3</sup>,  
and Ken-ichi Fukui<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Kobe University, Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Frontier Sciences, the University of Tokyo, Japan

#### 【Abstract】

Organic field effect transistor using ionic liquid (IL) as a gate dielectric realizes reduction of the operating voltage. The efficient carrier accumulation and transport is attributed to the electric double layer formed at the IL / semiconductor interface. However, the detail behavior of IL at the interface, probably different from water or organic solvent, is yet to be understood. In this study, we investigated how the solvation structure of IL (BMIM-TFSI) is formed on an n-type organic semiconductor of a C<sub>60</sub> (111) interface, using frequency modulation AFM. From the X-Z force mapping measurement, which is one of the AFM measurement mode to two-dimensionally visualize the strength of solvation structure, periodic solvation structure of the IL was observed along the close-packed row of C<sub>60</sub>. Point-to-point analyses suggested the different structuring of the IL depending on the sites (atop and hollow) of the C<sub>60</sub> (111), as suggested by an MD simulation of the interface.

#### 【序】

スイッチング用回路素子である有機 FET は、ボトムアップ的に分子設計を行うことで所望の性能のチューニングが可能である等の利点から近年盛んに研究が進められている。その中でも、常温で液体の熔融塩であるイオン液体を電位窓の広い電解液として用いたものは、デバイス動作時にイオン液体 / 電極界面に電気二重層を形成することで、従来品と比較して 1/100 程度の動作電圧の低減を達成し注目が集まっている [1]。一方で、イオン液体は界面近傍では従来の電解液と異なる挙動を取ることが報告されており [2]、その分子レベルでの詳細な描像を明らかにすることが必要不可欠である。そこで本研究では n 型有機半導体電極とイオン液体の界面に形成される溶媒和構造を周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)による 2 次元フォースマッピング法により解析し、有機半導体表面周期構造への依存性について検討した。

## 【方法 (実験・理論)】

試料には代表的 n 型有機半導体である C<sub>60</sub> fullerene (sublimed 99.9% purity)を用いた。へき開後の清浄 HOPG 基板上に真空蒸着法によって(111)最密充填面を露出した C<sub>60</sub> 薄膜を形成することで有機半導体基板とし、その上にイオン液体として BMIM-TFSI (Fig. 1)を滴下してイオン液体 / 有機半導体界面を作製した。FM-AFM 測定は室温に保持された恒温槽内で行い熱ドリフトを最小限に抑え、カンチレバー(背面 Au コート Si 製)の周波数変化をフィードバック信号として用いることで粘性の高いイオン液体中での安定動作を可能にしている。本研究では探針を固体表面水平方向に掃引して表面形状像を得たほか、液中で固体表面垂直方向に探針を掃引し、更にそれを x 軸に沿って連続的に走査することによって界面溶媒和層構造を 2 次元的に可視化した(X-Z フォースマッピング)。

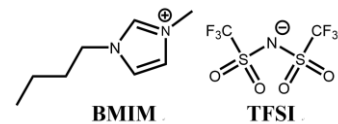


Fig.1 BMIM-TFSI の構造式.

## 【結果・考察】

Fig. 2(a)に IL 中における C<sub>60</sub> 薄膜の表面形状像を示す。およそ 1.0 nm 間隔で hexagonal な周期構造が得られ、これは C<sub>60</sub> 結晶の面心立方(111)最密充填面の周期構造と一致する[3]。

この周期構造に沿って X-Z フォースマッピングを行った結果を Fig. 2(b)に示す。C<sub>60</sub>分子の直上領域(atop サイト)と C<sub>60</sub>分子に囲まれている領域(hollow サイト、図内矢印)を比較すると hollow サイトにおいてより強固な溶媒和層が局所的に形成されている。これは atop サイトではイオン液体分子の最近接には C<sub>60</sub>分子が 1 分子存在しているのに対して hollow サイトでは複数の分子と近接しており、van der Waals 相互作用がより強く働いて溶媒和の増強につながっているためであると考えられる。

この結果からイオン液体の溶媒和層構造は基板表面形状に強く依存して変化することが明らかとなった。当日は各サイトにおける詳細な解析に加えて、同系での古典分子動力学計算結果との比較も交えて議論する。

## 【参考文献】

- [1] T. Uemura, J. Takeya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 103301 (2009).
- [2] Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.*, **46**, 8627 (2010).
- [3] Y. Nakamura, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1373 (2005).

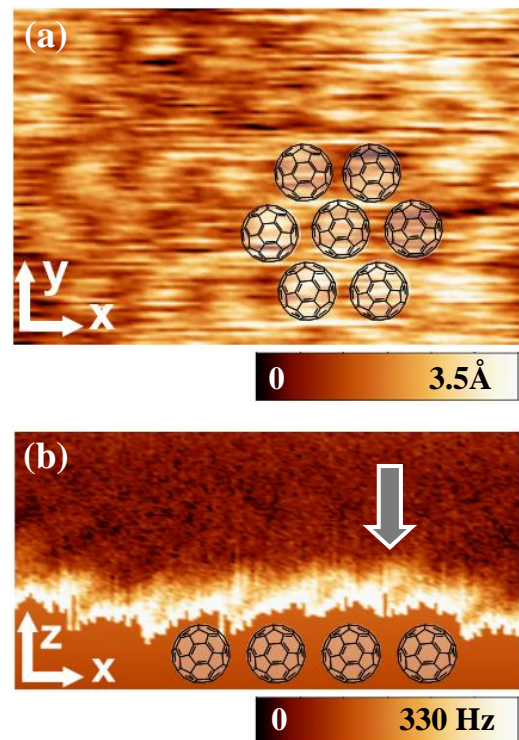


Fig. 2 (a) IL 中での fcc (111)面 C<sub>60</sub> 薄膜表面形状像(4.0×6.0 nm<sup>2</sup>, Δf = +50 Hz, A = 0.15 nm). (b) X-Z フォースマッピング像(2.5×5.0 nm<sup>2</sup>).

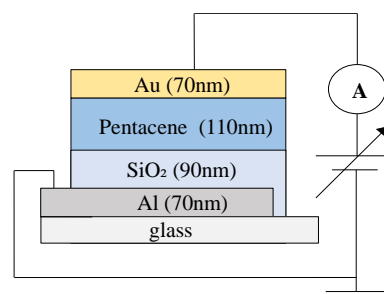
## 蓄積電荷測定法による有機／金属界面の電荷注入障壁測定

<sup>1</sup>兵庫県大院物質理, <sup>2</sup>兵庫県大院工○宮本裕太<sup>1</sup>, 谷村利精<sup>1</sup>, 大塚理人<sup>1</sup>, 角屋智史<sup>1</sup>, 山田順一<sup>1</sup>,  
横松得滋<sup>2</sup>, 前中一介<sup>2</sup>, 小簗剛<sup>1</sup>, 田島裕之<sup>1</sup>**Determination of injection barrier at metal/organic interface using accumulated charge measurement**○Yuta Miyamoto<sup>1</sup>, Toshiaki Tanimura<sup>1</sup>, Masato Otsuka<sup>1</sup>, Tomofumi Kadoya<sup>1</sup>,  
Jun-ichi Yamada<sup>1</sup>, Tokuji Yokomatsu<sup>2</sup>, Kazusuke Maenaka<sup>2</sup>,  
Takeshi Komino<sup>1</sup>, Hiroyuki Tajima<sup>1</sup><sup>1</sup> Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Japan**【Abstract】**

Recently, we published a new experimental technique, named by the accumulated charge measurement (ACM), to investigate the injection barrier on the basis of the electrical measurements using capacitor-type devices with a structure consisting of a back electrode (M1), an insulator (I), an organic semiconductor (OS), and a top electrode (M2). The area of M2 layer is smaller than areas of other layers. In the previous measurements, we met the effect of charge spreading, the phenomenon when injected charges in the OS layer are spreading into the area greater than M2. This phenomenon may cause an error in the estimation of the injection barrier. Then, we newly designed the structure of substrates free from the charge-spreading effect. In this paper, we report the experiments carried out under vacuum for samples fabricated on the substrates. We found the suppression of the spreading effect as expected for these samples. We could precisely evaluate the injection barrier at the Au/ pentacene interface.

**【方法 (実験・理論)】**

Al 電極上に CVD で SiO<sub>2</sub> 絶縁層を形成した glass 基板をアセトン、2-プロパノールのそれぞれで 10 分間洗浄した。次にこの基板を HMDS 処理した。その後、真空蒸着法により有機層(pentacene)と金属電極(Au)を成膜し、Au/pentacene/SiO<sub>2</sub>/Al 構造のコンデンサー型デバイスを作製した (Fig.1)。この試料に対して、1 V/ms の電圧掃引速度、印加電圧  $V_a$  は -4 V ~ 4 V の範囲で電圧振動法 [1] により蓄積電荷  $Q_{acc}$  の測定を行った。オフセット電圧  $V_{off}$  は -2 V ~ 3 V の範囲で設定した。また  $V_{off} = 2$  V,  $V_a = -4$  V, -2 V, 1 V, 3 V, 4 V の場合に関して 0.1 V/ms から 5.0 V/ms の範囲で、 $Q_{acc}$  の電圧掃引速度依存性を調べた。なお、測定は全て真空下 ( $5.4 \times 10^{-4}$  Pa) で行った。



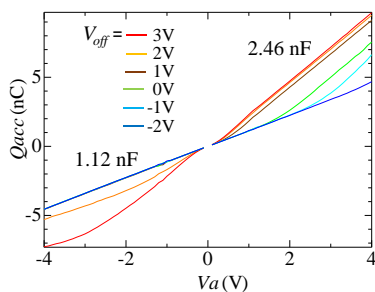
**Fig. 1.** Schematic of the device structure.

## 【結果・考察】

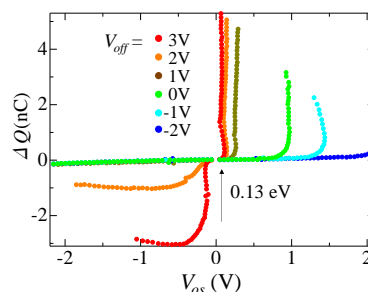
Fig. 2は $Q_{acc}$ の $V_a$ 依存性のグラフである。 $V_a$ が負の領域の電気容量は、 $V_{off} \leq 1$  Vの場合1.12 nF(=C)で一定となり、 $V_a$ が正の領域では $V_{off} \geq 1$  Vで電気容量は、2.46 nF(=C<sub>I</sub>)とほぼ一定になっている。これらの結果は、i)  $V_a$ が負では電荷(電子)注入が起きず、電子は金とpentaceneの界面に蓄積されていること、ii)  $V_a$ が正のときは電荷(正孔)注入が起これ、正孔はSiO<sub>2</sub>/pentacene界面に到達していることを示している。この結果はpentaceneがp-型半導体であることと一致する。 $V_{off} = 2$  V, 3 Vでは $Q_{acc}$ は $V_a (< 0)$ に対して直線的な依存性を示していない。これは、これらの $V_{off}$ では $V_a = 0$  VであってもSiO<sub>2</sub>/pentacene界面に正孔が蓄積していることを示している。 $V_{off} \leq 0$  Vでの $Q_{acc}$ の $V_a (> 0)$ 依存性が $V_{off} \geq 1$  Vのグラフと大きく異なるのは、背面電極Alと表面電極Auの仕事関数の差のため、 $V_{off} \leq 0$  Vでは $V_a = 0$  Vでもビルトインポテンシャルが生じているためと考えられる。ACMにより電荷注入障壁を求めめるためには、 $V_a = 0$  Vの時に有機半導体がフラットバンド状態である必要があるが、このためにはSiO<sub>2</sub>/pentacene界面に余分の電荷が蓄積されている必要がある[3]。実際、 $V_a = 0$  VでSiO<sub>2</sub>/pentacene界面に正孔が蓄積していると考えられる $V_{off} = 2$  V, 3 Vのグラフは $V_a (> 0)$ でほぼ収束しており、このときのデータから電荷注入障壁が得られることが期待される。

Fig.2の結果に基づき、電荷注入障壁を決定するため、有機層に注入された電荷量( $\Delta Q = Q_{acc} - CV_a$ )の有機層の内部電圧( $V_{os} = V_a - Q_{acc}/C_I$ )に対するグラフを作成した。結果をFig.3に示す。Fig.3より $V_{off} \geq 2$  Vの $\Delta Q$ は、 $V_a = 0.13$  Vでほぼ垂直に立ち上がっていることがわかる。この結果から、Au/pentacene界面の正孔注入障壁は0.13 eVであることがわかった。以前我々は、Au/pentacene/SiO<sub>2</sub>/n-Siを用いて、Au/pentacene界面の正孔注入障壁を0.2 eVと求めたが[2]、この結果は、n-SiとAuのフェルミエネルギー差に由来するビルトインポテンシャルを考慮していない。今回得られた0.13 eVという結果は、ビルトインポテンシャルを補正したものであり、より正確な値と考えられる。

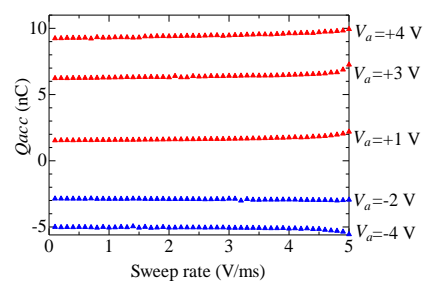
蓄積電荷測定法では、電圧振動法により蓄積電荷を求めている。この方法が有効であるためには、電圧掃引速度を変えても得られる蓄積電荷量は不変である必要がある。このことを調べるために、蓄積電荷量の電圧掃引速度依存性を調べた。結果をFig.4に示す。図から電圧掃引速度が4 V/ms以下では、蓄積電荷量はほぼ一定であることがわかる。これ以上の電圧掃引速度では蓄積電荷量が一定ではないが、これは今回行った繰り返し振動数(5回)が、電圧掃引速度が大きな場合では、不足するためと考えられる。



**Fig. 2.** Accumulated charge ( $Q_{acc}$ ) as a function of the applied voltage ( $V_a$ ).



**Fig. 3.** Degree of charge injection ( $\Delta Q$ ) as a function of voltage drop within the OS layer ( $V_{os}$ ).



**Fig. 4.** Accumulated charge ( $Q_{acc}$ ) as a function of sweep rate.

## 【参考文献】

- [1] H.Tajima *et al.*, *Org.Electron.*, **34**,193(2016).
- [2] T. Kadoya *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2882(2017).
- [3] H.Tajima *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 14725(2017).

## 油水界面における塩基触媒反応の理論研究

<sup>1</sup>東北大院・理, <sup>2</sup>京都大学ESICB

○小泉 愛<sup>1</sup>, 田原 寛文<sup>1</sup>, 平野 智倫<sup>1</sup>, Wang Lingjian<sup>1</sup>, 森田 明弘<sup>1,2</sup>

### Theoretical research of base catalysis reaction via water-oil interface

○Ai Koizumi<sup>1</sup>, Hirofumi Tahara<sup>1</sup>, Tomonori Hirano<sup>1</sup>, Lingjian Wang<sup>1</sup>, Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

#### 【Abstract】

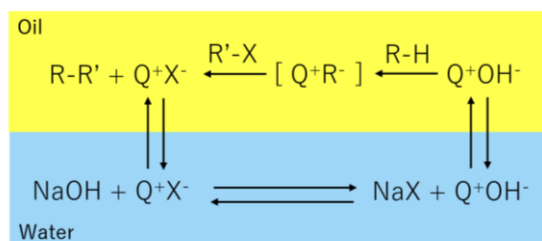
Phase transfer catalysis (PTC) at oil-water interface facilitates reactions of organic substrates soluble in organic phase with anions soluble in aqueous phase. However, microscopic understanding of PTC reactions has been a challenging issue, mainly because selective measurement of the interfacial species is difficult experimentally. We investigate microscopic mechanism of PTC reactions, especially isomerization of allylbenzene under PTC/OH conditions. This reaction includes (1) ion transfer from water to oil with the help of PTC and (2) base-catalyzed reaction of substrates in the oil phase. These mechanisms are studied by ab initio calculations and MD simulation.

【序】相間移動触媒 (phase transfer catalyst, PTC) <sup>[1]</sup>は親油性の試薬と親水性の試薬の反応を油水二相下で起こす手法で、工業的に多く用いられている。反応機構についても実験的によく調べられており、触媒の構造や溶媒の種類を系統的に変化させその反応性が議論されてきた。しかし液液界面をまたぐ物質輸送と界面近傍でおこる化学反応の実体を分子レベルで捉えることは、実験レベルでは限界があった。その最大の理由は、液液界面の分子

を選択的に観測する実験的な手法が殆どなかったため、これまでには主に反応速度論をもとに定性的な議論から反応機構 (Fig.1 など) が提案されていた。

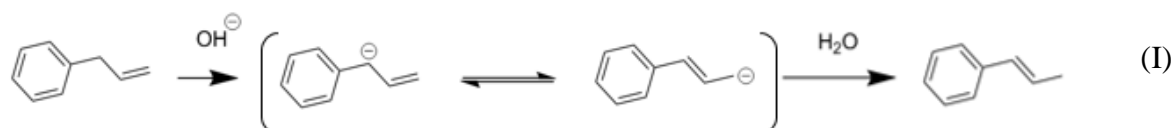
この反応には{①界面のどの程度近傍で反応が起こるのか, ②イオンの移動効率は何で決定されるか, ③イオン移動に伴う PTC や水和水は反応性にどのような影響を与えるか}などの未解決な問題がある。我々の研究室では近年液液界面のイオン輸送を分子動力学シミュレーションでアプローチしてきた。本研究では、液液界面の PTC によるイオン輸送と化学反応の分子レベルでの詳細を明らかにすることを目指す。

PTC 反応の具体的な対象としては、実用的に重要な塩基触媒 OH<sup>-</sup> の輸送を取り上げる。OH<sup>-</sup> は水相で最も普通の塩基触媒であるが、硬いアニオンの代表として知られ油相での溶解度が極めて小さく、通常は油相中で使うことができない。PTC によって OH<sup>-</sup> を油相に運ぶことができれば疎水的な試薬への適用が可能となるが、これは PTC のな



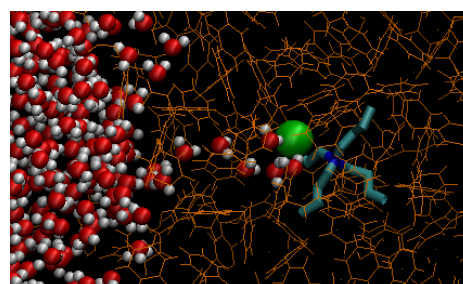
**Fig 1.** Extraction mechanism of PTC for transport of hydroxide ion and base-catalyzed reaction in oil phase.

かでも輸送が難しいとされている。本研究ではこの機構を、実験的にもよく調べられているアリルベンゼン異性化反応(I)を対象にして (1)OH<sup>-</sup>が PTC とイオンペアを形成して水相から油相に移動する機構、および (2)油相側で OH<sup>-</sup>が疎水性の試薬と塩基触媒反応を起こす機構の両面にわたって、分子論的な詳細の理論的な解明を目指す。



### 【方法 (実験・理論)】

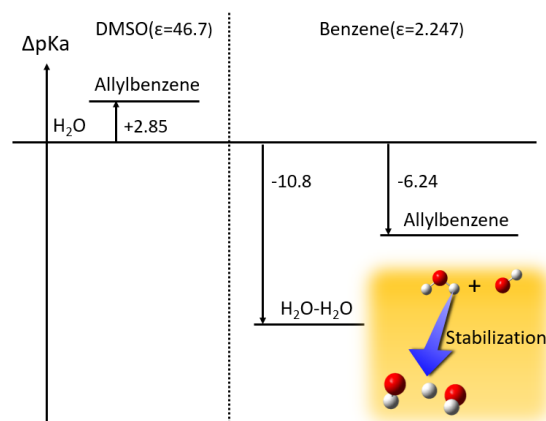
上の2つの課題のうち、(1)のOH<sup>-</sup>の界面輸送機構は、研究室で共同開発している分子動力学シミュレーションプログラム FreeFlex を用いて計算した。今回、分子モデルとしてローレンツ・ベルテロー則を超えたモデルに拡張し、水-ベンゼンの界面系を計算した。FreeFlex は一般化座標の扱いが容易で、水から油への輸送方向への座標、イオン輸送時に形成される water finger<sup>[2]</sup>(Fig 2)に関する座標を設定し、その空間を覆うようにバイアスを置き自由エネルギー面を計算できる。自由エネルギー計算は、レプリカ交換アンブレラサンプリング法を用いた。(2)の塩基触媒による反応性は、今回量子化学プログラム Gaussian を用いて PCM モデル溶液中での反応物質の pKa を計算して検討した。



**Fig 2.** Water finger is made when OH<sup>-</sup> (green ball) is transported by TBA from water to Benzene phase.

### 【結果・考察】

アリルベンゼンの pKa の文献値は DMSO 中で pKa=34 と十分に高く<sup>[3]</sup>、熱力学的に OH<sup>-</sup>によるプロトン脱離反応が起こりにくい。そこで量子化学計算 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) で溶液内の pKa を求めたところ、Fig. 3 で示すように DMSO 溶液中では水の pKa よりアリルベンゼンの pKa が大きく、OH<sup>-</sup>によるプロトン引き抜きが起こりにくくなるが、ベンゼン溶液中では逆に起こりやすくなると予想された。しかし、OH<sup>-</sup>のプロトン引き抜きは環境に敏感で、OH<sup>-</sup>が 1 分子の水和水を伴うと脱離反応が大きく阻害されることも明らかになった。



**Fig 3.**  $\Delta pK_a = pK_a(i|v) - pK_a(H_2O|v)$  for species  $i$  in each solvent  $v$  (= DMSO or Benzene)

実際の水-ベンゼン界面での PTC 反応では、OH<sup>-</sup>と PTC がイオンペアを形成し、かつ水和水を伴うことが考えられる。PTC 反応機構を理解するには界面近傍での OH<sup>-</sup>の構造の情報が重要であると言える。当日には水相から油相への OH<sup>-</sup>の輸送過程での自由エネルギー面の計算、および水和水についての結果も発表する予定である。

### 【参考文献】

- [1] C.Starks,et.al.,Phase-transfer Catalysis,Chapman & Hall,1994.
- [2] N.Kikkawa,L.Wang,A.Morita,*J.Am.Chem.Soc.*,**137**(25),8022-8025(2015).
- [3] M.Rabinovitz,Y.Cohen,M.Halpern,*Angew.Chem.Int.Ed.*25,960-970(1986).

## 電子-プロトン相関物性制御を目指した自己組織化異種二分子膜の研究

<sup>1</sup>阪大院理, <sup>2</sup>東大物性研, <sup>3</sup>広市大院情報科学, <sup>4</sup>横浜市大院生命ナノシステム科学  
 ○加藤浩之<sup>1</sup>, 上田顕<sup>2</sup>, 山本達<sup>2</sup>, 兼松佑典<sup>3</sup>, 立川仁典<sup>4</sup>, 森初果<sup>2</sup>, 吉信淳<sup>2</sup>, 松田巖<sup>2</sup>

### Study on the self-assembled hetero-bilayers for control of electron-proton correlated properties

○Hiroyuki S. Kato<sup>1</sup>, Akira Ueda<sup>2</sup>, Susumu Yamamoto<sup>2</sup>, Yusuke Kanematsu<sup>3</sup>,  
 Masanori Tachikawa<sup>4</sup>, Hatsumi Mori<sup>2</sup>, Jun Yoshinobu<sup>2</sup>, Iwao Matsuda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka University, Japan

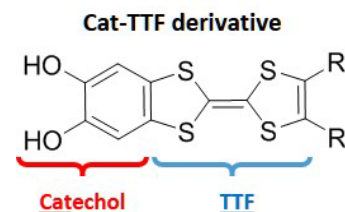
<sup>2</sup> The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

<sup>3</sup> Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

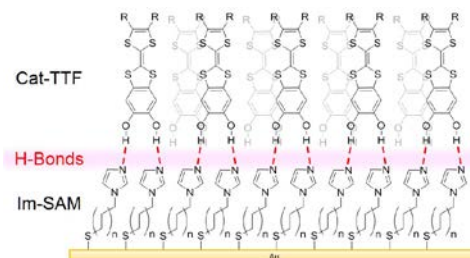
<sup>4</sup> Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

**【Abstract】** The self-assembled hetero-bilayers for control of electron-proton correlated properties have been studied by means of infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), atomic force microscopy (AFM), and density functional theory (DFT) calculations. The electron-proton correlated properties are materialized by catechol-fused tetrathiafulvalene (Cat-TTF) derivatives. In the recent study, a monolayer of the Cat-TTF derivatives on an imidazole-terminated alkanethiolate self-assembled monolayer (Im-SAM) was successfully formed in a manner of self-assembly. By modification of the Cat-TTF derivatives, we report how well-arranged molecular layer can be formed on Im-SAM. In addition, the potential of the proton transfer in the hetero-bilayer is discussed based on the theoretical calculations.

**【序】** 近年, 分子間のプロトン移動に起因して導電特性や磁性が変化する新たな分子性有機結晶が注目されている[1,2]. この分子は, プロトンの授受を担うカテコール(Cat)と電子の導電性を担うテトラチアフルバレン(TTF)が融合した分子の誘導体(Cat-TTF 系分子)で構成され (Fig.1), 部分脱水素化した結晶中で水素結合沿いに移動したプロトンの位置に応じて物性が大きく変化する(電子-プロトン相関)が確認されている. 当研究グループでは, この分子をプロトンドナーとして, プロトンアクセプターであるイミダゾール終端自己組織化単分子膜(Im-SAM)で修飾したAu基板上に自己組織化的に製膜することに成功した[3,4] (Fig.2). 今回の発表では, Im-SAM上にカテコール部位を持つ分子が, 良好な分子膜を如何に形成し得るかについて, 検討を行なったので報告する. また, 基板上に固定した分子膜では, 電極から電場を与えることなどでプロトン移動を制御できると期待されるが, 理論計算から見積もられる二分子膜間のプロトン移動制御の可能性についても議論する.



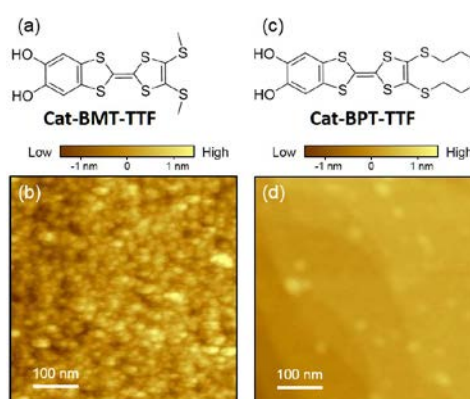
**Fig. 1.** Chemical formula of Cat-TTF derivatives.



**Fig. 2.** Schematic view of the Hetero-bilayer consisting of Cat-TTF derivatives and Im-SAM on an Au substrate.

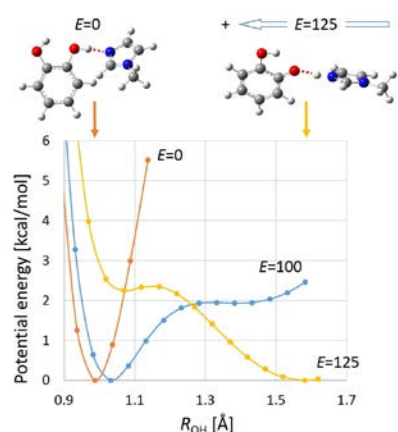
**【実験・理論】** ヘテロ分子膜は2段階の浸漬により作製した。まず、清浄化した Au 基板 (Au(111)単結晶, または, 雲母基板上の Au 蒸着膜) を, イミダゾール終端ウンデカンチオール (Im-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-SH) を含むエタノール溶液 (1 mM) に 20 時間以上浸漬し, 飽和 Im-SAM を作製した。この後, Cat-TTF 系分子を含むクロロホルム溶液 (1 mM) に 20 時間以上浸漬しヘテロ分子膜を製膜した。作製した分子膜のキャラクタリゼーションには, 主に赤外反射吸収分光(IRAS), 原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。電場によるプロトン移動の可能性については, カテコール分子とイミダゾール分子の水素結合対について, プロトン移動に関するポテンシャルおよびその印加電場の影響を密度汎関数理論(DFT)計算によって検討した。

**【結果・考察】** 先の研究では, 置換基 R が -SCH<sub>3</sub> である Cat-BMT-TTF を用いた[3]。IRAS や X 線光電子分光の結果から, 単分子膜として Im-SAM 上に飽和吸着していることが確認されているが, AFM 観測からは膜の形状が直径 10-20 nm の粒塊の集合であることが分かっていた (Figs.3a-3b)。このため, 分子膜内の導電性に乏しく, 改善が求められていた。これに対し, 今回, 置換基を -S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> として置換基間の分散力を高めた Cat-BPT-TTF を用いたところ, Au 基板の原子ステップが確認できるほど平坦に分子膜が形成されることが確認された (Figs.3c-3d)。IRAS による観測においても, Cat-BPT-TTF 分子と Im-SAM 間には, 強い水素結合を示唆するブロードで大きくレッドシフトした O-H 伸縮振動モードが観測され, プロトン移動を起こすためにより良いヘテロ分子膜となっていることが確認された。



**Fig. 3.** Chemical Formula and a typical topographic AFM image for Cat-BMT-TTF, (a) and (b) respectively, and for Cat-BPT-TTF, (c) and (d) respectively.

一方, 電場によるプロトン移動に関するポテンシャルエネルギーの変化について, カテコール分子とイミダゾール分子の水素結合対で, 理論計算した (Fig. 4)。電場が無いときは, プロトンは, カテコール分子の水酸基でのみ安定に存在しているが, 電場を強くするにしたがって, イミダゾール分子側のポテンシャルが下がり, 十分な電場強度 (6.43 V/nm) ではプロトン移動を起こして, イミダゾリウム カチオンとして安定化することが確認された。実際の Cat-TTF 系分子では, TTF 部位から電荷の供給があるので, より低い電場でプロトン移動が起こるものと考えられる。発表では, 電場による電子準位の変化も含め議論する。



**Fig. 4.** Calculated potential energy curves (PECs) for proton transfer along a hydrogen bond between catechol and imidazole; the dependence of PECs on electric field  $E$  [ $\times 10^{-4}$  a.u.].

### 【参考文献】

- [1] T. Isono *et al.* *Nat. Commun.* **4**, 1344. (2013).
- [2] A. Ueda *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014).
- [3] 加藤浩之 他, 第11回分子科学討論会, 4P048 (2017).
- [4] H.S. Kato *et al.* *Langmuir* **34**, 2189 (2018).



2P057

## Elucidating water structure at the hydrophobic/water interface by heterodyne detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy

○Sanat Ghosh<sup>1</sup>, Satoshi Nihonyanagi<sup>1,2</sup>, Tahei Tahara<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*

<sup>2</sup> *RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP), RIKEN, Japan*

**[Abstract]** Hydrophobicity is an important property in chemistry and biology. However, the microscopic understanding of the hydrophobic interface is insufficient. We employed HD-VSFG spectroscopy to obtain a relevant molecular picture of the hydrophobic interface. A thin film of a hydrophobic polymer (cytop, a fluorinated organic polymer) was prepared on a silica substrate, and this hydrophobic polymer/water interface was monitored with HD-VSFG spectroscopy. It was found that the spectra of cytop/water interface show strong pH dependence. The spectra showed that interfacial water is oriented with pointing its hydrogen toward the hydrophobic interface (H-up) at basic pHs whereas the orientation is inversed (H-down) at acidic pHs. The origins of the observed orientation of interfacial water are discussed.

**[Introduction]** Hydrophobic/water interfaces are very commonly found interfaces in chemistry and biology. These interfaces are believed to play important roles in protein folding, enzymatic activity, micellar structure formation, etc. However, the molecular level understanding of hydrophobic/water interfaces is insufficient due to the limited number of studies and the lack of experimental techniques which can provide molecular level information of the interface. In this context, VSFG spectroscopy is a powerful experimental technique which can provide detail structural information of an interface because of its inherent selectivity for the interface. Moreover, its phase-sensitive variant, HD-VSFG spectroscopy provides the information of  $\text{Im } \chi^{(2)}$  with its sign [1].  $\text{Im } \chi^{(2)}$  spectrum has absorptive line shape, therefore, directly provides the information of vibrational resonance of the interfacial molecules without any spectral distortion. In addition, the sign of  $\text{Im } \chi^{(2)}$  contains precise information of up-down orientation of the interfacial molecules. Previously, Shen group used phase-sensitive sum-frequency vibrational spectroscopy to study hydrophobic octadecyltrichlorosilane (OTS) monolayer (prepared on silica substrate)/water interface at different pHs [2]. They concluded that hydrophobic OTS/water interface is dominated by  $\text{OH}^-$  adsorption at neutral and basic pHs. However, it has been reported by other groups [3,4] that the pH dependence of the SFG/second harmonic generation (SHG) spectra of OTS modified silica/water interface mainly arises due to the protonation/deprotonation equilibria of the unreacted silanol groups of silica surface at different pHs. To elucidate the true molecular picture of hydrophobic/water interface, we plan to study hydrophobic cytop (Fig.1a) polymer film (thickness > 20 nm)/water interface, where cytop film will be prepared on a silica substrate. We expect that hydrophobic polymer film blocks water/ion penetration through the film to the substrate better than OTS monolayer. Here, we report water structure at the hydrophobic cytop/water interfaces at different pHs with 10 mM ionic strengths using HD-VSFG spectroscopy.

**[Methods]** A thin film of cytop polymer was prepared on a silica substrate using spin coating method and probed by HD-VSFG spectroscopy in a buried configuration in contact with

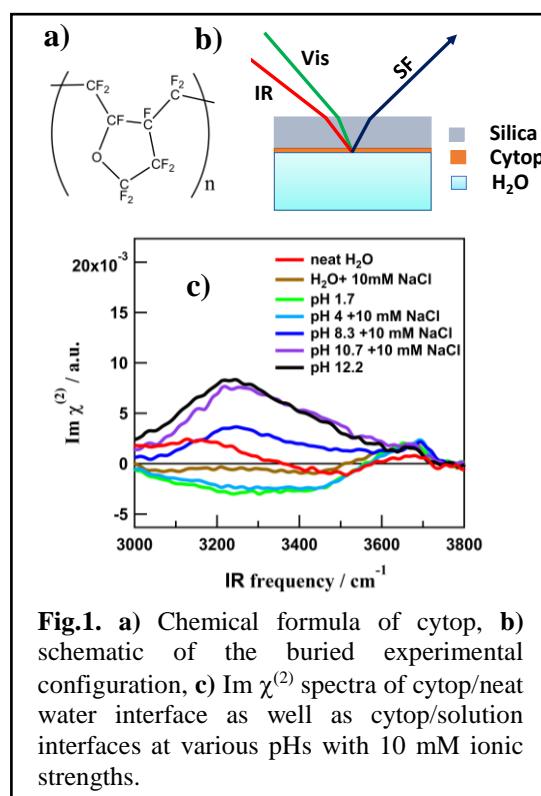
water (Fig.1b). The detail of the HD-VSFG apparatus has been described elsewhere [5]. The  $\chi^{(2)}$  spectra of the buried interface were normalized by that of the silica/gold interface. The complex phases of the spectra were obtained by multiplying a constant phase factor to the silica/gold normalized spectra. The phase factor was chosen in such a way that the  $\text{Im } \chi^{(2)}$  in the ‘free O-H’ stretch frequency region ( $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) appear as positive and at off-resonance frequency region ( $\sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ ) as zero. This is because we can assume that, at the hydrophobic/water interface, water molecules have ‘free O-H’ pointing upwards to the hydrophobic surface and that there is no vibrational resonance in the frequency region of  $> \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ .

**[Results and Discussion]** Fig.1c shows  $\text{Im } \chi^{(2)}$  spectra of cytop/water interfaces at various pHs in the OH stretch frequency region. It is very clear from the figure that  $\text{Im } \chi^{(2)}$  spectra of the cytop/water interfaces show strong pH dependence. At basic pHs, the spectra show a positive band while at acidic pHs, they give a negative band in the hydrogen-bonded OH stretch frequency region. These results suggest that the hydrogen-bonded OH of water molecules are net upward oriented (H-up) at basic pHs whereas they are net downward oriented (H-down) at acidic pHs. The spectrum of cytop/neat water (pH=5.6, red trace) shows positive  $\text{Im } \chi^{(2)}$  in the  $3000\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  region, indicating H-up, hydrogen bonded OH of water. However, the positive band disappears completely in addition of 10 mM salt (see dark yellow trace), implying that these H-up water molecules are attributable to the water molecules which are oriented due to the presence of a surface electric field. The electric field can be generated due to the two reasons: 1) adsorption of  $\text{OH}^-$  ions at the interface, 2) surface charge of silica substrate which creates an electric field through the cytop film. Fig.1c also shows that at basic pHs (pH= 8.3, 10.7, and 12.2), the amplitude of positive  $\text{Im } \chi^{(2)}$  increases with increase of the pH value of the solution. This likely suggests that with the increase in pH,  $\text{OH}^-$  adsorption at the interfaces increases, which increases negative charges at the interface making more number of water molecules in the electric double layer in H-up configuration. However, we

cannot ignore the possibility of the substrate effect. If water and ions penetrate through the cytop film, at higher pH, more  $\text{SiO}^-$  will be generated at the silica surface, which can also orient more number of water molecules in the electric double layer in H-up configuration. At acidic pHs, water molecules are H-down oriented either due to the  $\text{H}^+$  adsorption, or it can be the nature of the hydrophobic/water interface itself. The spectra show negative  $\text{Im } \chi^{(2)}$  below  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , which is probably the signature of  $\text{H}^+$  adsorption as suggested by a group [6].

## [References]

- [1] S. Nihonyanagi *et al.* *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013).
- [2] C.S. Tian *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **106**, 15148 (2009).
- [3] S. Ye *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3463 (2001).
- [4] X. Zhao *et al.* *J. Phys. Chem.* **100**, 11014 (1996).
- [5] A. Myalitsin *et al.* *J. Phys. Chem. C.* **120**, 9357 (2016).
- [6] C. Tian *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13033 (2008).



**Fig.1.** a) Chemical formula of cytop, b) schematic of the buried experimental configuration, c)  $\text{Im } \chi^{(2)}$  spectra of cytop/neat water interface as well as cytop/solution interfaces at various pHs with 10 mM ionic strengths.

## ナノ炭素立方体への温室効果ガスの封じ込めに関する理論的研究

<sup>1</sup>東海大院理

○諏訪衣里香<sup>1</sup>, 石川滋<sup>1</sup>

### Theoretical Study of Containment of Greenhouse Gases in Nanocarbon Cube

○Erika Suwa<sup>1</sup>, Shigeru Ishikawa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tokai University, Japan

**【Abstract】** We examine the adsorption of methane and carbon dioxide molecules in a nanocarbon cavity which has a truncated cubic form to store these gases at a high density under mild conditions. The nanocarbon consists of eight benzene molecules bridged by twelve methylene groups. The MP2/cc-pVDZ calculation shows that the nanocarbon adsorbs these molecules at the center of the cavity. The binding energies are  $-380$  and  $-447$  meV for methane and carbon dioxide molecules, respectively. Langmuir isotherms calculated from these binding energies show that these molecules could be stored at higher densities than the gas at pressures lower than 40 bar near room temperature.

**【序】**化石燃料の燃焼で排出されている二酸化炭素や家畜や地中から放出されるメタンは地球温暖化現象を引き起こしている。これらの排出量を減らすことや大気中に大量に放出されたガスを分離貯蔵する計画・施策が進行中である。一方、メタンは石油に比べて燃焼時の二酸化炭素の排出量が 60~70%であり、すす等の微粒子や硫黄酸化物も発生しないので、石油に代わる燃料として約 200 bar の高圧力で耐圧容器に貯蔵して用いられる。圧縮のためのエネルギーを節約するため、10 bar 未満の圧力でメタンを高密度に貯蔵できる吸着材料が求められている。気体の貯蔵密度を高めるには、密に並んだ吸着サイトが必要であり、そのような吸着材料として、われわれは空間充填可能な幾何学的構造をもつナノカーボン空洞を提唱している。本研究では、正八面体と組み合わせて空間充填可能なナノ炭素立方体  $C_{60}H_{52}$  にメタン分子と二酸化炭素分子を包接させたときの吸着エネルギーを量子化学的方法で計算した。得られた吸着エネルギーからラングミュア等温吸着式を求めた。

**【理論】**ナノ炭素へのメタンと二酸化炭素吸着の際の構造最適化を、MP2/cc-pVDZ レベルの非経験的分子軌道法により行い、束縛エネルギーを計算した。得られた束縛エネルギーから、ラングミュア吸着等温式を求め、貯蔵条件を検討した。

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)} \quad \dots (1)$$

$$P_0(T) = k_B T \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/k_B T} \quad \dots (2)$$

ここで、 $\theta$  は占有率、 $\varepsilon$  は吸着エネルギーを表す。また、求めたラングミュア等温線から気体分子の貯蔵密度をもとめ、理想気体の密度との比較を行った。

**【結果・考察】**用いたナノ炭素は 8 個のベンゼン分子を 12 個のメチレン基で架橋した切頭立方体型の構造を持つ。ナノ炭素がメタン分子と二酸化炭素分子を吸着した際の最適化構造を、それぞれ Fig. 1 と 2 に示す。メタンと二酸化炭素の束縛エネルギー

ギーは、それぞれ $-380$ と $-447\text{meV}$ であった。この束縛エネルギーを用いて求めたラングミュア吸着等温式の密度と理想気体の密度との比較を、それぞれ Fig. 3 と 4 に示す。これらより、メタン分子と二酸化炭素分子が、室温付近で  $40\text{bar}$  より低い圧力で気体より高い密度で貯蔵できることが分かった。

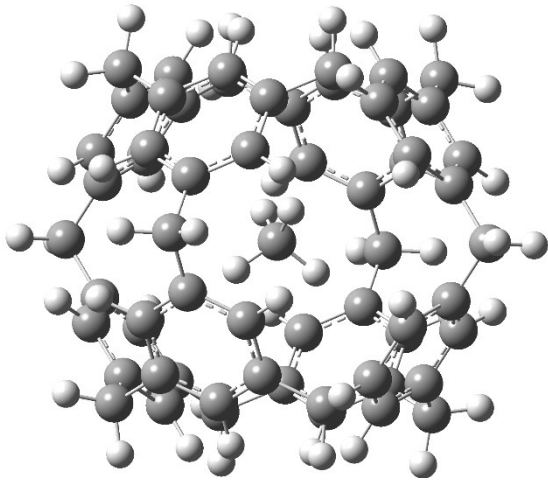


Fig. 1. Optimized structure of  $\text{CH}_4@C_{60}\text{H}_{52}$

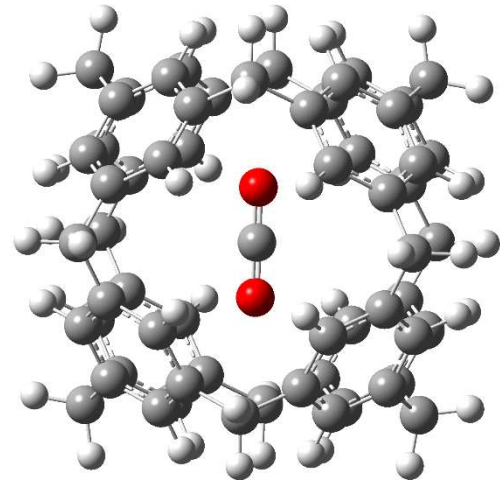


Fig. 2. Optimized structure of  $\text{CO}_2@C_{60}\text{H}_{52}$

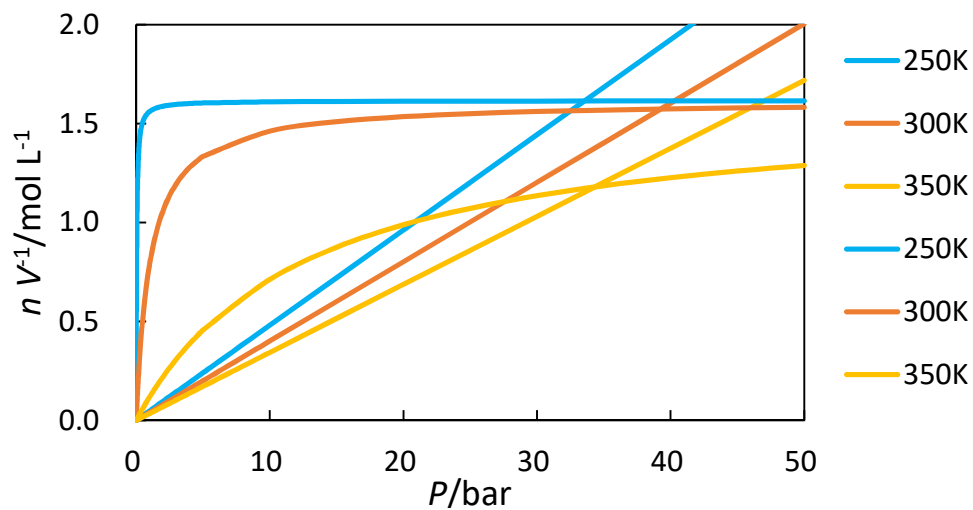


Fig. 3. The density of  $\text{CH}_4$  adsorbed in  $C_{60}\text{H}_{52}$  obtained from Langmuir isotherm and the gas density.

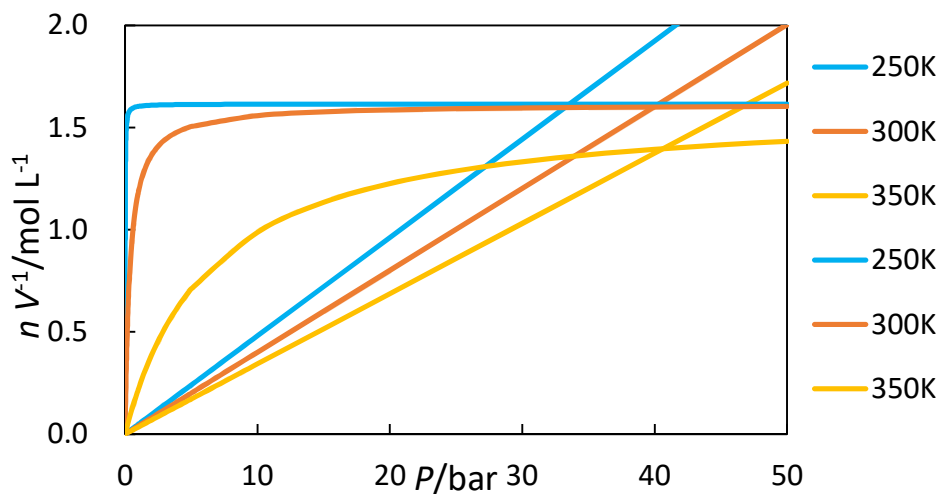


Fig. 4. The density of  $\text{CO}_2$  adsorbed in  $C_{60}\text{H}_{52}$  obtained from Langmuir isotherm and the gas density.

## Au-Ni触媒のヘテロ接合効果に関する理論的研究

<sup>1</sup>阪大院理, <sup>2</sup>首都大院都市環境科学, <sup>3</sup>九大院理

○安渡佳典<sup>1</sup>, 林亮秀<sup>1</sup>, 川上貴資<sup>1</sup>, 山中秀介<sup>1</sup>, 石田玉青<sup>2</sup>, 徳永信<sup>3</sup>, 奥村光隆<sup>1</sup>

### Theoretical study of hetero-junction effect in Au-Ni bimetal nanoparticle catalyst

○Yoshinori Ato<sup>1</sup>, Akihide Hayashi<sup>1</sup>, Takashi Kawakami<sup>1</sup>, Yamanaka Shusuke<sup>1</sup>,  
Tamao Ishida<sup>2</sup>, Makoto Tokunaga<sup>3</sup>, Mitsutaka Okumura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry for Environment, Tokyo Metropolitan University, Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** Au-Ni bimetal nanoparticle catalyst exhibits superior catalytic activities for the selective hydrogenolysis of benzylic alcohols into alkylbenzene derivatives with using H<sub>2</sub><sup>[1]</sup>. In this study, the hetero-junction effects between Au and Ni were theoretically investigated under the theme of the hydrogenolysis of 1-phenylethanol into ethylbenzene with using DFT calculation. Concretely, the tendency of the hydrogen cleavage was estimated on various bimetal surface. The catalyst contains Au as precipitates on Ni surface and various slab models with different alloy ratio were prepared. The correlations between the shape of the surface and its catalytic activities were investigated. The catalytic reaction is strongly affected by solvent conditions: side reactions such as hydrogenation of the benzene rings are suppressed with dichloroethane. This effect was also investigated as the same way.

**【序】** Au-Ni バイメタルナノ粒子触媒(Au-Ni 触媒)は、金との合金化が難しい卑金属をベースとした液相水素還元触媒であり、1-フェニルエタノールのヒドロキシ基のみを水素化分解することができる(Fig.1)。当研究ではこの反応を題材として、Au と Ni のヘテロ接合効果を、①界面構造、②反応機構(律速要因)、③劣化プロセス、の3つの観点で評価することで、Au 含有合金触媒のヘテロ接合効果の発現機構とその持続性を、理論的に解明することを目指している。今回は①の結果を中心に報告する。まず、触媒の構造的な特徴として、1~2核の Au が Ni 表面に析出している一方で、筋状の Au リボンも共存していることが、HAADF-STEM 画像によって確認されている。また、溶媒依存性が大きく、ジクロロエタン溶媒中で、競合する副反応(ベンゼン環水素化分解)を抑制することができるため、触媒表面での塩化水素生成も触媒反応に関与している可能性が示唆されている(Scheme 1)。そこで、様々な界面モデルを作製し、触媒表面上での溶媒効果を理論的に検討した。

## 【方法 (理論)】

Au-Ni 触媒表面はあらかじめ水素で還元処理されているため, Au も Ni もほぼ 0 価に近い電荷状態になっていると考えられる. しかし, 厳密には Au から Ni への電子供与が起こるため, Au はややカチオニックな電子状態であることが実験で確認されている. そこで, このような化学環境をもつモデル構造を得るため, 合金比率の異なる様々な界面モデルを作製し, Au と Ni の電荷移動と界面構造の相関関係について検討した.

当研究では, Au-Ni 触媒の粒子表面のモデル構造として, 6×6 の 3 層スラブを用いた. 実験で報告されている触媒表面の合金割合を踏まえ, ニッケルスラブの表面を最大で 50% まで Au に置換したモデルを合金比率ごとに作製した. Au-Ni 間での電荷移動の特徴を整理して, 界面領域における水素の吸着・開裂シミュレーションから, ヒドリド・プロトンを生じやすい界面領域(ヘテロ開裂)とラジカル水素種を生じやすい表面領域(ホモ開裂)の構造的特徴を整理することで, ヘテロ接合界面の形状と水素活性化の相関関係を検討した. さらに, Au から Ni への電荷移動が可能なモデルを用いて, ジクロロエタンの塩化水素生成機構(Scheme 1)も検討した.

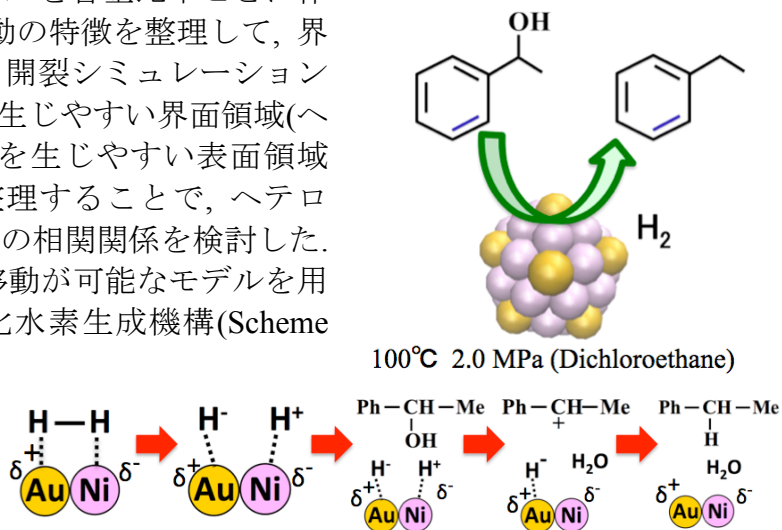
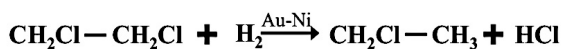


Fig.1. Overview of the catalytic reaction and expected reaction scheme



Scheme 1. Expected solvent effect

## 【結果・考察】

少なくとも Au が表面露出している限りにおいて, Ni の配位数に関係なく Au から Ni へ電子供与が起こることが確認できた. 界面構造と水素開裂反応パターンとの関係, さらにジクロロエタンによる塩化水素生成機構に関する結果の詳細については発表当日に報告する.

## 【参考文献】

- [1] H.Nishikawa, D.Kawamoto, Y.Yamamoto, T.Ishida, H.Ohashi, T.Akita, T.Honma, H.Oji, Y.Kobayashi, A.Hamasaki, T.Yokoyama, M.Tokunaga, *Journal of Catalysis*, **307**,254–264(2013)

## Au/TiO<sub>2</sub>光触媒ナノ粒子を用いたメチルオレンジの中性・酸性条件での分解機構

<sup>1</sup>近大産業理工, <sup>2</sup>九大グリーンテクノロジーセンター,  
<sup>3</sup>九大グローバルイノベーションセンター, <sup>4</sup>島根大総理工  
 ○有村優奈<sup>1</sup>, 松田佳奈子<sup>1</sup>, 田中茉優<sup>1</sup>, 河済博文<sup>1</sup>, 宇都慶子<sup>2</sup>,  
 辻 正治<sup>2</sup>, 林潤一郎<sup>2</sup>, 吾郷浩樹<sup>3</sup>, 辻 剛志<sup>4</sup>

### Degradation mechanism of methyl orange by using Au/TiO<sub>2</sub> photocatalytic nanoparticles under neutral and acidic conditions

○Yuna Arimura<sup>1</sup>, Kanako Matsuda<sup>1</sup>, Mayu Tanaka<sup>1</sup>, Hirofumi Kawazumi<sup>1</sup>, Keiko Uto<sup>2</sup>, Masaharu Tsuji<sup>2</sup>, Jun-ichiro Hayashi<sup>2</sup>, Hiroki Ago<sup>3</sup>, Takeshi Tsuji<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Biochemistry and Environmental Chemistry, Kinki University, Japan

<sup>2</sup> Green Technology Center, Kyushu University, Japan

<sup>3</sup> Global Innovation Center, Kyushu University, Japan

<sup>4</sup> Department of Materials Chemistry, Shimane University, Japan

**【Abstract】** A comparative study was carried out on degradation of methyl orange (MO) by TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts in neutral and acid solutions. Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared by microwave-polyol method in the presence of P25 TiO<sub>2</sub>. Au : Ti atomic ratio in Au/TiO<sub>2</sub> was estimated to be 1.5±0.1 : 98.5±0.1% by TEM-EDS data. Initial degradation rates of MO by TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> were 0.13 and 0.22 min<sup>-1</sup> at pH 7, respectively, whereas they increased to 0.96 and 3.06 min<sup>-1</sup> at pH 2. These results indicate that MO degradation rates are enhanced by loading Au catalysts on TiO<sub>2</sub> in neutral and acid solutions by factors of 1.7 and 3.2, respectively. On the basis of mass spectroscopic studies, major reaction products were formed by OH addition and demethylation of MO at neutral solution, whereas they were produced ring opening and carboxylation at acid solution.

### 【序】

最近 TiO<sub>2</sub> 光触媒に Au ナノ微粒子を担持させることで光触媒活性を向上させるという研究が活発に行われている。本研究では Au ナノ微粒子担持 TiO<sub>2</sub> 光触媒をマイクロ波(MW)―ポリオール法で合成し、メチルオレンジ (MO) の中性・酸性条件での分解プロセスを UV-Vis 吸収スペクトルおよび質量スペクトル (MS) を用いて調べた。<sup>1)</sup>

### 【実験】

Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の合成には MW―ポリオールを用いた。エチレングリコール (EG) に高分子保護剤であるポリビニルピロリドン (PVP 分子量:40,000) を攪拌しながら溶解させた後に、四塩化金酸四水和物の EG 溶液に加え、MW 加熱で合成した。

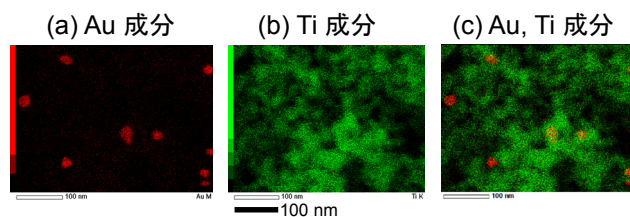


図1. TiO<sub>2</sub>担持Auナノ微粒子のTEM-EDS

蒸留水にメチルオレンジ水溶液（酸性の場合には HCl を添加）に TiO<sub>2</sub>（日本アエロジル社製 P25）または Au ナノ微粒子担持 TiO<sub>2</sub> 触媒を加え、キセノン光源（朝日分光、300W・300-600nm）で光照射した。開始後、1~20 分後に水溶液を採取し、触媒を濾過後、上澄み液の UV-Vis 吸収スペクトルと MS を測定した。

### 【結果と考察】

図 1 に生成した金ナノ微粒子担持チタニア光触媒の TEM-EDS 像を示す。平均粒径 20 nm 程度の Au 微粒子が P25 TiO<sub>2</sub> 微粒子に担持しているのが分かる。

図 2a に TiO<sub>2</sub> 触媒と Au/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いた場合の log(MO/MO<sub>0</sub>) の反応時間依存性を示す。各直線の傾きから求めた初期分解速度定数を中性条件での TiO<sub>2</sub> の結果に規格化したものを図 2b に示す。図 2b から MO 分解は酸性の方が中性と比べて TiO<sub>2</sub> を用いた場合に 7.4 倍、Au/TiO<sub>2</sub> を用いた場合にさらに 3.2 倍速いことがわかった。

図 3 に MS 測定より求めた TiO<sub>2</sub> 触媒、Au/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いた場合の中性、酸性での MO の主要な分解機構を示す。MO は中性でベンゼノイド、酸性でキノイド構造をとるが、中性での TiO<sub>2</sub>、Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の場合と、酸性での TiO<sub>2</sub> 触媒の場合には CH<sub>3</sub> 基の H への置換反応やベンゼン環への OH 付加反応が起こるのに対して、酸性の Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の場合ではベンゼン環の開環とカルボキシル化反応が主として起こることがわかった。MO の分解が酸性の Au/TiO<sub>2</sub> 触媒で速いのは、この酸化反応の促進によるものと考えられる。

本研究により MW 加熱で合成した Au/TiO<sub>2</sub> 触媒が室温で高 MO 分解活性を有すること及び Au/TiO<sub>2</sub> 触媒による MO の中性、酸性条件での分解速度や分解機構が大きく異なることを初めて明らかにした。

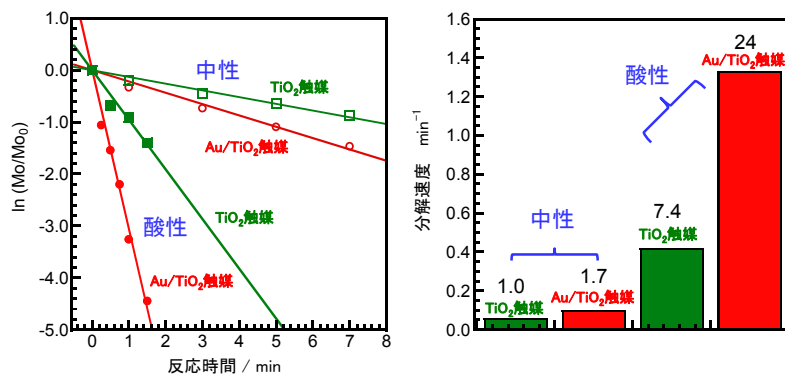


図 2. MO の初期分解速度定数

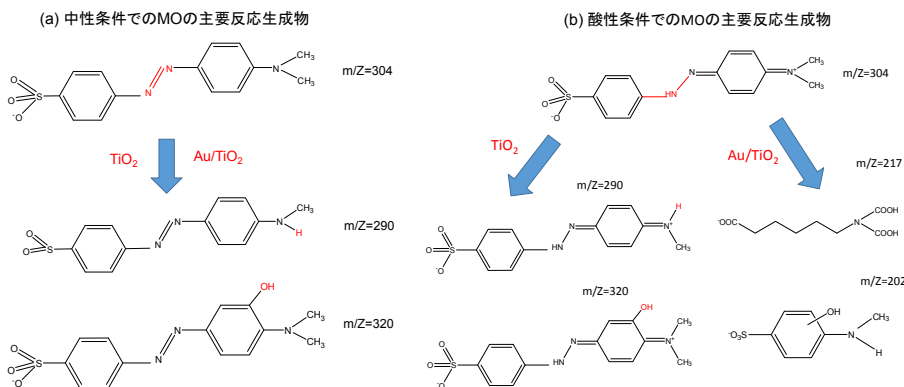


図 3. TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> 触媒での中性、酸性条件の MO の主な分解生成物

### 【参考文献】

- [1] M. Tsuji, K. Matsuda, M. Tanaka, S. Koboyama, K. Uto, N. Wada, H. Kawazumi, H. Ago, J. Hayashi, *ChemistrySelect*, **3** 1432 (2018).